

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

DRVOTEHNOLOŠKI PROCESI

JAKOV GOTOVAC

**STABILNOST BOJE DRVA OBRAĐENOG EMULZIJAMA S
DODATKOM NANOČESTICA TITANIJEVOG DIOKSIDA**

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2019.

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

STABILNOST BOJE DRVA OBRAĐENOG EMULZIJAMA S DODATKOM
NANOČESTICA TITANIJEVOG DIOKSIDA

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnološki procesi površinske obrade drva

Ispitno povjerenstvo: 1. doc. dr. sc. Josip Miklečić

2. prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković

3. doc. dr. sc. Vjekoslav Živković

Student: Jakov Gotovac

JMBAG: 0068223878

Broj indeksa: 901/17

Datum odobrenja teme: 18.02.2019.


Datum predaje rada: 04.09.2019.

Datum obrane rada: 12.09.2019.

Zagreb, rujan 2019.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Stabilnost boje drva obrađenog emulzijama s dodatkom nanočestica titanijevog dioksida
Title	Colour stability of wood finished by emulsions with incorporated titanium dioxide nanoparticles
Autor	Jakov Gotovac
Adresa autora	Ulica Josipa Poljaka 33, Orahovica, 33515, Hrvatska
Mjesto izrade	Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	doc. dr. sc. Josip Miklečić
Izradu rada pomogla	-
Godina objave	2019.godina
Obujam	IV + 64 stranice, 51 slika, 9 tablica
Ključne riječi	TiO ₂ , UV- svjetlost, vodene emulzije, QUV uređaj
Keywords	TiO ₂ , UV- light, water based emulsions, QUV device
Sažetak	<p>U ovome radu će se istraživati utjecaj emulzija s dodatkom nanočestica titanijevog dioksida na stabilnost boje drva ubrzano izloženog UV svjetlosti. Različite vrste emulzija s obzirom na vrstu titanijevog dioksida i način pripreme, ručno će se nanositi na uzorke drva koji će biti izloženi u QUV uređaju opremljenom UVA-340 fluorescentnim lampama. Tijekom izlaganja UV svjetlosti mjerit će se promjena boje i sjaja te promatrati opći izgled površine uzoraka.</p>
Abstract	<p>This master thesis will research the impact of emulsion with addition of nanoparticles of titanium dioxide on colour stability of wood which is rapidly exposed to UV light. Different types of emulsions according to the type of titanium dioxide and preparation method will be manually applied on wood samples which will be exposed in QUV apparatus equipped with UVA-340 fluorescent lamps. During exposure to UV light changes in colour and gloss will be measured as well as observance of the general appearance of surface of samples.</p>

	IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	OB ŠF 05 07
		Revizija: 1
		Datum: 02.05.2019.

„Izjavljujem da je moj diplomski rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

vlastoručni potpis

Jakov Gotovac

U Zagrebu, 02.05.2019.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Toplinski modificirano drvo	3
1.2. Vodene emulzije i premazni materijali na bazi vode.....	5
1.3. Nanomaterijali u premaznim materijalima	7
1.4. Nanočestice titanijevog dioksida (TiO ₂).....	9
1.5. Utjecaj svjetlosti na boju drva i premaza	10
1.6. Zaštita drva i premaza od UV svjetlosti	12
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	14
3. MATERIJALI I METODE	15
3.1. Uzorci drva	15
3.2. Uzorci vodenih emulzija.....	15
3.3. Priprema uzoraka	16
3.4. Ubrzano izlaganje UV svjetlosti	18
3.5. Mjerenje boje.....	21
3.6. Mjerenje sjaja	23
3.7. Mjerenje suhe debljine filma	24
4. REZULTATI I DISKUSIJA	26
4.1. Promjena boje	26
4.1.1. Promjena boje (ΔE^*) nakon nanošenja premaza	26
4.1.2. Promjena svjetline (ΔL^*) tijekom ubrzanog izlaganja.....	28
4.1.3. Promjena koordinata a* (Δa^*) i b* (Δb^*) tijekom ubrzanog izlaganja	32
4.1.4. Promjena boje (ΔE^*) tijekom ubrzanog izlaganja	39
4.2. Promjena sjaja.....	42
4.3. Ukupna promjena boje i sjaja.....	45
4.4. Suha debljina filma	47
4.5. Fotografije uzoraka	48
4.5.1. Termotretirani uzorci.....	48
4.5.2. Netretirani uzorci	54
5. ZAKLJUČAK	59
POPIS LITERATURE	61

Popis slika.....	62
Popis tablica	63

1.UVOD

Drvo je izuzetno važan te nezamjenjiv materijal prirodnog podrijetla koji je lako dostupan svakom čovjeku. Uporaba drva seže još od povijesti čovječanstva kada je služilo za izradu oruđa, pomagala i oružja, a nakon otkrića vatre i kao materijal za ogrjev. Razvitkom civilizacije, razvila se uporaba drva te se ono počelo koristiti za izradu namještaja, muzičkih instrumenata, stambenih zgrada, umjetničkih predmeta, te raznih drugih uporabnih stvari koje bi služile čovjeku. Tehnološkim napretkom drvo se može koristiti kemijski prerađeno i modificirano u razne proizvode, bez kojih bi naša svakodnevnica bila nezamisliva (Mišetić, 2016).

Drvo se zbog svog izgleda i jako dobrih fizičkih svojstava koristi kao konstrukcijski i dekorativni materijal. Međutim, zbog svojih bioloških svojstava podložno je razgradnji u vanjskoj uporabi pri čemu zbog fizikalnih i kemijskih reakcija na njegovoj površini dolazi do promjene boje i smanjenja fizičkih i mehaničkih svojstava. Njegova razgradnja ovisi o nizu okolišnih čimbenika: sunčeva svjetlost (ultraljubičasta i vidljiva svjetlost), vlaga, temperatura i sl. Ultraljubičasto zračenje ili UV zračenje ima najviše utjecaja na razgradnju površine drva jer uzrokuje fotokemijske reakcije koje se ubrzavaju uz prisutnost drugih čimbenika propadanja (Miklečić, 2013).

Pregrijavanjem drva, odnosno toplinskom modifikacijom drva dolazi do smanjenja higroskopnosti, povećava se dimenzijska stabilnost te biološka trajnost i upravo takvo drvo se sve više primjenjuje u vanjskim uvjetima, posebice za izradu pročelja, vanjskih podova i terasa. No, toplinski modificirano drvo je još uvijek podložno površinskoj razgradnji uslijed vanjskih utjecaja i stoga površinu takvog drva moramo zaštititi raznim materijalima za površinsku obradu. Pregrijano drvo izloženo suncu gubi tamnu boju ali se njegova razgradnja razlikuje od nemodificiranog drva zbog kondenzirane strukture lignina i prisutnosti antioksidacijskih spojeva koji su nastali samom modifikacijom drva. Promjena boje drva znak je da ono propada, a proizvođačima drvnih proizvoda je u interesu da drvo zadrži svoju prirodnu boju kako bi zadovoljili zahtjeve kupaca (Miklečić, 2013).

Kako bi se spriječilo negativno djelovanje vremenskih utjecaja na drvo ono se samim time i zaštićuje različitim premaznim materijalima. Radi osiguranja prirodnog

izgleda drva koji mu daje veliku estetsku prednost u odnosu na druge materijale, drvo se u zadnje vrijeme sve više zaštićuje prozirnim vodenim premazima. No, veliki problem se javlja jer prozirni premazi propuštaju štetno sunčevo zračenje zbog čega dolazi do promjena na površini drva (Miklečić, 2013). Stoga ćemo u ovome radu istraživati utjecaj emulzija s dodatkom nanočestica titanijevog dioksida na stabilnost boje drva, odnosno da li će se povećati postojanost površine drva.

Riječ "*nano*" dolazi iz grčkog jezika i prevodi se kao "*patuljak*", a u SI sustavu služi za označavanje milijarditog dijela (10^{-9}) mjerne jedinice. Naprimjer, jedan nanometar (1nm) jednak je dužini niza od 10 atoma vodika ili 5 atoma silicija. Danas postoji veliki broj manje ili više prihvaćenih definicija nanotehnologije, Kurajica i Lučić Blagojević (2017) smatraju ovu definiciju najpoštenijom i ona glasi: nanotehnologija se definira kao inženjerstvo materijala s atomskom preciznošću ili kao skup tehnologija u kojima se struktura tvari kontrolira na nanometarskoj skali da bi proizveli nove materijale i naprave s korisnim svojstvima. Dakle, cilj nanotehnologije je razviti nove proizvode i tehnologije koje će unaprijediti ljudske živote u različitim područjima, područja kao što su zdravstvo, energetika, elektronika, zaštita okoliša, tehnologija materijala, itd (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

1.1. Toplinski modificirano drvo

Toplinski modificirano drvo ili ti pregrijano drvo (slika 1), već se nekoliko godina primjenjuje za gradnju, izradu namještaja za eksterijer te za opremanje interijera. Poznato nam je da pregrijano drvo ima smanjenu upojnost vode, povećanu dimenzijsku stabilnost i veliku otpornost na gljive truležnice. Industrijska primjena toplinski modificiranog drva nije u punoj snazi upravo zbog visoke cijene samog postupka. Kako drvo postaje sve vrijednija sirovina, a raznim se sustavima modifikacije nastoji povećati trajnost i poboljšati njegova svojstva, upravo tako je i ovaj postupak doživio novi tehnološki razvoj i praktičniju primjenu (PPS Galeković, 2007).

Toplinska modifikacija drva je postupak kojim se pod utjecajem topline i tlaka, bez dodavanja kemikalija mijenja kemijska struktura stanične stijenke drva. Promjenom kemizma stanične stijenke smanjuje se njen afinitet prema vodi i poboljšava dimenzijska stabilnost samog drva. Prednosti koje nastaju toplinskom modifikacijom drva su smanjena vodoupojnost, poboljšanje dimenzijske stabilnosti, veća otpornost prema biološkoj razgradnji te ravnomjerna promjena boje u tamnije tonove. Stoga, četinjače dobivaju izgled staroga drva te se koriste za imitaciju rustikalne gradnje, a toplinski obrađene listače ostavljaju dojam egzotičnog drva. Manje vrijedna sirovina, npr. nepravna srž bukovine i jasenovine, postupkom toplinske obrade može se pretvoriti u estetski i tehnički vrijedan proizvod (npr. ekskluzivni parket), dok se pregrijana brezovina i topolovina u sjevernim zemljama koristi za izradu sauna i namještaja. Ipak, najčešće se pregrijano drvo koristi za vanjske podove, oblaganje površina oko bazena, izradu brodskih paluba, dakle tamo gdje je potrebna izrazita dimenzijska stabilnost i vodoodbojnost. Uz navedene prednosti toplinski modificirano drvo ima i svoje nedostatke kao što su: smanjena mehanička svojstva, promjena boje uslijed izlaganja sunčevu zračenju, pojava pukotina te miris paljevine koji je prisutan dulje vrijeme (PPS Galeković, 2007).

Toplinska modifikacija se odvija pri temperaturama od 120°C do 280 °C, u trajanju od 15 minuta do 24 sata, ovisno o vrsti procesa, vrsti drva, dimenzijama, sadržaju vode te o ciljanim svojstvima samoga proizvoda. Duljinom trajanja procesa definiramo stupanj modifikacije drva. Dakle, što proces modifikacije dulje traje to se dimenzijska stabilnost i trajnost drva povećava, no također dolazi do smanjenja gustoće i mehaničkih svojstava. Produljenjem vremena dolazi i do većih promjena

boje drva, posebno svjetline boje tj. povećava se tamniji ton. Promjene boje prilikom toplinske modifikacije ovise i o temperaturi, što je temperatura veća promjene boje su veće. Četinjače prilikom zagrijavanja na 240 °C postaju tamno smeđe. Početkom primjene toplinske modifikacije promjena boje drva se smatrala nedostatkom, no danas je ona glavni razlog primjene jer je moguće postići željenu promjenu boje po cijelom poprečnom presjeku drva. Kako bi sačuvali postignuti estetski izgled toplinski modificiranog drva neophodno je nanošenje premaznih materijala kako bi zaštitili površinu toplinski modificiranog drva od štetnog djelovanja sunčeve svjetlosti. Iako izjednačimo prirodnu boju toplinski modificiranog drva, njen ton nije postojan na svjetlo pa tako npr. bukovina kroz određeno vrijeme očigledno i značajno posvijetli. Isto tako miris paljevine koji je prisutan, a nastaje jer toplinska modifikacija drva uzrokuje nastanak furfurala koji kombinacijom s hlapivim spojevima stvara miris paljevine, može se izbjeći premazivanjem drva premaznim materijalima koji stvaraju film na površini drva (PPS Galeković, 2007).

Prisutnost kisika tijekom procesa zagrijavanja rezultira znatnim oštećenjem celuloze, a kao posljedica javlja se smanjenje mehaničkih svojstava drva. Zato se pregrijavanje odvija u internoj atmosferi vodene pare, ugljikovog dioksida, dušika ili se drvo pregrijava tako što se potapa u biljno ulje visoke temperature. Prilikom zagrijavanja drva bez prisutnosti kisika prvo dolazi do razgradnje hemiceluloze, a zatim celuloze te se na kraju razgrađuje lignin. Toplinski modificirano drvo postaje krutije nego nemodificirano drvo zbog većeg učešća lignina. Razgradnjom polisaharida dolazi do smanjenja gustoće i bitno se smanjuju mehanička svojstva drva, što naravno rezultira krtošću i pojavi površinskih pukotina pri uporabi toplinski modificiranog drva. Umrežavanjem formaldehida koji nastaje od toplinskih produkata dolazi do smanjenja udjela vezane vode u staničnim stijenkama. Posljedica je smanjenje ravnotežnog sadržaja vode toplinski modificiranog drva, te povećanje dimenzijske stabilnosti s promjenama vlage u okolini. Tako je toplinski modificirano drvo koje je 10 godina izloženo vanjskim vremenskim uvjetima pokazalo vrlo male dimenzijske promjene u odnosu na nemodificirano drvo, a ravnotežni sadržaj vode je nakon 3 godine izlaganja bio za 40-60% manji u odnosu na nemodificirano drvo. To znači da pri istoj relativnoj vlazi zraka modificirano drvo poprimi skoro duplo manje vode, a to onda utječe na smanjenje promjena dimenzija utezanjem čak do 40% (PPS Galeković, 2007).



Slika 1. Toplinski modificirano drvo (Izvor: <https://korak.com.hr/korak-017-ozujak-2007-pregrijano-drvo/>)

1.2. Vodene emulzije i premazni materijali na bazi vode

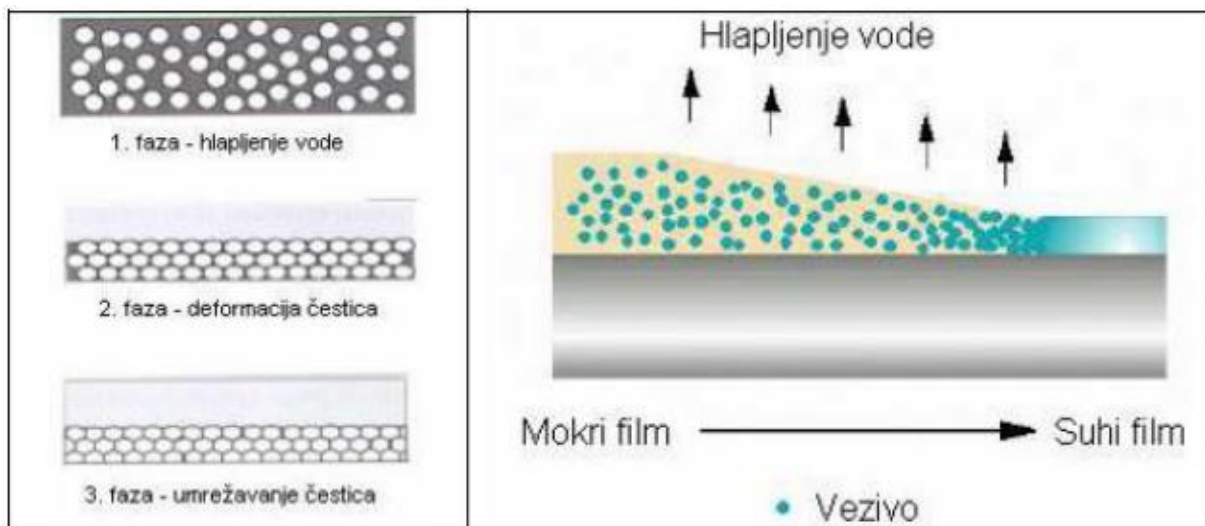
Premazni materijali na bazi vode razvijeni su sa svrhom zamjene organskih otapala vodom i prvenstveno imaju prednosti u neotrovnosti i nezapaljivosti. Njihov razvoj započeo je 50-ih godina 20. stoljeća. U prvim fazama njihovog razvoja dobiveni su jednokomponentni antikorozivni premazi na bazi termoplasta stiren-butadiena, termoplasta vinil akrilata te alkidne emulzije, no nisu se uvelike koristili zbog brojnih nedostataka. Devedesetih godina 20. stoljeća alkidni vodeni premazi počeli su se koristiti u industrijske svrhe i samim time uvjetovali su modifikaciju alkidne emulzije. Akrilni premazi na bazi vode počeli su se razvijati početkom 1960-ih godina, a dodatno su poboljšani 1970-ih godina i iz tog vremena postoje i danas dobro zaštićeni spremnici za skladištenje (Tumara, 2011). Premazni materijali na osnovi poliakrilata također imaju veliku prednost jer se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine adekvatnu zamjenu premazima na bazi organskih otapala. Poliakrilatni premazni materijali na bazi vode zbog vrlo malog udjela hlapivih organskih tvari (VOC) imaju sve veću primjenu. Također, jedna od prednosti ovih

premaznih materijala je i viskoznost koja se ne mijenja povećanjem molekulske mase polimera nego ovisi o vodenoj fazi (Miklečić, 2013).

Klasifikacija premaznih materijala na bazi vode zasniva se na tome kako je vezivo fluidizirano. Stoga, postoje tri glavne vrste premaznih materijala na bazi vode: vodene otopine, vodene disperzije i vodene emulzije. Premazni materijali na bazi vode koriste vodu kao otapalo i razrjeđivač, a sadrže minimalan udio hlapivih organskih otapala (VOC) koji zagađuju okoliš. Proizvodnja premaznih materijala na bazi vode je komplicirana jer svaka komponenta premaznog materijala ima posebnu funkciju. Bitno je odabrati takve komponente koje neće ometati stvaranje filma. S obzirom da je proces stvaranja filma dug (slika 2), moraju se dodati pomoćna organska otapala koja ubrzavaju sam proces. Ta organska otapala prilikom formiranja filma ishlapljaju što znači da i kod vodenih premaznih materijala postoji određena količina emisije štetnih otapala u atmosferu, no udio hlapivih organskih spojeva je ispod granične vrijednosti dozvoljene emisije štetnih tvari u okoliš. Premazni materijali na bazi vode imaju mogućnost pojave reološke anomalije, tzv. vodenog brijega. Ova pojava nastaje kao posljedica stvaranja polimera te kompleksnog dobivanja vodenih premaznih materijala disocijacijom polarnih dijelova u premaznom materijalu, a odražava se prilikom razrjeđivanja samog premaznog materijala. Dakle, vodeni premazni materijali mogu se razrjeđivati do neke granice, ali kada se ta granica prijeđe dolazi do narušavanja ravnoteže strukture i premazni materijal više nije primjeren za korištenje. Premazni materijali na bazi vode odlikuju se brojnim prednostima kao što su: smanjena emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš, smanjena otrovnost i miris, povećana sigurnost prilikom rukovanja, vrijeme skladištenja, nezapaljivost, jednostavno čišćenje alata, minimalan opasan otpad, manji troškovi zbrinjavanja opasnog otpada, smanjena eksplozivnost. No, također imaju i svoje nedostatke kao što su: tendencija ka pjenjenju, površine na koje se nanose moraju biti čiste (bez prašine i ulja), dulje vrijeme sušenja, problemi prilikom postizanja visokog sjaja, visoka cijena, osjetljivost na visoku vlagu (Tumara 2011).

