Utjecaj nanočestica cerijevog (IV)-oksida na postojanost sustava drvo-premaz pri izlaganju vanjskim utjecajima

Beljo, Jure

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:272914

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jure Beljo

UTJECAJ NANOČESTICA CERIJEVOG (IV)-OKSIDA NA POSTOJANOST SUSTAVA DRVO-PREMAZ PRI IZLAGANJU VANJSKIM UTJECAJIMA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

UTJECAJ NANOČESTICA CERIJEVOG (IV)-OKSIDA NA POSTOJANOST SUSTAVA DRVO-PREMAZ PRI IZLAGANJU VANJSKIM UTJECAJIMA

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnološki procesi površinske obrade drva

Ispitno povjerenstvo: 1. Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković

2. Prof. dr. sc. Hrvoje Turkulin

3. dr. sc. Josip Miklečić

Student: Jure Beljo

JMBAG: 0068214200

Broj indeksa: 03465

Datum odobrenja teme: 10.03.2016.

Datum predaje rada: 26.09.2016.

Datum obrane rada: 29.09.2016.

Zagreb, rujan 2016.

Dokumentacijska kartica	
Naslov	Utjecaj nanočestica cerijevog (IV)-oksida na postojanost sustava drvo-premaz pri izlaganju vanjskim utjecajima
Autor	**Jure Beljo**
Adresa autora	Frana Gundruma 5, 48260 Križevci
Mjesto izrade	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentori	Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš Rajković
Godina objave	2016.
Obujam	55+IV
Ključne riječi	Nanopremaz, nanotehnologija, poliakrilatna lazura, QUV uređaj, boja, sjaj, cerijev oksid, vodopropusnost, jasenovina
Sažetak	U ovom je istraživanju ispitivana postojanost drva površinski obrađenog vodenom poliakrilatnom lazurom u koju su dodane nanočestice cerijevog (IV)-oksida pri ubrzanom laboratorijskom izlaganju. U istraživanju su korišteni nemodificirani i toplinski modificirani uzorci jasenovine. Nanočestice cerijevog oksida dodavane su u osnovni premaz u 3 različite koncentracije. Površinski obrađeni i neobrađeni (kontrolni) uzorci ubrzano su izlagani 6 tjedana u QUV uređaju opremljenom s UVA-340 lampama.Tijekom izlaganja na uzorcima je mjerena promjena boje i sjaja. Također je mjerena vodopropusnost sustava drvo-premaz potapanjem uzoraka. Rezultati istraživanja pokazuju da dodavanje nanočestica pozitivno utječe na postojanost toplinski modificiranih uzoraka, dok se za nemodificirane uzorake takav zaključak ne može donijeti. Nanočestice negativno utječu na sjaj uzoraka tijekom ispitivanja, dok utjecaja na vodoupojnost nema.

Bibliographic data	
Title	The impact of cerium dioxide nanoparticles on wood-coating system during weathering
Author	**Jure Beljo**
Authors adress	Frana Gundruma 5, 48260 Križevci
Place of making	University of Forestry Zagreb
Type of publication	Master thesis
Mentors	Vlatka Jirouš Rajković, PhD, full professor
Year of publication	2016.
The volume	55+IV
Key words	Nanotechnology, polyacrylate stain, QUV-conditioning, color, gloss, cerium oxide, water permeability, ash, nanoparticles
Summary	The durability of wood surface treated with water based acrylate varnish in which the nanoparticles of cerium (IV) oxide were added was researched during an accelerated laboratory exposure. Unmodified and thermally modified ash samples were used in this studiy. The nanoparticles of cerium oxide were added to the coating in 3 different concentrations. The coated and uncoated (control) samples were exposed for 6 weeks in the QUV device equipped with UVA-340 lamps. Color and gloss of the samples were measured during exposure. The permeability of wood-coating system was also measured by immersing samples in water. Results show that the addition of nanoparticles has a positive effect on the photostability of thermally modified samples, while for the non-modified samples such a conclusion cannot be made. Nanoparticles have a negative impact on gloss and no impact on water absorption.

SADRŽAJ

1.UVOD 1
1.1. Sustav drvo-premaz u vanjskim vremenskim uvjetima 2
1.2. Nanotehnologija 4
1.2.1. Nanomaterijali u površinskoj obradi drva 5
1.3. Cilj istraživanja 7
2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA 8
2.1. Materijali 8
2.1.1. Izbor drvnog materijala 8
2.1.2. Nanočestice cerijevog (IV) oksida 9
2.1.3. Izbor i priprema premaza 11
2.1.4. Priprema uzoraka 13
2.2. Metode istraživanja 15
2.2.1. Metoda ubrzanog izlaganja u QUV uređaju 15
2.2.2. Mjerenje boje 17
2.2.3. Mjerenje sjaja 19
2.2.4. Metoda mjerenja vodoupojnosti drva 20
3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 22
3.1. Promjena boje tijekom izlaganja 22
3.2. Promjena sjaja tijekom izlaganja 33
3.3. Vodoupojnost drva 37
3.4. Fotografije uzoraka 40
3.4.1. Nemodificirani uzorci 40
3.4.2. Modificirani uzorci 44
4. ZAKLJUČAK 48
LITERATURA 50
POPIS SLIKA 52
POPIS TABLICA 54
POPIS GRAFIKONA 55

1.UVOD

Drvo ima jako široku primjenu, bilo kao konstrukcijski ili dekorativni materijal. Koristi se u različitim uvjetima i u raznim oblicima, od interijera do eksterijera, u suhim i mokrim uvjetima, sakriveno od štetnih sunčevih zraka te izloženo istim zrakama. Od njega se radi namještaj, podovi, razni nosivi i nenosivi elementi u graditeljstvu itd. Kao prirodan materijal, drvo ima svoje velike prednosti, ali i neke nedostatke. Kako je drvo prirodan materijal, ono je u vanjskim uvjetima podložno biološkoj razgradnji te razgradnji djelovanjem atmosferilija. Ti nedostaci se rješavaju različitim tipovima zaštite.

U vanjskim uvjetima površina drva stari, odnosno polako je razgrađuje djelovanje štetnih sunčevih zraka, vlage, temperature, kisika itd. Starenjem drva najviše se narušava estetski izgled površine, mijenja joj se boja i sjaj te nastaju male pukotine. Drvo gubi dekorativna svojstva, što mu je jedna od najvećih prednosti naspram ostalih materijala.

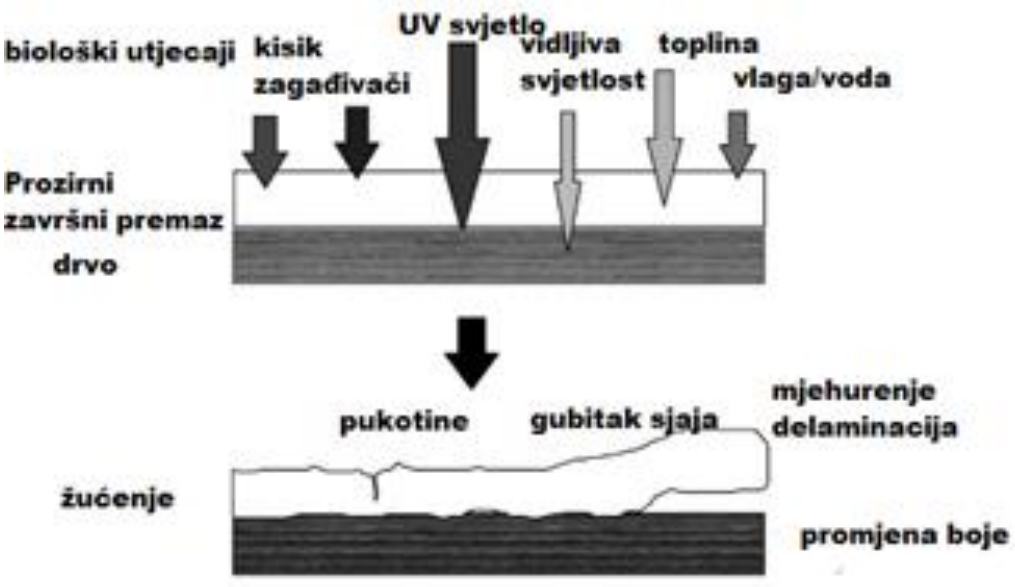
Da bi se spriječile negativne posljedice izlaganja drva vanjskim utjecajima, ono se površinski obrađuje i zaštićuje različitim premazima. Ti premazi su više ili manje učinkoviti, ovisno o vrsti i kvaliteti. Prozirni vodeni premazi zadržavaju prirodan izgled drva i zadovoljavaju ekološke zahtjeve, ali propuštaju štetno sunčevo zračenje. Zbog toga s vremenom ipak dolazi do neželjenih promjena boje, sjaja i teksture drva. Razvojem premaza nastoji se umanjiti ili eliminirati promjena boje koja je i estetski i ekonomski problem.

Razvojem tehnologije i novih materijala, došlo je do primjene nanotehnologije u različitim industrijama, pa tako i drvnoj. Nanočestice različitih materijala se dodaju u premaze kako bi se poboljšala određena svojstva drva i premaza. Mogućnosti i primjene nanotehnologije u površinskoj obradi drva su velike i još se istražuju, a ovaj diplomski rad je jedan korak u tom smjeru.

U istraživanju su se toplinski modificirani i nemodificirani uzorci jasenovine, premazani poliakrilatnom vodenom lazurom s dodanim nanočesticama cerijevog (IV) oksida, ubrzano laboratorijski izlagali vanjskim utjecajima kroz šest tjedana. Na uzorcima se tijekom izlaganja mjerila boja i sjaj, odnosno ispitivala se postojanost sustava drvo-premaz.

1.1. Sustav drvo-premaz u vanjskim vremenskim uvjetima

Kod izlaganja drva i premaza vanjskim vremenskim uvjetima dolazi do propadanja koje je posljedica složenih kemijskih reakcija. Te reakcije su uzrokovane sunčevim zračenjem, vlagom, temperaturom, kisikom i nečistoćama u atmosferi (slika 1). Drvo gubi lijep izgled zbog promjene boje, smanjenja sjaja i povećanja hrapavosti (Anderson i sur., 1991). Vanjski uvjeti negativno utječu i na premaze, mijenjajući im fizikalna i mehanička svojstva. Kod odabira premaza teško je odrediti ravnotežu između očuvanja prirodnog izgleda drva i zaštite površine drva, te sve strožih ekoloških pravila (Miklečić, 2013). Prozirni vodeni premazi na bazi poliakrilata čuvaju prirodan izgled drva i ekološki su prihvatljivi, ali propuštaju štetno sunčevo zračenje zbog čega dolazi do promjena na površini drva (Kalnins, 1966).



Slika 1. Utjecaji na sustav drvo-prevlaka (Jirouš-Rajković, 2015.)

Od svih vanjskih utjecaja, ultraljubičasto zračenje (UV) najviše utječe na razgradnju površine drva (Feist i Hon, 1984). Kratke valne duljine vidljivog dijela spektra također utječu na promjene površine drva. Derbyshire i Miller (1981) naveli su da razgradnju drva uzrokuju valne duljine svjetlosti do 540 nm, dok je Živković (2011) utvrdio da razgradnju površine najviše uzrokuju valne duljine 360-435 nm. Vidljiva svjetlost valnih duljina do 510 nm značajno pridonosi razgradnji površine

drva. Stupanj promjene boje površine drva ovisi o valnoj duljini, intenzitetu svjetlosti i temperaturi.

Prirodno drvo izloženo vanjskim utjecajima prvo mijenja boju, a kasnije dolazi i do kemijskih promjena te oštećenja površine drva. Najveći dio UV svjetlosti apsorbira lignin (80-95 % zračenja), pa holoceluloza (5-20%) i ekstraktivi (2%). Zato je promjena boje uzrokovana najviše fotodegradacijom i depolimerizacijom lignina (Kuo i Hu, 1991). Kemijska razgradnja lignina se događa pod utjecajem svjetlosti i kisika fotooksidacijom, odnosno stvaranjem radikala i raspadanjem (Evans i sur., 1992).

Fotokemijska razgradnja premaza je uzrokovana UV zračenjem i o njegovoj jačini i vrsti (UVA i UVB zračenje) ovisi. Fotoni UV zračenja predaju energiju polimerima koji prelaze u pobuđeno stanje više energije. Tada se cijepaju veze u polimeru te nastaju vrlo reaktivni slobodni radikali koji u idućoj fazi reagiraju s kisikom. Nastaju peroksidni radikali, a oni u reakciji s vodikom tvore vodikov peroksid i druge slobodne radikale. Oni reagiraju s kisikom, vodom ili drugim atomima u polimeru i dovode do cijepanja lanaca polimera. U trećoj fazi umrežavanje lanaca polimera dovodi do povećanja krtosti i gustoće premaza (Miklečić, 2013).

Osim svjetlosti, voda je također značajan čimbenik fotodegradacije jer ispire spojeve fotodegradacije s površine drva i dovodi do reakcija hidrolize drva i premaza (Derbyshire i Miller, 1981). Voda olakšava penetraciju svjetlosti te otapa razgrađene spojeve stvarajući slabe kiseline i uzrokujući hidrolitičke procese (Hon i Feist, 1981). Osim toga, voda uzrokuje bubrenje i utezanje, poglavito na površini drva. Promjenama sadržaja vlage u zraku bubrenje i utezanje se izmjenjuju te nastaju pukotine. Povećanjem vlage može doći do napada gljiva uzročnica promjene boje i uzročnica truleži. Očito je da povećanje relativne vlažnosti zraka utječe na fotodegradaciju drva, a da tekuća voda značajno ubrzava razgradnju drva.

Temperatura također utječe na povećanje stupnja fotodegradacije drva, a osjetljivost fotodegradacijskih reakcija prema temperaturi ima važan utjecaj na razgradnju površine premazanog drva. Porast temperature nastaje kao rezultat penetracije sunčevog zračenja kroz premaz. Onečišćenje zraka, također, ima sve važniju ulogu pri propadanju premaza u vanjskoj uporabi.

1.2. Nanotehnologija

Nanotehnologija (nanotehnika) (grč. νάννος: patuljak + tehnika) je skup disciplina koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su izmjere reda veličine atoma, molekula i makromolekula, dakle u području do 100 nm (1 nm = 10^{-9} m), a koji zahvaljujući svojim malim izmjerama imaju posebna svojstva. To brzo napredujuće područje isprepleće se s nizom drugih područja, npr. s elektronikom, medicinom, znanošću o materijalima, a zasniva se na istraživanju osnovnih pojava i materijala u nanopodručju (Hrvatska enciklopedija a).

Kod dimenzija ispod 100 nm fenomeni kvantne fizike prevladavaju nad fenomenima poznatima iz svakodnevnog iskustva (klasična fizika). To se prije svega odnosi na restrukturiranje elektronskoga sustava (kvantizacija), koje dovodi do novih elektronskih svojstava. Osim toga, vrlo mali objekti imaju znatno veći omjer broja atoma smještenih na površini i broja atoma u unutrašnjosti no što ga imaju makroobjekti. To može znatno utjecati na strukturu, stabilnost i reaktivnost malih objekata, čime materijal dobiva nova svojstva. Istraživanje i razvoj u tom području obuhvaća kontrolirano rukovanje nanostrukturama i njihovo uključivanje u veće komponente i sustave, pri čemu se svojstvima tih kompleksnijih struktura upravlja u nanopodručju (Hrvatska enciklopedija a).

Nanostrukture ili nanomaterijali oblici su materije na nanoskali, odnosno oni materijali koji sadržavaju čestice kojima je barem jedna dimenzija u navedenom nanopodručju. Pri opisivanju nanostruktura potrebno ih je razlikovati po broju dimenzija na skali. Nanostrukturirane površine su jednodimenzijske na nanoskali tj. samo debljina površine objekta je između 0,1 i 100 nm. Nanocjevčice su dvodimenzijske na nanoskali, tj. promjer cjevčice je između 0,1 i 100 nm, dok njihova duljina može biti mnogo veća. Kuglaste nanocjevčice su trodimenzijske na nanoskali, tj. svaka prostorna dimenzija je između 0,1 i 100 nm (Ivanković, 2011).

Područje nanotehnike može se podijeliti na tri dijela. Prvoj skupini pripadaju nanomaterijali, odnosno nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Drugu skupinu čine nanoalati. To su alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje. Treći dio pripada nanouređajima, složenijim strukturama napravljenima za točno određenu svrhu (Ivanković, 2011).

Nanomaterijali i nanoproizvodi uz golem tržišni potencijal donose i nove rizike pa njihova proizvodnja i primjena zahtijevaju procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje. Sve dok ne postoji više podataka o rizicima uporabe pojedinih nanomaterijala i nanoproizvoda, njima treba oprezno rukovati (Ivanković, 2011).

1.2.1. Nanomaterijali u površinskoj obradi drva

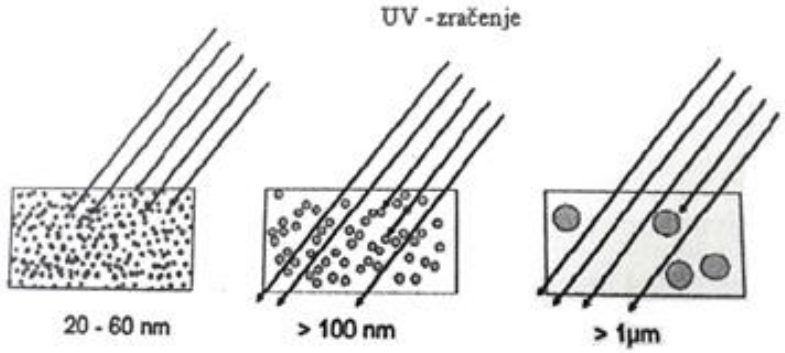
U drvnoj industriji, nanotehnologija ima najveći utjecaj na površinsku obradu drva premazima. Glavni razlog je mogućnost poboljšanja svojstava premaza. Premazi s nanočesticama imaju dvije velike prednosti, relativno veliku međumolekularnu energiju i prozirnost premaza. Krute čestice nanometarskih veličina mogu se dispergirati u prozirnim lazurama i poboljšati njihova svojstva, a da one same zbog svojih dimenzija ostanu nevidljive. Primjena nanočestica u prozirnim materijalima zasniva se na fizikalnoj pojavi prema kojoj ona komponenta u sustavu koja ima dimenzije manje od jedne desetine valne duljine svjetlosti ne pridonosi raspršivanju svjetlosti i ne mijenja indeks loma. Budući da su nanočestice mnogo manje veličine u odnosu na valne duljine vidljive svjetlosti (400-800 nm) one raspršuju vrlo malo svjetlosti i tako vrlo malo utječu na prozirnost premaza (Krijan, 2015).

Posljednjih godina primjena nanotehnologije u premazima pokazuje znatan rast, što zbog povećane dostupnosti materijala u nanoveličinama kao što su razne vrste nanočestica, što zbog napretka u procesima koji mogu kontrolirati strukturu premaza na nano skali. Sljedeći važan razlog za ovaj rast je potencijal nanotehnologije za poboljšanje mnogih svojstava proizvoda i struktura čiji su premazi dio.

Nanočestice se mogu koristiti kao dodaci premazima ili se mogu nanositi kao tanki filmovi (nanoslojevi) direktno na površinu drva. Dodavanjem nanočestica u premaz može se znatno utjecati na njegova svojstva. Poboljšana svojstva su različita: otpornost na ogrebotine i abraziju, samočišćenje premaza, otpornost na UV, infracrvena (IR) i druga zračenja, otpornost na biološke štetnike, smanjenje vodoupojnosti i paropropusnosti itd. Isto tako primjenjuju se i nanočestice različitih elemenata: silicij, cink, cerij, titan, aluminij itd. One imaju različita svojstva i različito

utječu na svojstva premaza. Ovaj rad se fokusira na poboljšanje svojstava otpornosti na UV zračenje te smanjenja vodoupojnosti i to dodavanjem nanočestica cerijevog (IV) oksida poliakrilatnoj vodenoj lazuri.

Nanočestice metalnih oksida djeluju kao UV apsorberi te smanjuju količinu zračenja koja dolazi do površine drva (slika 2). Primjena UV apsorbera se temelji na apsorpciji UV zračenja prije nastanka slobodnih radikala. Anorganski UV apsorberi pokazuju velike prednosti pred organskima. Organski UV apsorberi zbog male molekulske mase mogu migrirati na površinu premaza ili u drvo te su zbog organske prirode podložni razgradnji. Njihova zaštita nije dugotrajna te smanjuju prozirnost premaza. Anorganski UV apsorberi daju dugotrajnu zaštitu, ne raspadaju se i ne migriraju u drvo ili površinu premaza, a ako koristimo nanočestice premaz ostaje proziran (Miklečić, 2013).