Vodene emulzije nazivaju se još i lateks boje te su dosta slične vodenim disperzijama. Vezivo u emulzijama ima tendenciju stvaranja aglomerata zato je potreban emulgator koji drži čestice veziva u suspenziji. Proizvode se koristeći razna veziva kao što su polivinil acetat, akril, alkidi, polistireni. Poboljšana paropropusnost lateks boja im olakšava "disanje" što automatski smanjuje šanse za stvaranje

mjehurića i ljuštenje. Emulzijski premazi sastavljeni su od disperzija tekućih polimera proizvedenih emulzijskom polimerizacijom. Polimerne čestice su veličine oko 0,5 μm , blagog sfernog oblika i visoke molekulske mase. Vodene emulzije imaju najbolja mehanička svojstva, pogotovo čvrstoću, kemijska svojstva i najveću otpornost te trajnost od svih triju grupa premaza na bazi vode (Tumara, 2011).



Slika 2. Stvaranje filma kod vodenih premaza(Izvor: Tumara, 2011)

1.3. Nanomaterijali u premaznim materijalima

Prema definiciji koju je usvojila Europska Komisija nanomaterijali su prirodni te slučajno dobiveni ili proizvedeni materijali koji sadrže čestice ili u vezanom obliku ili kao agregat ili aglomerat, gdje jedna ili više vanjskih dimenzija spada u red veličine od 1 do 100 nanometara. Svi materijali sastoje se od kristalnih ili amorfnih čestica te sadrže veliki broj atoma. Standardni materijali sadrže čestice veličine od 100 μm do nekoliko milimetara, dok nanomaterijali sadrže čestice veličine od 1 do 100 nanometara. Upravo zbog toga nanomaterijali fasciniraju znanstvenike i pokazuju drugačija svojstva od ostalih materijala. Npr., inertni materijali poput platine postaju katalizatori, stabilni materijali poput aluminija postaju zapaljivi i izolatori postaju vodiči što je slučaj kod silikona. Nanomaterijali imaju zanimljiva mehanička i fizička svojstva, mehanička svojstva se poboljšavaju, imaju veći toplinski kapacitet te veću električnu otpornost u odnosu na klasične materijale (Jerković i Pavlović, 2015).

Dva su načina nanošenja materijala na površinu drva:

1. Tanki filmovi su slojevi materijala debljine od monosloja (što može biti tek dio nanometra) do nekoliko mikrometara. Nanokristalična struktura tankih filmova te njihova slojevitost koja se postiže višestrukim nanošenjem, povoljno utječu na adheziju filma na površini te na mehanička svojstva same površine. Slojevitost je vrlo važna za optička svojstva tankih filmova, osobito ako su slojevi različite debljine i indeksa loma. Tanki filmovi imaju utjecaj i na druga svojstva, pa tako mogu poboljšati termoizolacijska svojstva, povećati otpornost na habanje, omogućavaju zaštitu površine od UV zračenja te mogu promijeniti optička svojstva same površine. Tanki filmovi i prevlake mogu se pripremiti na različite načine, a najčešće se koristi sol-gel metoda (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017). Sol-gel metodom, prvo se hidrolizom organometalnog prekursora tj. polaznog materijala koji se sastoji od metala ili metalnih elemenata okruženih različitim reaktivnim atomima vezanim za centralni atom pripravi sol. Sol se potom najčešće uranjanjem i laganim izvlačenjem nanosi na podlogu. Debljinu sloja reguliramo brzinom izvlačenja. Postupak se ponavlja kako bi se na podlogu nanijelo što više slojeva. Na podlozi dolazi do stvaranja amornog gela, a toplinskom obradom postizemo njegovu kristalizacija (Jug, 2012).

2. Premazni materijali se nanose u znatno debljem sloju i to na jednostavniji način. Tu se najčešće radi o premaznim materijalima za čiju se pripravu upravo i koriste nanočestice. Premazni materijali su smjese pigmenata, vezivnog sredstva, otapala i aditiva. Pigment definira boju i prozirnost, a kao pigment najčešće se koriste oksidi, silikati ili aluminati. Vezivo nakon nanošenja premaznog materijala i sušenja otapala povezuje čestice pigmenta s podlogom. Otapalo nam omogućava nanošenje premaznog materijala, a hlapljenjem otapala pigment i vezivo stvaraju homogeni sloj. Nanočestice pigmenata mogu omogućiti veću hidrofobnost, povećati otpornost na bakterije te mogu povećati tvrdoću i otpornost na UV zračenja i samim time pružiti veću trajnost i bolju zaštitu materijala. Zbog finih čestica pigmenta površina je relativno glatka pa nam je lakša za održavanje i uklanjanje nečistoća. Stoga su premazni materijali koji stvaraju film otporniji na ljuštenje i ogrebotine, daju nam blještavije boje i veći sjaj, a štite i površinu od vode i raznih nečistoća. Zanimljivo je nanotehnološko rješenje za pročišćavanje zraka u gradovima tzv. pametna boja. Titanijev dioksid (TiO_2) je sposoban oksidirati dušične okside i tako smanjiti koncentraciju tog onečišćivača u zraku. Nanočestice titanijevog dioksida nanose na

beton ili žbuku, UV zračenjem se aktivirane nanočestice TiO_2 koje zatim kataliziraju razgradnju organskih i anorganskih onečišćivača koji se ispiru kišom. Na taj način izbjegava se trajno nanošenje nečistoća na površine građevina, a smanjuje se i onečišćenje zraka (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

1.4. Nanočestice titanijevog dioksida (TiO_2)

Najveće količine nanočestica koriste se u proizvodnji kompozitnih materijala i to kao punilo i ojačivač. Postižu se bolja svojstva kompozita jer se stvara bolja interakcija između njegovih konstituenata. Stoga će kompozit sastavljen od nanokonstituenata ili s barem jednim konstituentom s nanokarakterom sadržavati bolja svojstva od istovrsnog makrokompozita. Osim poboljšanja mehaničkih svojstava, nanočestice značajno poboljšavaju i kemijsku postojanost, površinska svojstva, toplinsku stabilnost i negorivost, smanjuju emisiju plinova pri gorenju, povećavaju UV stabilnost, povećavaju transparentnost i smanjuju propusnost vode i plinova. No, uporaba nanočestica ne svodi se samo na kompozite nego se nanočestice koriste i u različitim proizvodima te industrijama kao što su farmaceutska, kozmetička, automobilska industrija, itd (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

Titanijev dioksid (TiO_2) kako u makroobliku tako i u nanoobliku obliku ima široko područje uporabe. Međutim, uporaba nano TiO_2 temelji se na dva svojstva. Prvo svojstvo je sposobnost fotokatalize budući da TiO_2 pobuđen UV zračenjem djeluje kao fotokatalizator. Upravo zbog toga titanijev dioksid ima veliki potencijal u razvoju procesa remedijacije otpadnih voda i pročišćavanja zraka. Fotoaktivirani titanijev dioksid može oksidirati organske i anorganske onečišćivače u zraku. Drugo svojstvo je superhidrofobnost zbog kojeg TiO_2 prevlake čine površinu hidrofobnom. (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

Nanošenjem sloja TiO_2 nanočestica na pročelja zgrada dobivamo velike fotokatalitičke površine na kojima dolazi do razgradnje onečišćivača, npr. dušičnih plinova. Tako kombinacijom navedenih svojstava postizemo samočisteće površine koje smanjuju i onečišćenost zraka. Manje opasne ili bezopasne produkte razgradnje potom ispire kiša.

Samočisteće staklo proizvodi se nanošenjem hidrofobnog sloja na površinu stakla. Na staklo se nanese nekoliko slojeva TiO_2 ukupne debljine oko 50

nanometara. Sloj je vizualno neprimjetan, čvrsto vezan za staklo i mehanički otporan. Titanijev dioksid ima dvostruku ulogu: modificira kontaktni kut vode sa staklom gotovo do nule i djeluje kao katalizator. Nanosloj TiO_2 na površini stakla, radi prisutnosti kisika te aktiviran UV zračenjem, katalizira proces oksidacije organskih onečišćenja na površini stakla. Produkti oksidacije i čestice prašine odstranjuju se s površine tečenjem vodenog filma koji se stvara kontaktom kapljica kiše sa slojem titanijevog dioksida koji se nalazi na okomito postavljenom staklu. Sloj TiO_2 nam omogućava brzo sušenje stakla te smanjuje mogućnost nastanka mrlja prilikom sušenja (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

Valja napomenuti da postoje tri amorfna kristalinična oblika TiO_2 : anatas, rutil i brukit. Brukit je najnestabilniji i nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment. Anatas i rutil pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, s obzirom da je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog oblika, upravo se rutilni oblik TiO_2 koristi za zaštitu premaza i drva od UV svjetlosti (Miklečić, 2013). Nanočestice anatas koriste se za pripremu kemijskih solarnih ćelija, hidrolizu vode, i sl. Novija istraživanja bave se modifikacijom anatas dopiranjem kako bi se on fotokatalitički aktivirao i pri vidljivom svjetlu, a time se nastoji pojednostaviti i povećati učinkovitost procesa remedijacije voda (Kurajica i Lučić Blagojević, 2017).

1.5. Utjecaj svjetlosti na boju drva i premaza

Djelovanjem vremenskih utjecaja na drvo i premaz dolazi do propadanja zbog različitih utjecajnih čimbenika. Ponajprije javljaju se promjene na površini koje se pripisuju složenim kemijskim reakcijama uzrokovanim sunčevim zračenjem, osobito ultraljubičastim zračenjem. Također na propadanje drva i premaza utječu i kiša, snijeg, temperatura, atmosferska onečišćenja, itd. Drvu koje je izloženo sunčevom zračenju razgrađuje se površina, prvenstveno, mijenja se boja površine te se na taj način gubi lijep izgled drva. Toplinski modificirano drvo gubi tamniju boju kada na njega djeluje sunčevo zračenje te je ono usprkos poboljšanim svojstvima i dalje podložno površinskoj razgradnji uslijed djelovanja vanjskih uvjeta. Stoga, površinu drva je potrebno zaštititi sredstvima za površinsku obradu (Miklečić, 2013).

Ultraljubičasto zračenje (UV) ima najveći utjecaj na razgradnju površine drva. Znanstvenici su utvrdili da toplinski modificirano drvo manje mijenja boju uslijed ubrzanog izlaganja UV zračenju u odnosu na nemedificirano drvo. Isto tako, kraće

valne duljine vidljivog dijela spektra uzrokuju promjene na površini drva. Te valne duljine ne utječu direktno na propadanje drva već one pojačavaju fotokemijske reakcije koje su već započete. Razgradnju drva mogu uzrokovati valne duljine od 360 do 540 nanometara. Valne duljine od 360 do 435 nanometara uzrokuju najveću razgradnju površine, a vidljiva svjetlost, čije su valne duljine do 510 nanometara značajno pridonosi razgradnji površine drva. Valna duljina, temperatura i intenzitet svjetlosti utječu na stupanj promjene boje drva (Miklečić, 2013).

Prirodno drvo prilikom početnog izlaganja sunčevom zračenju naglo mijenja boju, a kasnije dolazi i do znatnih kemijskih promjena te oštećenja same površine drva. Lignin zbog svoje fenolne građe apsorbira između 80-95 % UV zračenja, holoceluloza između 5-20 % te ekstraktivi 2 %. Promjena boje drva uzrokovana je fotodegradacijom i depolimerizacijom lignina jer lignin apsorbira najveću količinu UV svjetlosti. Lignin apsorbira svjetlost valnih duljina do 500 nanometara, a ekstraktivne tvari poput tanina iznad 500 nanometara. Utjecajem svjetlosti te prisutnošću kisika javlja se kemijska razgradnja lignina (fotooksidacija) i ekstraktivnih tvari. Fotooksidacija lignina odnosi se na kemijsku modifikaciju lignina prilikom čega dolazi do stvaranja radikala, peroksida i raspadanja uz nastanak kromofora. Tako imamo tri mehanizma fotooksidacije kojima nastaju kromofori, a to su fenoksilni (pobuđivanje ili hvatanje slobodnih radikala od strane fenilnih grupa pri čemu nastaju fenoksilni radikali) , fenacilni (pobuđivanje karbonilnih skupina UV zračenjem) i ketilni mehanizam (slobodni radikali uzrokuju stvaranje ketilnih radikala cijepanjem β -O-4-aril etera s α -OH grupama. Slobodni radikali koji nastaju dolaze u reakciju s kisikom te nastaju kromoforne, karbonilne i karboksilne skupine koje uzrokuju promjenu boje drva. Slobodni radikali mogu reagirati i s obojenim spojevima u drvu prilikom čega dolazi do svijetljenja tamnije vrste drva. Iako je udio ekstraktivnih tvari vrlo mali oni također utječu na svojstva drva. Ekstraktivne tvari štite drvo od gljiva i termita, ali i mijenjaju boju drva. Njihova uloga prilikom promjene boje drva uslijed izlaganja sunčevom zračenju je složena i nije detaljno objašnjena. Mehanizam promjene ekstraktivnih tvari pri djelovanju svjetlosti možemo podijeliti u dvije vrste: strukturne promjene funkcionalnih grupa i međusobno spajanje fenolnih spojeva. Znanstvena istraživanja su pokazala da ekstraktivne tvari u boru djeluju kao antioksidansi i time su sposobni zaštititi površinu drva uslijed djelovanja sunčeve svjetlosti (Miklečić, 2013).

UV zračenjem dolazi do pokretanja fotokemijske razgradnje premaza te stvaranja slobodnih radikala tijekom izlaganja vanjskim uvjetima. Jačina i priroda UV zračenja, sastav veziva te međudjelovanje veziva i drugih spojeva u premazu utječu na stupanj razgradnje. Fotokemijska razgradnja premaza odvija se u tri faze. Prva faza je fotoliza gdje polimer apsorbira energiju fotona UV zračenjem i tako se javlja pobuđeno stanje povećane energije. Novonastala energija isključuje se cijepanjem primarnih strukturnih veza polimera i stvaranjem slobodnih radikala. Druga faza je autooksidacija u kojoj dolazi do reakcije slobodnih radikala s kisikom prilikom čega nastaju peroksidni radikali. Peroksidni radikali mogu reagirati s atomom vodika u polimeru te će nastati vodikov peroksid i drugi slobodni radikali. Povećanjem broja slobodnih radikala dolazi do povećanja složenih reakcija kao što su cijepanje lanaca molekula polimera, depolimerizacija i hlapljenje manjih dijelova polimera. Treća faza je umrežavanje lanaca polimera pri čemu dolazi do povećanja gustoće i krutosti premaza. Također, ukoliko neki polimer u premazu nije osjetljiv na UV zračenje, on i dalje može biti osjetljiv na slobodne radikale koji nastaju djelovanjem UV zračenja na druge spojeve u premazu (Miklečić, 2013).

1.6. Zaštita drva i premaza od UV svjetlosti

Postoje tri metode zaštite premaza i drva od UV zračenja. Prva metoda zasniva se na refleksiji primjenom pigmenata, druga na apsorpciji UV zraka prije nastanka slobodnih radikala primjenom UV apsorbera, a treća na odstranjivanju nastalih slobodnih radikala primjenom steričkih smetanih aaminskih stabilizatora ili ti HALS spojeva pri čemu dolazi do gušenja reakcije. Osim HALS i organskih spojeva koriste se i anorganski UV apsorberi u nanoveličini radi povećanja postojanosti premaza i drva te zadržavanja određene prozirnosti premaza. Učinak UV apsorbera određuje se prema njihovim svojstvima apsorpcije, debljini premaza, sadržanoj količini u premazu, kemijskom međudjelovanju s vezivom i drugim dodacima u premazu. Sve se više pridaje pažnja utjecaju vidljive svjetlosti na toplinski modificirano drvo. Radi posljedice svjetljenja tamnijih vrsta drva razvijaju se sustavi zaštite u kojima se uz nano UV apsorbere koriste i pigmenti čija je svrha blokiranje vidljive svjetlosti valne duljine od 380 do 475 nanometara (Miklečić, 2013).

Organski UV apsorberi na osnovi benzofenona, benzotriazola, triazina dodaju se u premaze radi zaštite drva i premaza od djelovanja UV zračenja. No, organski UV

apsorberi mogu emigrirati na površinu premaza ili u drvo zbog svoje relativno male molekulske mase te su podložni razgradnji zbog svoje organske prirode. Znanstvenici su otkrili da dodatkom organskih UV apsorbera štitimo drvo od promjene boje u početku njegovog izlaganja UV svjetlosti, no ta zaštita nije dugotrajna radi migracije i raspadanja apsorbera tokom izlaganja. Premazima za vanjsku uporabu dodaju se UV apsorberi u koncentraciji 1-5%, a ta koncentracija uzrokuje smanjenje prozirnosti premaza (Miklečić, 2013).

Anorganski UV apsorberi u određenoj količini promijene boju premaza, no zbog dugotrajne zaštite te zbog nemogućnosti raspadanja i emigriranja prema površini tijekom izlaganja vanjskim uvjetima koriste se u zaštiti premaza od UV svjetlosti. Najčešće se upotrebljavaju titanijev dioksid, cinkov oksid, cerijev oksid i oksidi željeza jer je poznato da mnogi metalni oksidi apsorbiraju UV zračenje. Titanijev dioksid smanjuje promjenu boje drva, ali zbog apsorpcije u vidljivom dijelu spektra sunčeve svjetlosti zamute premaz i to se može smatrati kao nedostatak na tamnijim vrstama drva (Miklečić, 2013).

HALS spojevi koriste se za stabilizaciju lignina hvatajući slobodne radikale na površini drva koji su nastali djelovanjem sunčevog zračenja, a koje UV apsorberi ne mogu neutralizirati. Njihova svojstva (npr. pH, topljivost, toplinska stabilnost) kontroliraju se njihovom molekulskom strukturom. Nanose se izravno na drvo kao vodena otopina ili temelj, a koriste se i kao dodatak u završni premaz. Također, HALS spojevi odlikuju se učinkovitoj zaštiti od gubitka sjaja, pojave mikro-pukotina na prozirnim premazima i od erozije površine. Stoga stabilizatori lignina imaju vrlo bitnu ulogu u zaštiti drva od UV zračenja (Miklečić, 2013).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj vrste titanijevog dioksida i načina pripreme vodene emulzije na stabilnost boje i sjaja toplinski modificirane jasenovine. Uzorci drva su se ubrzano izlagali visokoj vlazi i UV svjetlosti u QUV uređaju opremljenim UVA-340 fluorescentnim lampama. Tijekom izlaganja mjerila se promjena boje i sjaj te promatrao opći izgled površine uzoraka.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Uzorci drva

U ovome istraživanju korišteni su uzorci toplinski modificiranog i nemodificiranog drva jasena (*Fraxinus excelsior* L.) radijalne teksture. Toplinska modifikacija drva jasena odvijala se pri temperaturi od 190 °C bez prisustva kisika. Razlog samog odabira ove vrste drva leži u njegovoj velikoj rasprostranjenosti, a uz to je i autohtona vrsta u Hrvatskoj.