Slika 2. Prolaz UV zračenja kroz film premaza s obzirom na veličinu čestica UV apsorbera (Miklečić, 2013)

Najviše se primjenjuju nanočestice titanijevog dioksida (TiO_2), cinkovog oksida (ZnO) i cerijevog (IV) oksida (CeO_2). One se dodaju u premaz kao prah ili kao emulzija, čestice dispergirane u vodi ili organskom otapalu. Prilikom miješanja, potrebno je paziti na što ravnomjerniju dispergiranost nanočestica u premazu i kompatibilnost emulzije sa sastojcima u premazu. U protivnom može doći do smanjenja transparentnosti, povećanja viskoznosti, taloženja ili nakupljanja nanočestica u premazu. Miješanjem emulzije s premazom smanjuje se mogućnost tih grešaka (Cristea i sur.,2010).

1.3. Cilj istraživanja

U ovom istraživanju su modificirani i nemodificirani uzorci jasenovine površinski obrađeni (premazani) s poliakrilatnom vodenom lazurom u koju je dodana emulzija nanočestica cerijevog (IV) oksida. Nanočestice su dodane u tri različite koncentracije. Površinski obrađeni, neobrađeni kontrolni uzorci i neobrađeni uzorci pokriveni slobodnim filmom premaza ubrzano su izlagani 6 tjedana u QUV uređaju opremljenom s UVA-340 lampama. Tijekom izlaganja na uzorcima je mjerena promjena boje i sjaja. Nadalje, ispitivana je vodoupojnost neizlaganih i izlaganih uzoraka.

Ciljevi istraživanja su:

- Istražiti utjecaj CeO_2 nanočestica na postojanost nemodificirane jasenovine i poliakrilatnog vodenog premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju
- Istražiti utjecaj CeO_2 nanočestica na postojanost toplinski modificirane jasenovine i poliakrilatnog vodenog premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju
- Istražiti utjecaj koncentracije CeO_2 nanočestica dodanih u premaz na postojanost nemodificirane i toplinski modificirane jasenovine i poliakrilatnog vodenog premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju
- Istražiti utjecaj CeO_2 nanočestica na vodoupojnost nemodificirane i toplinski modificirane jasenovine i poliakrilatnog vodenog premaza

Osnovna hipoteza istraživanja je da dodatak nanočestica cerijevog (IV) oksida pozitivno utječe na postojanost sustava drvo-premaz, te da dodatak nanočestica smanjuje vodoupojnost sustava drvo-premaz.

2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

2.1. Materijali

2.1.1. Izbor drvnog materijala

U istraživanju su korišteni toplinski modificirani i nemodificirani uzorci jasenovine. Jasenovina je odabrana jer se kao toplinski modificirana često koristi u eksterijeru, npr. za drvena pročelja, vanjske drvene podove (decking) itd. gdje na nju negativno djeluju vanjski utjecaji.

Obični, bijeli ili gorski jasen (*Fraxinus excelsior*) je krupno, listopadno drvo. Pripada u prstenasto porozne i jedričave vrste drva. Bijel je žućkasta do crvenkastobijela, široka, a srž svijetlosmeđa (starija stabla). Drvo jasena je srednje teško, tvrdo, vrlo čvrsto i vrlo elastično. Lako se obrađuje, teško se, ali pravilno cijepa. Nije trajna vrsta drva i potrebno ju je kvalitetno zaštiti u vanjskim uvjetima. Jasenovina brzo izmjenjuje vlagu s okolinom (Hrvatska enciklopedija b).

Prosječna svojstva jasenovine su: gustoća u apsolutno suhom stanju od 410 do 820 kg/m^3 s prosjekom 650 kg/m^3, utezanje (βv = 13,6 %, βl = 0,2 %, βr= 5 %, βt = 8 %). Prosječna tlačna čvrstoća u smjeru vlakanaca 52 MPa, prosječna čvrstoća na savijanje 120 MPa, prosječna smicajna čvrstoća 13 MPa, a modul elastičnosti 13,4 GPa.

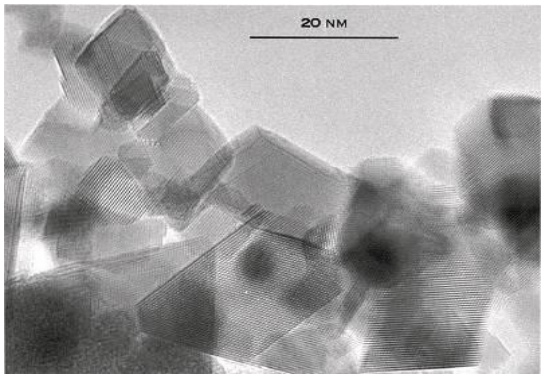
Pojam termičke modifikacije obuhvaća postupke kojima se pod utjecajem topline i tlaka pri određenoj vlazi i u zadanom vremenu mijenja kemijska struktura stijenki stanica drva. Višim se temperaturama modifikacije biološka otpornost termički modificiranog drva povećava, no dolazi do razgradnje hemiceluloze te prelaska lignina u termoplastično stanje što direktno utječe na smanjenje mnogih mehaničkih svojstava drva. Cilj termičke modifikacije drva je uz povećanje dimenzionalne stabilnosti drva i biološke otpornosti postići čim manje gubitke mehaničkih svojstava. Što je veća temperatura toplinske modifikacije, veća je i promjena boje (slika 3). Toplinskom modifikacijom temperatura od 190-212 °C jasenovina postaje srednje trajna vrsta drva koja sporo izmjenjuje vlagu s okolinom (Jirouš-Rajković i sur., 2007). Uzorci korišteni u ispitivanju modificirani su na 190 °C.



Slika 3. Prirodna jasenovina (desno) i toplinski modificirana jasenovina pri različitim temperaturama (lijevo i u sredini) (Jirouš Rajković i sur.,2007)

2.1.2. Nanočestice cerijevog (IV) oksida

Cerij (Ce) je kemijski element (atomski broj 58, relativna atomska masa 140,12), kovan teški metal gustoće 6,8 g/cm³, tališta oko 800 °C. Najvažniji je element skupine lantanoida. Metalni cerij zagrijan u struji kisika na 150 °C daje cerijev(IV) oksid, CeO_2, koji se primjenjuje kao sredstvo za poliranje optičkoga stakla, za bojenje stakla, kao prevlaka infracrvenih filtara i katalizator u organskoj sintezi. Cerijev (IV) oksid, često je istraživan kao nanomaterijal, posebno u svrhu zaštite od UV zračenja. CeO_2 nanokristali imaju kristalnu strukturu fluorita, cerijevi atomi izgrađuju plošno centriranu kubičnu (FCC) ćeliju (slika 4) (Guliš, 2016).



Slika 4. Nanočestice cerijevog oksida (Cayton i Sawitowski, 2006)

Cerijev oksid je poluvodič kao i titanijev dioksid (sa zabranjenim pojasom[1] od 3-3,2 eV), te oba apsorbiraju UV zrake istim mehanizmom. Kada pod UV zračenjem apsorbiraju foton s većom energijom od zabranjenog pojasa, nastaje par slobodnog elektrona i šupljine, odnosno poluvodič postaje vodljivim. Kod titanijevog dioksida slobodni elektron i šupljina putuju prema površini čestice gdje mogu reagirati s kisikom, vodom ili vodikom tvoreći slobodne radikale. Ta pojava se naziva fotokatalitički efekt. Kod cerijevog oksida ne dolazi do fotokatalitičkog efekta zato što se slobodni elektron i šupljina rekombiniraju prije nego stignu do površine čestice. Usporedba još nekih svojstava između različitih nanočestica i organskih UV apsorbera prikazana je u tablici 1 (PCI Paint and coatings industry, 2005).

Cerijev oksid osigurava transparentnost premaza pri valnim duljinama od 400 do 800 nm, indeks loma svjetlosti mu je 2,1 - 2,2 što je vrlo blizu loma svjetlosti prozirnog polimera (oko 1,5). Zato ima mali utjecaj na prozirnost premaza, manji od titanijevog dioksida (2,7). Nano čestice cerijevog (IV) oksida efikasnije apsorbiraju UV-B dio zračenja (Fernando, 2009). Osim zaštite od zračenja, cerijev oksid može povećati otpornost na grebanje i udarce te povećati hidrofobnost premaza.

Tablica 1. Usporedba organskih UV apsorbera i nanočestica CeO2, ZnO i TiO_2 (Nanotechnology Additives, Technical Information L-NI 1)

Svojstvo	CeO_2	ZnO	TiO_2	Organski apsorberi
Prozirnost	+	0	-	+
Dugoročna stabilnost	+	+	+	-
Bez migracije	+	+	+	-
Bez fotoaktivnosti	+	+	-	+
Rub UV apsorpcije	<350 nm	<370 nm	<370 nm	varira

+ pozitivno svojstvo

- negativno svojstvo

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

[1] Energija potrebna da bi se elektron prebacio iz valentnog (nevodljivog) u vodljivi pojas

Da bi se ostvarila dobra UV zaštita nanočestica cerijevog oksida, potrebno je osigurati dobru kompatibilnost s vodenim premazima. Također, nanočestice moraju biti fino raspršene u premazu kako bi pokrile što veću površinu i osigurale dobru zaštitu.

2.1.3. Izbor i priprema premaza

Akrilne su smole derivati akrilne kiseline i imaju široku primjenu u proizvodnji premaza, punila, brtvila, plastike i tkanina. Premazi na bazi poliakrilata imaju široku primjenu u interijeru i eksterijeru. Mogu biti u obliku tekućine ili praha, a način otvrdnjavanja ovisi o vrsti monomera. Poliakrilati se proizvode iz monomera akrilata reakcijom adicije preko slobodnih radikala na ugljik-ugljik dvostrukoj vezi. Postoji bezbroj kombinacija dobivanja poliakrilata ovisno o vrsti monomera, njihovom odnosu i uvjetima reakcije. Premazi na bazi poliakrilata atraktivni su zbog dobre otpornosti prema UV svjetlosti i habanju, te dobre elastičnosti uz odgovarajuću kemijsku stabilnost. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene disperzije i tako čine ekološku alternativu premazima na bazi organskih otapala. Premazi na osnovi poliakrilata mogu se svrstati u tri grupe: poliakrilatni premazi na osnovi organskih otapala, poliakrilatni premazi na osnovi vode i duromeri (Miklečić, 2013. prema Weldon, 2009).

Poliakrilatni premazi bazirani na vodi imaju sve veću primjenu zbog vrlo malog sadržaja hlapivih organskih tvari. Osnovno otapalo je voda, zbog koje se viskoznost ovih premaza ne mijenja povećanjem molekulske mase polimera. Svojstva premaza se kontroliraju odabirom monomera i uvjeta reakcije. Nedostaci poliakrilatnih vodenih premaza su slabija penetracija u drvo, osjetljivost prema vodi tijekom otvrdnjavanja i nekompatibilnost s ostalim premazima (Miklečić, 2013. prema Weldon, 2009).

Pojmom lazura obuhvaćeni su svi blago pigmentirani premazi koji na drvu stvaraju tanki film, a površinu drva oboje transparentno. Lazure su djelomično transparentni površinski premazi, koji su malo do srednje pigmentirani i omogućavaju da struktura drva ostane vidljiva, a ujedno štite drvo od klimatskih i mehaničkih utjecaja. Istodobno, dekorativno ga ukrašavaju. Važna svojstva lazura su paropropusnost i jednostavno obnavljanje (Jirouš Rajković, ppt prezentacija).

Premaz korišten u ovom istraživanju je transparentna vodena lazura na osnovi poliakrilata. Sadržaj suhe tvari lazure je 45%, tj. lazura je debeloslojna. Gustoća lazure je 1.06 g/cm^3. U nju je dodana vodena disperzija nanočestica cerijevog (IV) oksida proizvođača *BYK* iz Sjedinjenih Američkih Država (slika 5). Koncentracija nanočestica u disperziji je 18 %, a gustoća disperzije je 1,21 g/m^3.



Slika 5. Disperzija cerijevog oksida

Nanočestice su dodane osnovnom premazu u tri različite koncentracije u odnosu na suhu tvar: jedan, dva i tri posto, zbog preporuke proizvođača i zbog iskustva prijašnjih istraživanja. Dispergiranje nanočestica u premaz vršilo se na IKA-WERKERW16 BASIC uređaju pri 1200 okretaja u minuti tijekom 30 minuta (slika 6).



Slika 6. Dispergiranje nanočestica u premaz

Korišteno je ukupno četiri tipa premaza:

- Lazura 1 - osnovna lazura (OP)
- Lazura 2 - osnovna lazura s udjelom 1% cerijevog (IV) oksida (CeO_2) (C1)
- Lazura 3 - osnovna lazura s udjelom 2% cerijevog (IV) oksida (CeO_2) (C2)
- Lazura 4 - osnovna lazura s udjelom 3% cerijevog (IV) oksida (CeO_2) (C3)

2.1.4. Priprema uzoraka

Prije nanošenja premaza uzorci toplinski modificirane i nemodificirane jasenovine kondicionirani su u standardnim uvjetima (23± 2°C i 50± 5% rvz.) te prebrušeni granulacijom P120. Uzorci su označeni s obzirom na vrstu premaza. Premazi su se nanosili kistom, a količina nanosa se određivala vaganjem posude s kistom prije i nakon svakog nanošenja. Nanosila su se dva sloja. Količina nanosa po sloju premaza iznosila je 120±12 g/m^2, nakon čega se uzorak sušio 24 sata. Prvi sloj premaza se brusio granulacijom P240. Na toplinski modificiranim uzorcima premazanim lazurom s dodanim nanočesticama primjećuje se blago mliječno zamagljenje koje raste s porastom koncentracije nanočestica (slika 7). Na nemodificiranim uzorcima nema razlike u obojenju. Debljina suhog filma mjerena digitalnom kamerom (povećanje 500x) iznosi 68 ± 5 μm.



Slika 7. Uzorak premazan premazom s 3% nanočestica (lijevo) i uzorak premazan osnovnim premazom (desno)

Slobodni filmovi premaza dobiveni su nanošenjem premaza na polipropilensku ploču pomoću spiralnog aplikatora. Nakon 24 sata sušenja slobodni filmovi se skidaju s ploče i lijepe na posebne držače ispod kojih se stavljaju uzorci drva.

Oznake na uzorcima su:

- N- površinski neobrađeni (kontrolni) uzorak (2 KOM)
- OP- osnovni premaz (3 KOM)
- C1- osnovni premaz s 1% dodatka (3 KOM)
- C2- osnovni premaz s 2% dodatka (3 KOM)
- C3- osnovni premaz s 3% dodatka (3 KOM)
- SF-OP- površinski neobrađeni uzorak prekriven slobodnim filmom osnovnog premaza (1 KOM)
- SF-C2- površinski neobrađeni uzorak prekriven slobodnim filmom osnovnog premaza s 2% dodatka (1 KOM)

U QUV uređaju ubrzano se izlagalo 16 uzoraka toplinski modificirane i 16 uzoraka nemodificirane jasenovine. Uzorcima su čela premazana epoksidnim premazom kako bi se spriječilo navlaživanje. Modificirani uzorci su označeni s M, a nemodificirani s N. Dodatak QUV kod ispitivanja vodoupojnosti označava uzorke koji su ubrzano izlagani u QUV uređaju.

2.2. Metode istraživanja

2.2.1. Metoda ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

QUV uređaj (slika 8) laboratorijski je uređaj tvrtke *Q-Panel* za simulaciju vanjskih vremenskih utjecaja s ciljem predviđanja relativne trajnosti materijala izloženih vanjskim okolišnim uvjetima. Magla se simulira sustavom kondenzacije, a štetno djelovanje sunčeve svjetlosti simulira se pomoću 8 UV fluorescentnih svjetiljki koje su smještene po četiri sa svake strane uređaja (slika 9). U samo nekoliko dana ili tjedana, QUV uređaj može reproducirati oštećenja koje mogu nastajati tijekom vremena od nekoliko mjeseci ili čak godina.

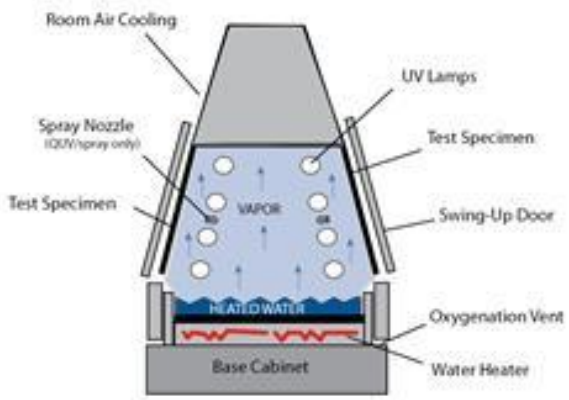


Slika 8. QUV uređaj za ubrzano izlaganje

Uređaj je opremljen s osam UVA-340 fluorescentnih lampi (slika 9) koje simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim zračenjem na 340 nm (slika 10). Izlaganje je trajalo šest tjedana (1008 sati), odnosno šest ciklusa. Jedan ciklus traje jedan tjedan (168 sati), a sastoji se od perioda UV zračenja i kondenzacije:

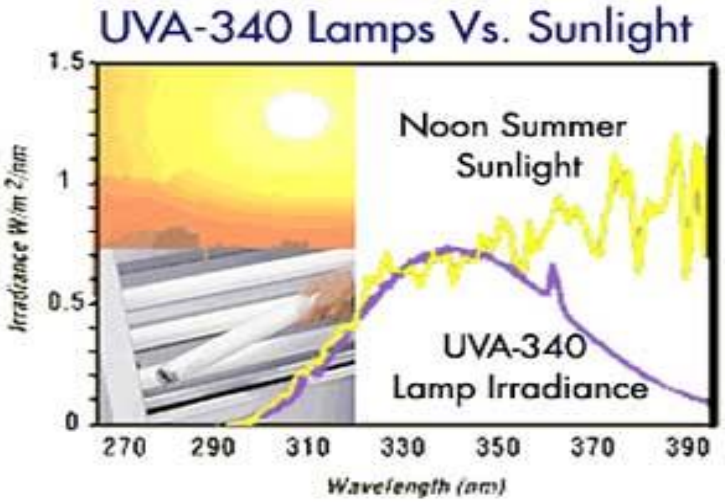
1. UV zračenje 8 sati (temperatura crnog tijela bila je 60 ± 3 °C, a količina zračenja 0,77 W/m^{2}nm);

2. Kondenzacija 4 sata (temperatura u komori bila je 45 ± 5 °C, a UV lampe nisu bile uključene).



Slika 9. Položaj UV lampi i uzoraka u QUV uređaju (www.q-lab.com)

Nedostatak QUV uređaja je neujednačen raspored zračenja po dužini lampe gdje srednji dio fluorescentne lampe može 10 % jače zračiti od prosjeka), pa je razvijen raspored izmjene položaja uzoraka u uređaju, npr. prvi uzorak se stavi na krajnji položaj na plohi izlaganja, a ostali se uzorci pomaknu prema prvom mjestu. Takvim načinom izmjene uzoraka koja se vršila jednom tjedno u cjelokupnom izlaganju uzorci su dobili podjednaku dozu zračenja.