Obični jasen (*Fraxinus excelsior* L.) je listopadno drvo iz porodice Oleaceae. Rasprostire se po čitavoj Europi te sjevernom dijelu Male Azije. Pravilne je krošnje i može narasti do 35 m visine. Jedričava vrsta drva, široka bijeljika žućkaste do crvenkastobijele boje, starija stabla imaju crvenkastosmeđu srž. Prstenasto porozna vrsta markantnih godova (Horvat i Krpan, 1967).

Gustoća jasenovine u apsolutno suhom stanju iznosi oko 650 kg/m³. Longitudinalno utezanje je oko 0,2 %, radijalno utezanje oko 5,0%, te tangencijalno utezanje oko 8,0 %. Jasenovina je tvrda vrsta drva čija je tvrdoća oko 75 MPa, čvrstoća na tlak kreće se oko 43 MPa te na vlak oko 162 MPa, čvrstoća na savijanje kreće se oko 100 MPa. Jasenovina se lako obrađuje, teško cijepa, parena se može lako savijati te se vrlo dobro polira. Upotrebljava se u proizvodnji namještaja, podova, glazbenih instrumenata te gradnji čamaca, zrakoplova itd. (Horvat i Krpan, 1967).

3.2. Uzorci vodenih emulzija

U ovom istraživanju korištene su vodene emulzije s dodatkom nanočestica titanijevog dioksida (TiO₂) koje su pripravljene na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu (FKIT). U tablici 1. prikazane su vrste i karakteristike TiO₂ koji se koristio kao punilo, s obzirom da TiO₂ nije topljiv u vodi koristio se u obliku vodene disperzije i praha. Titanijev dioksid se miješalo s poliakrilatom kao prah ili koloidna otopina IN SITU I EX SITU postupkom. Masena koncentracija TiO₂ u smjesi je iznosila 1 %.

Poliakrilat se dobio emulzijskom polimerizacijom akrilata gdje se monomer rasprši u vodi, zatim emulziji dodajemo inicijator, obično u vodenoj otopini kako bi se polimerizacijska reakcija ubrzala, a cijelo stanje emulzije se održava pomoću

emulgatora. Omjer između monomera i vode je 70:100 i za svih devet uzoraka je jednak, oznake su vidljive u tablici 2.

IN SITU postupak miješanja titanijevog dioksida (TiO₂) i poliakrilata (PAK) može se definirati na način da se monomer, voda i punilo miješaju skupa i unutar "reakcijske smjese" dolazi do polimerizacije monomera.

EX SITU postupak miješanja titanijevog dioksida (TiO₂) i poliakrilata (PAK) može se definirati na način da se prvo obavi emulzijska polimerizacija akrilata, a nakon završetka polimerizacije miješamo titanijev dioksid i poliakrilat.

Tablica 1. Vrste i karakteristika TiO₂ punila

Vrsta TiO ₂	Karakteristike
DN	TiO ₂ , 40 mas, % vodena disperzija, rutilni oblik, prosječna veličina čestica 30 nm, raspon veličina čestica velik (10- 120 nm).
DW	TiO ₂ , 20 mas, % vodena disperzija, potpuno dispergirani u vodi, rutilni oblik, prosječna veličina čestica 30 nm, raspon veličina uzak (15 - 80 nm).
PN	TiO ₂ , prašak, rutilni oblik, visoke čistoće 99,9 %, prosječna veličina čestica 30 nm.
PM PVP	TiO ₂ , prašak, rutilni oblik, visoke čistoće 99,9 %, prosječna veličina čestica 30 nm, modificiran s 1 -2 mas, % PVP (poli vinil pirolidon).

Tablica 2. Oznake uzoraka i viskoznosti na temperaturi T=25 °C

Oznake uzorka	Vrste emulzija	viskoznost/mPa*s
A	PAK (poliakrilat bez TiO ₂)	12,4
I	PAK+TiO ₂ PN EX SITU	12,4
H	PAK+TiO ₂ PM PVP EX SITU	12,4
D	PAK+TiO ₂ DN EX SITU	12,4
C	PAK+TiO ₂ DW EX SITU	12,4
B	PAK+TiO ₂ PN IN SITU	14,2
E	PAK+TiO ₂ PM PVP IN SITU	16,3
G	PAK+TiO ₂ DN IN SITU	19,3
F	PAK+TiO ₂ DW IN SITU	13,5

3.3. Priprema uzoraka

Prije samog nanošenja emulzija izvršena je priprema uzoraka kako bi uzorci bili podobni za korištenje pri ispitivanju. Ukupno je bilo pripremljeno 18 toplinski modificiranih (slika 3) i 18 nemodificiranih uzoraka (slika 4). Jedna polovica svake vrste uzoraka bila je dimenzija 300 mm x 74 mm x 14 mm, dok je druga polovica

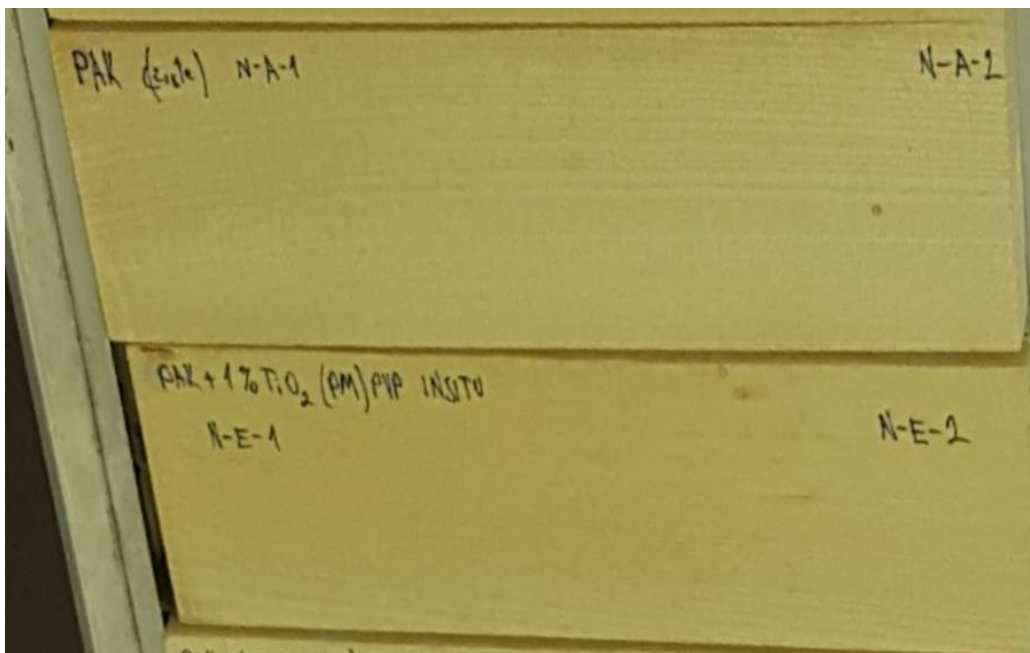
uzorka bila dimenzija 150 mm x 74 mm x 14 mm. Svi uzorci su označeni na poleđini (slika 5) oznakama koje su vidljive u tablici 2. Uzorci manjih dimenzija služili su kao referenca i nisu bili izlagani. Svaka vrsta emulzije nanescena je na po jedan toplinski modificirani i jedan nemodificirani uzorak za svaku dimenziju uzoraka. Nakon označavanja, granulacijom P150 brusila se ploha uzoraka na koju će biti nanescena emulzija. Nakon brušenja uzorci su prebrisani vlažnom krpicom kako bi se uklonili ostaci drvne prašine sa samog uzorka. Ukupno se na uzorke nanijelo tri sloja emulzije. Emulzije su se nanosile aplikatorom u tri sloja u debljini od 90 µm po sloju. Sušenje svakog sloja odvijalo se pri sobnim uvjetima 24 h. Nakon sušenja prvog i drugog sloja površina se ručno brusila granulacijom P240 te tad nanosio novi sloj emulzije.



Slika 3. Nemodificirani uzorci drva jasena



Slika 4. Toplinski modificirani uzorci drva jasena



Slika 5. Označavanje uzoraka prema oznakama emulzija

3.4. Ubrzano izlaganje UV svjetlosti

Nakon pripreme uzoraka i nanošenja samih emulzija, uzorci su postavljeni na držače koji će se postaviti u uređaj za ubrzano izlaganje (slika 6). Ubrzano izlaganje odvijalo se u QUV uređaju koji je opremljen s osam UVA-340 fluorescentnih lampi koje simuliraju UV zračenje s najvećim zračenjem na 340nm (slika 8). Uređaj ima

mogućnost reguliranja temperature kondenzacije, temperature crnog tijela tijekom rada UV lampi te tijekom prskanja deionizirane vode može se regulirati protok vode (slika 7).

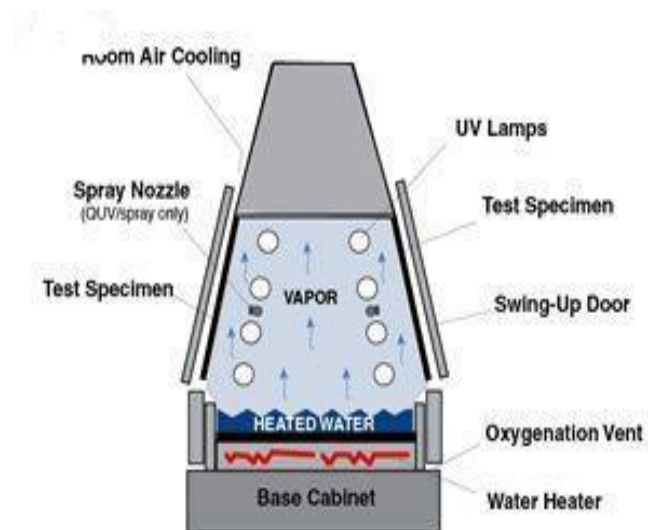
Izlaganje uzoraka odvijalo se kroz 6 ciklusa i trajalo je ukupno 42 dana odnosno 1008 sati. Jedan ciklus trajao je 7 dana odnosno 168 sati i sastojao se od perioda kondenzacije i perioda koji su odabrani prema normi ASTM G154, a izmjenjivali su se na sljedeći način:

1. kondenzacija 4 h: temperatura u komori (45 ± 3) °C, relativna vlažnost zraka u komori 90 %, bez uključenih UV lampi.
2. 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 %.

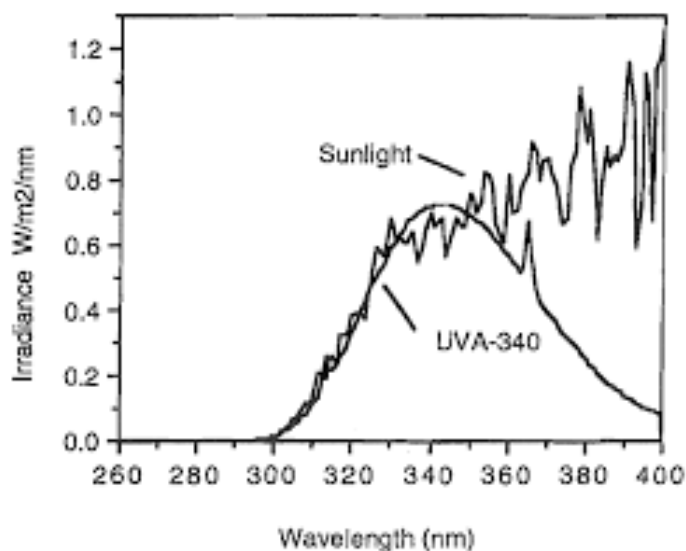
Osamnaest uzoraka na držačima, postavljeni su u QUV uređaj kako bi bili ubrzano izloženi povišenoj vlazi UV svjetlosti. Uzorci su bili orijentirani licem prema UV lampama. Unutar uređaja nalazilo se devet uzoraka toplinski modificiranog i devet uzoraka nemodificiranog drva jasena. Nakon svakog ciklusa vršilo se mjerenje boje i sjaja svakog uzorka. Također, u koliko se na završetku pojedinog ciklusa prvo mjerila promjene na uzorcima s lijeve strane, po završetku idućeg ciklusa izvršeno je mjerenje na uzorcima s desne strane kako bi uzorci bili vremenski ravnomjerno izloženi UV zračenju.



Slika 6. Uzorci pričvršćeni na nosače i postavljeni u QUV uređaj



Slika 7. Shematski prikaz UV uređaja (Izvor: <https://www.q-lab.com>)



Slika 8. Usporedba spektra UVA-340 fluorescentne lampe i sunčeve svjetlosti (Izvor: <https://www.q-lab.com>)

3.5. Mjerenje boje

Prvo se je na jednom toplinski modificiranom i jednom nemodificiranom uzorku na koje nije nanosena emulzija mjerila boja. Ovo mjerenje je služilo za analizu utjecaja pojedine emulzije na boju površine drva prije izlaganja UV zračenju. Zatim se mjerila boja premazanih uzoraka prije ubrzanog izlaganja UV zračenju, nakon 1, 2 i 24 sata, te nakon svakog ciklusa odnosno nakon 168, 336, 504, 672, 840, 1008 sati. Mjerenje boje na uzorcima drva vršilo se pomoću spektralnog fotometra Microflash 100d Datacolor: d/8° mjerna geometrija, 10° standardni promatrač, D65 izvor svjetlosti, promjer otvora iznosi 8 mm. Boja se mjerila na 16 mjernih mjesta po uzorku (dvije grupe po 8 mjernih mjesta), uvijek na istim mjestima izračunata je srednja vrijednost. Kako bi uvijek imali točan položaj mjernih mjesta na uzorcima koristili smo odgovarajuću masku za mjerenje (slika 9).

Ukupna promjena boje (ΔE^*) računala se prema CIE $L^*a^*b^*$ sustavu boja. L^* je koordinata koja označava svjetlinu, dok su a^* i b^* koordinate kromatičnosti na žuto-plavoj odnosno crveno-zelenoj osi. Koordinate a^* i b^* mogu biti pozitivne i negativne s obzirom da tvore ravninu tonova boje dok se u ishodištu koordinatnog sustava nalaze nekromatske boje (crna i bijela) (Biffi, 1985). S toga se CIE $L^*a^*b^*$ sustav može prikazati prostorno gdje su osi a^* i b^* apscisa odnosno ordinata te L^* aplikata (slika 10).

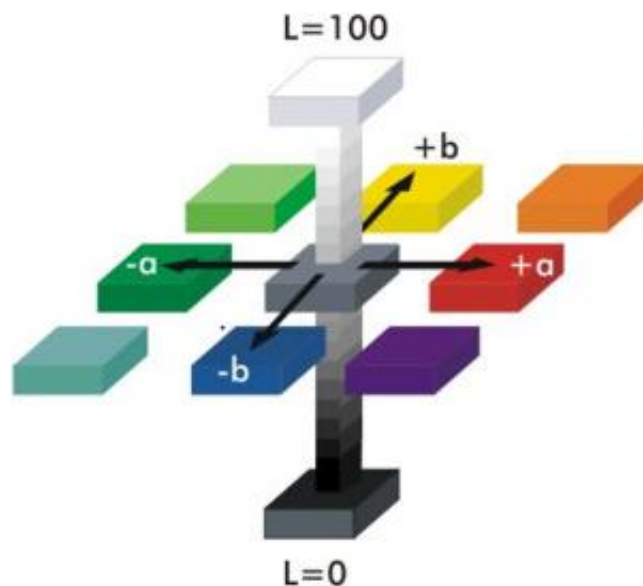
ΔE^* promjena boje uzorka u odnosu na boju uzorka prije ubrzanog izlaganja UV svjetlosti računa se prema sljedećoj formuli:

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

U prikazanoj formuli ΔL^* označava razliku u svjetlini ($-\Delta L^*$ površina uzorka je potamnila, $+\Delta L^*$ površina uzorka je posvijetlila), Δa^* i Δb^* označavaju razlike u koordinatama kromatičnosti ($+\Delta a^*$ povećanje udjela crvenog tona, $-\Delta a^*$ povećanje udjela zelenog tona; $+\Delta b^*$ povećanje udjela žutog tona, $-\Delta b^*$ povećanje udjela plavog tona).



Slika 9. Spektralni fotometar Microflash 100d Datacolor i maska za mjerenje



Slika 10. CIE L*a*b* sustav boja (Izvor: <https://www.smithersrapra.com>)

3.6. Mjerenje sjaja

Sjaj se mjerio pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke KSJ (slika 11). Uređaj se bazira na mjerenju količine svjetlosti koja je reflektirana s prevlake. Prevlaka se osvjetljava iz izvora svjetlosti pod kutovima od 20°, 60° i 85°, zrake padaju i odbijaju se od prevlake prema fotoćeliji koja je smještena kako bi apsorbirala reflektirane zrake pod odgovarajućim kutom.

Sjaj se na uzorcima mjerio pod kutom od 60°, u smjeru godova s obzirom da je vidljiva tekstura na površini uzorka. Sjaj se mjerio na četiri mjerna mjesta po uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Prije samog mjerenja uređaj se kalibrirao pomoću etalona crnog stakla, indeksa loma 1,567. Prvo se izmjerio sjaj premazanih uzoraka prije ubrzanog izlaganja UV svjetlosti, a nakon što su premazani uzorci izloženi ubrzanom izlaganju UV svjetlosti, sjaj se mjerio nakon 24 sata, te nakon svakog ciklusa odnosno nakon 168, 336, 504, 672, 840, 1008 sati.



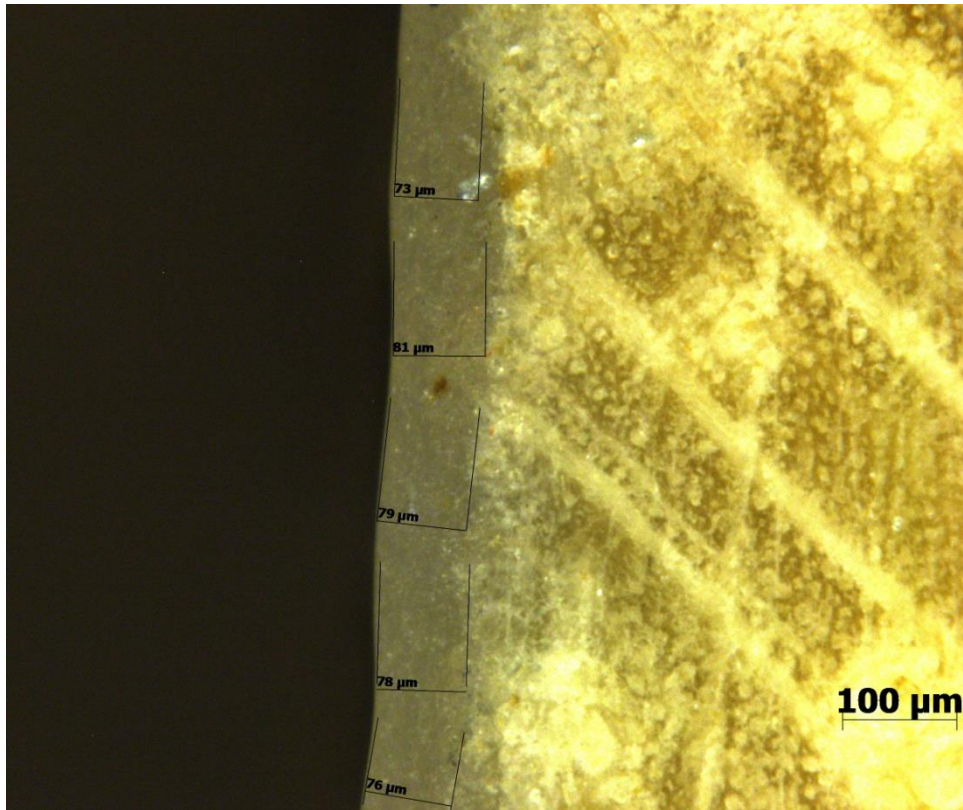
Slika 11. Uređaj za mjerenje sjaja tvrtke KSJ

3.7. Mjerenje suhe debljine filma

Suha debljina filma premaza mjerila se na poprečnom presjeku samog uzorka pomoću mikroskopa ZEISS, model: AXIO ZOOM. V16, pri povećanju od 100x (slika 12). Poprečni presjek uzorka na kojem je mjerena debljina filma brusio se brusnim papirima granulacije P240, P400, P800, P1000, P1500, P2000. Na svakom uzorku izvršeno je pet mjerenja i izračunata srednja vrijednost (slika 13).



Slika 12. Mikroskop za mjerenje suhe debljine filma premaza



Slika 13. Metilensko plavilo na poprečnom presjeku uzorka

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Promjena boje

Promjena boje koja se javlja na drvu tijekom njegove uporabe označava prve znakove propadanja drva i narušavanja estetskih svojstava. Upravo radi toga, stabilnost boje jedno je od najvažnijih svojstava za kupce i proizvođače proizvoda od drva. S toga je naš zadatak u ovome radu bio izmjeriti promjene boje koje se dešavaju uslijed izlaganja drva ubrzanom UV zračenju.

4.1.1. Promjena boje (ΔE^*) nakon nanošenja premaza

U tablici 3 prikazane su vrijednosti L^* , a^* i b^* nepremazanog toplinski modificiranog (T-0) i nemodificiranog (N-0) uzorka. Vidljivo je da se toplinskom modifikacijom smanjila vrijednost L^* , odnosno uzorak je potamnio, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. Razlike u komponentama a^* i b^* su manje u odnosu na svjetlinu. Vrijednosti promjene boje (ΔE^*) kod toplinski modificiranih uzoraka prikazane su tablici 4, a nemodificiranih uzoraka u tablici 5.

Tablica 3. Vrijednosti L^* , a^* i b^* nepremazanih uzoraka

VRSTA UZORKA	L^*	a^*	b^*
T-0	40,35	10,27	19,65
N-0	80,90	6,12	20,34

Prema prikazanim rezultatima promjene boje modificiranih uzoraka u tablici 4, najveća promjena očituje se kod uzorka **T-E** (emulzija PAK+1% TiO₂ (PM) PVP IN SITU) i **T-F** (emulzija PAK+1% TiO₂ (DW) IN SITU) dok se najmanja promjena očituje kod uzorka **T-A** (emulzija PAK bez TiO₂). Nadalje, prema rezultatima promjene boje nemodificiranih uzoraka prikazanim u tablici 5 također je vidljivo da najveće rezultate promjene pokazuje uzorak **N-E** (emulzija PAK+(PM) PVP IN SITU) i **N-F** (emulzija PAK+(DW) IN SITU), a najmanji rezultat **N-A** (emulzija PAK bez TiO₂). Prema ovim podacima vidljivo je da su svi premazani uzorci promijenili boju u odnosu na nepremazane uzorke, upravo zbog različitog loma svjetlosti na površini premazanog uzorka u odnosu na nepremazani. Također je vidljivo da nanočestice titanijevog

dioksida (TiO_2) uzrokuju izraženiju promjenu boje na toplinski modificiranim uzorcima u odnosu na nemodificirane uzorke. Dodatkom nanočestica TiO_2 u poliakrilat dolazi do pojave bijelog obojenja koje na površini drva uzrokuje "mliječni efekt". "Mliječni efekt" je jače izražen što je drvo tamnije te se povećava kako se povećava temperatura modifikacije drva. Uzorci **T-A** i **N-A** (emulzija PAK bez TiO_2) imaju najmanje promjene boje u odnosu na ostale uzorke jer u korištenim emulzijama nema dodatka nanočestica TiO_2 već se nalazi čisti poliakrilat (PAK), no čisti poliakrilat (PAK) uzrokovao je veću promjenu boje kod toplinski modificiranog uzorka nego kod nemodificiranog uzorka. Toplinski modificirani i nemodificirani uzorci (**B**, **E**, **F**, **G**) na kojima se nalazi emulzija pripravljena IN SITU postupkom imaju veću promjenu boje od uzoraka na kojima se nalazi emulzija pripravljena EX SITU postupkom što znači da je bolje dodati nanočestice TiO_2 u poliakrilat nakon njegove pripreme, nego da se nanočestice TiO_2 dodaju skupa u "reakcijsku smjesu" monomera i vode prije polimerizacije monomera. Razlika između promjene boje emulzija kojima su nanočestice TiO_2 dodane kao prah ili disperzija su minimalne.

Tablica 4. Vrijednosti promjene boje kod premazanih toplinski modificiranih uzoraka prije izlaganja

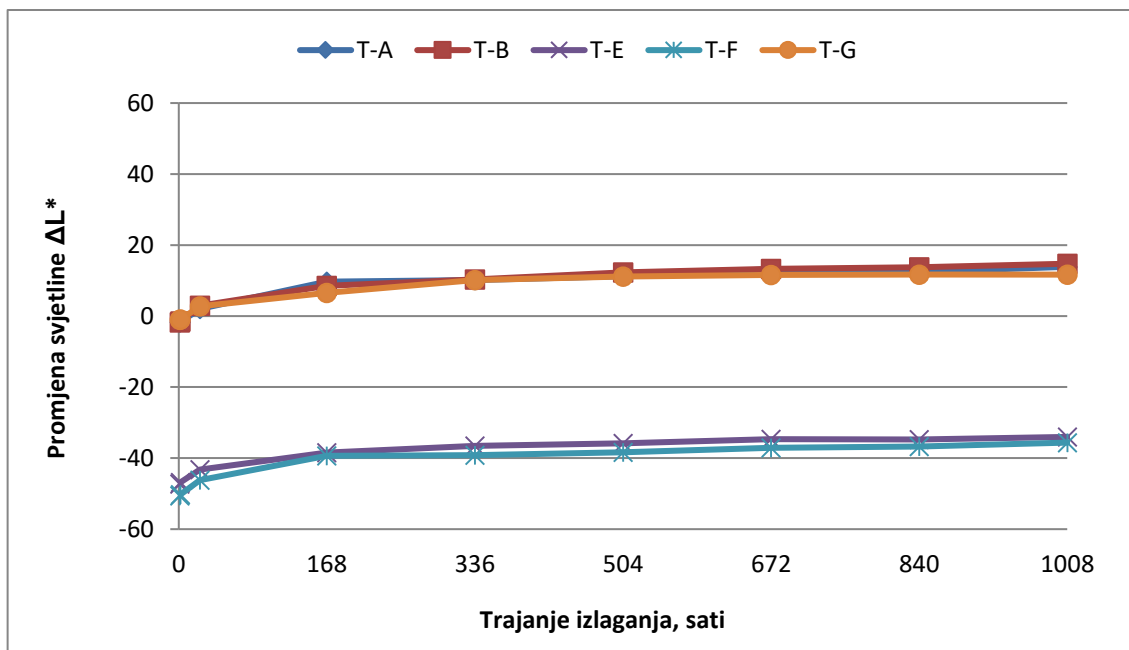
VRSTA UZORKA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
T-A	7,70	-1,11	5,85	9,76
T-B	2,35	-0,04	12,22	12,45
T-C	7,41	-0,39	6,87	10,11
T-D	1,84	1,88	16,92	17,14
T-E	-42,67	5,53	-2,68	43,11
T-F	-42,25	5,57	0,57	42,63
T-G	-3,16	2,52	23,18	23,53
T-H	3,84	2,19	16,68	17,26
T-I	-0,30	2,10	16,54	16,69

Tablica 5. Vrijednosti promjene boje kod premazanih nemodificiranih uzoraka prije izlaganja

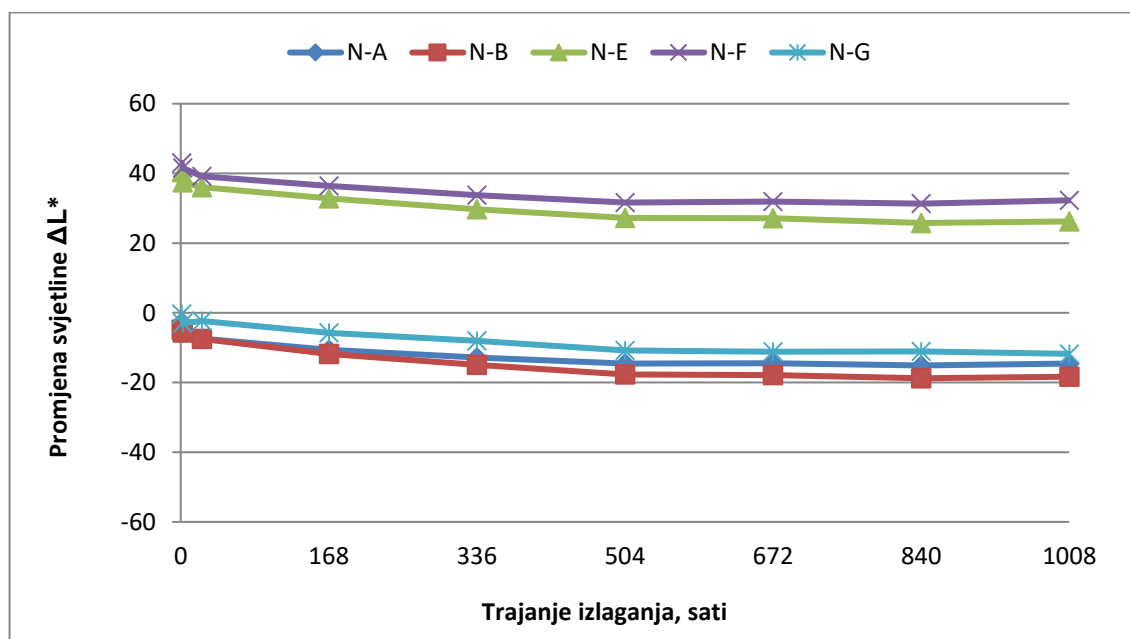
VRSTA UZORKA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
N-A	-1,23	0,59	-2,14	2,54
N-B	-3,79	2,47	0,33	4,59
N-C	-3,96	2,16	1,41	4,75
N-D	-2,61	0,98	-0,08	2,81
N-E	43,19	-2,93	14,95	45,85
N-F	47,20	-5,48	6,25	47,94
N-G	-0,80	-0,51	3,93	4,10
N-H	0,73	0,46	-1,24	1,52
N-I	-4,94	2,39	2,05	5,86

4.1.2. Promjena svjetline (ΔL^*) tijekom ubrzanog izlaganja

Slike 14 i 15 prikazuju promjenu svjetline toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da su toplinski modificirani uzorci posvijetlili dok su nemodificirani uzorci potamnili što je rezultat promjene svjetline same površine drva ispod premaza. Emulzije PAK + 1 % TiO_2 (DW) IN SITU i PAK + 1 % TiO_2 (PM) PVP IN SITU na uzorcima **E** odnosno **F** uzrokuju značajne promjene svjetline u odnosu na uzorak **B** (PAK + 1 % TiO_2 (PN) IN SITU) i **G** (PAK + 1 % TiO_2 (DN) IN SITU). Možemo vidjeti da su toplinski modificirani uzorci **E** i **F** znatno potamnili dok su nemodificirani uzorci **E** i **F** značajno posvijetlili. Iz toga možemo zaključiti da emulzije nanese na njihovu površinu ne skrivaju tamnu površinu kod toplinski modificiranog odnosno svijetlu površinu kod nemodificiranog drva. Možemo primijetiti da toplinski modificirani uzorci imaju pozitivan trend promjene svjetline zbog "mliječnog efekta" u odnosu na nemodificirane uzorke koji imaju negativan trend promjene svjetline čime površina tamni što je rezultat propadanja površine drva.



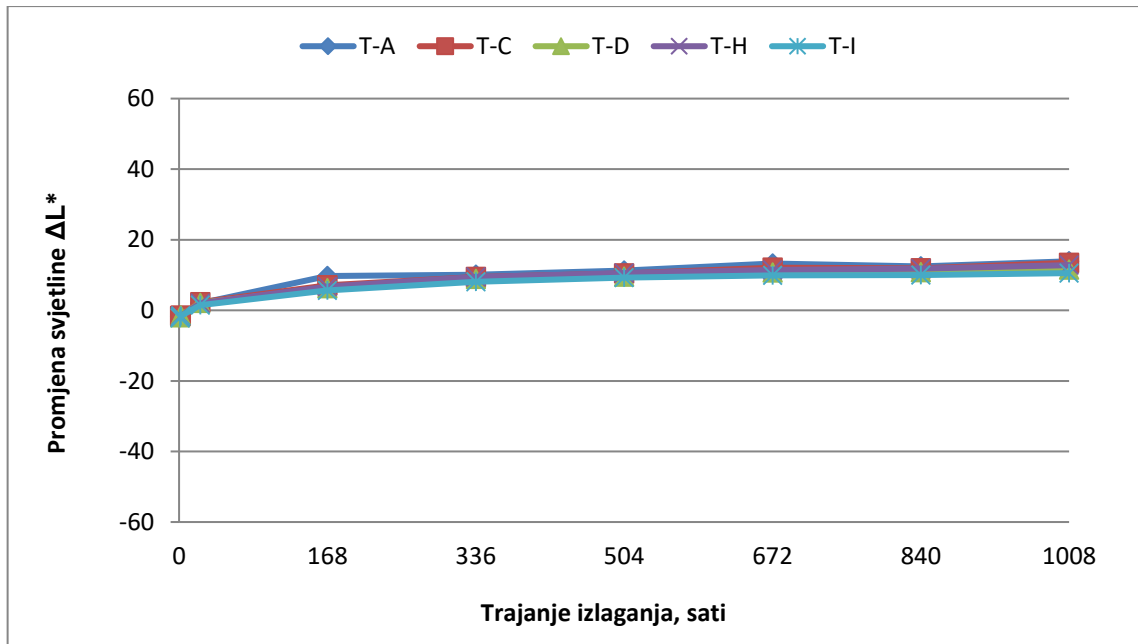
Slika 14. Promjena svjetline (ΔL^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2



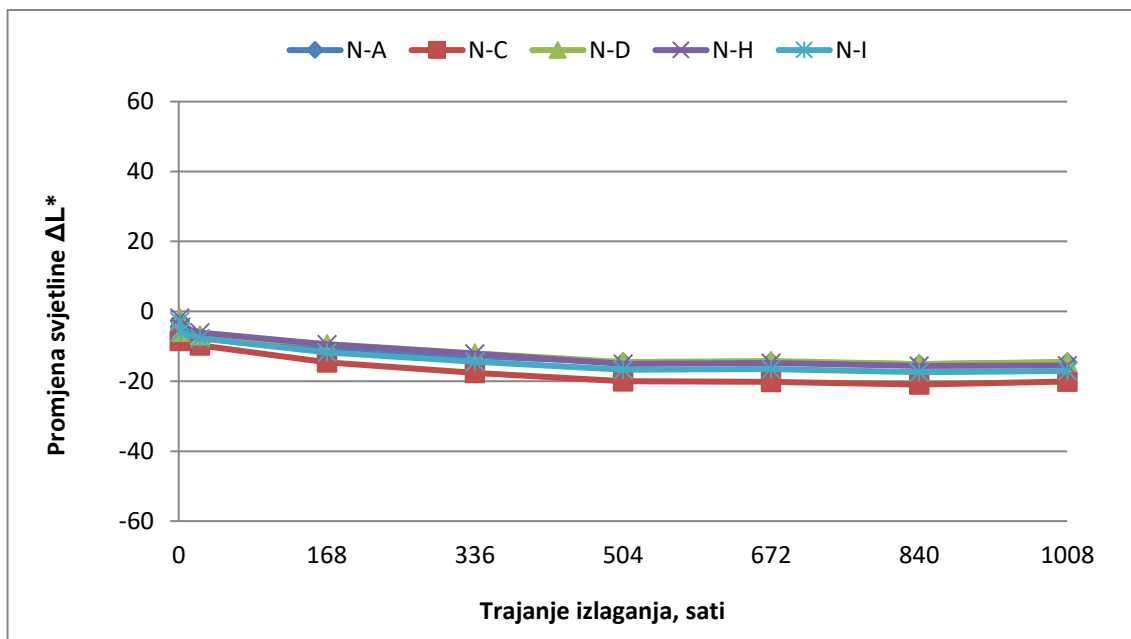
Slika 15. Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Slike 16 i 17 prikazuju promjenu svjetline toplinski modificiranih odnosno nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da toplinski modificirani uzorci imaju pozitivan trend promjene

svjetline te da nemodificirani uzorci imaju negativan trend promjene svjetline. Također možemo primijetiti da emulzije dobivene EX SITU postupkom i kod toplinski modificiranih i kod nemodificiranih uzoraka imaju ravnomjernu promjenu svjetline samo u obrnutom trendu.



Slika 16. Promjena svjetline (ΔL^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

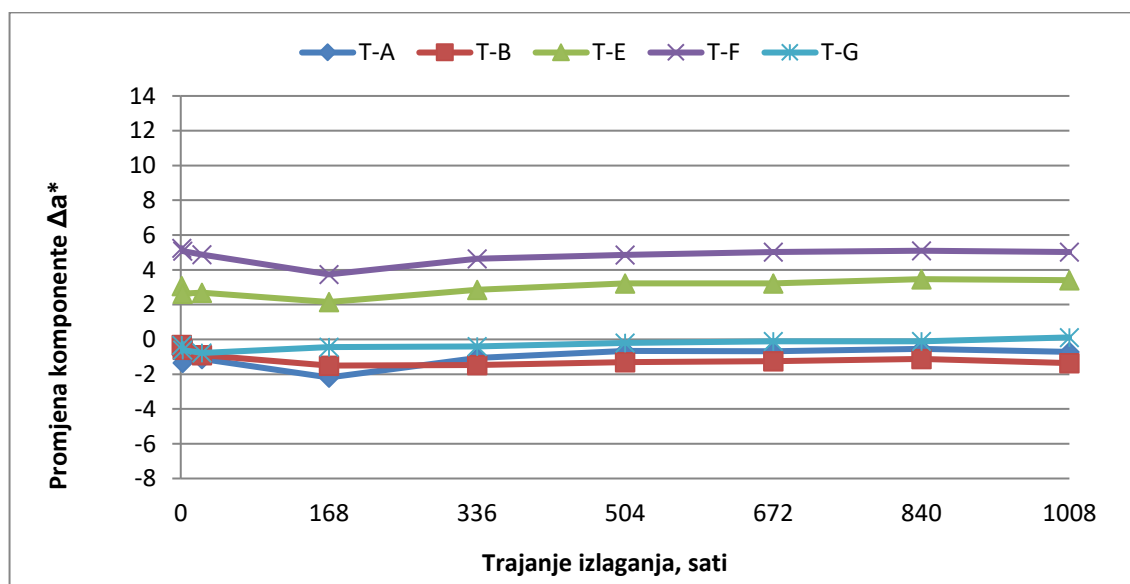


Slika 17. Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

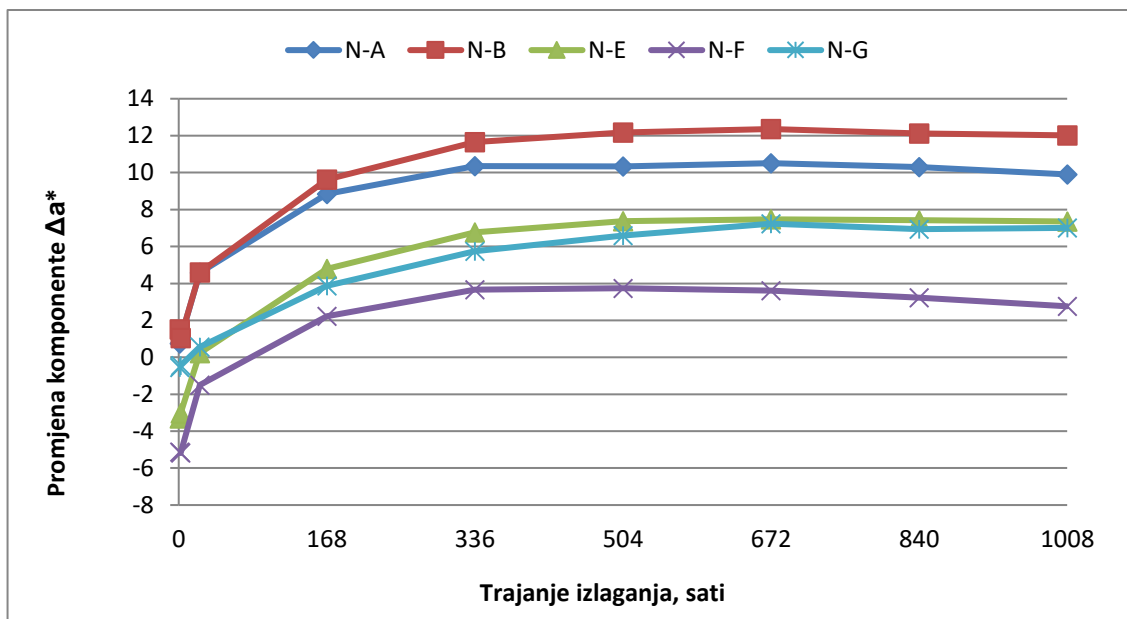
Prema svim dobivenim rezultatima možemo zaključiti da toplinski modificirani uzorci imaju pozitivan trend promjene svjetline dok nemodificirani uzorci imaju negativan trend promjene svjetline. I kod toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka uzorak **A** (PAK bez TiO_2) prati njihov trend promjene svjetline i može se primijetiti da ima manju promjenu svjetline u odnosu na neke emulzije. Emulzije dobivene IN SITU postupkom imaju veće promjene svjetline i kod toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Emulzije dobivene EX SITU postupkom imaju ujednačene promjene svjetline, samo kod toplinski modificiranih uzoraka su pozitivnog trenda, a kod nemodificiranih uzoraka negativnog trenda. Titanijev dioksida dodan emulzijama u kao prah ili vodena disperzija tijekom ubrzanog izlaganja uzrokuje približno jednake promjene svjetline i kod toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Zanimljivo je primijetiti da se nakon 504 sata izlaganja promjena svjetline počinje stabilizirati.