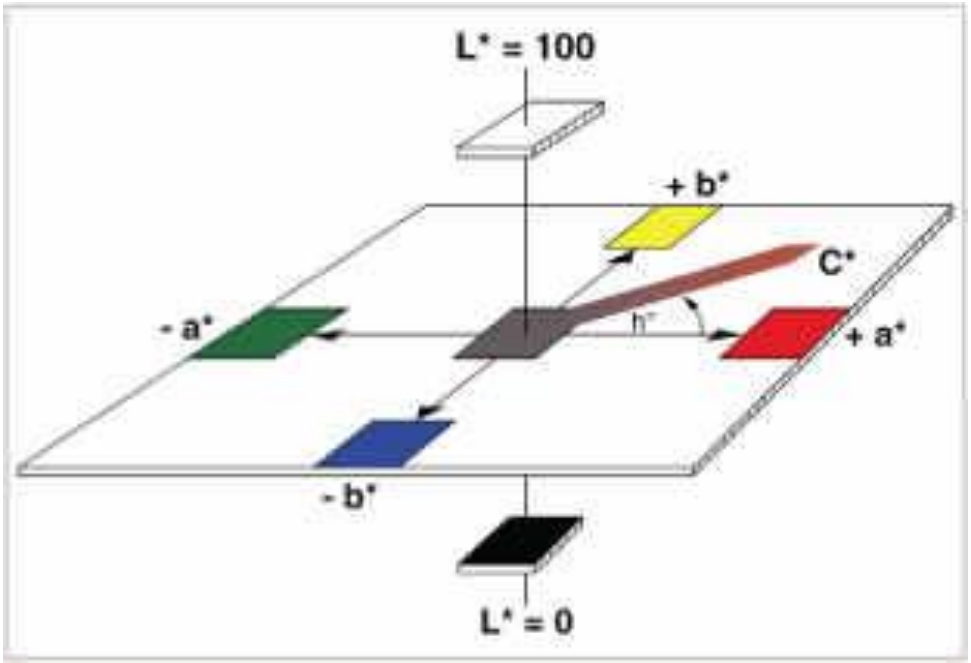


Slika 10. Spektar UVA-340 lampe u usporedbi sa sunčevom svjetlošću

2.2.2. Mjerenje boje

Prilikom mjerenja boje ne mjeri se psihički osjet nego se uspoređuju stimulansi (ono što je izazvalo nadražaj) ili određuje njihova spektralna raspodjela. Zadatak mjerenja boje je kvantitativno definiranje neke boje. Svaku boju karakteriziraju tri vrijednosti: ton, svjetlina i zasićenost (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2006).

Godine 1976. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) preporučila je L*a*b* sustav boje kao ujednačeni prostor boja koji daje upotrebljivu mjeru za numeričko određivanje razlika boja (slika 11). Osi a* i b* tvore ravninu obojenih tonova, a u ishodištu koordinatnog sustava nalaze se akromatske boje. Os L*, koja je okomita na osi a* i b*, predočuje svjetlinu. Ima vrijednosti nula za idealno crno, a 100 za idealno bijelo, dok a* i b* označavaju koordinate kromatičnosti na crveno-zelenoj i žuto-plavoj osi . (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2006).



Slika 11. Sustav boja L*a*b* (CIE, 1976)

Boja se u CIE-ovu sustavu L*a*b* može definirati na dva načina: ili Kartezijevim koordinatama L*, a*, b* ili polarnim koordinatama L*, C*, h_{ab}. Označivanje boje svjetlinom, zasićenošću i tonom bliže je općem razmišljanju o bojama (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2006).

Mjerenje boje izvršili smo pomoću spektrofotometra Datacolor MicroFlash 100d (slika 12). Uređaj se koristi za određivanje promjene boje i parametara boje. Njegove tehničke karakteristike su sljedeće: površina osvjetljenja 8 mm, izvor svjetlost D65, vidno polje standardnog promatrača 10°, CIE L*a*b* i CIE L*C*h* sustavi za određivanje parametara boje.



Slika 12. Uređaj za određivanje promjene boje i parametara boje

Spektrofotometar radi tako da odbijeno svjetlo predmeta prolazi kroz prizmu, odnosno monokromator, gdje se razlaže na vrlo uske dijelove spektra i dalje kao svjetlo samo određene valne duljine pada na fotoćeliju koja nam pokazuje relativni intenzitet zračenja za tu valnu duljinu. Prije početka mjerenja uređaj je potrebno kalibrirati, odnosno intenzitet odbijene svjetlosti pomoću etalona podesiti na 100% (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2006).

Boja se mjerila pomoću šablone na uvijek istih 8 mjernih mjesta po uzorku. U sondi se nalazi bljeskalica, tj. ksenonska lampa koja osvijetli površinu uzorka promjera 8 mm. Sonda se uvijek postavlja na ista mjesta uzorka i time se osigurava točnije mjerenje promjene boje tijekom zračenja. Sonda mora čvrsto nalijegati na uzorak.

Boja se mjerila prije izlaganja te nakon dva i četiri sata; jednog, dva i četiri dana te jednog, dva, tri, četiri, pet i šest tjedna izlaganja. Ukupna promjena boje izračunata je prema CIE L*a*b* sustavu. Ukupna razlika u boji uzorka ΔE* u odnosu na boju prije izlaganja izračunata je prema formulu:

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

gdje ΔL* označava razliku u svjetlini (+ svjetlije, - tamnije), Δa* i Δb* označavaju razlike u koordinatama kromatičnosti (Δa* : + povećanje udjela crvenog tona, - povećanje udjela zelenog tona; Δb* : + povećanje udjela žutog tona, -povećanje udjela plavog tona) (Miklečić, 2013).

2.2.3. Mjerenje sjaja

Sjaj površine osobni je dojam izazvan vanjskim podražajem. Sjaj ovisi o načinu rasvjete. Možemo ga karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Zrcalna površina reflektira svjetlost samo pod jednim kutem. Idealna mat površina reflektira svjetlost u svim smjerovima, neovisno o kutu promatranja i njezin je sjaj jednak nuli (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2006).

Instrumenti za mjerenje sjaja najčešće se baziraju na mjerenju količine svjetlosti reflektirane s prevlake. Prevlaka se osvjetljava iz izvora svjetlosti pod kutom od 20, 60 ili 85°, zrake padaju na prevlaku, odbijaju se i dolaze u fotoćeliju koja je smještena tako da prima reflektirane zrake pod određenim kutom (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2006).

Sjaj ispitivanih uzoraka mjeren je pod kutom od 60° pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ* (slika 13) na 3 mjerna mjesta po uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Pomoću etalona odredi se vrijednost za 100-postotni sjaj i tako podešava instrument, zatim se mjere uzorci i izražavaju postotkom prema etalonu. Sjaj se mjerio prije izlaganja te nakon dva i četiri sata; jednog, dva i četiri dana te jednog, dva, tri, četiri, pet i šest tjedna izlaganja.



Slika 13. Uređaj za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ*

2.2.4. Metoda mjerenja vodoupojnosti drva

Prolaskom vode kroz premaz, drvu se povećava vlažnost i ono bubri. Povećanjem naprezanja premaza može doći do pucanja. Voda prolazi kroz premaz na tri načina: prolaz tekuće vode kroz premaz u drvo (apsorpcija vode), prolaz vodene pare kroz premaz u drvo (apsorpcija vodene pare) i prolaz vodene pare kroz premaz iz drva (desorpcija vodene pare) (Miklečić, 2013, prema Ekstedt, 2002, prema Siau, 1984). Povećana upojnost vode i vodene pare može imati negativne posljedice na adheziju premaza.

Vodoupojnost se ispitivala na toplinski modificiranim i nemodificiranim uzorcima:

- OP- osnovni premaz (5 KOM)
- C1- osnovni premaz s 1% dodatka (5 KOM)
- C2- osnovni premaz s 2% dodatka (5 KOM)
- C3- osnovni premaz s 3% dodatka (5 KOM)

Od svake vrste premaza, dva uzorka (4 i 5) su prošli ubrzano izlaganje u QUV uređaju, dok su ostali uzorci (1, 2 i 3) pripremljeni posebno za ispitivanje vodoupojnosti. Svi uzorci su premazani s dva sloja epoksidnog premaza sa svih strana osim lica, tako da eliminiramo prolazak vode kroz ostale presjeke. Uzorci su

postavljeni u posude s vodom licem okrenutim prema dolje (slika 14). Ispitivanje traje 72 sata. Izmjerena je masa prije potapanja i masa poslije potapanja, a razlika u masama je apsorbirana voda. Površina lica, odnosno premaza jest 0,0105 m^2.



Slika 14. Uzorci postavljeni u vodu licem prema dolje

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

3.1. Promjena boje tijekom izlaganja

Obrada rezultata obavlja se tako da se prvo odredi standard prema kojem se uspoređuju sva ostala mjerenja. U ovom slučaju standard predstavlja rezultat mjerenja boje uzoraka prije izlaganja u QUV uređaju. Boja se mjerila prije nanošenja premaza, prije izlaganja te tijekom izlaganja (nakon 1, 2, 4, 24, 48, 96, 168, 336, 504, 672, 840 i 1008 sati). Kod svakog mjerenja boje tijekom izlaganja, od komponenata L*, a* i b* se oduzimaju iste komponente mjerenja prije izlaganja te dobiju ΔL*, Δa* i Δb*. Potom se formulom izračunava ukupna promjena boje ΔE*.

U tablici 2. prikazani su rezultati promjene boje ΔE* nemodificiranih uzoraka tijekom vremena izlaganja. Pod nultim vremenom vidimo koliko su uzorci promijenili boju premazivanjem. Vidljivo je da su uzorci s dodanim nanočesticama cerijevog oksida (N-C1, N-C2 i N-C3) više promijenili boju od uzoraka s osnovnim premazom (N-OP).

Tablica 2. Promjena boje ΔE* tijekom ubrzanog izlaganja nemodificiranih uzoraka

Vrijeme (h)	N-N	N-OP	N-C1	N-C2	N-C3	N-SF-OP	N-SF-C2
0		7,38	9,16	11,40	10,51		
1	5,37	5,49	4,71	5,61	5,17	4,68	1,02
2	6,93	7,42	5,72	6,13	5,53	3,79	3,32
4	10,65	10,07	7,06	7,44	7,33	7,94	3,24
24	19,14	17,78	10,81	10,06	10,06	15,64	4,96
48	23,90	21,16	14,42	12,47	11,98	18,54	6,81
96	25,05	24,17	17,86	15,09	14,86	21,64	9,93
168	26,73	24,74	20,55	17,25	17,01	23,97	13,61
336	29,14	23,46	23,04	19,90	19,54	25,43	18,49
504	29,36	19,49	23,28	21,23	20,66	24,90	20,94
672	30,45	18,00	22,95	21,42	20,93	24,48	23,71
840	32,35	16,89	22,82	21,54	21,27	27,17	26,84
1008	32,41	16,20	22,55	21,95	20,52	32,71	31,23

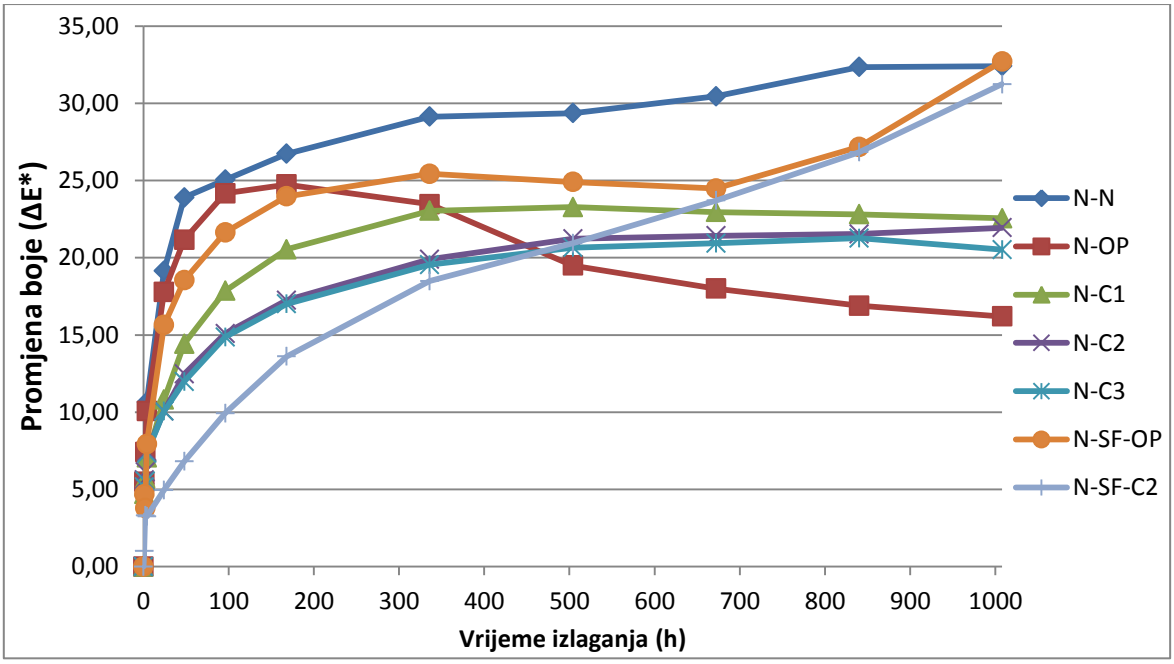
U tablici 3. prikazani su rezultati promjene boje ΔE* modificiranih uzoraka tijekom vremena izlaganja. Iz rezultata je vidljivo da su, za razliku od nemodificiranih, ovdje uzorci s nanočesticama u premazu (M-C1, M-C2 i M-C3) manje promijenili boju premazivanjem od uzoraka s osnovnim premazom (M-OP). Već je utvrđeno da je na

modificiranim uzorcima s dodanim nanočesticama primjetno mliječno obojenje koje posvjetljuje uzorke te da je obojenje primjetnije s porastom koncentracije nanočestica cerijevog oksida.

Tablica 3. Promjena boje ΔE* tijekom ubrzanog izlaganja toplinski modificiranih uzoraka

Vrijeme (h)	M-N	M-OP	M-C1	M-C2	M-C3	M-SF-OP	M-SF-C2
0		9,15	7,92	5,66	4,52		
1	2,44	2,44	3,34	3,23	3,74	3,96	3,41
2	3,27	2,85	3,99	4,26	4,27	4,14	3,06
4	3,34	3,21	5,15	5,04	6,32	4,36	4,66
24	2,34	1,78	3,51	4,57	4,29	1,08	1,68
48	2,64	2,74	3,54	5,21	4,94	1,40	1,74
96	2,21	4,30	3,14	5,38	4,27	1,86	1,28
168	1,60	6,16	2,36	5,14	4,46	2,50	1,32
336	2,58	7,24	2,22	5,08	4,44	3,26	3,48
504	3,08	10,60	1,09	4,47	3,40	2,45	4,43
672	3,94	11,59	2,02	4,19	3,14	2,25	5,78
840	4,08	12,96	3,13	4,01	2,70	9,35	8,87
1008	3,68	11,67	3,78	4,66	3,44	9,51	8,02

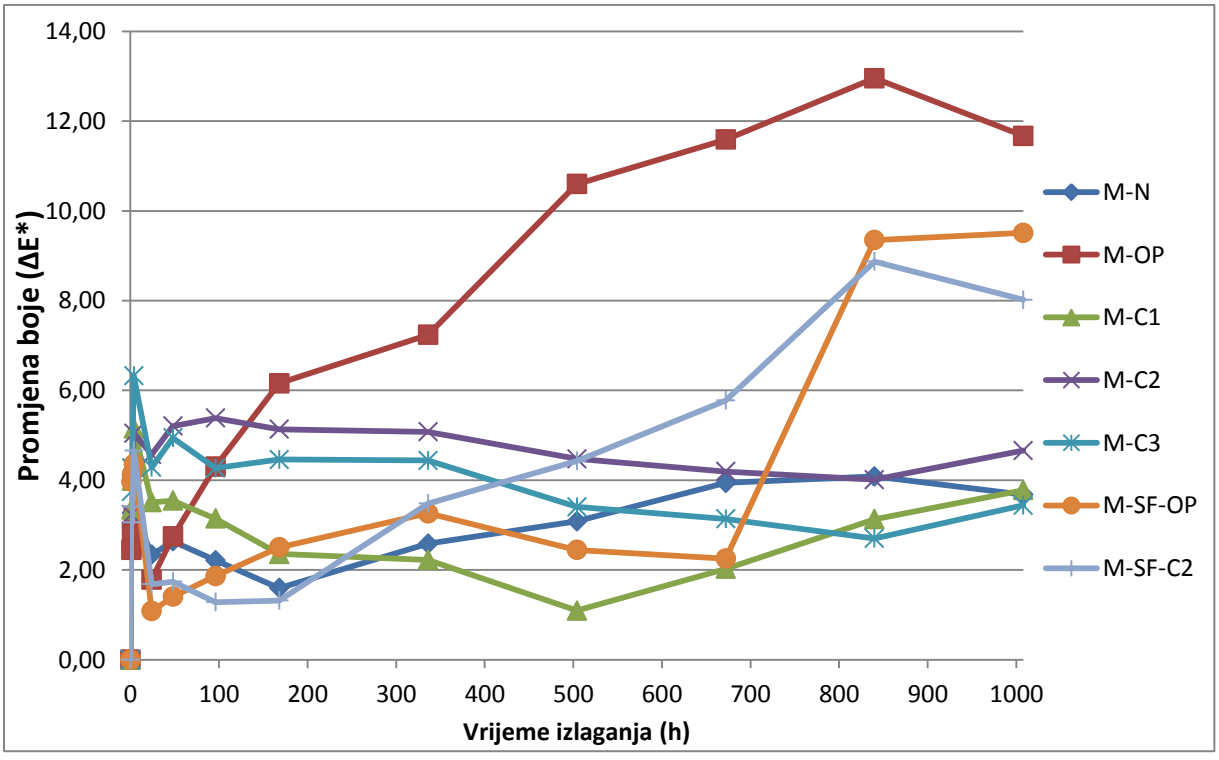
Kako se mijenja boja nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja najbolje je prikazano na grafikonu 1.



Grafikon 1. Promjena boje nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja u QUV uređaju

Iz grafikona i iz rezultata vidljivo je da se vidljiva promjena boje dogodila već nakon jednog sata izlaganja. Također, boja se naglo mijenjala u prvom tjednu izlaganja, a potom se promjena boje usporila. Uzorak s osnovnim premazom (N-OP) je naglo počeo mijenjati boju, te je najveću razliku u boji ostvario nakon tjedan dana izlaganja. Potom se razlika u boji počela postepeno smanjivati. Uzorci s dodanim nanočesticama (N-C1, N-C2 i N-C3) su slično mijenjali boju tijekom cijelog izlaganja. Ipak, porastom koncentracije nanočestica cerijevog oksida promjena boje je bila manja. Do trećeg tjedna izlaganja promjena boje uzorka s osnovnim premazom je bila značajno veća od promjene boje uzoraka s dodanim nanočesticama. Nakon trećeg tjedna razlika u boji N-OP uzorka postaje manja od razlike u boji uzoraka s nanočesticama, što nije u skladu s hipotezom ispitivanja. Iako su mjerenja pokazala drugačije, nakon izlaganja površina N-OP uzorka je znatno neuglednija od površine uzorka s dodanim nanočesticama. Uzorci sa slobodnim filmovima pokazali su da dodatak nanočestica u premaz ipak neznatno smanjuje promjenu boje, što nije u skladu s rezultatima premazanih uzoraka. Očekivano, kontrolni nezaštićeni N-N uzorak pokazuje najveću i najbržu promjenu boje.

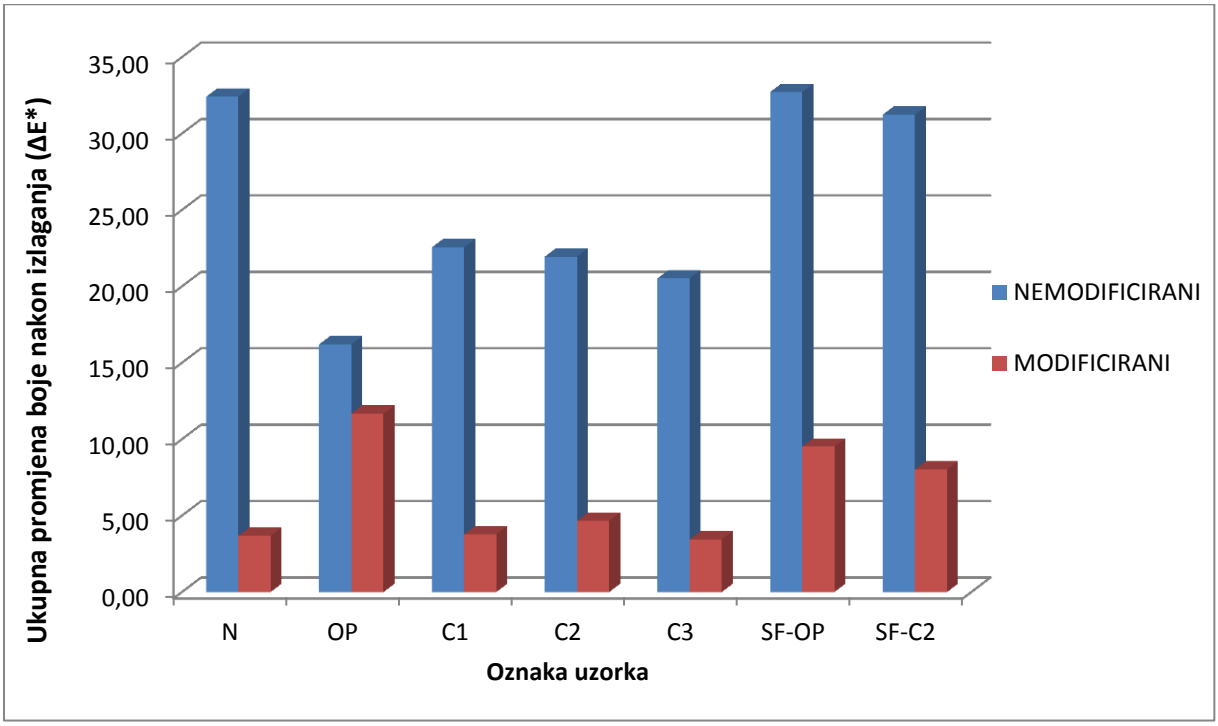
Na grafikonu 2 prikazana je promjena boje toplinski modificiranih uzoraka ubrzano izlaganih u QUV uređaju.



Grafikon 2. Promjena boje toplinski modificiranih uzoraka tijekom izlaganja u QUV uređaju

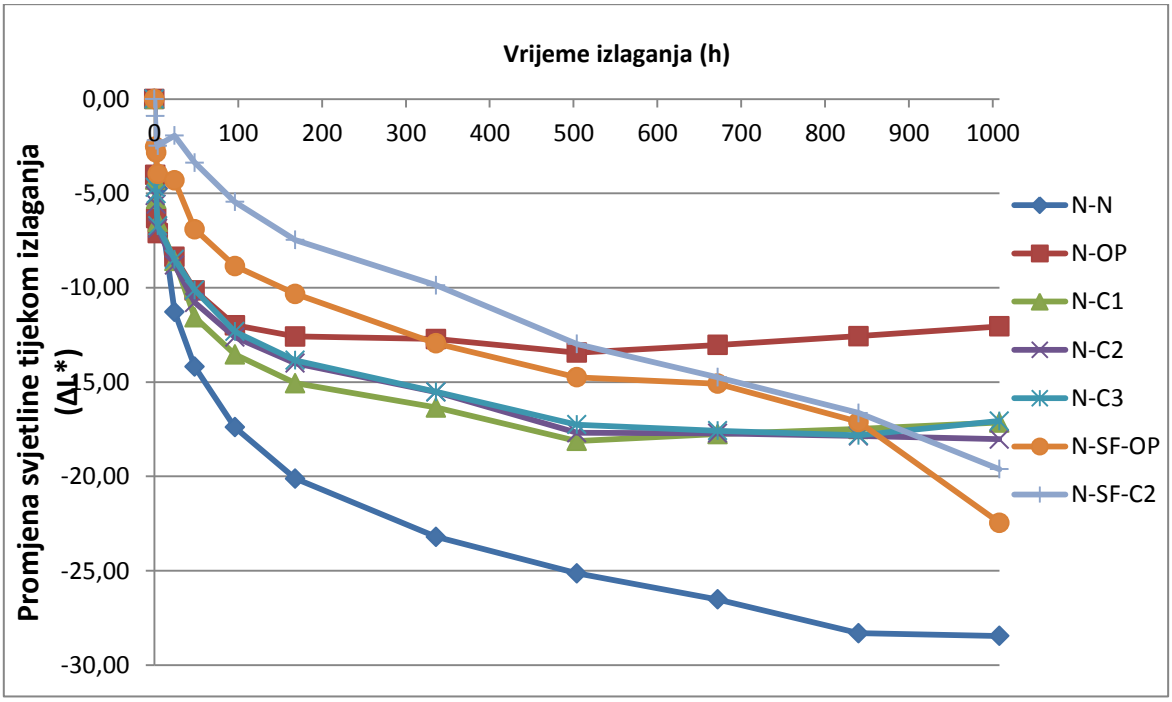
Toplinsko modificirani uzorci također vidljivo mijenjaju boju već nakon jednog sata izlaganja. Promjena boje uzorka s osnovnim premazom (M-OP) je konstantno rasla sve do zadnjeg tjedna ispitivanja kad se neznatno razlika u boji smanjila. Uzorci s dodanim nanočesticama su imali nagli rast promjene boje u početku izlaganja, a potom se boja nije znatno mijenjala. Uzorci s dodanim nanočesticama su, u skladu s hipotezom istraživanja, pokazali puno bolju postojanost na vanjske utjecaje od uzorka M-OP. M-C3 je najmanje mijenjao boju, potom uzorak M–C2 i na kraju M-C1. Uzorak pokriven slobodnim filmom s dodanim nanočesticama (M-SF-C2) pokazao je nešto manju promjenu boje od uzorka pokrivenog osnovnim slobodnim filmom (M-SF-OP). Zanimljivo, kontrolni nezaštićeni uzorak (M-N) mijenjao je boju slično kao uzorci s dodanim nanočesticama.

Ukupna promjena boje nakon cijelog procesa ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazana je na grafikonu 3. Iz njega je vidljivo da su toplinsko modificirani uzorci imali nekoliko puta manju promjenu boje od nemodificiranih uzoraka.



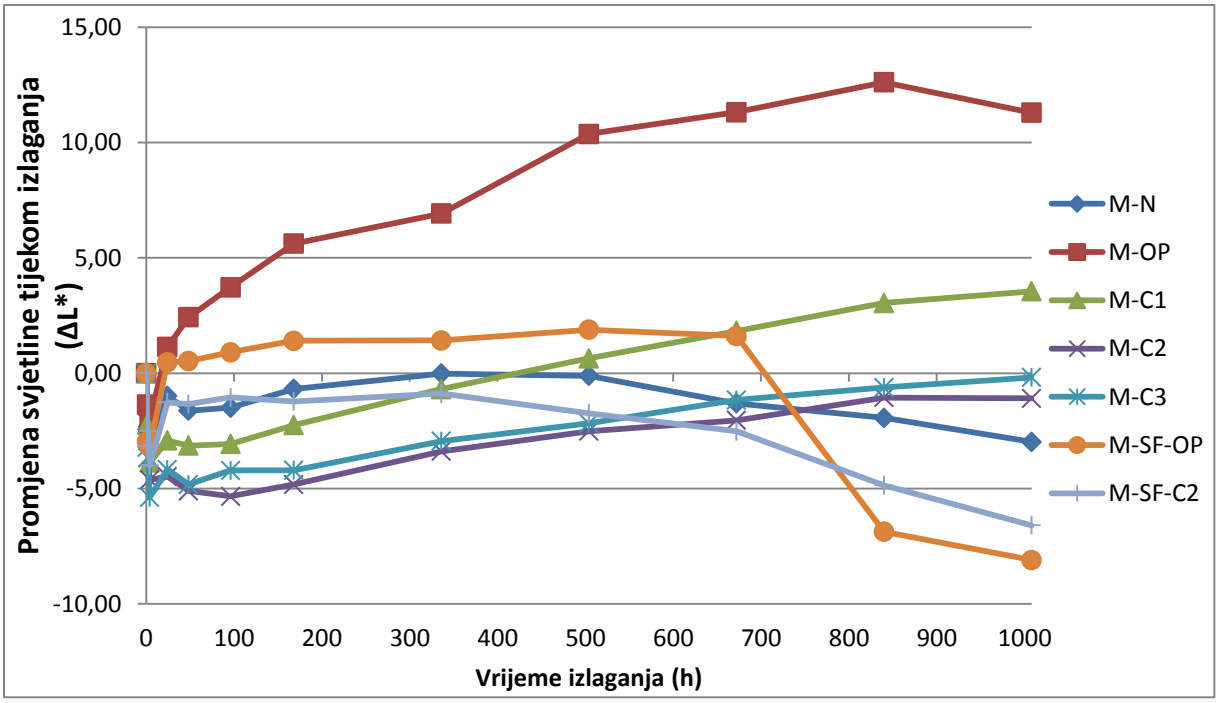
Grafikon 3. Ukupna promjena boje ΔE* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka

Grafikon 4. prikazuje promjenu svjetline nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja. Svi uzorci su potamnili, odnosno vidi se pad vrijednosti ΔL*. Na svim uzorcima se najveća promjena svjetline vidi u prvom tjednu, dok su poslije promjene sporije. Najviše je potamnio kontrolni uzorak N-N, a najmanje uzorak premazan osnovnim premazom (N-OP). Uzorak N-OP je naglo potamnio u prvom tjednu izlaganja, a potom je svjetlina bila gotovo konstantna. Uzorci s dodanim nanočesticama (N-C1, N-C2 i N-C3) gotovo su identično mijenjali svjetlinu, tj. tamnili su. Na uzorcima koji su bili pokriveni slobodnim filmovma, uzorak N-SF-OP je više potamnio od uzorka N-SF-C2.



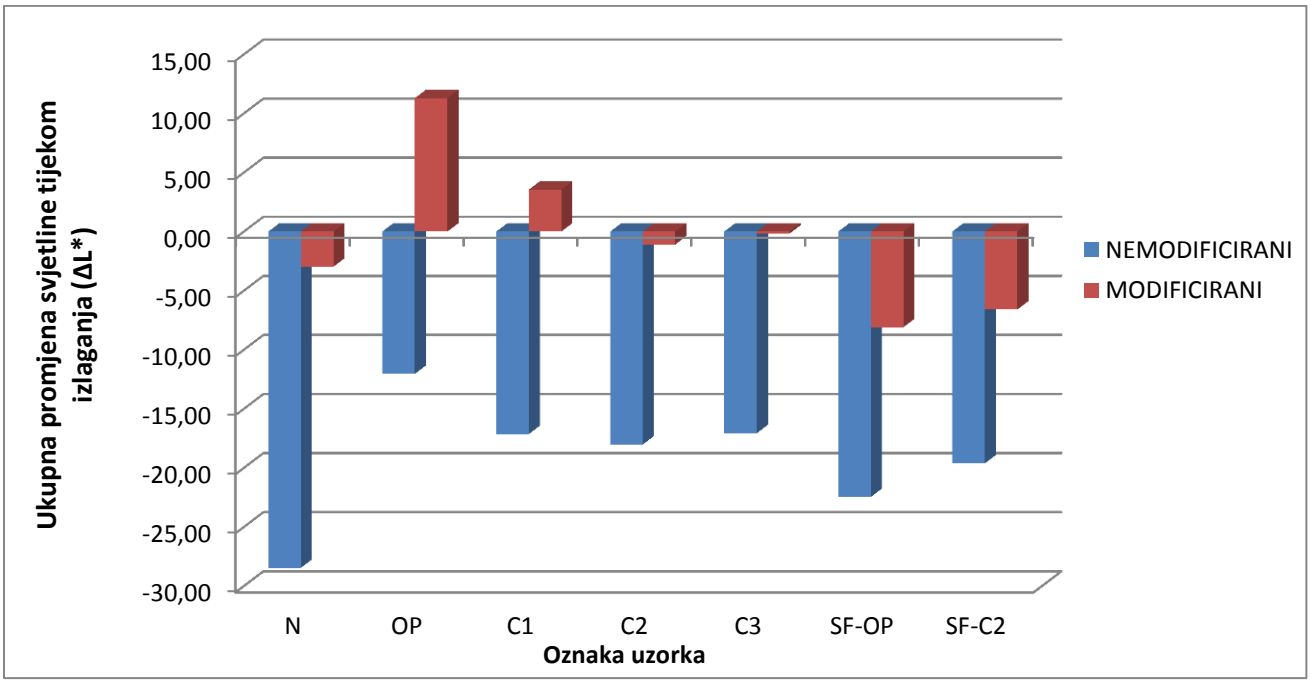
Grafikon 4. Promjena svjetline nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

Toplinski modificirani uzorci (grafikon 5) također najveće promjene u svjetlini imaju u prvom tjednu izlaganja, kada su svi uzorci potamnili. Uzorak M-OP je konstantno mijenjao svjetlinu, te je nakon prvotnog smanjenja svjetlosti vrijednost ΔL* rasla, odnosno uzorak je posvijetlio. To je ujedno i najveća promjena svjetline modificiranih uzoraka. Uzorci s dodanim nanočesticama, pa i kontrolni uzorak, nisu znatno mijenjali svjetlinu tijekom izlaganja. M-C1 je posvijetlio, M-C2 potamnio, a M-C3 gotovo da i nije promijenio svjetlinu ΔL*. Uzorak sa slobodnim filmom M-SF-OP potamnio je nešto više od uzorka M-SF-C2.



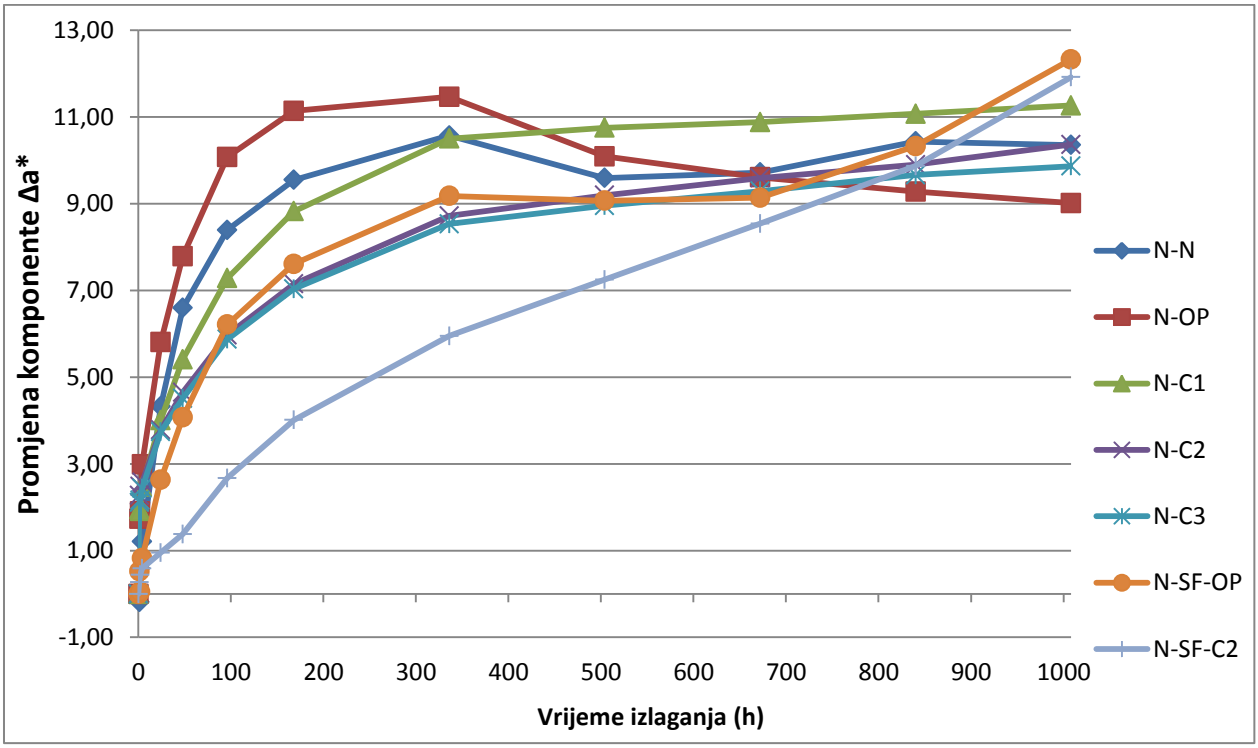
Grafikon 5. Promjena svjetline toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

Ukupna promjena svjetline nakon cijelog procesa ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazana je na grafikonu 6. Iz njega je vidljivo da su toplinsko modificirani uzorci imali nekoliko puta manju promjenu svjetline od nemodificiranih uzoraka.



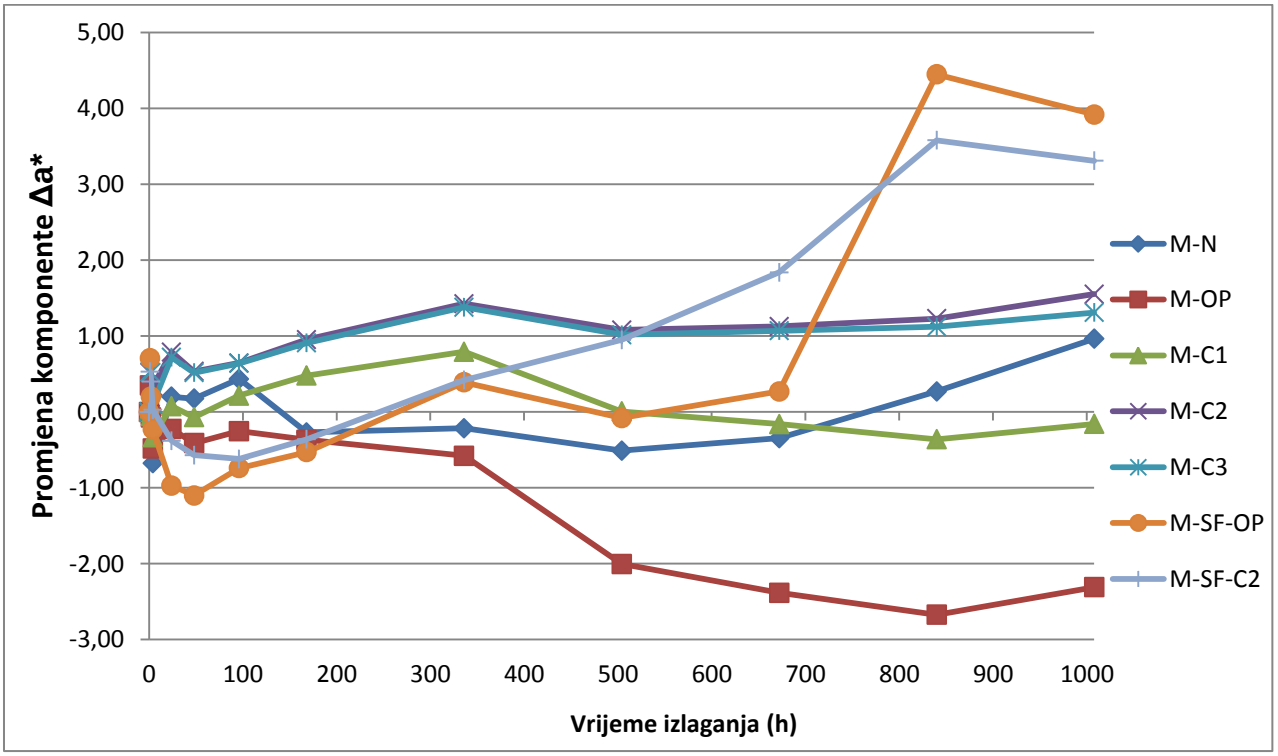
Grafikon 6. Ukupna promjena svjetline ΔL* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka

Promjena komponente Δa* na nemodificiranim uzorcima prikazana je na grafikonu 7. Svi uzorci prikazuju pozitivnu promjenu Δa* komponente, što znači da se povećao udio crvenog, a smanjio udio zelenog tona. Svi uzorci su imali sličan rast promjene Δa* komponente. Ponovno se glavnina promjene dogodila već u prvom tjednu izlaganja, a potom se rast smanjio. Uzorak s osnovnim premazom (N-OP) je pokazao najveću promjenu nakon dva tjedna ispitivanja, a zatim se razlika u Δa* komponenti počela smanjivati te je konačna promjena boje manja od uzoraka s dodanim nanočesticama. Uzorci s dodanim nanočesticama (N-C1, N-C2 i N-C3) su gotovo identično mijenjali Δa* komponentu promjene boje. Porastom koncentracije nanočestica cerijevog oksida neznatno se smanjuje promjena Δa* komponente. Uzorak sa slobodnim filmom N-SF-OP je pokazao veću promjenu Δa* komponente od uzorka N-SF-C2.