4.1.3. Promjena koordinata a^* (Δa^*) i b^* (Δb^*) tijekom ubrzanog izlaganja

Slike 18 i 19 prikazuju promjenu koordinata a^* odnosno promjenu na crveno – zelenoj koordinati toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da je promjena na crveno – zelenoj koordinati na toplinski modificiranim uzorcima zanemariva, dok je izraženija na nemodificiranim uzorcima. Uzorci **E** premazani emulzijom PAK+1% TiO_2 (PM) PVP IN SITU i **F** premazani emulzijom PAK+1% TiO_2 (DW) IN SITU, imaju izraženiju promjenu na crveno – zelenoj koordinati u odnosu na uzorke **B** (PAK + 1 % TiO_2 (PN) IN SITU) i **G** (PAK + 1 % TiO_2 (DN) IN SITU) kako kod toplinski modificiranih tako i kod nemodificiranih uzoraka. Međutim, na početku ispitivanja toplinski modificirani uzorci **T-E** i **T-F** imaju povećanje udjela crvenog tona dok nemodificirani uzorci **N-E** i **N-F** imaju povećanje udjela zelenog tona. Emulzije dobivene IN SITU postupkom stabiliziraju promjenu na crveno – zelenoj osi kod toplinski modificiranih uzoraka, dok kod nemodificiranih uzoraka imaju značajnu promjenu na crveno - zelenoj koordinati gdje se povećava udio crvenog tona.

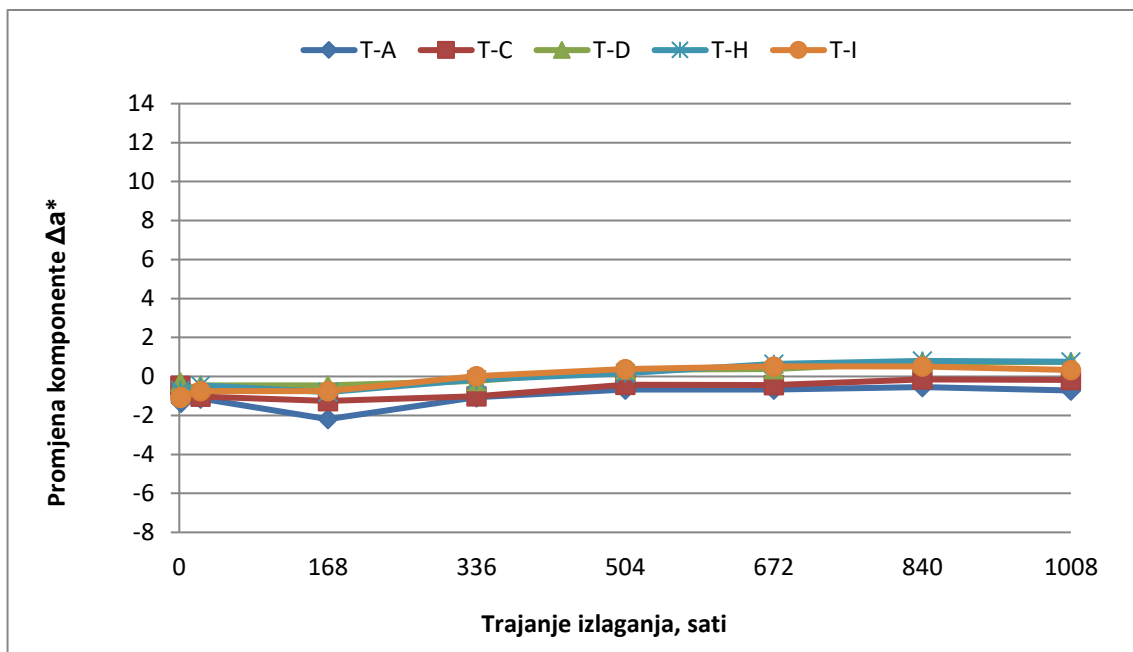


Slika 18. Promjena koordinata a^* (Δa^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

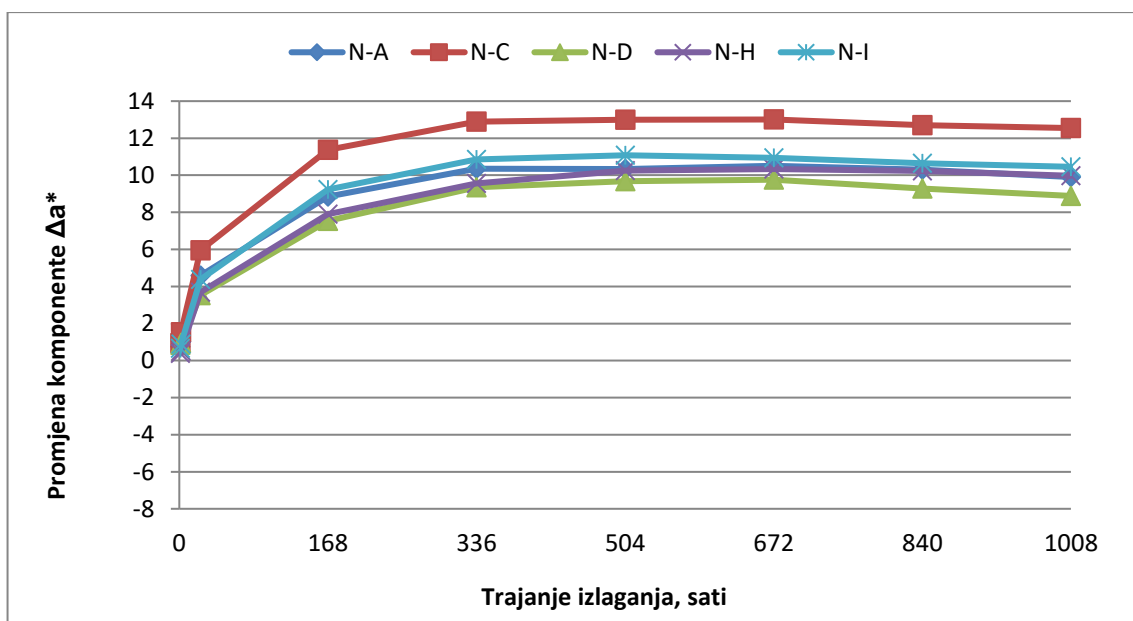


Slika 19. Promjena koordinate a^* (Δa^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Slika 20 i 21 prikazuju promjenu koordinate a^* odnosno promjenu na crveno – zelenoj koordinati toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da kao i kod emulzija dobivenih IN SITU postupkom, toplinski modificirani uzorci imaju zanemarivu promjenu na crveno – zelenoj koordinati što nije slučaj kod nemodificiranih uzoraka. Nemodificirani uzorci premazani emulzijama dobivenih EX SITU na kraju ispitivanja imaju povećanje udjela crvenog tona.



Slika 20. Promjena koordinate a* (Δa^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

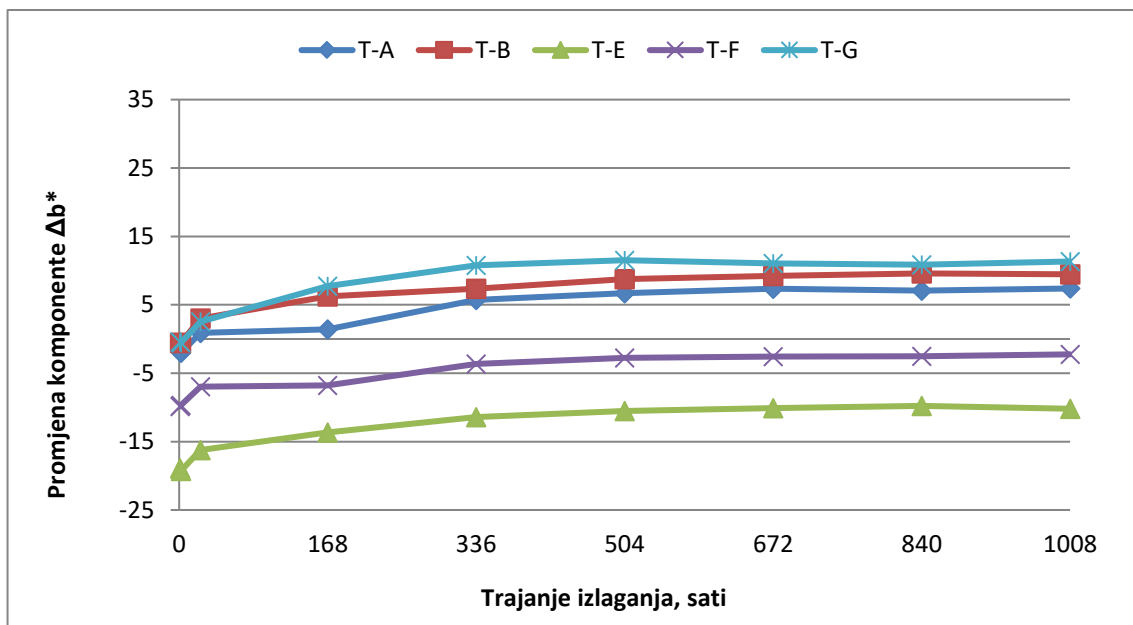


Slika 21. Promjena koordinate a* (Δa^*) nemiđificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

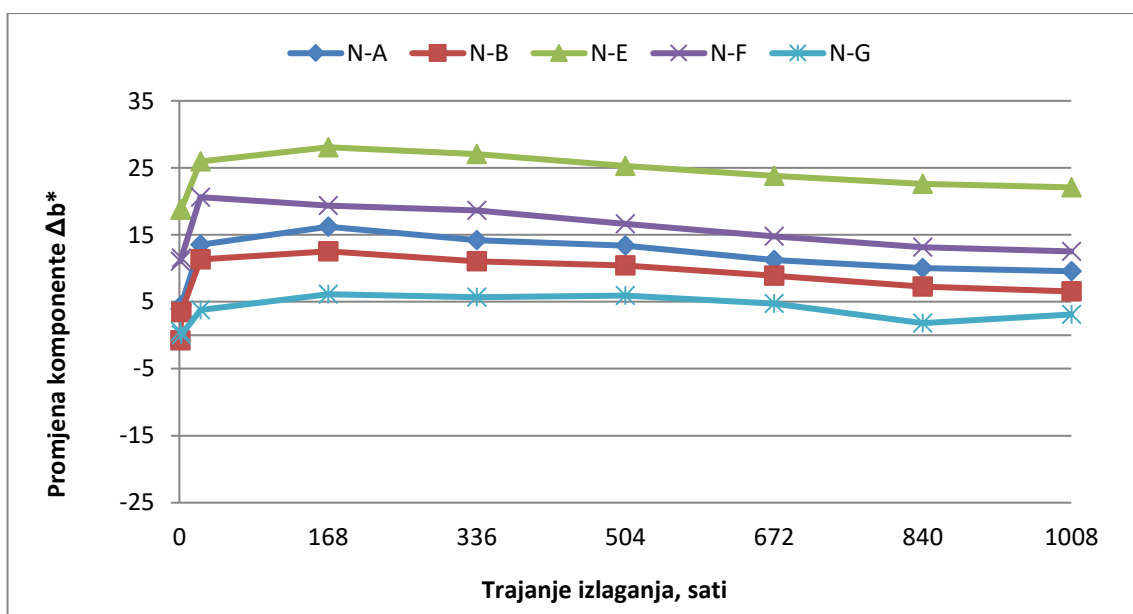
Prema svim ovim rezultatima možemo vidjeti da emulzije dobivene i IN SITU i EX SITU postupkom uzrokuju minimalne promjene na crveno – zelenoj koordinati kod toplinski modificiranih uzoraka i nemaju nikakvog utjecaja na ukupnu promjenu

boje što nije slučaj kod nemodificiranih uzoraka. Promjena na crveno – zelenoj koordinati ima značajan utjecaj na promjenu boje kod nemodificiranih uzoraka. Razlika između emulzija dobivenih IN SITU i EX SITU postupkom koje su nanosene na nemodificirane uzorke je vrlo mala. Jedan i drugi postupak dobivanja emulzija otprilike imaju jednak utjecaj na nemodificirane uzorke i taj je utjecaj malo izraženiji kod emulzija dobivenih EX SITU postupkom. Oba načina pripreme emulzija sklona su povećanju udjela crvenog tona. Nanočestice TiO_2 dodane u poliakrilat u obliku praha i disperzije imaju jednak utjecaj na promjenu crveno – zelene koordinate. Poliakrilat bez dodatka TiO_2 prati trend promjene na koordinati a^* kako kod toplinski modificiranih tako i kod nemodificiranih uzoraka. Kod toplinski modificiranih uzoraka ta promjena je zanemariva dok kod nemodificiranih uzoraka bilježi rast crvenog tona. Prema ovim rezultatima možemo reći da nemodificirani uzorci nakon 504 sata izlaganja pa do kraja izlaganja imaju blago povećanje zelenog tona, no može se reći da dolazi do stabilizacije promjena na crveno – zelenoj koordinati.

Slika 22 i 23 prikazuju promjenu koordinate b^* odnosno promjenu na žuto – plavoj koordinati toplinski modificiranih odnosno nemodificiranih uzoraka premazani emulzijama dobiveni IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da emulzije dobivene IN SITU postupkom značajno utječu na promjenu žuto – plave koordinate toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Posebno se ističu toplinski modificirani i nemodificirani uzorci **E** i **F** premazani emulzijama PAK + 1 % TiO_2 (PM) PVP IN SITU odnosno PAK + 1 % TiO_2 (DW) IN SITU. Naime, toplinski modificirani uzorci **T-E** i **T-F** imaju povećanje udjela plavog tona na početku ispitivanja dok nemodificirani uzorci **N-E** i **N-F** imaju povećanje udjela žutog tona. Do kraja ispitivanja i toplinski modificirani i nemodificirani uzorci skloni su povećanju žutog tona. Možemo vidjeti da emulzije imaju veći utjecaj na toplinski modificirane uzorke nego na nemodificirane, odnosno do kraja ispitivanja vidljive su veće promjene na toplinski modificiranim uzorcima.



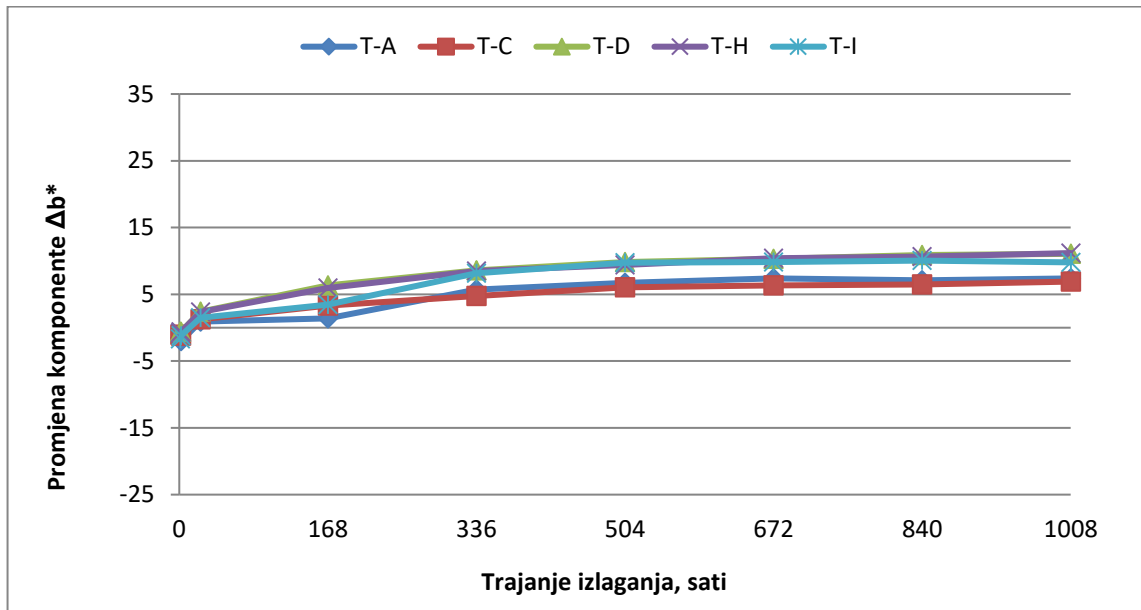
Slika 22. Promjena koordinate b* (Δb^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2



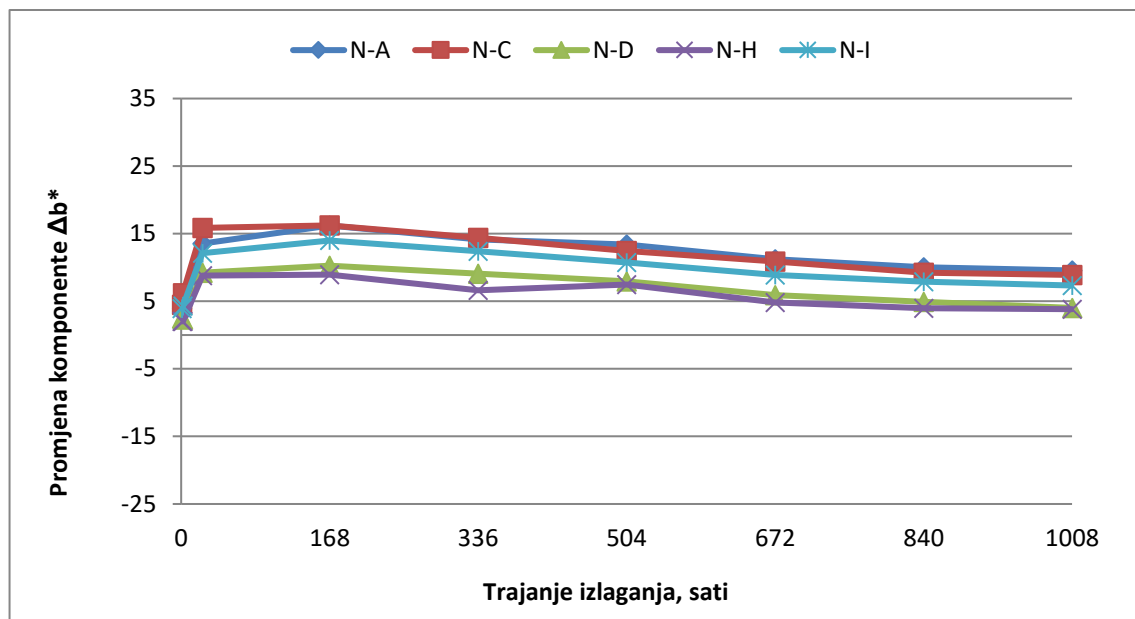
Slika 23. Promjena koordinate b* (Δb^*) nemiđificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Slike 24 i 25 prikazuju promjenu koordinate b* odnosno promjenu na žuto – plavoj koordinati toplinski modificiranih odnosno nemiđificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da na početku

ispitivanja toplinski modificirani uzorci imaju blago povećanje udjela plavog tona dok nemodificirani uzorci imaju blago povećanje udjela žutog tona. Možemo vidjeti da emulzije dobivene EX SITU postupkom do kraja ispitivanja svim premazanim uzorcima povećavaju udio žutog tona. Također možemo vidjeti da toplinsko modificirani uzorci imaju veću promjenu na žuto – plavoj koordinati u odnosu na nemodificirane uzorke.