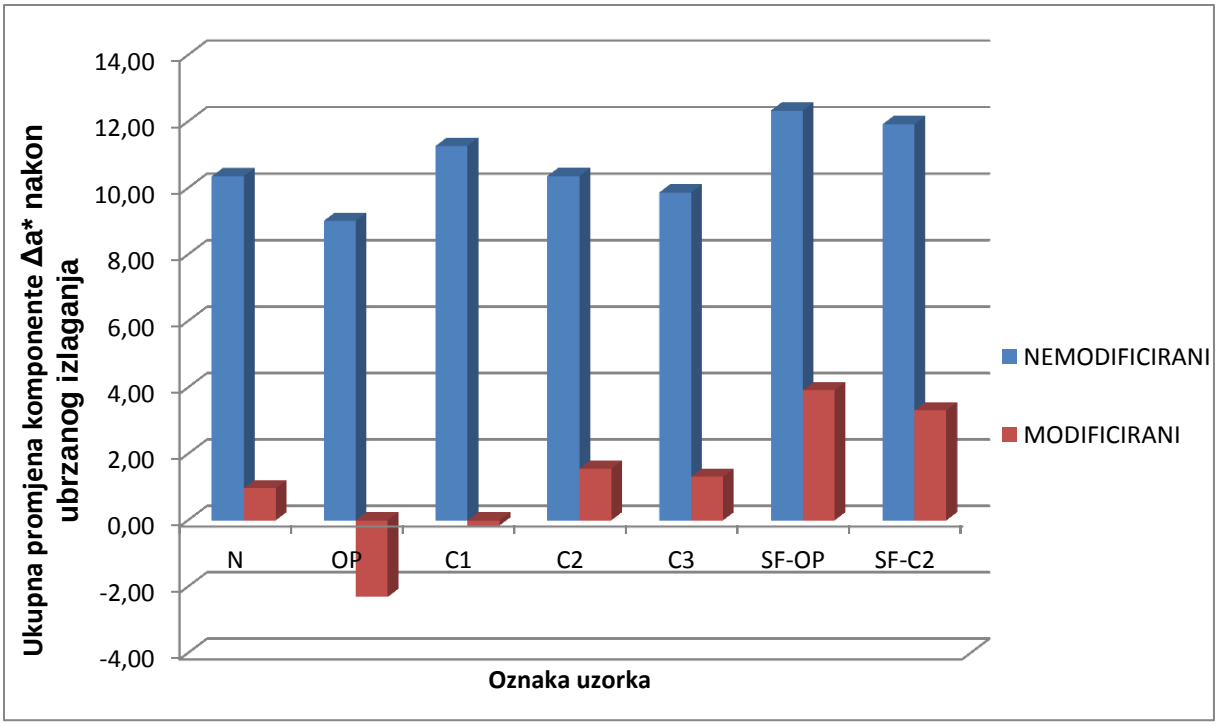
Grafikon 7. Promjena Δa* komponente nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

Promjena komponente promjene boje Δa* bila je različita kod modificiranih uzoraka. Uzorak s osnovnim premazom imao je negativnu promjenu Δa* komponente, odnosno povećao se udio zelenog tona, a smanjio crvenog. Uzorak s nanočesticama (M-C1) gotovo da nije mijenjao Δa* komponentu, dok su uzorci M-C2 i M-C3 neznatno povećali udio crvenog, a smanjili udio zelenog tona. Ponovno, uzorak sa slobodnim filmom osnovnog premaza (M-SF-OP) pokazuje veću promjenu od uzorka sa slobodnim filmom premaza s dodanim nanočesticama (M-SF-C2).



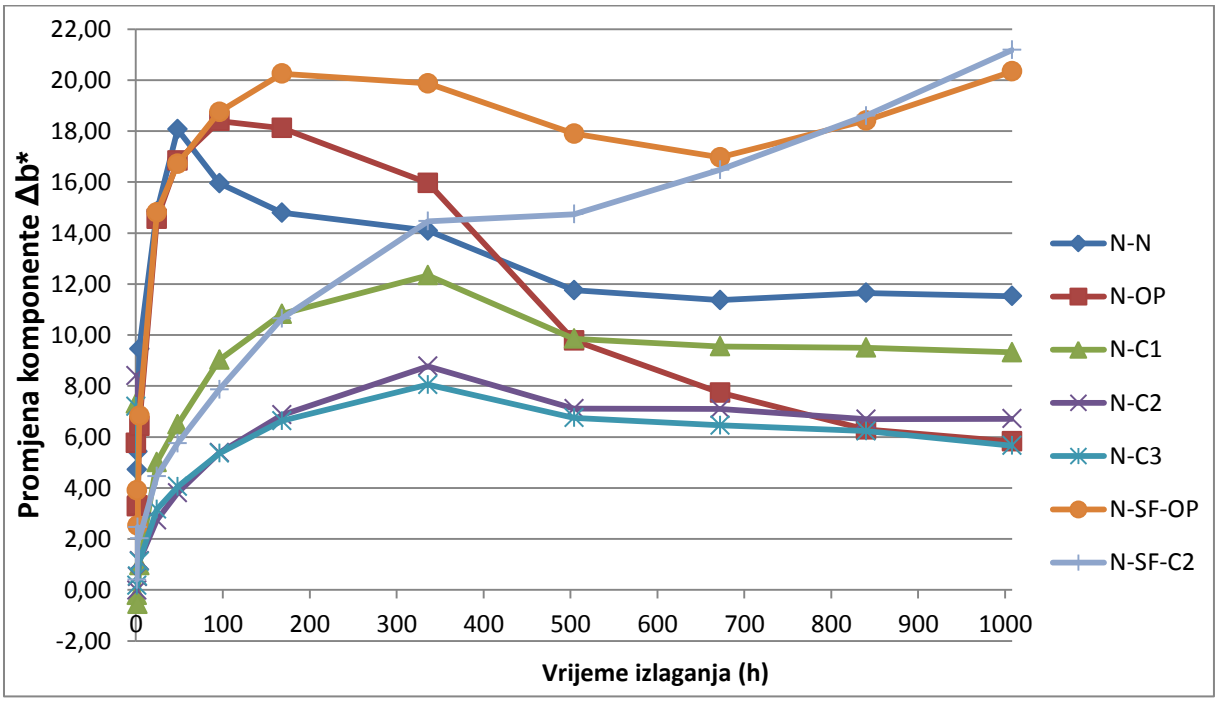
Grafikon 8. Promjena Δa* komponente toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

Grafikon 9. prikazuje ukupnu promjenu komponente Δa* nakon ubrzanog ispitivanja. Opet je vidljiva velika razlika između toplinski modificiranih i nemodificiranih uzoraka. Nemodificirani su višestruko više promijenili boju od modificiranih. Većina uzoraka pokazala je porast vrijednosti Δa*, odnosno povećanje udjela crvenog tona, a smanjenje zelenog. Jedina iznimka je nemodificirani uzorak s osnovnim premazom.



Grafikon 9. Ukupna promjena komponente Δa* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka

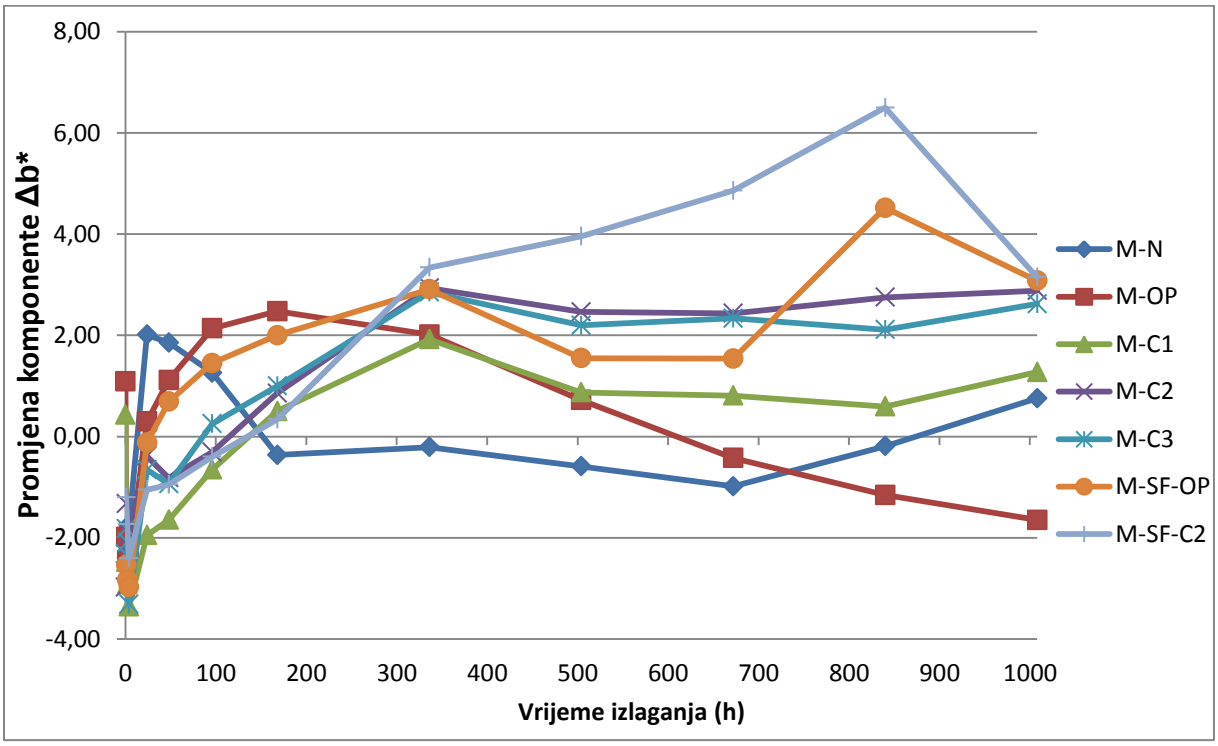
Grafikon 10. prikazuje promjenu komponente Δb* tijekom izlaganja nemodificiranih uzoraka.



Grafikon 10. Promjena Δb* komponente nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

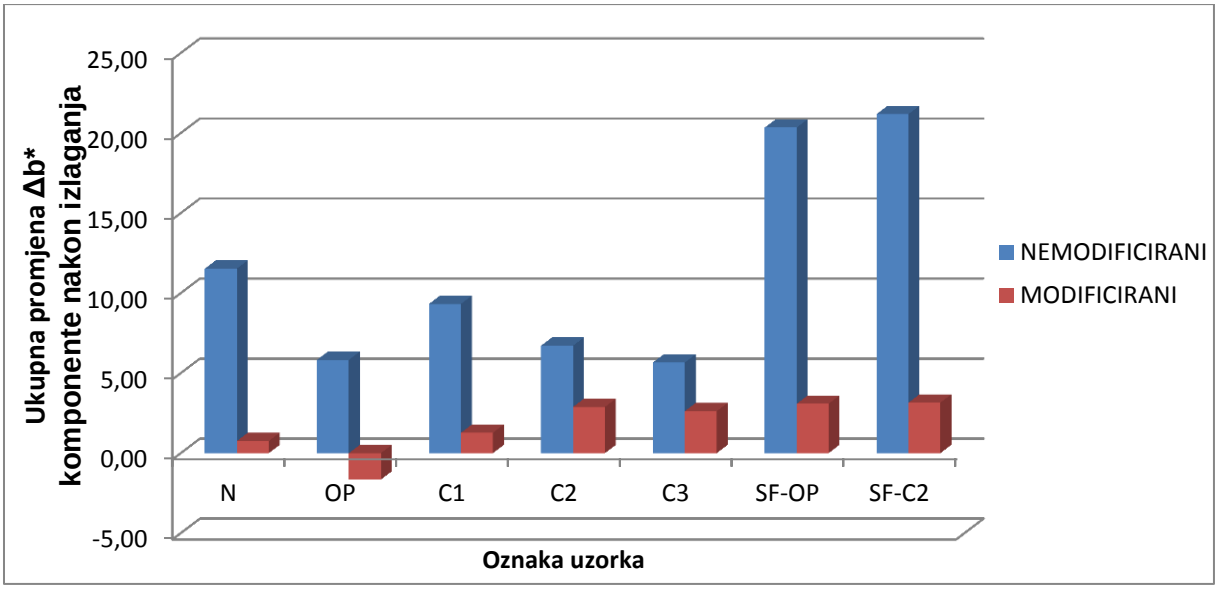
Promjena Δb* komponente se također dogodila naglo te se glavni dio promjene dogodio u prvom tjednu izlaganja. Uzorak s osnovnim premazom (N-OP) naglo mijenja Δb* komponentu te je promjena znatna. Ipak, nakon prvog tjedna razlika u Δb* se počinje smanjivati sve do kraja ispitivanja. Kod uzoraka s nanočesticama je obrnuto, promjena je u početku manje izražena, a nakon dva tjedna promjene u većoj mjeri niti nema. Uzorci sa slobodnim filmovima pokazuju ukupno gotovo istu promjenu Δb* komponente, ali je uzorak s nanočesticama do te promjene došao na kraju ispitivanja, a uzorak s osnovnim premazom već nakon tjedan dana ispitivanja.

Promjena komponente Δb* toplinski modificiranih uzoraka prikazana je na grafikonu 11. Većina uzoraka bilježi pozitivnu promjenu Δb* komponente, odnosno porast udjela žute boje i smanjenje udjela plave boje. Uzorak M-OP nakon prvotnog porasta Δb* komponente, nakon prvog tjedna mijenja trend i počinje padati sve do kraja izlaganja. Uzorci s nanočesticama slično mijenjaju Δb* komponentu. Nakon dva tjedna rasta Δb* komponente, ostatak izlaganja promjene gotovo ni nema. Uzorci sa slobodnim filmom pokazuju sličnu promjenu Δb* komponente.



Grafikon 11. Promjena Δb* komponente toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja

Razlike ukupne promjene Δb* komponente između nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka vidljive su na grafikonu 12. Opet je promjena nemodificiranih uzoraka znatno veća od modificiranih. Gotovo sve promjene su pozitivne i označavaju rast udjela žutog tona, a pad plavog tona.



Grafikon 12. Ukupna promjena komponente Δb* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka

3.2. Promjena sjaja tijekom izlaganja

Sjaj ispitivanih uzoraka mjeren je pod kutom od 60° pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ* na 3 mjerna mjesta po uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Vrijednosti sjaja nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka jasenovine mjeren tijekom izlaganja prikazan je u tablicama 4. i 5.

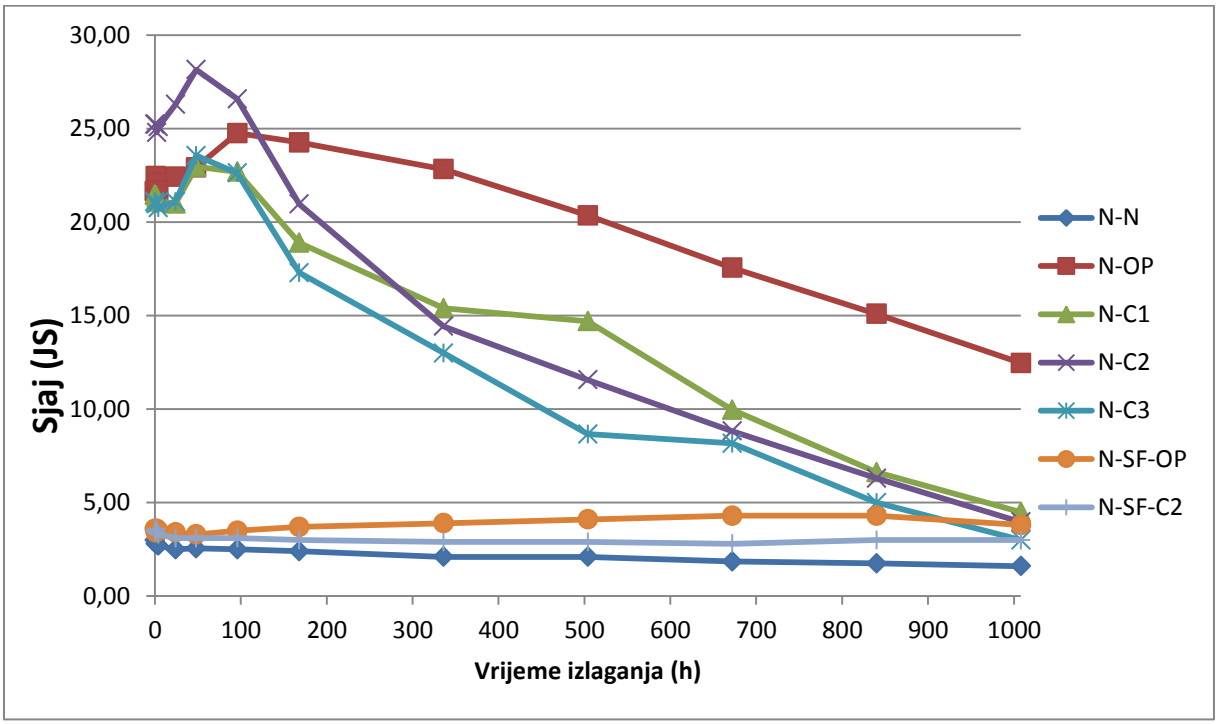
Tablica 4. Vrijednosti izmjerenog sjaja (JS) tijekom izlaganja nemodificiranih uzoraka

Vrijeme (h)	N-N	N-OP	N-C1	N-C2	N-C3	N-SF-OP	N-SF-C2
0	3,00	21,67	21,47	25,23	21,10	3,60	3,50
1	2,80	22,47	21,43	25,23	21,00	3,40	3,40
2	2,75	22,10	21,30	24,80	21,00	3,60	3,60
4	2,70	21,70	21,10	25,10	20,77	3,50	3,30
24	2,50	22,43	21,00	26,30	21,10	3,40	3,10
48	2,55	22,93	22,97	28,17	23,57	3,30	3,10
96	2,50	24,77	22,70	26,60	22,63	3,50	3,10
168	2,40	24,27	18,90	20,97	17,30	3,70	3,00
336	2,10	22,83	15,40	14,43	13,00	3,90	2,90
504	2,10	20,37	14,70	11,57	8,67	4,10	2,90
672	1,85	17,57	9,97	8,83	8,17	4,30	2,80
840	1,75	15,10	6,63	6,30	5,00	4,30	3,00
1008	1,60	12,47	4,50	3,97	3,00	3,80	3,00

Tablica 5. Vrijednosti izmjerenog sjaja (JS) tijekom izlaganja toplinski modificiranih uzoraka

Vrijeme (h)	M-N	M-OP	M-C1	M-C2	M-C3	M-SF-OP	M-SF-C2
0	2,75	19,67	21,83	23,80	22,20	1,70	1,90
1	2,60	20,57	22,83	24,17	23,57	1,60	2,10
2	2,60	20,23	21,73	23,90	23,03	1,60	2,20
4	2,60	20,63	22,40	23,63	23,30	1,60	2,10
24	2,70	21,23	22,17	24,43	24,23	1,70	2,00
48	3,00	22,47	24,80	24,83	24,77	1,70	2,00
96	3,10	23,63	23,73	26,37	24,33	1,80	2,10
168	3,10	23,10	19,97	21,53	18,33	1,90	2,30
336	3,05	20,93	15,97	15,27	11,60	1,90	2,30
504	2,60	18,73	13,70	12,33	8,87	2,10	2,40
672	2,50	18,20	9,50	7,53	6,57	2,10	2,40
840	2,30	16,53	4,80	4,43	5,17	1,60	2,30
1008	2,15	13,23	4,60	3,67	3,87	1,50	2,40

Promjena sjaja tijekom ispitivanja nemodificiranih uzoraka prikazana je na grafikonu 13.