Slika 24. Promjena koordinate b^* (Δb^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

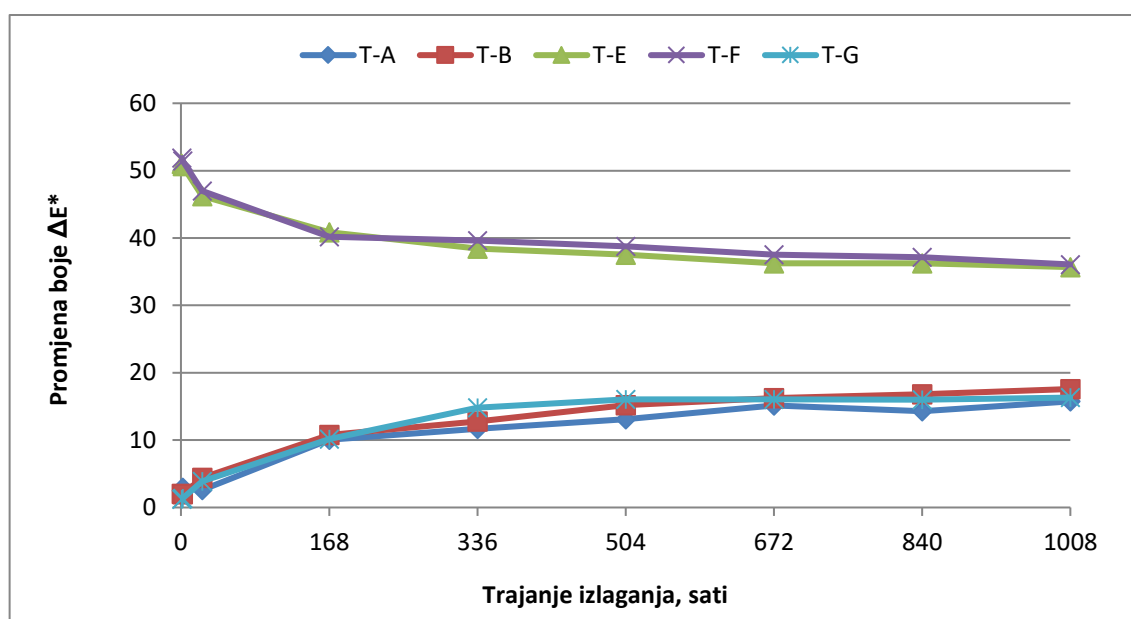


Slika 25. . Promjena koordinate b^* (Δb^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

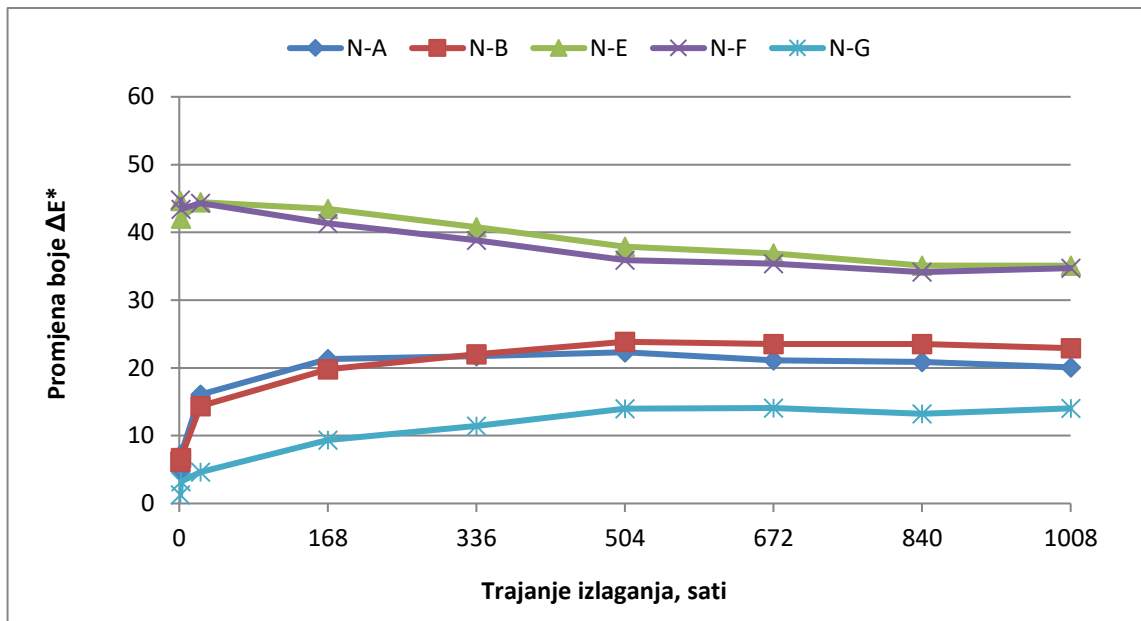
Prema svim ovim rezultatima možemo zaključiti da promjena na b^* koordinati utječe na ukupnu promjenu boje kako kod toplinsko modificiranih tako i kod nemodificiranih uzoraka. Uzorci premazani emulzijama dobivenim IN SITU postupkom bilježe veće promjene na žuto – plavoj koordinati u odnosu na uzorke premazane emulzijama dobivenih EX SITU postupkom. Uzorci premazani emulzijama dobivenih EX SITU postupkom imaju ujednačeniji trend promjene b^* koordinate u odnosu na uzorke koji su premazani emulzijama dobivenih IN SITU postupkom. Nemodificirani uzorci u odnosu na toplinsko modificirane uzorke bilježe manje promjene na žuto – plavoj koordinati do kraja ispitivanja. Zanimljivo je istaknutu da je kod nemodificiranih uzoraka vidljivo povećanje udjela plavog tona do 168 sati, a nakon toga dolazi do pada udjela žutog tona. Uzorci premazani čistim poliakrilatom bez TiO_2 (**T-A** i **N-A**) imaju otprilike jednaku promjenu na žuto – plavoj koordinati, dok u odnosu na ostale uzorke bilježe značajnije promjene nego pri promjeni svjetline te koordinate a^* . Možemo primijetiti da dodatak nanočestica TiO_2 u obliku disperzije i praha uzrokuje veće promjene koordinate b^* na toplinski modificiranim uzorcima nego na nemodificiranim uzorcima. Nadalje, razlike promjena koordinate b^* između nanočestica TiO_2 u prahu ili disperziji su jednake na toplinski modificiranim uzorcima.

4.1.4. Promjena boje (ΔE^*) tijekom ubrzanog izlaganja

Slike 26 i 27 prikazuju promjenu boje (ΔE^*) na toplinski modificiranim odnosno nemodificiranim uzorcima premazanim emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da toplinski modificirani i nemodificirani uzorci **F** premazani emulzijom PAK+1% TiO_2 (DW) IN SITU i **E** premazani emulzijom PAK+1% TiO_2 (PM) PVP IN SITU imaju najveću promjenu boje na početku samog izlaganja. Isto tako, možemo vidjeti da do kraja ispitivanja na njima dolazi do smanjenja promjene boje, dok se kod toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka **B** i **G** premazanih emulzijom PAK + 1 % TiO_2 (PN) IN SITU odnosno PAK + 1 % TiO_2 (DN) IN SITU promjena boje povećava. Sličan trend promjene vrijednosti ima i komponenta L^* . Razlika u promjeni boje između nanočestica TiO_2 dodanih poliakrilatu u obliku praha i disperzije je jednaka kod toplinski modificiranih uzoraka, dok kod nemodificiranih uzoraka blago veća promjena boje prisutna je kod nanočestica TiO_2 u obliku praha.

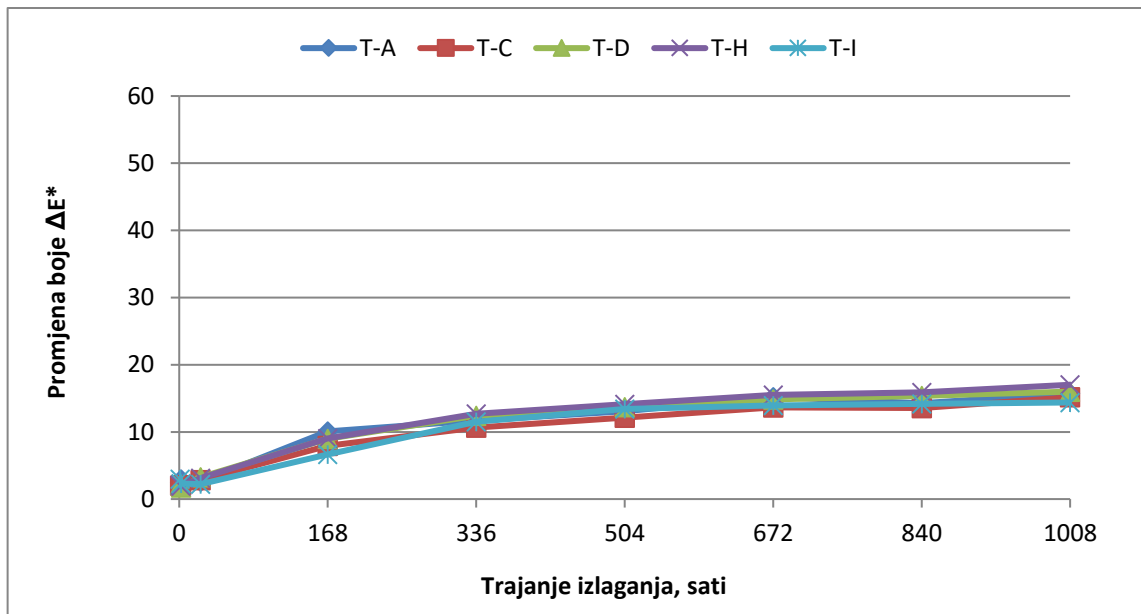


Slika 26. Promjena boje (ΔE^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

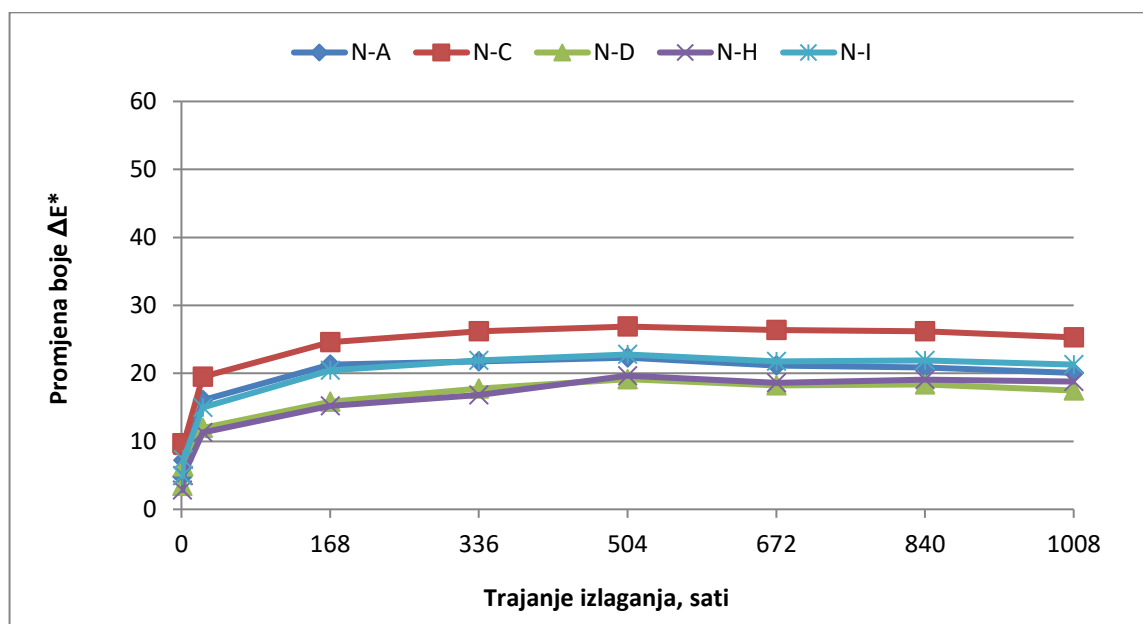


Slika 27. Promjena boje (ΔE^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Slike 28 i 29 prikazuju promjenu boje (ΔE^*) na toplinski modificiranim odnosno nemodificiranim uzorcima premazanim emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da je promjena boje kod toplinski modificiranih uzoraka manja u odnosu na promjenu boje nemodificiranih uzoraka, no ta razlika nije jako izražena. Razlika u promjeni boje između nanočestica TiO_2 dodane emulzijama u prahu ili disperziji je jednaka kod toplinski modificiranih uzoraka dok kod nemodificiranih je ta promjena malo veća.



Slika 28. Promjena boje (ΔE^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2



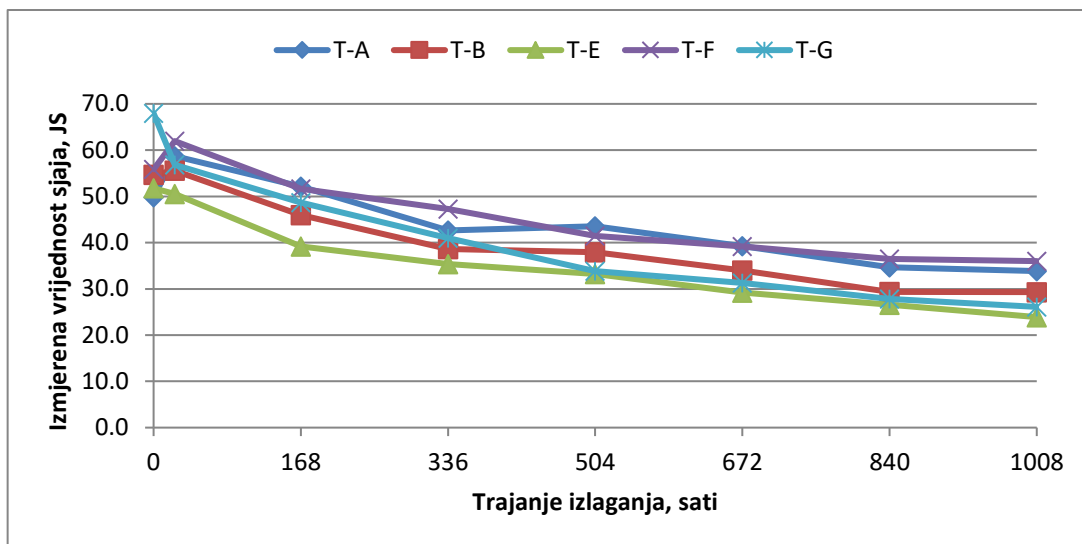
Slika 29. Promjena boje (ΔE^*) nemedificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Prema svim ovim rezultatima možemo vidjeti da na svim uzorcima dolazi do povećanja promjene boje osim na uzorcima **T-E**, **T-F**, **N-E**, **N-F** kod kojih se promjena boje smanjuje. Možemo vidjeti da je promjena boje na uzorcima koji su premazani emulzijama dobivenih IN SITU postupkom veća u odnosu na promjenu boje na

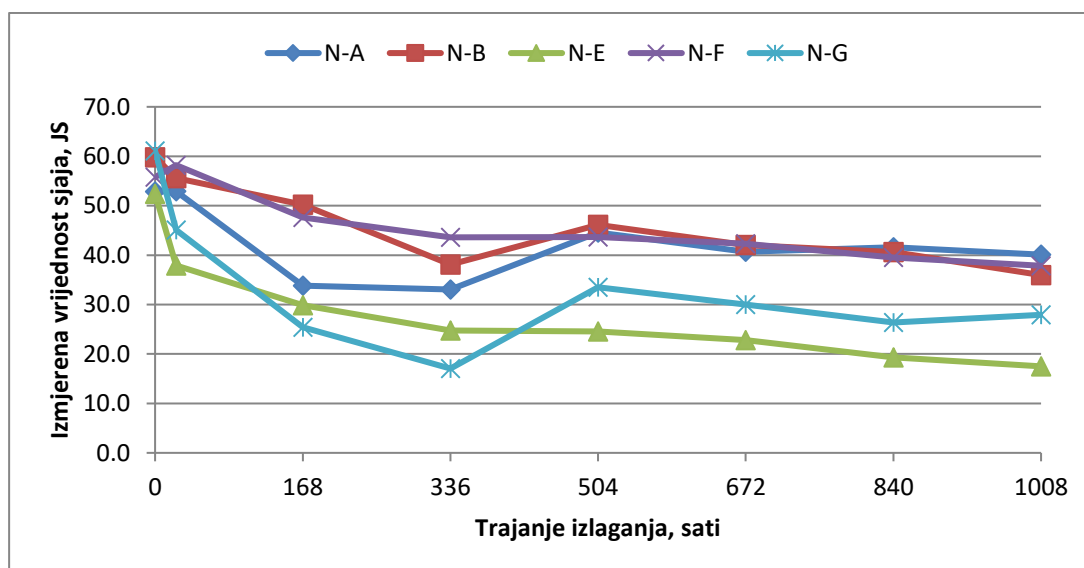
uzorcima premazanih emulzijama koje su dobivene EX SITU postupkom. Općenito možemo zaključiti da se veća promjena boje dogodila na nemodificiranim uzorcima nego na toplinski modificiranim iako ta promjena i nije toliko izražena. Također, možemo vidjeti da je promjena boje na uzorcima koji su premazani poliakrilatom **T-A**, **N-A** (oznaka PAK bez TiO₂) manja nego nekim uzorcima u koje je dodan titanijev dioksid. Razlike u promjeni boje između nanočestica TiO₂ dodane emulzijama u prahu ili disperziji na kraju ispitivanja su jako male. Nakon 504 sata izlaganja promjena boje se smanjuje, a do kraja ciklusa dolazi do minimalne promjene boje na svim uzorcima. Možemo vidjeti da komponenta L* u odnosu na komponente a* i b* najviše utječe na promjenu boje i kod toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Komponenta a* nema utjecaj na promjenu boje kod toplinski modificiranih uzoraka dok kod nemodificiranih utječu na promjenu boje, ali u manjoj mjeri nego svjetlina i komponenta a*. Komponenta b* utječe na promjenu boje i kod toplinski modificiranih i kod nemodificiranih uzoraka, više u odnosu na komponentu a*, a manje na komponentu L*.