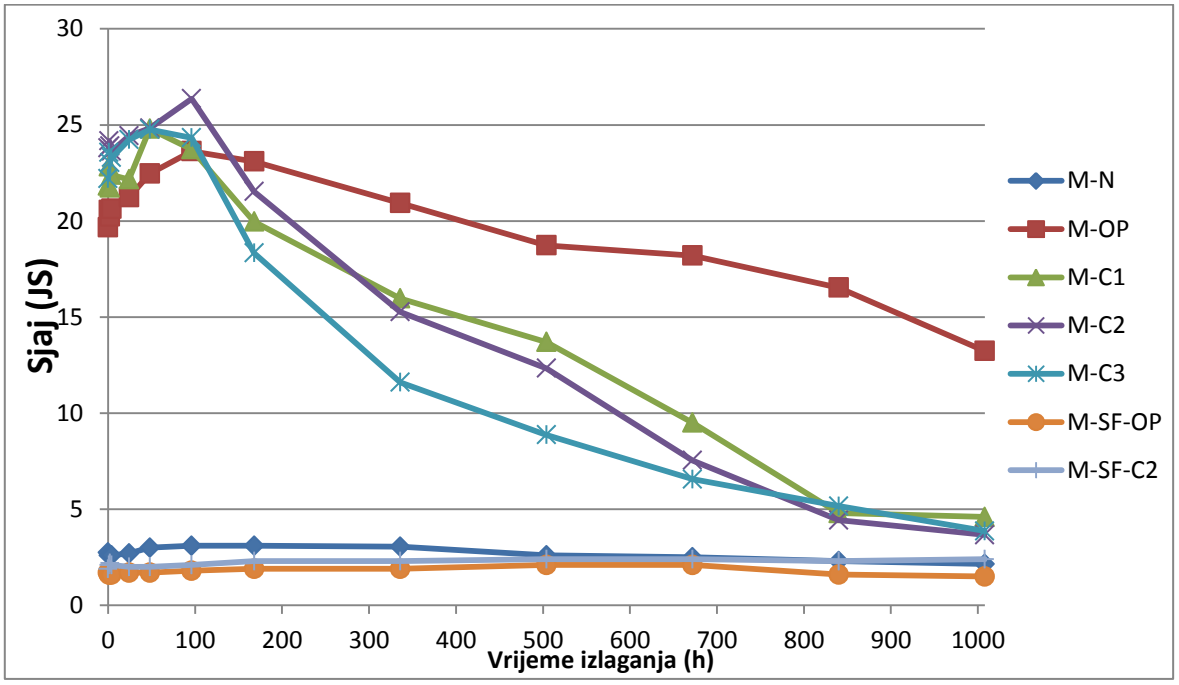


Grafikon 13. Vrijednosti sjaja tijekom izlaganja nemodificiranih uzoraka

Iz grafikona je vidljivo da sjaj nakon prvotnog rasta nakon dva dana počinje konstantno padati. Najmanji pad sjaja bilježi uzorak s osnovnim premazom (N-OP), dok uzorci s dodanim nanočesticama imaju znatno veći pad. Dodatak nanočestica znatno smanjuje sjaj prilikom izlaganja. Razlika između uzorka s osnovnim premazom i uzoraka s nanočesticama je oko 10 JS. Porastom koncentracije nanočestica u premazu padaju vrijednosti sjaja. Uzorak sa slobodnim filmom osnovnog premaza (N-SF-OP) ima veći sjaj od uzorka s nanočesticama (N-SF-C2) tijekom cijelog izlaganja.

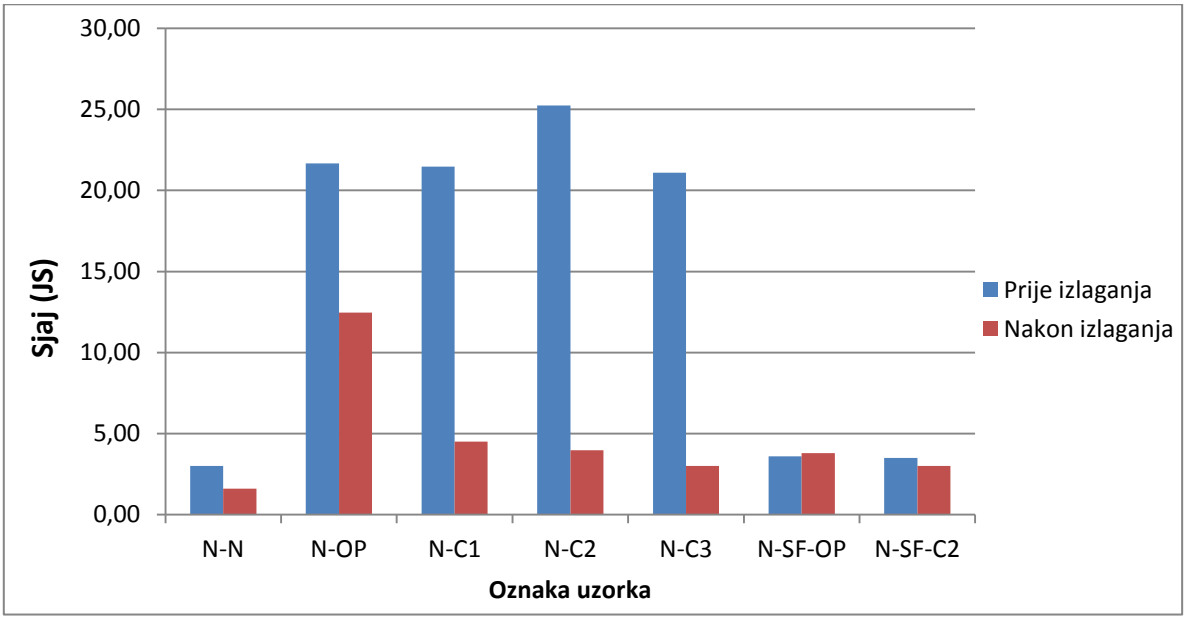
Slične rezultate u promjeni sjaja pokazuje i grafikon 14. Toplinski modificirani uzorci su također u prva tri dana izlaganja pokazivali povećanje sjaja, a potom konstantni pad do kraja izlaganja. I kod modificiranih uzoraka je vidljivo da nanočestice smanjuju sjaj uzoraka tijekom izlaganja. Uzorak s osnovnim premazom (M-OP) ima najblaže smanjenje sjaja. Uzorci s nanočesticama pokazuju veći pad s porastom koncentracije nanočestica cerijevog oksida. Na kraju ubrzanog izlaganja,

razlika između uzorka s osnovnim premazom i uzoraka s nanočesticama su oko deset jedinica sjaja. Kontrolni nezaštićeni uzorak te uzorci sa slobodnim filmom (M-SF-OP i M-SF-C2) imaju gotovo istu vrijednost sjaja tijekom cijelog izlaganja.

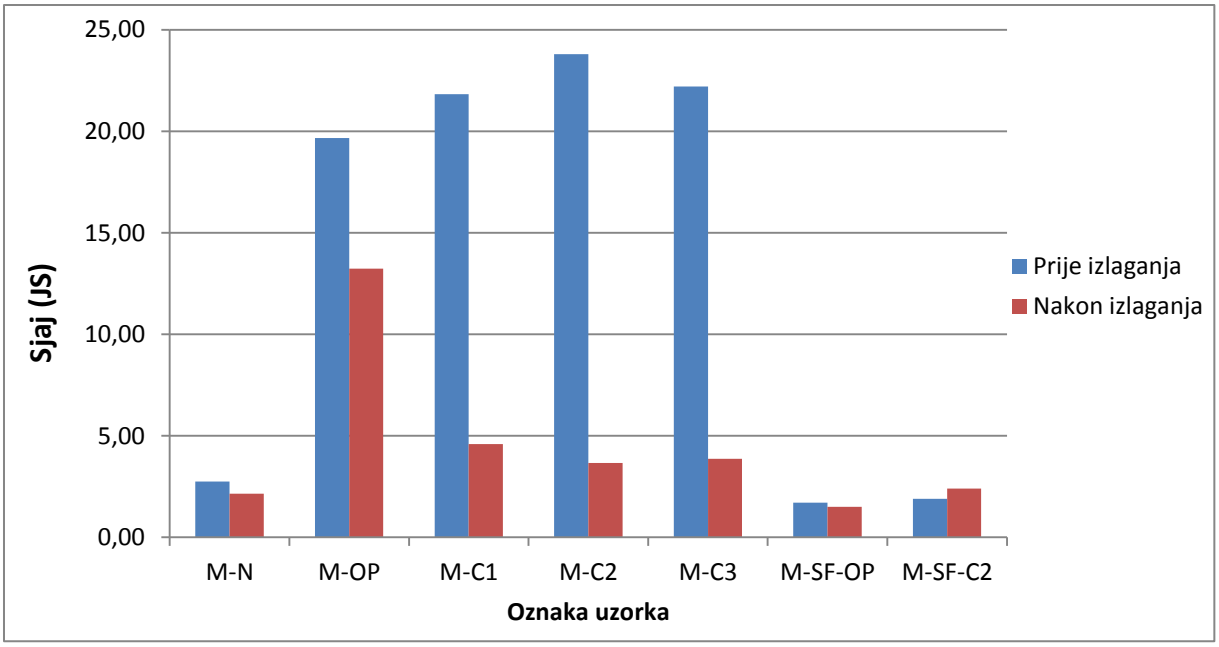


Grafikon 14. Vrijednosti sjaja tijekom izlaganja toplinski modificiranih uzoraka

Vrijednosti sjaja prije i poslije izlaganja kod nemodificiranih i modificiranih uzoraka prikazane su na grafikonima 15. i 16.

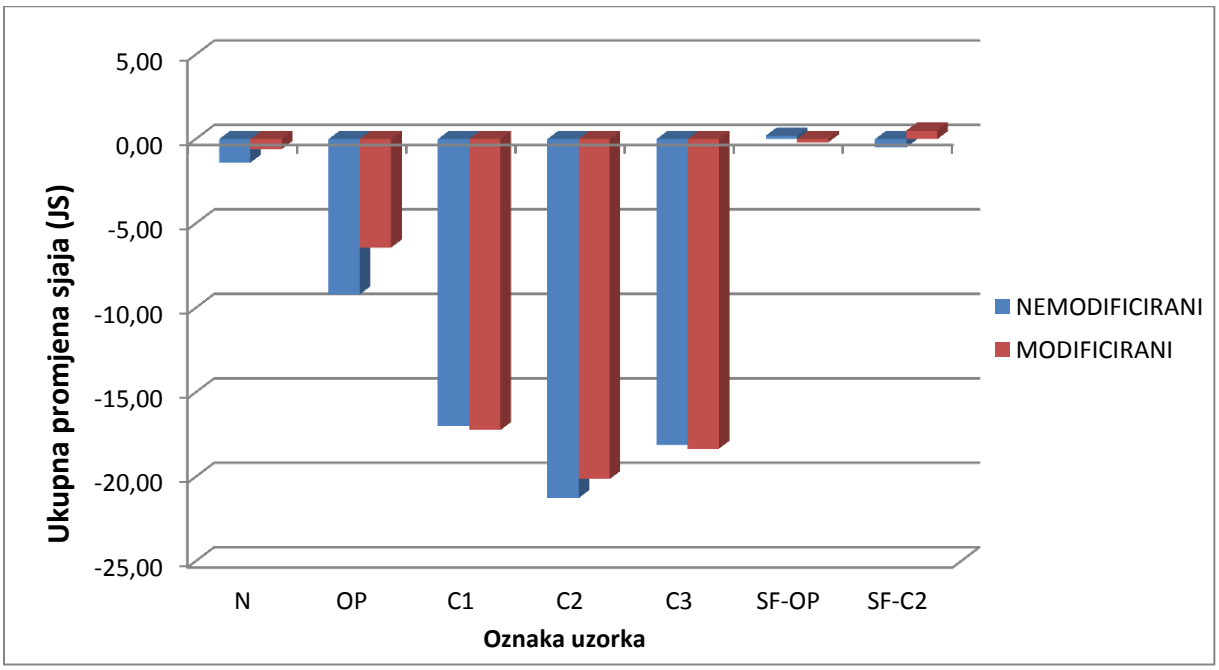


Grafikon 15. Vrijednosti sjaja prije i poslije izlaganja nemodificiranih uzorak



Grafikon 16. Vrijednosti sjaja prije i poslije izlaganja kod toplinski modificiranih uzoraka

Vidljivo je da su vrijednosti sjaja prije izlaganja između modificiranih i nemodificiranih uzoraka slični. Također, slični su rezultati sjaja nakon izlaganja uzoraka. Očito je da vrsta podloge ne utječe na vrijednosti sjaja prije i tijekom ispitivanja. Vrijednosti ukupne promjene sjaja tijekom izlaganja između nemodificiranih i modificiranih uzoraka su gotovo iste (grafikon 17).



Grafikon 17. Vrijednosti ukupne promjene sjaja tijekom izlaganja

3.3. Vodoupojnost drva

Rezultati vodoupojnosti tekuće vode nemodificiranih uzoraka prikazani su u tablici 6., a toplinski modificiranih u tablici 7. Masa upijene vode izračunata je kao razlika u masi uzoraka prije i poslije ispitivanja, a upojnost tekuće vode dijeljenjem mase upijene vode s površinom uzorka. Ispitivanje vodoupojnosti traje 72 sata. QUV označuje uzorke koji su prethodno bili ubrzano izlagani u QUV uređaju.

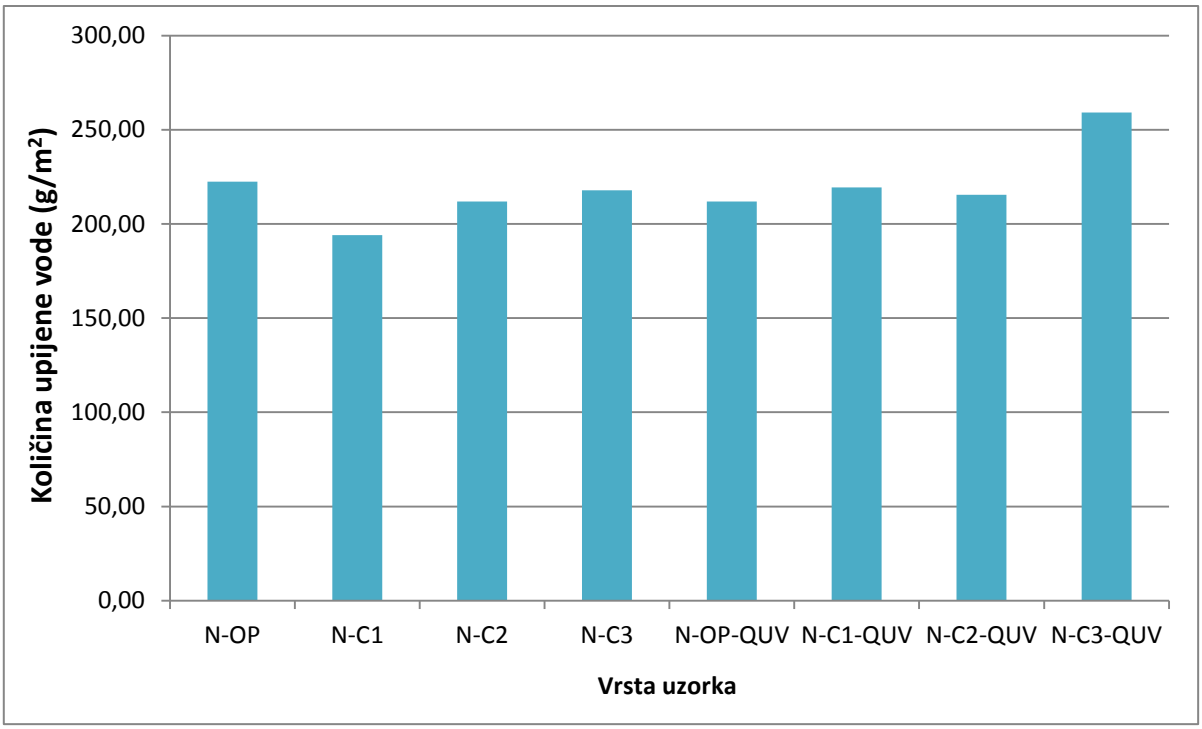
Tablica 6. Vodoupojnost nemodificiranih uzoraka

Vrsta uzorka	Masa vode (g)	Upojnost vode g/m^2
N-OP	2,336	222,50
N-OP-QUV	2,226	211,96
N-C1	2,038	194,11
N-C1-QUV	2,303	219,32
N-C2	2,225	211,87
N-C2-QUV	2,263	215,49
N-C3	2,288	217,91
N-C3-QUV	2,722	259,20

Tablica 7. Vodoupojnost toplinski modificiranih uzoraka

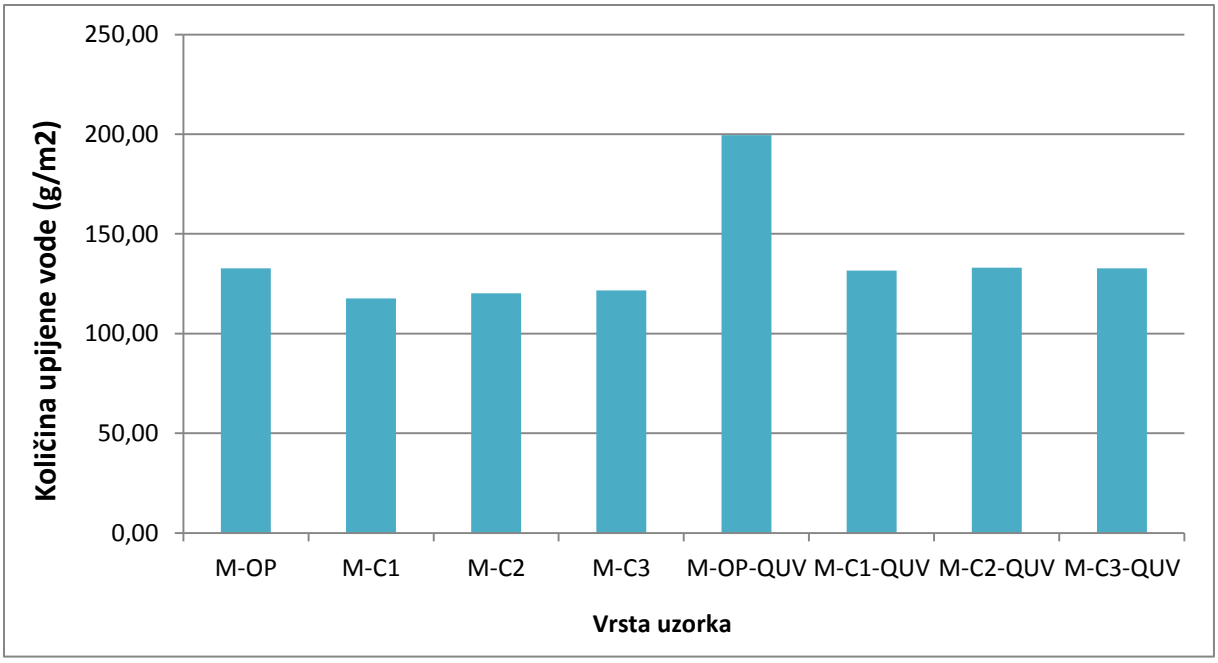
Vrsta uzorka	Masa vode (g)	Upojnost vode g/m^2
M-OP	1,394	132,79
M-OP-QUV	2,095	199,53
M-C1	1,236	117,71
M-C1-QUV	1,383	131,68
M-C2	1,262	120,19
M-C2-QUV	1,397	133,07
M-C3	1,277	121,64
M-C3-QUV	1,394	132,79

Grafikon 18. prikazuje rezultate za nemodificirane uzorke. Vodoupojnost svih uzoraka je slična, s jedva primjetnim razlikama. Najveću vodoupojnost ima uzorak s osnovnim premazom (N-OP), potom uzorci s dodanim nanočesticama, redom N-C3, N-C2 i N-C1. Od izlaganih uzoraka najveću vodoupojnost ima uzorak s tri posto nanočestica (N-C3-QUV), potom uzorak s jedan posto (N-C1-QUV), dva posto (N-C2-QUV) i na kraju uzorak s osnovnim premazom (N-OP-QUV).



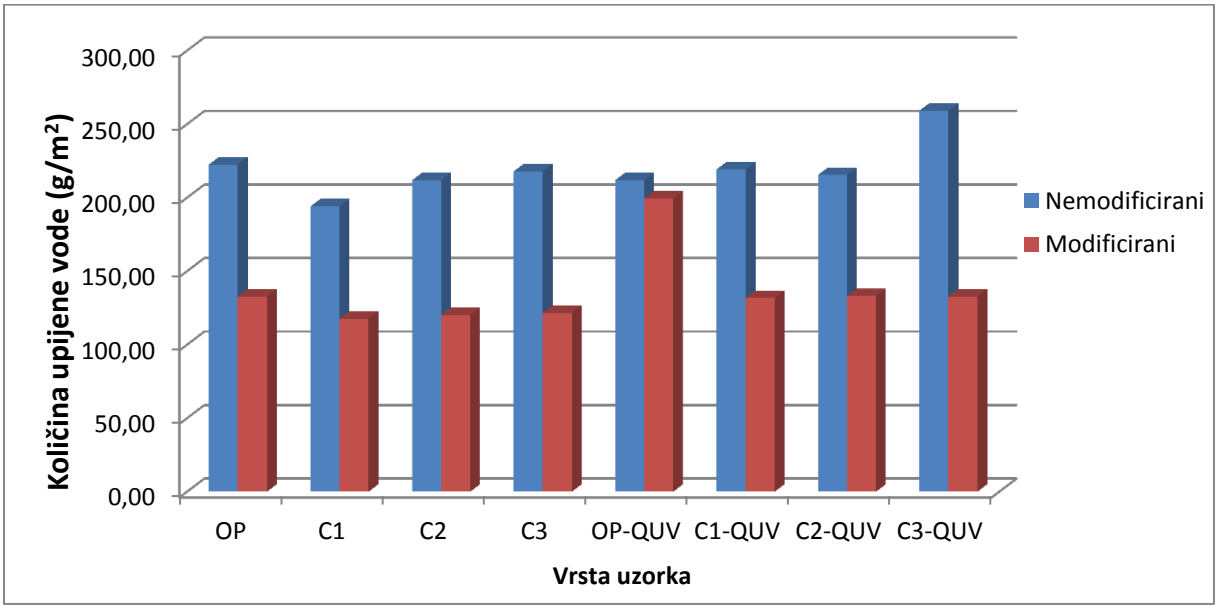
Grafikon 18. Vodoupojnost nemodificiranih uzoraka

Vodoupojnost toplinski modificiranih uzoraka, prikazana na grafikonu 19., također pokazuje slične rezultate. Nema velikih razlika među uzorcima. Najveću vodoupojnost ima uzorak s osnovnim premazom (M-OP), potom uzorci s dodanim nanočesticama, redom M-C3, M-C2 i M-C1. Od izlaganih uzoraka, svi uzorci osim uzorka s osnovnim premazom (M-OP-QUV) imaju gotovo identičnu vodoupojnost, dok on ima znatno veću vodoupojnost.



Grafikon 19. Vodoupojnost toplinski modificiranih uzoraka

Grafikon 20. prikazuje razlike vodoupojnosti između nemodificiranih i modificiranih uzoraka. Očito je kako toplinska modifikacija ima veliki utjecaj na vodoupojnost. Toplinski modificirani uzorci upili su puno manje vode od nemodificiranih. To je poznato i iz ranijih istraživanja. Ovo istraživanje je pokazalo da dodatak nanočestica cerijevog oksida premazu nema utjecaj na vodoupojnost sustava drvo-premaz.



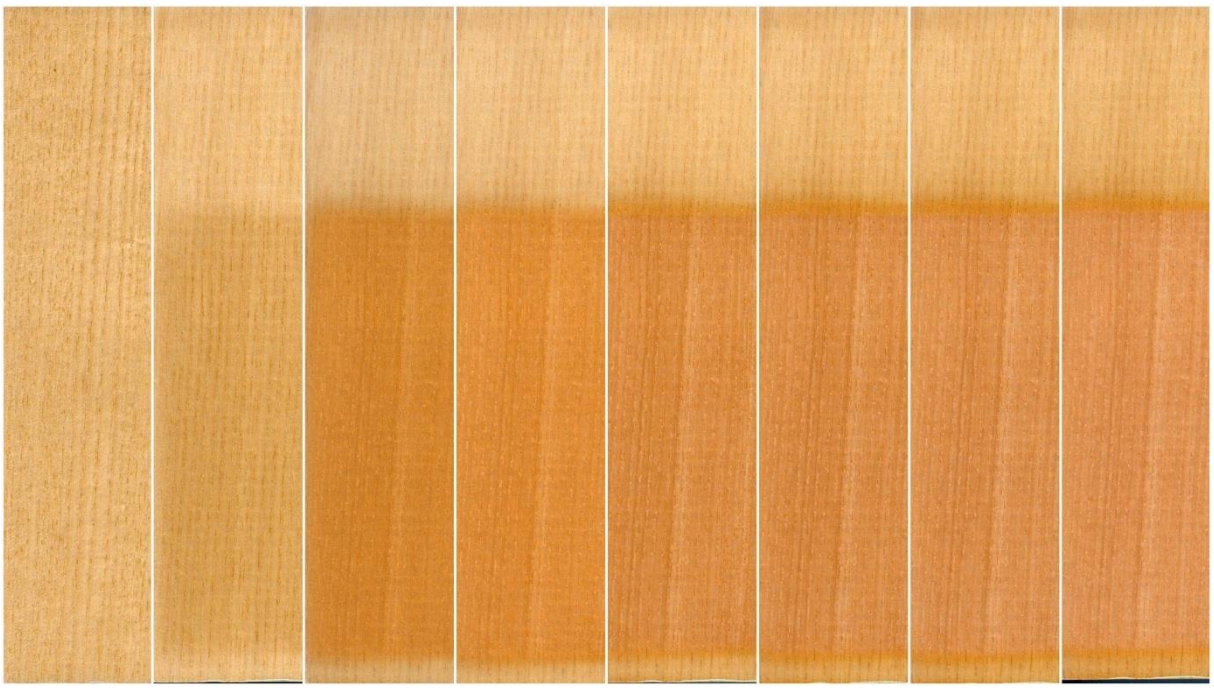
Grafikon 20. Razlike vodoupojnosti nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka

3.4. Fotografije uzoraka

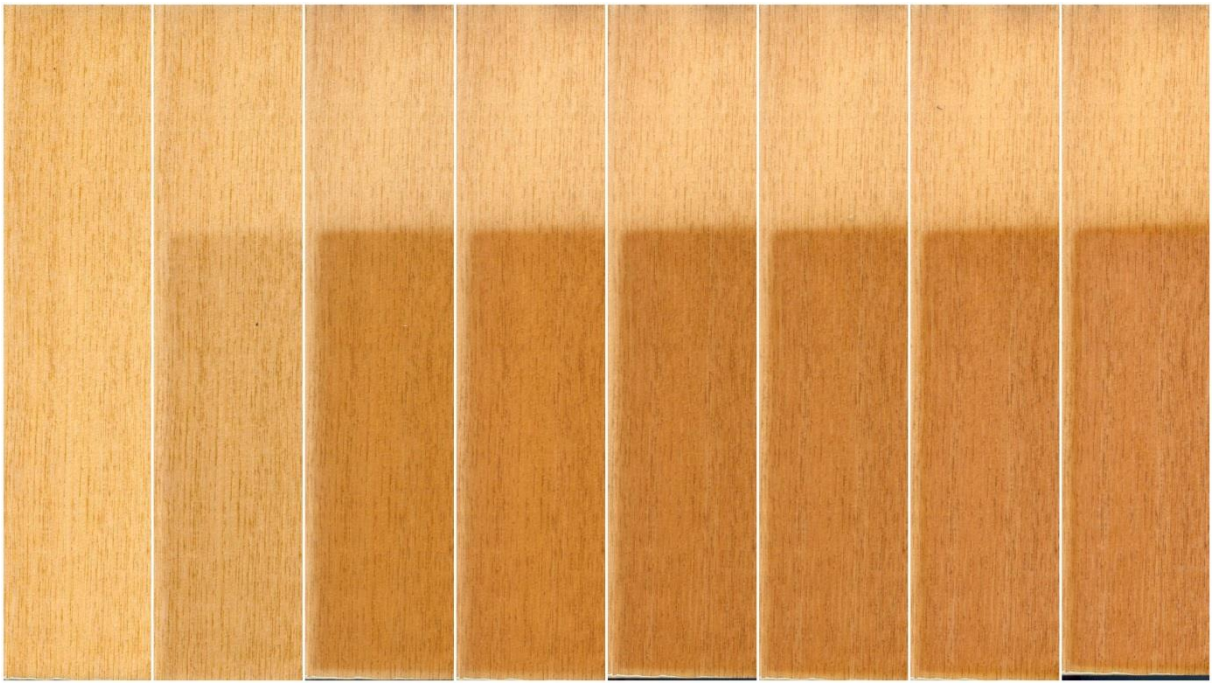
3.4.1. Nemodificirani uzorci



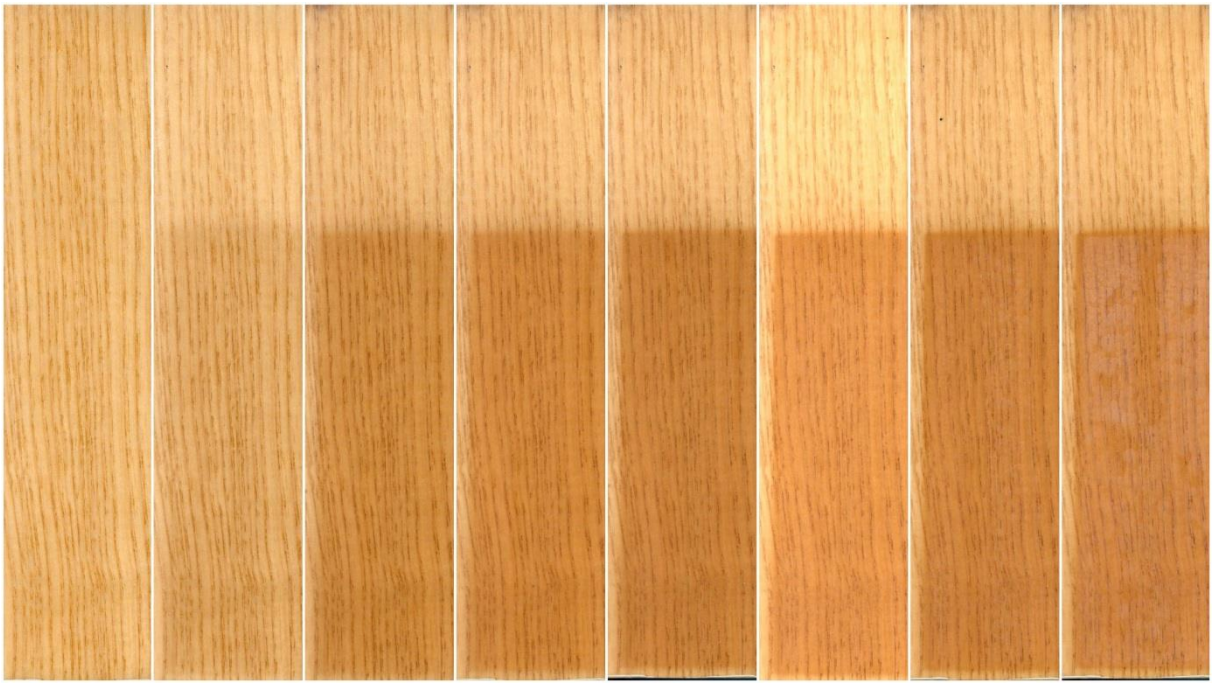
Slika 15. Uzorci N1 i N2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



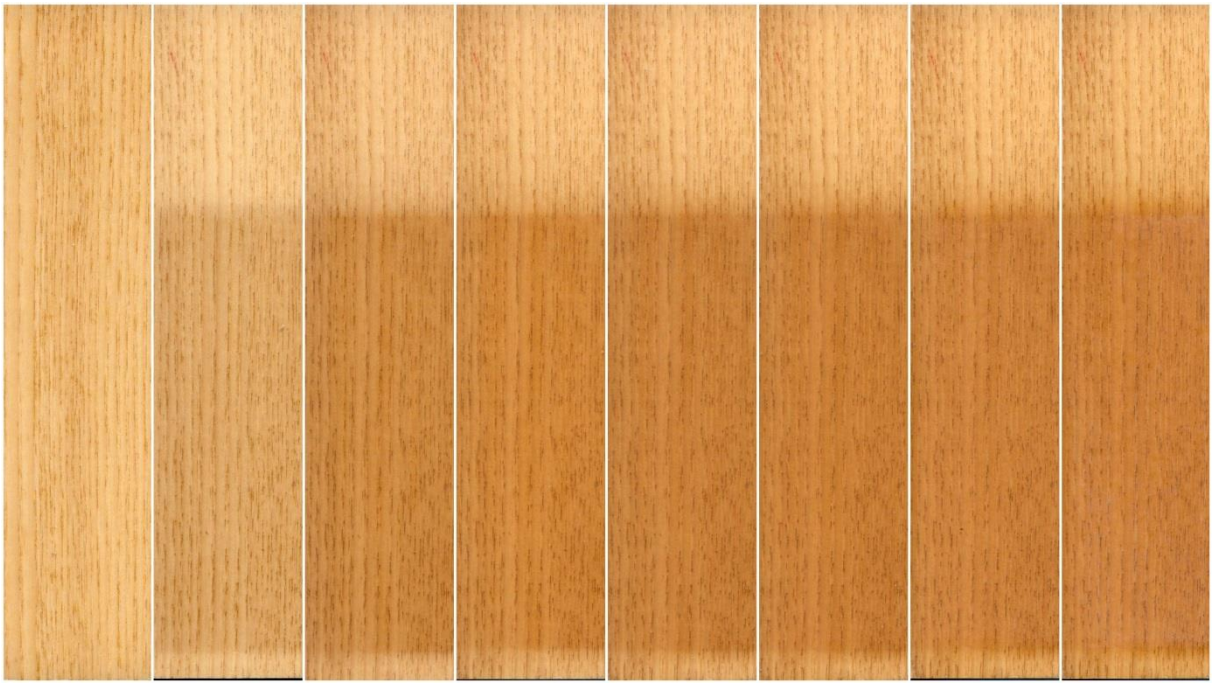
Slika 16. Uzorak OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



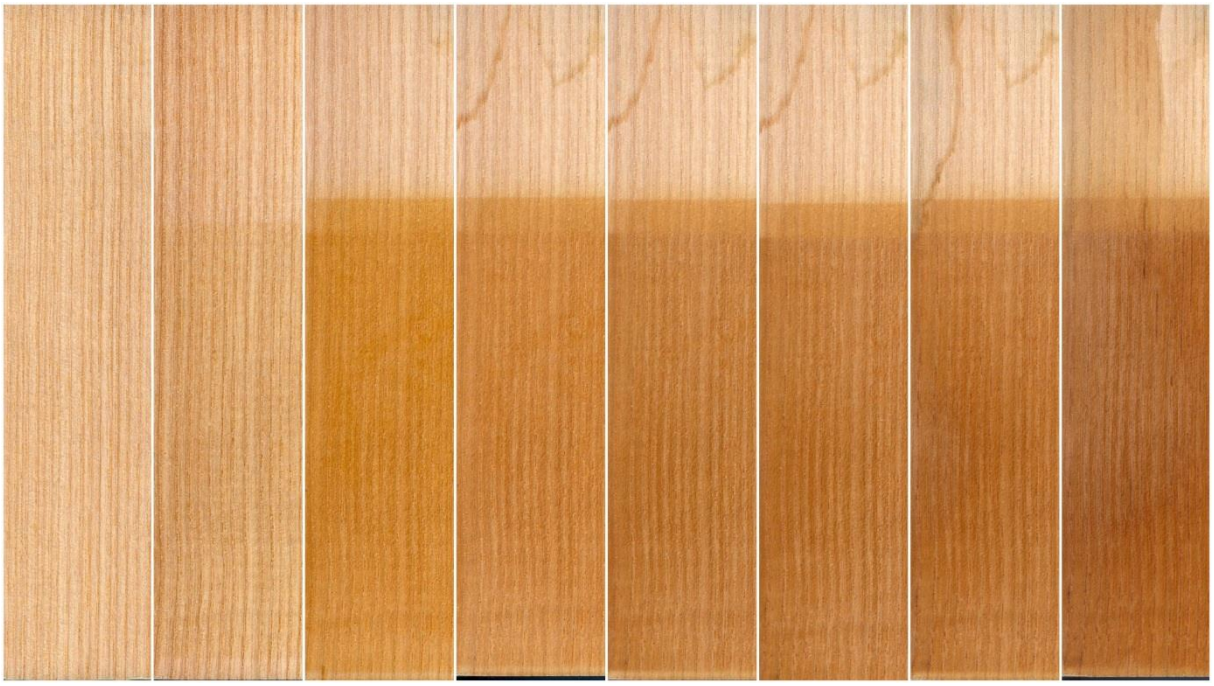
Slika 17. Uzorak C1 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



Slika 18. Uzorak C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



Slika 19. Uzorak C3 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)

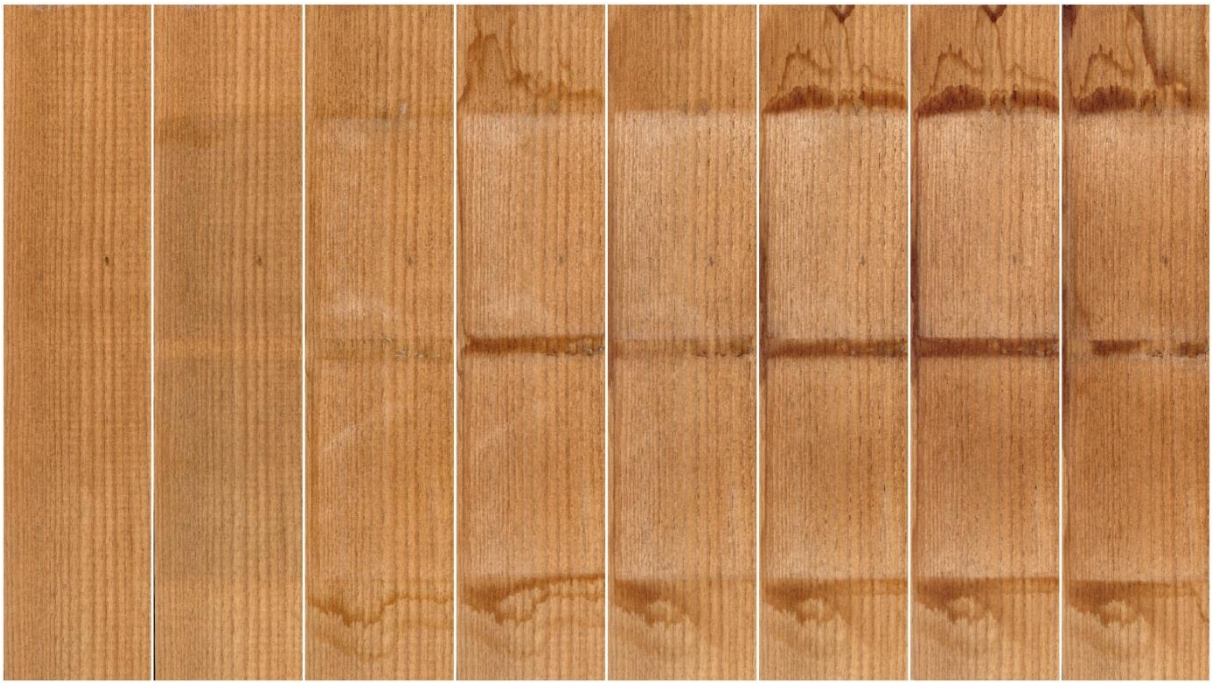


Slika 20. Uzorak SF-OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)

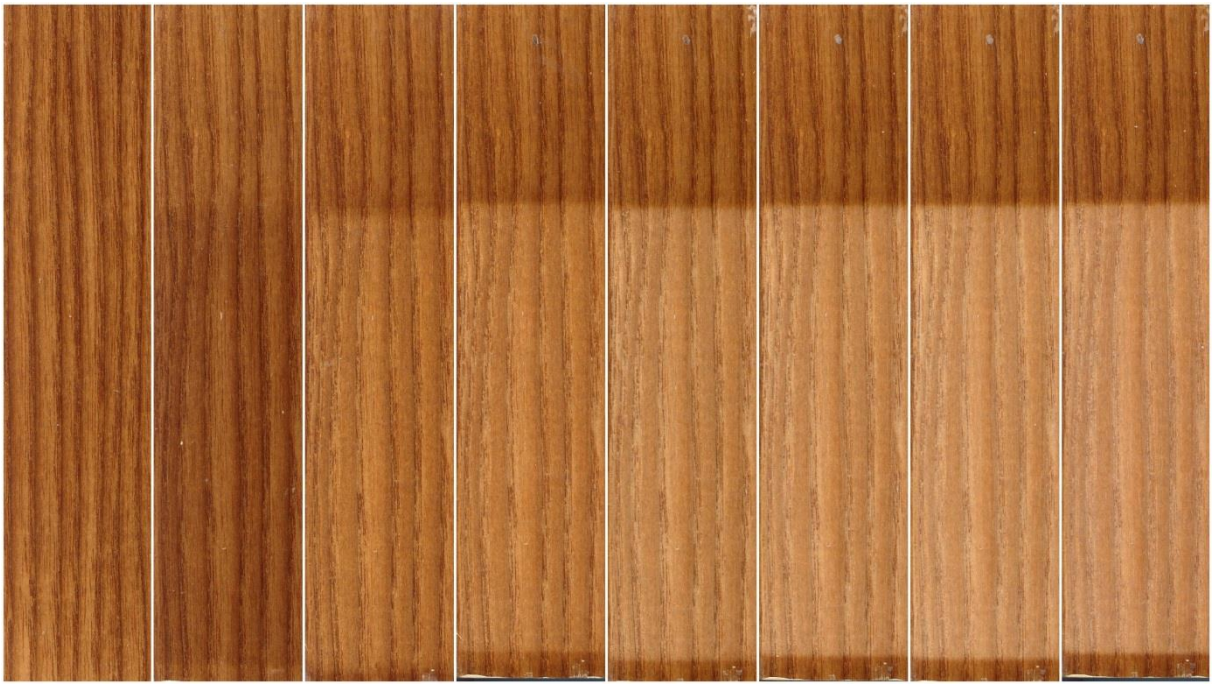


Slika 21. Uzorak SF-C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)