4.2. Promjena sjaja

Slike 30 i 31 prikazuju promjenu sjaja toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO₂. Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da se toplinski modificiranom uzorku **T-G** premazanom emulzijom PAK + 1% TiO₂ (DN) IN SITU prije početka ispitivanja znatno povećala vrijednost sjaja dok je kod nemodificiranog uzorka **N-G** premazanog istom emulzijom ta vrijednost manje izražena no i dalje je veća u odnosu na ostale uzorke. Na svim se uzorcima do kraja ispitivanja smanjila vrijednost sjaja te prema tome možemo zaključiti da emulzije proizvedene IN SITU postupkom ne utječu na stabilizaciju promjene sjaja.

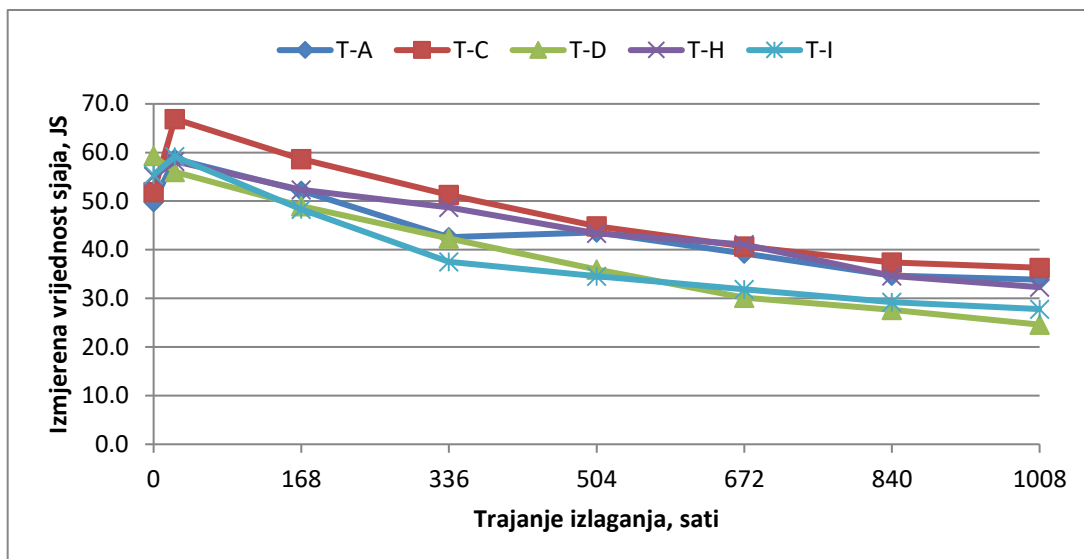


Slika 30. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

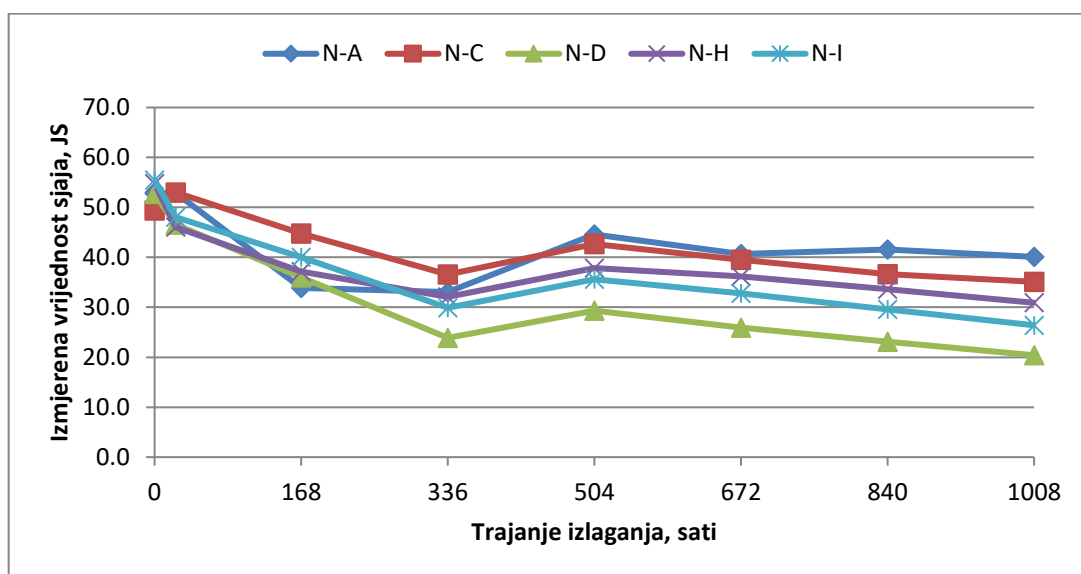


Slika 31. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2

Slike 32 i 33 prikazuju promjenu sjaja toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2 . Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da se svim uzorcima povećala vrijednost sjaja prije početka ispitivanja dok se do kraja ispitivanja vrijednost sjaja smanjila. Prema tome možemo zaključiti da emulzije proizvedene EX SITU postupkom ne utječu na stabilizaciju promjene sjaja.



Slika 32. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO₂



Slika 33. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO₂

Svi uzorci imaju povećan sjaj što je i očekivano jer premazivanjem drva dobivamo glađu površinu. Bez obzira na tamnu boju toplinski modificiranih uzoraka možemo vidjeti da je vrijednost sjaja prije ubrzanog izlaganja UV zračenju otprilike jednaka za toplinski modificirane i nemodificirane uzorke osim gore navedenog uzorka **T-G** i **N-G**. Nadalje, prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da na toplinski modificiranim (**A, B, C, F, H, I**) i nemodificiranim uzorcima (**C, F,**) nakon 24

sata dolazi do povećanja sjaja, što se može pripisati relaksaciji premaza uslijed povećane temperature tijekom izlaganja (Miklečić, 2013). Nakon završetka ubrzanog izlaganja UV svjetlosti možemo vidjeti da je došlo do smanjivanja vrijednosti sjaja na svim uzorcima kako toplinski modificiranim tako i nemodificiranim. Isto a tako možemo vidjeti da nakon 504 sata izlaganja dolazi do povećanje sjaja što je normalno jer se često javljaju varijacije kod vrijednosti sjaja. No, prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da je ipak došlo do smanjenja vrijednosti sjaja nakon završetka ispitivanja. Razlike vrijednosti sjaja nakon završetka ispitivanja između toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka su minimalne. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da nanočestice TiO_2 dodane u poliakrilat (PAK) ne utječu na stabilizaciju sjaja toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Isto tako možemo vidjeti da toplinski modificirani i nemodificirani uzorci premazani poliakrilatom bez TiO_2 (**T-A** i **N-A**) imaju manje promjene vrijednosti sjaja u odnosu na ostale uzorke, prema tome možemo reći da dodatak TiO_2 čak negativno utječe na stabilnost sjaja poliakrilata tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti.

4.3. Ukupna promjena boje i sjaja

U tablicama 6 i 7 možemo vidjeti vrijednosti promjene boje i sjaja nakon 24 sata i na kraju ubrzanog izlaganja UV svjetlosti toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Usporedbom tablice 6 i 7 možemo vidjeti da toplinski modificirani uzorci premazani emulzijama dobivenih IN SITU i EX SITU postupkom imaju znatno manje vrijednosti promjene boje nakon 24 sata izlaganja u odnosu na nemodificirane uzorke. Izuzetak su toplinski modificirani i nemodificirani uzorci E i F koji su premazani PAK + 1 % TiO_2 (PM) PVP IN SITU odnosno PAK + 1 % TiO_2 (DW) IN SITU čija promjena boje nakon 24 sata drastično izražena, no ipak ovi uzorci do kraja ispitivanja bilježe pad promjene boje dok ostali uzorci bilježe povećanje promjene boje. Nakon 24 sata pa do kraja mjerenja možemo primijetiti da toplinsko modificirani uzorci izraženije mijenjaju svoju boju dok nemodificirani uzorci znatno manje, iako su nakon 24 sata drastično veće promjene boje nemodificiranih uzoraka u odnosu na toplinski modificirane uzorke. Uzorci **T-A** i **N-A** koji su premazani emulzijom PAK bez TiO_2 imaju manju promjenu boje od pojedinih uzoraka koji su premazani emulzijama s dodatkom nanočestica TiO_2 , pa se može zaključiti da dodatak nanočestica TiO_2 ne mora nužno značiti i povećanje zaštite poliakrilatnih premaza od UV svjetlosti ..

Usporedbom vrijednosti sjaja iz tablica 6 i 7 možemo primijetiti da su toplinsko modificirani uzorci (**T-A, T-B, T-E, T-C, T-H, T-I**) te nemodificirani uzorci (**N-A, N-E, N-C**) nakon 24 sata povećali svoj sjaj, što je očekivano jer prema (Miklečić, 2013) uslijed povećanja temperature tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti dolazi do relaksacije premaza. Nakon završetka ispitivanja odnosno nakon 1008 sati toplinsko modificirani uzorci bilježe veće promjene vrijednosti sjaja u odnosu na nemodificirane uzorke iako ta razlika nije izražena. Također, uzorci **T-A** i **N-A** koji su premazani poliakrilatom (PAK bez TiO₂) imaju najmanje promjene sjaja od svih ostalih uzoraka, pa se može zaključiti da je dodatak nanočestica TiO₂ negativno utjecao na stabilnost sjaja.

U koliko usporedimo emulzije čija je vrsta TiO₂ ista samo su pripremljene na različiti načini odnosno IN SITU i EX SITU postupkom možemo vidjeti da kod toplinski modificiranih uzoraka **T-E** i **T-H** premazanih emulzijom PAK + 1 % TiO₂ (PM) PVP IN SITU odnosno EX SITU te **T-F** i **T-C** premazanih emulzijom PAK + 1% TiO₂ (DW) IN SITU odnosno EX SITU vrijednosti promjene boje su značajno izražene dok su razlike u promjeni sjaja manje. Tako uzorci **T-H** i **T-C** koji su premazani emulzijom pripremljenom EX SITU postupkom imaju jako manju promjenu boje u odnosu na uzorke **T-E** i **T-F**. Isti slučaj vrijedi i za nemodificirane uzorke **N-E, N-H** i **N-F, N-C**. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da emulzije pripremljene EX SITU postupkom ipak imaju manje promjene boje i sjaja u odnosu na emulzije dobivene IN SITU postupkom. Tako uzorci **T-G, N-G** premazani emulzijom PAK + 1 % TiO₂ (DN) IN SITU imaju relativno veće promjene boje i sjaja u odnosu na uzorke **T-D, N-D** premazani emulzijom PAK + 1 % TiO₂ (DN) EX SITU. (DN) označava način pripreme TiO₂ (tablica 1) gdje možemo vidjeti da je TiO₂ pripremljen kao 40 % masena koncentracija vodene disperzije, dakle u toj smjesi imamo omjer između TiO₂ i vode 40:60. Tako pripremljenu disperziju odnosno punilo dodajemo u poliakrilat, a prema (Miklečić, 2013) bolji učinak stabilizacije promjene boje postiže se povećanjem koncentracije nanočestica. U ovome ispitivanju, usporedbom nanočestica TiO₂ dodanih u obliku praha ili disperzije i nema neke razlike. Izuzevši uzorke **T-E, T-F, N-E** i **N-F**, nešto blaže promjene boje i sjaja imaju uzorci kojima je TiO₂ dodan u obliku disperzije u odnosu na TiO₂ u prahu. Također, prema ovim rezultatima možemo zaključiti da vodene emulzije s dodatkom nanočestica TiO₂ toplinski modificiranim uzorcima smanjuju promjenu boje i sjaja na početku izlaganja dok su

na kraju izlaganja promjene boje i sjaja toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka ako slične.

Tablica 6. Ukupna promjena boje i sjaja toplinski modificiranih uzoraka

	VRSTA UZORKA	24 h izlaganja		1008 h izlaganja	
		ΔE^*	Promjena sjaja (JS)	ΔE^*	Promjena sjaja (JS)
	T-A	2,58	8,9	15,75	-24,9
IN SITU	T-B	4,42	0,8	17,59	-26,3
	T-E	46,24	15,0	35,68	-30,6
	T-F	46,98	-3,3	36,08	-31,4
	T-G	3,89	-1,3	16,31	-26,6
	T-C	2,81	6,1	15,16	-26,0
EX SITU	T-D	3,24	-11,1	16,00	-30,8
	T-H	3,14	3,1	17,02	-25,9
	T-I	2,23	3,8	14,38	-31,4

Tablica 7. Ukupna promjena boje i sjaja nemodificiranih uzoraka

	VRSTA UZORKA	24 h izlaganja		1008 h izlaganja	
		ΔE^*	Promjena sjaja (JS)	ΔE^*	Promjena sjaja (JS)
	N-A	16,06	0,1	20,06	-12,8
IN SITU	N-B	14,37	-4,3	22,92	-19,6
	N-E	44,45	3,6	35,08	-17,9
	N-F	44,31	-6,2	34,71	-26,2
	N-G	4,63	-14,5	14,05	-20,4
	N-C	19,51	2,5	25,31	-20,4
EX SITU	N-D	11,96	-16,0	17,46	-17,2
	N-H	11,29	-8,7	18,80	-15,2
	N-I	15,00	-7,5	21,29	-21,7

4.4. Suha debljina filma

Tablica 8 prikazuje vrijednosti suhe debljine filma toplinski modificiranih uzoraka a tablica 9 vrijednosti suhe debljine filma nemodificiranih uzoraka. Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da toplinski modificirani uzorci imaju puno manju suhu debljinu filma premaza, pa se može pretpostaviti da je penetracija ispitivanih emulzija bila veća na modificiranim uzorcima nego na nemodificiranim uzorcima. Ovi rezultati nisu bili očekivani s obzirom da se toplinskom modifikacijom drva smanjuje vodoupojnost odnosno njegovo bubrenje i utezanje (poglavlje 1.1). Može se pretpostaviti da je bolja penetracija vodenih emulzija bila posljedica povećanja poroznosti površine i promjene u kemizmu drva jasena uslijed toplinske modifikacije.

Tablica 8. Suha debljina filma termotretiranih uzoraka

VRSTA UZORKA	BROJ MJERENJA					Sr. Vr
	1.	2.	3.	4.	5.	
T-A	139	153	142	144	134	142,4
T-B	33	36	34	35	35	34,6
T-C	39	40	40	38	38	39
T-D	39	41	41	37	34	38,4
T-E	40	38	44	36	43	40,2
T-F	54	49	50	48	49	50
T-G	46	44	49	52	50	48,2
T-H	54	47	49	54	55	51,8
T-I	59	46	44	52	50	50,2

Tablica 9. Suha debljina filma netretiranih uzoraka

VRSTA UZORKA	BROJ MJERENJA					Sr. Vr
	1.	2.	3.	4.	5.	
N-A	66	60	64	62	59	62,2
N-B	94	94	90	91	87	91,2
N-C	104	108	103	104	107	105,2
N-D	66	60	60	65	62	62,6
N-E	80	84	87	83	80	82,8
N-F	73	81	79	78	76	77,4
N-G	58	59	63	63	55	59,6
N-H	67	72	73	70	73	71
N-I	62	65	65	59	57	61,6

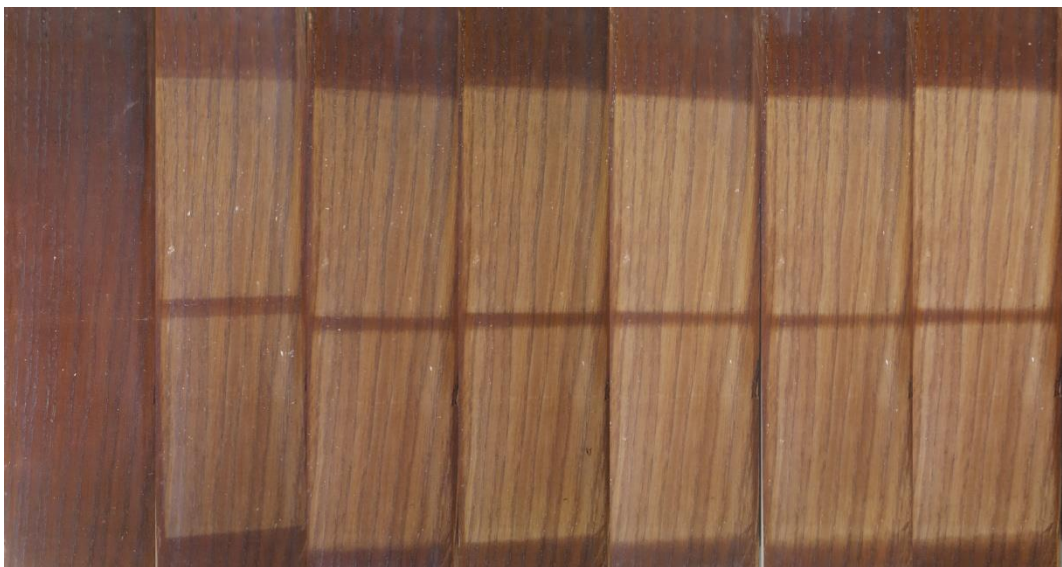
4.5. Fotografije uzoraka

4.5.1. Termotretirani uzorci

Poglavlje 4.5.1 prikazuje fotografije toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubranog izlaganja UV svjetlosti od 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h, 1008 h. Prema priloženim fotografijama možemo vidjeti da emulzije nanese na toplinski modificirane uzorke na početku ispitivanja zadržavaju tamnu boju uzoraka osim što je na uzorcima vidljivo bijelo obojenje uzrokovani "mliječnim efektom". Duljim izlaganjem uzoraka ubranom UV zračenju mogu se vidjeti značajne promjene u boji.



Slika 34. Uzorci T-A-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 35. Uzorci T-B-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 36. Uzorci T-C-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



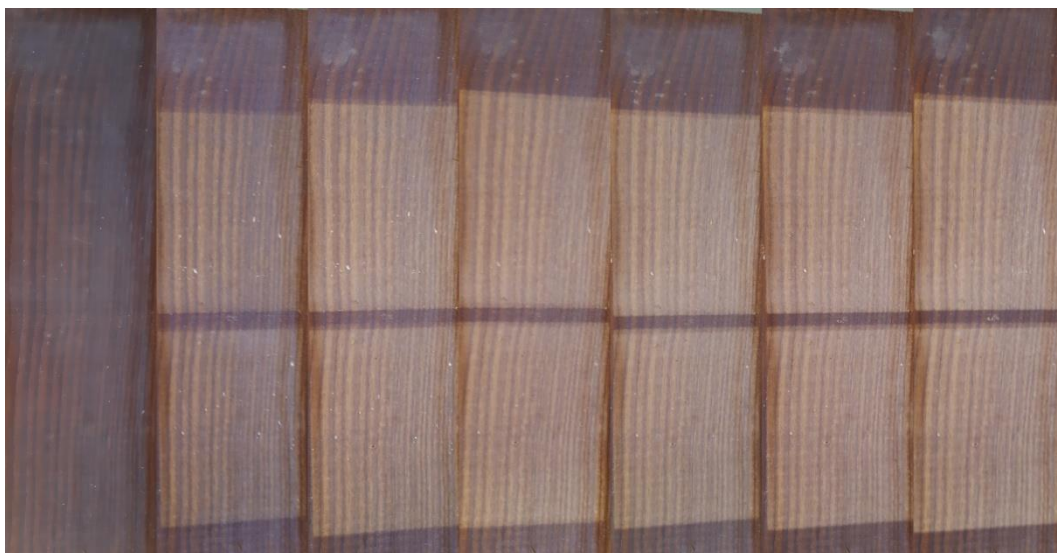
Slika 37. Uzorci T-D-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



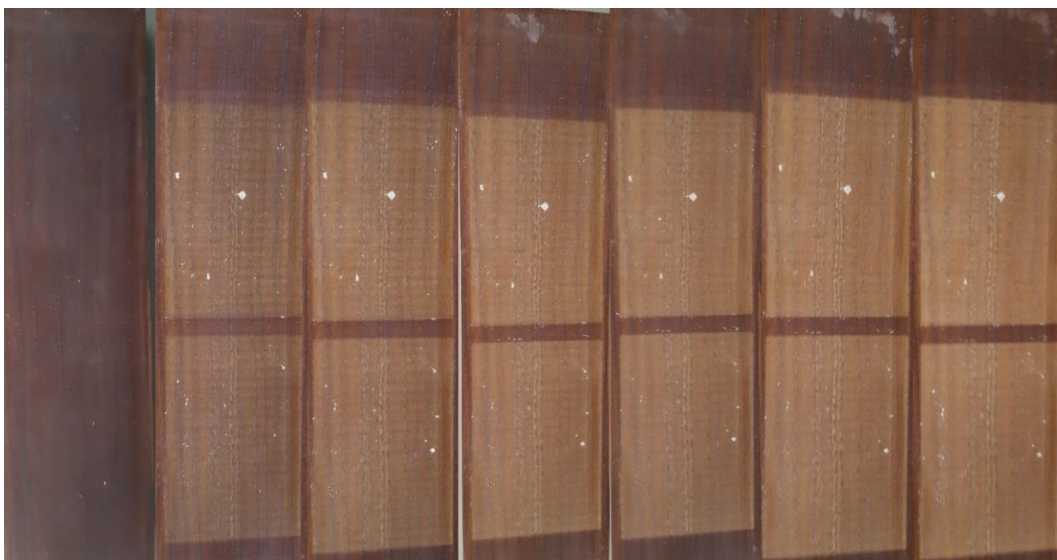
Slika 38. Uzorci T-E-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 39. Uzorci T-F-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 40. Uzorci T-G-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



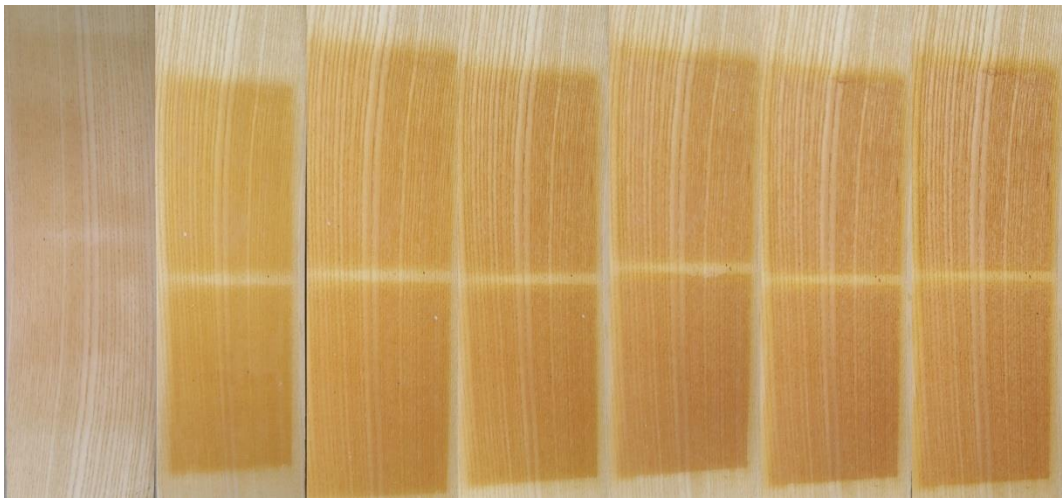
Slika 41. Uzorci T-H-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 42. Uzorci T-I-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)

4.5.2. Netretirani uzorci

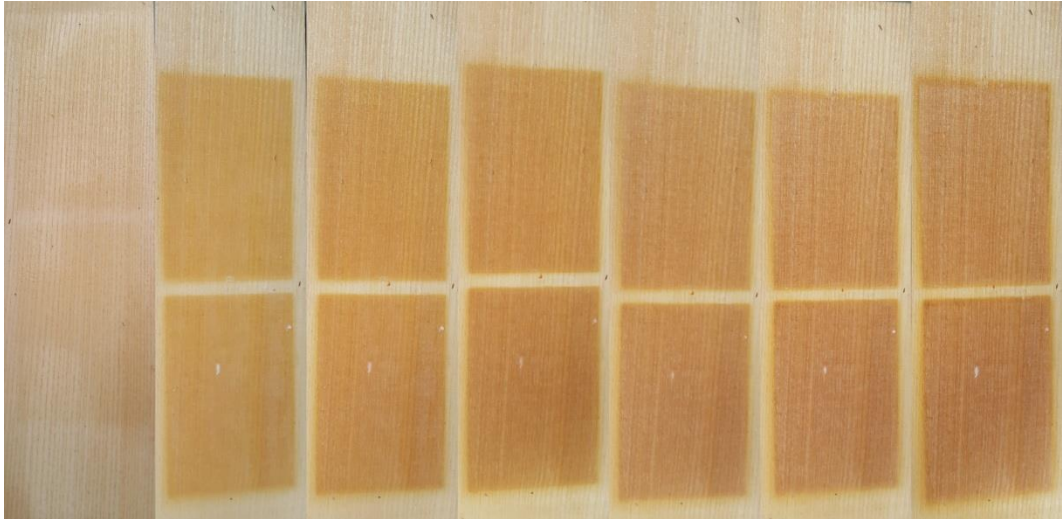
Poglavlje 4.5.2 prikazuje fotografije nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti od 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h, 1008 h. Prema priloženim fotografijama možemo vidjeti da emulzije nanese na nemodificirane uzorke mijenjaju boju uzoraka već nakon 1h dok je do kraja ispitivanja ta promjena boje značajno izražena. Na nemodificiranim uzorcima nema pojave "mliječnog efekta" jer se ono izraženo kod tamnijih uzoraka.



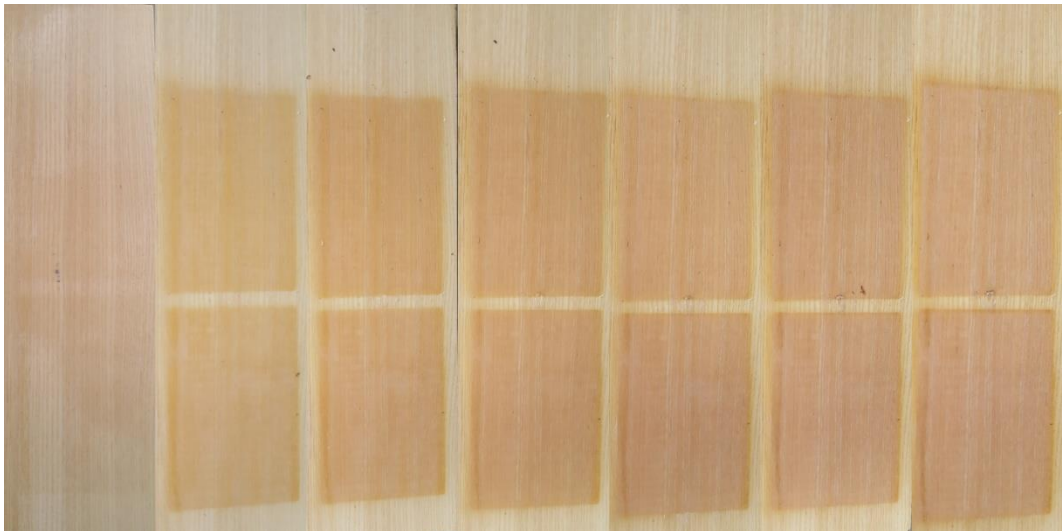
Slika 43. Uzorci N-A-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 44. Uzorci N-B-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



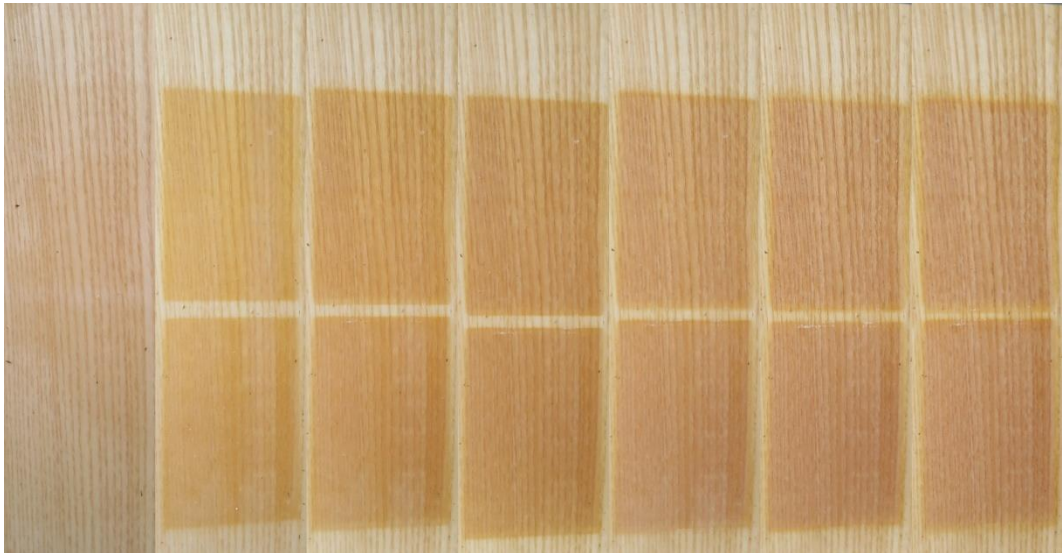
Slika 45. Uzorci N-C-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 46. Uzorci N-D-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 47. Uzorci N-E-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 48. Uzorci N-F-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 49. Uzorci N-G-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 50. Uzorci N-H-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)



Slika 51. Uzorci N-I-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu provedeno je istraživanje o utjecaju vodenih emulzija s dodatkom nanočestica TiO_2 na stabilnost boje i sjaja toplinski modificiranog i nemodificiranog drva ubrzano izloženog UV svjetlosti u QUV uređaju opremljenom UVA-340 fluorescentnim lampama.

Nakon premazivanja, promijenila se boja površine uzoraka zbog različitog loma svjetlosti na svojoj površini u odnosu na nemodificirane uzorke. Premazani toplinsko modificirani uzorci jače su promijenili boju u odnosu na premazane nemodificirane uzorke iz razloga što se dodatkom nanočestica TiO_2 u poliakrilat javlja bijelo obojenje na površini drva poznatije kao "mliječni efekt" koje je izraženije na tamnijem drvu.

Tijekom ubrzanog izlaganja uzoraka UV svjetlosti svi uzorci su znatno promijenili svoju boju. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da toplinski modificirani uzorci manje mijenjaju boju u početku izlaganja u odnosu na nemodificirane uzorke što je i očekivano. No, do kraja izlaganja razlike u promjeni boje između modificiranih i nemodificiranih uzoraka svedene su na minimum. Iako pri kraju našeg ispitivanja dolazi do kakve takve stabilizacije promjene boje ipak možemo reći da vodene emulzije s dodatkom nanočestica tijekom ubrzanog izlaganja ostavljaju ljudskim okom vidljive promjene boje koje izražavaju osjećaj neuglednosti.

Na promjenu boje tijekom ubrzanog izlaganja najveći utjecaj je imala promjena svjetline (ΔL^*) i kod toplinski modificiranih i kod nemodificiranih uzoraka. Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da su nemodificirani uzorci potamnili, dok toplinski modificirani uzorci posvijetle što se može pripisati tamnjenju odnosno svijetljenju same površine drva. Koordinate (Δa^* i Δb^*) također su utjecale na promjenu boje nemodificiranih uzoraka dok je kod toplinski modificiranih uzoraka na promjenu boje više utjecala promjena u udjelu žuto-plavog tona (Δb^*) nego crveno-zelenog tona (Δa^*). Koordinate (Δa^* i Δb^*) nemodificiranih uzoraka u odnosu na toplinski modificirane uzorke su puno više utjecale na promjenu boje.

Prema dobivenim rezultatima sjaja nakon ispitivanja možemo zaključiti da nanočestice TiO_2 dodane u poliakrilat nemaju nikakav utjecaj na stabilizaciju sjaja tj. premaz nije smanjio promjenu sjaja kako toplinski modificiranih tako i nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti.

Prema svim ovim rezultatima možemo zaključiti da vodene emulzije s dodatkom nanočestica TiO_2 u određenoj mjeri utječu na stabilizaciju boje, no vizualna promjena na uzorcima na kraju izlaganja izražava osjećaj neuglednosti osobito na nemodificiranim uzorcima. Ipak prema rezultatima promjene boje možemo vidjeti da toplinski modificirano drvo ima manji trend promjene boje u odnosu na nemodificirane uzorke. Zahtjevi kupaca koji se postavljaju na određene proizvode su veliki i vjerujem da ovakve promjene na uzorcima ne izazivaju naklonost samih kupaca. Vodene emulzije s dodatkom nanočestica TiO_2 nisu postigle stabilnost sjaja niti na toplinski modificiranim niti na nemodificiranim uzorcima.

POPIS LITERATURE

1. Biffl, M., 1985: Određivanje boja. Pregledni rad, Šumarski fakultet, Zagreb, str. 226.
2. Horvat, I.; Krpan, J., Drvno industrijski priručnik. Tehnička knjiga, Zagreb, 1967.
3. Jerković, Z.; Pavlović, G., 2015, Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija. Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Zagreb, str. 70-71.
4. Jug, V., Transmitancija sol – gel TiO₂ filmova. Završni rad, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
5. Kurajica, S.; Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
6. Miklečić, J., 2013: Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu. Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb
7. Mišetić, A., 2016: Postojanost poliuretanskog laka iz utekućenog drva pri ubrzanom izlaganju ultraljubičastom zračenju. Diplomski rad, Oblikovanje proizvoda od drva, Šumarski fakultet, Zagreb
8. Tumara, G., 2011: Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
9. *** ASTM G154 (1998): Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. (<https://www.document-center.com/standards/show/ASTM-G154/history/1998%20EDITION> , 05.03.2019.)
10. *** PPS Galeković, 2007: Pregrijano drvo – 1. Korak, 17. (<https://korak.com.hr/korak-017-ozujak-2007-pregrijano-drvo/> , 03.05.2019.)

Web izvori:

1. <https://www.fsb.unizg.hr/kmb/200/220/kmb223.htm> (05.08.2019.)
2. http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf (05.08.2019.)
3. <https://www.q-lab.com> (05.08.2019.)
4. <https://www.smithersrapra.com> (05.08.2019.)

Popis slika

Slika 1. Toplinski modificirano drvo (Izvor: https://korak.com.hr/korak-017-ozujak-2007-pregrijano-drvo/).....	5
Slika 2. Stvaranje filma kod vodenih premaza(Izvor: Tumara, 2011).....	7
Slika 3. Nemodificirani uzorci drva jasena.....	17
Slika 4. Toplinski modificirani uzorci drva jasena	18
Slika 5. Označavanje uzoraka prema oznakama emulzija.....	18
Slika 6. Uzorci pričvršćeni na nosače i postavljeni u QUV uređaj.....	20
Slika 7. Shematski prikaz UV uređaja (Izvor: https://www.q-lab.com)	20
Slika 8. Usporedba spektra UVA-340 fluorescentne lampe i sunčeve svjetlosti (Izvor: https://www.q-lab.com)	21
Slika 9. Spektralni fotometar Microflash 100d Datacolor i maska za mjerenje	22
Slika 10. CIE L*a*b* sustav boja (Izvor: https://www.smithersrapra.com)	23
Slika 11. Uređaj za mjerenje sjaja tvrtke KSJ.....	24
Slika 12. Mikroskop za mjerenje suhe debljine filma premaza.....	24
Slika 13. Metilensko plavilo na poprečnom presjeku uzorka.....	25
Slika 14. Promjena svjetline (ΔL^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	29
Slika 15. Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	29
Slika 16. Promjena svjetline (ΔL^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	30
Slika 17. Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	31
Slika 18. Promjena koordinate a^* (Δa^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	32
Slika 19. Promjena koordinate a^* (Δa^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	33
Slika 20. Promjena koordinate a^* (Δa^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	34
Slika 21. Promjena koordinate a^* (Δa^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	34
Slika 22. Promjena koordinate b^* (Δb^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	36
Slika 23. Promjena koordinate b^* (Δb^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	36
Slika 24. Promjena koordinate b^* (Δb^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	37
Slika 25. . Promjena koordinate b^* (Δb^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	38

Slika 26. Promjena boje (ΔE^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	39
Slika 27. Promjena boje (ΔE^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	40
Slika 28. Promjena boje (ΔE^*) toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	41
Slika 29. Promjena boje (ΔE^*) nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	41
Slika 30. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	43
Slika 31. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih IN SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	43
Slika 32. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° toplinski modificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	44
Slika 33. Vrijednost sjaja pod kutom od 60° nemodificiranih uzoraka premazanih emulzijama dobivenih EX SITU postupkom i uzoraka premazanog čistim poliakrilatom bez TiO_2	44
Slika 34. Uzorci T-A-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	49
Slika 35. Uzorci T-B-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	49
Slika 36. Uzorci T-C-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	50
Slika 37. Uzorci T-D-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	50
Slika 38. Uzorci T-E-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	51
Slika 39. Uzorci T-F-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	51
Slika 40. Uzorci T-G-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	52
Slika 41. Uzorci T-H-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	52
Slika 42. Uzorci T-I-1-2 (tijekom izlaganja od 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	53
Slika 43. Uzorci N-A-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	54
Slika 44. Uzorci N-B-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	54
Slika 45. Uzorci N-C-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	55
Slika 46. Uzorci N-D-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	55
Slika 47. Uzorci N-E-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	56
Slika 48. Uzorci N-F-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	56
Slika 49. Uzorci N-G-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	57
Slika 50. Uzorci N-H-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h)	57
Slika 51. Uzorci N-I-1-2 (tijekom izlaganja 1h, 168h, 336h, 504h, 672h, 840h, 1008h).....	58

Popis tablica

Tablica 1. Vrste i karakteristika TiO_2 punila	16
Tablica 2. Oznake uzoraka i viskoznosti na temperaturi $T=25^\circ C$	16
Tablica 3. Vrijednosti L^* , a^* i b^* nepremazanih uzoraka	26

Tablica 4. Vrijednosti promjene boje kod premazanih toplinski modificiranih uzoraka prije izlaganja ..	27
Tablica 5. Vrijednosti promjene boje kod premazanih nemodificiranih uzoraka prije izlaganja	28
Tablica 6. Ukupna promjena boje i sjaja toplinski modificiranih uzoraka	47
Tablica 7. Ukupna promjena boje i sjaja nemodificiranih uzoraka	47
Tablica 8. Suha debljina filma termotretiranih uzoraka	48
Tablica 9. Suha debljina filma netretiranih uzoraka	48