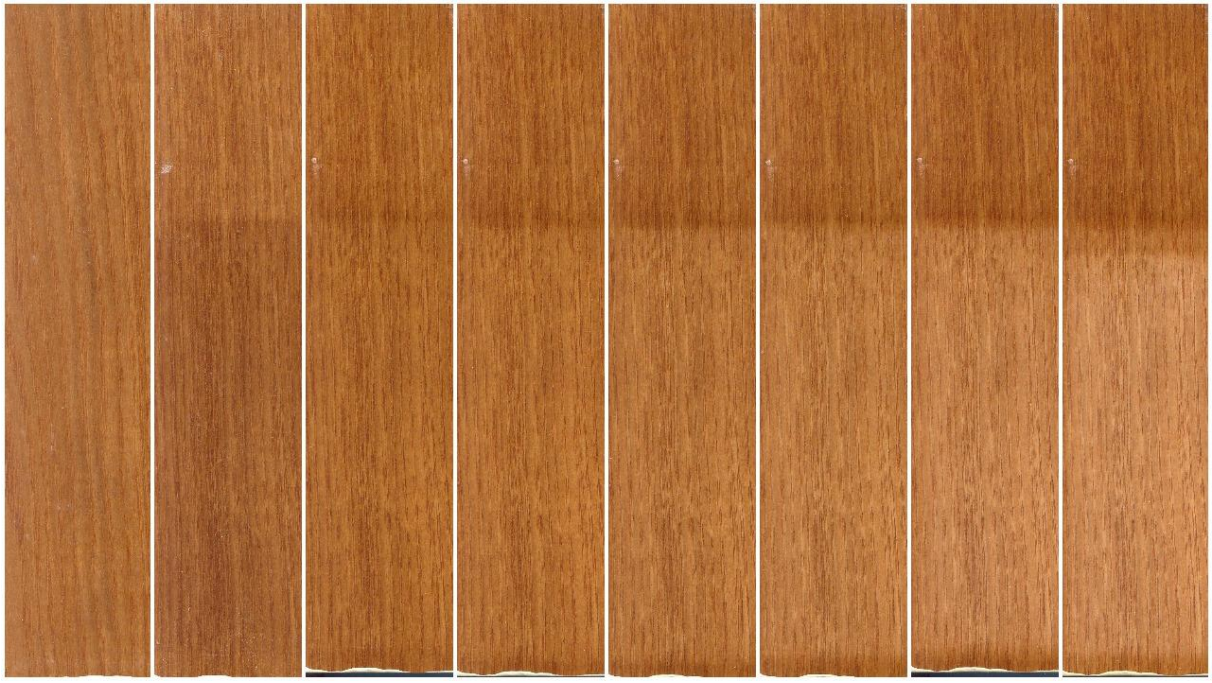
3.4.2. Modificirani uzorci



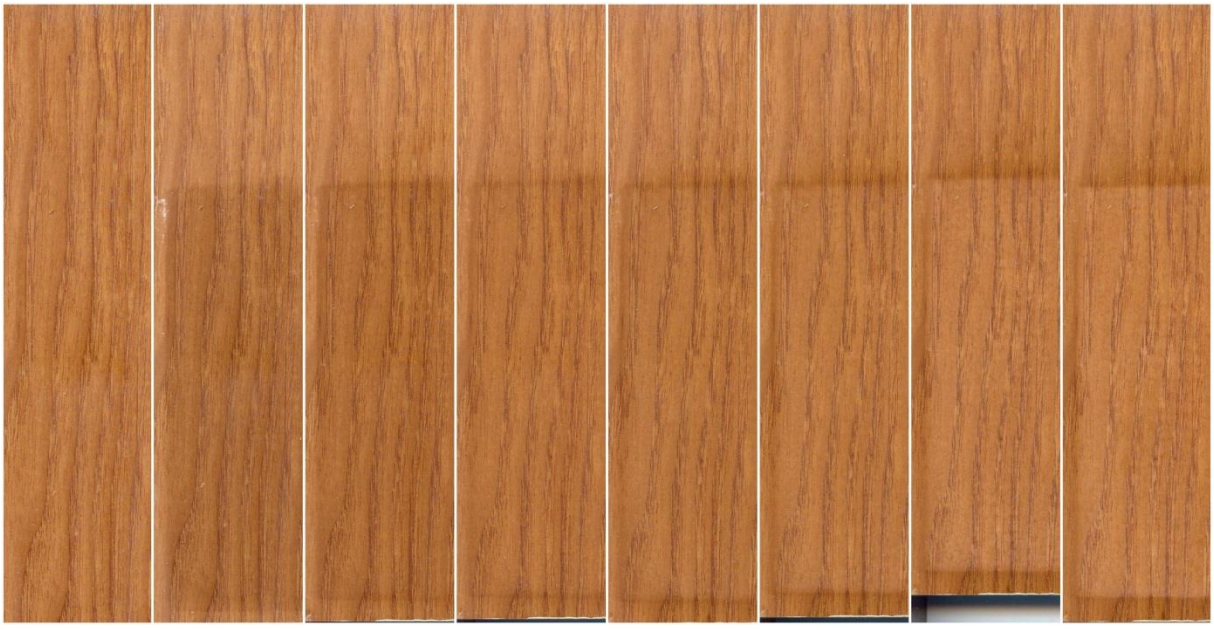
Slika 22. Uzorci N1 i N2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



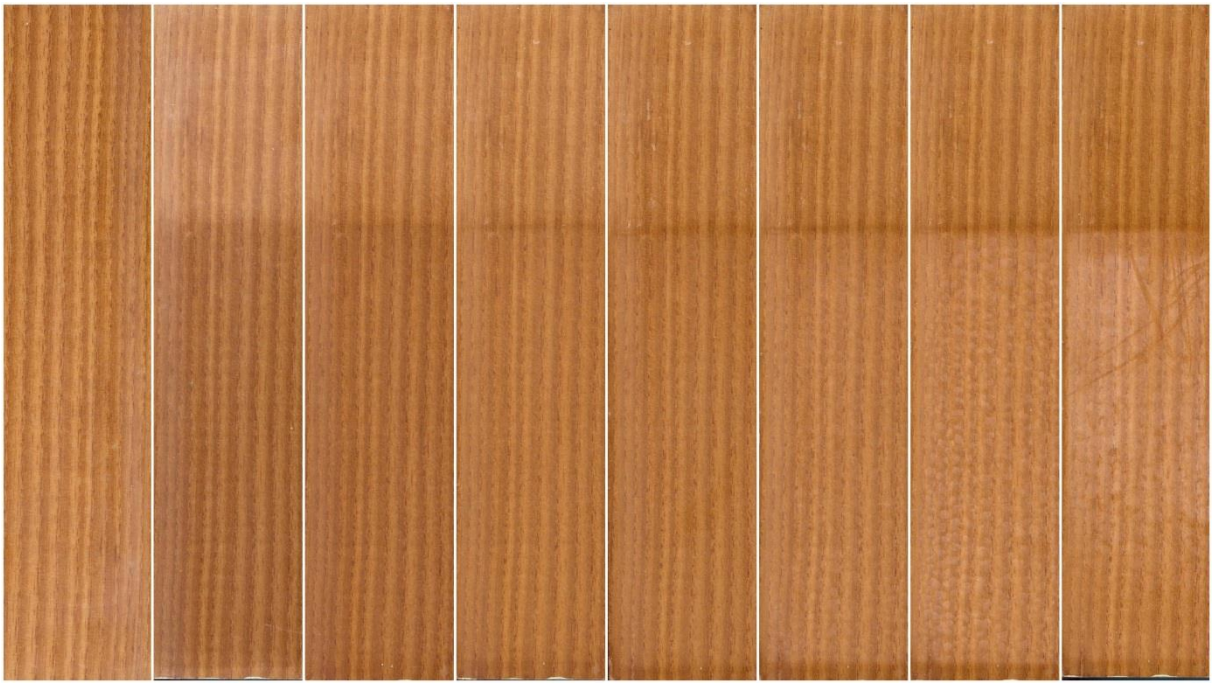
Slika 23. Uzorak OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



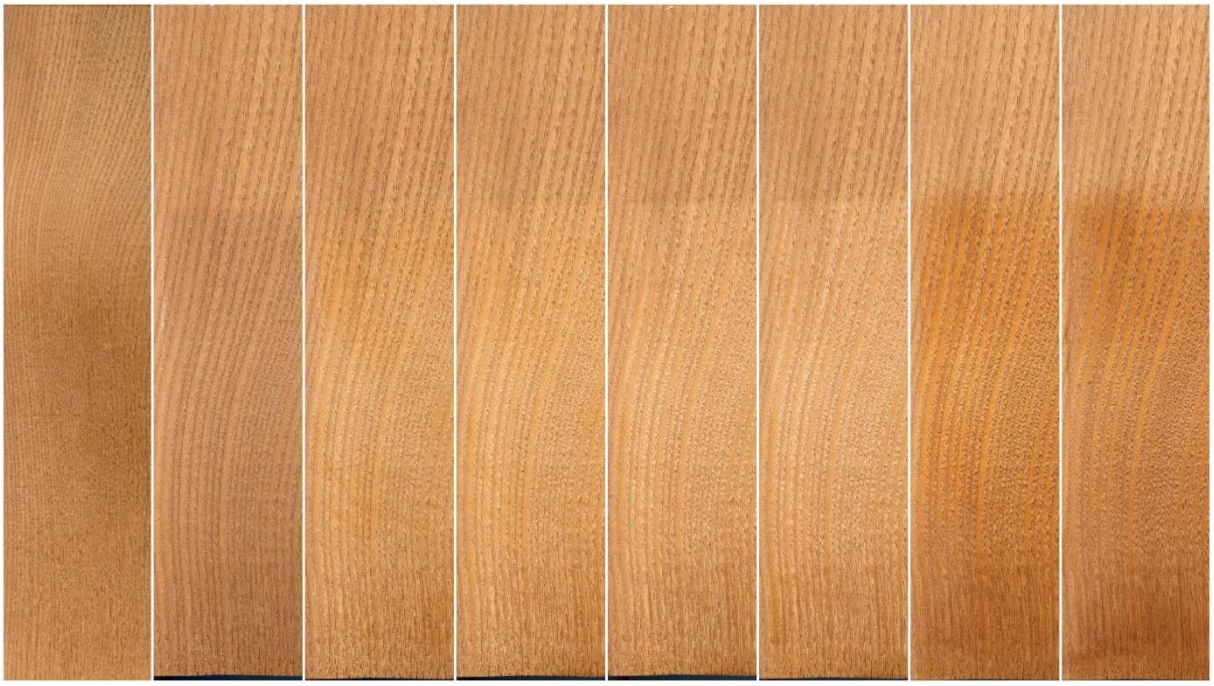
Slika 24. Uzorak C1 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



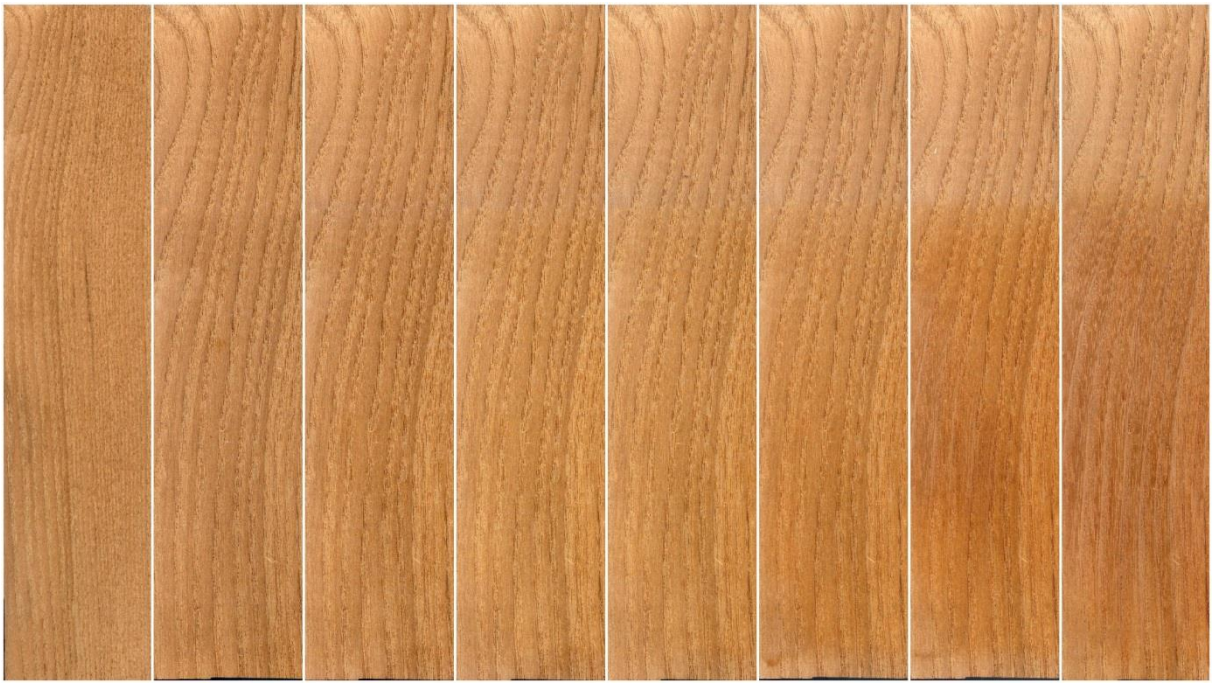
Slika 25. Uzorak C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



Slika 26. Uzorak C3 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



Slika 27. Uzorak SF-OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)



Slika 28. Uzorak SF-C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)

4. ZAKLJUČAK

U tablici 8. vidljivo je da su svi uzorci promijenili boju te da su promjene jasno vidljive okom. Svi nemodificirani uzorci su znatno promijenili boju. Iako je promjena boje manja s porastom koncentracije nanočestica, iz rezultata se ne može reći da one pozitivno djeluju na postojanost sustava drvo-premaz. Naime, mjerenjem je pokazano da je uzorak s osnovnim premazom znatno manje promijenio boju od uzoraka s dodanim nanočesticama. Međutim, promatranjem uzoraka, površina uzorka s osnovnim premazom izgleda neuglednije od uzoraka s dodanim nanočesticama.

Toplinski modificirani uzorci su znatno manje promijenili boju, što je u skladu s očekivanjima. Također, jasno se vidi da je dodatak nanočestica cerijevog (IV) oksida pozitivno utjecao na postojanost sustava drvo-premaz. Uzorci s dodanim nanočesticama su višestruko manje mijenjali boju od uzoraka s osnovnim premazom. Mali problem kod toplinski modificiranih uzoraka je tzv. „mliječni efekt“ , odnosno blago je smanjena transparentnost premaza s dodanim nanočesticama. Povećanjem koncentracije nanočestica i efekt postaje izraženiji.

Rezultati promjene sjaja jasno pokazuju, i za nemodificirane i za toplinski modificirane uzorke, da dodatak nanočestica cerijevog (IV) oksida negativno utječe na sjaj tijekom ubrzanog laboratorijskog izlaganja vanjskim uvjetima. Uzorci s osnovnim premazom su imali znatno manju promjenu sjaja tijekom izlaganja od uzoraka s dodanim nanočesticama. Povećanje koncentracije nanočestica u premazu također negativno utječe na sjaj uzoraka tijekom ispitivanja.

Tablica 8. Ukupna promjena boje i sjaja nakon ubrzanog izlaganja uzoraka

Vrsta uzorka	Ukupna promjena boje (ΔE*)		Ukupna promjena sjaja (JS)	
	NEMODIFICIRANI	MODIFICIRANI	NEMODIFICIRANI	MODIFICIRANI
N	32,41	3,68	-1,40	-0,60
OP	16,20	11,67	-9,20	-6,43
C1	22,55	3,78	-16,97	-17,23
C2	21,95	4,66	-21,27	-20,13
C3	20,52	3,44	-18,10	-18,33
SF-OP	32,71	9,51	0,20	-0,20
SF-C2	31,23	8,02	-0,50	0,50

Mala promjena	Srednja promjena	Izražena promjena

Ispitivanjem vodoupojnosti uzoraka može se zaključiti da dodatak nanočestica cerijevog (IV) oksida nema utjecaja na upojnost tekuće vode. Znatan utjecaj na smanjenje vodoupojnosti sustava drvo-premaz ima toplinska modifikacija drva. To je u skladu s prijašnjim istraživanjima i jedan od glavnih razloga zašto se toplinska modifikacija uopće vrši. Koncentracija nanočestica također nema utjecaja na vodoupojnost uzoraka.

Hipoteza da dodatak nanočestica cerijevog (IV) oksida u premaz pozitivno utječe na postojanost sustava drvo-premaz je samo djelomično potvrđena i to za toplinski modificirane uzorke. Ipak, dodatak nanočestica negativno utječe na promjenu sjaja tijekom izlaganja te nema utjecaja na vodoupojnost.

LITERATURA

1. Anderson, E.L.; Pawlak, Z.; Owen, N.L.; Feist, W.C. (1991): Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. Appl. Spectroscopy 45(4): 641 - 647.
2. Anderson, E.L.; Pawlak, Z.; Owen, N.L.; Feist, W.C. (1991): Infrared studies of wood weathering. Part II: Hardwoods. Appl. Spectroscopy 45(4): 648 - 652.
3. Cayton, R. H.; Sawitowski, T.; (2006): The Impact of Nano-Materials on UV-Protective Coatings, Nanophase Technologies Corporation, Romeoville, IL 60446, BYK-Chemie, Wesel, Germany 46483.
4. Cristeaa, M. V., Riedla, B., Blancheta, P.; (2010): Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers.
5. Derbyshire, H.; Miller, E.R. (1981):The Photodegradation of wood during solar irradiation. Part 1. Effects on the structural integrity of thin wod strips. Holz Roh- Werkstoff 39: 341 - 350.
6. Evans, P.D.; Michell, A.J.; Schmalzl, K.J. (1992): Studies of the degradation and protection of wood surfaces. Wood Sci Technol. 26(2): 151-163.
7. Feist, W.C.; Hon, D.N.-S. (1984): Chemistry of weathering and protection. In: Rowell, R. (Ed.): The chemistry of solid wood. Advences in chemistry series 207. Proceedings of 185th meeting of the American Chemical Society; March 20-25 1983; Seattle, Washington, DC. American Chemical Society, Washington. Chapter 11: 401-455.
8. Fernando, R. H.; (2009): Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements, Department of Chemistry and Biochemistry, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, CA 93407.
9. Guliš, M.; (2016): Hidrotermalna sinteza i karakterizacija nanočestica cerijeva (IV) oksida; Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
10. Hon, D.N.-S.; Feist, W.C. (1981): Free radical formation in wood: the role of water. Wood Sci. 14 (1): 41-48

11. Hrvatska enciklopedija a: - nanotehnologija; dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=42898
12. Hrvatska enciklopedija b: - jasenovina; dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=28790
13. Ivanković, M.; (2011): Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
14. Jirouš-Rajković, V.; Dekorativno-zaštitna sredstva impregnacije, temeljni nanosi, lazure; ppt prezentacija, predavanje, Merlin 2015/2016.
15. Jirouš-Rajković, V.; Turkulin, H.; Živković, V.; (2007): Metode poboljšanja svojstava građevnog drva, Drvna industrija; 23-33.
16. Kalnins Kalnins, M.A. (1966): Surface characteristics of wood as they affect durability of finishes. Part II: Photochemical degradation of wood. US For. Ser. Res. Pap FPL 57: 23-60. Madison: USDA For. Service, Forest Products Laboratory
17. Krijan, Lj., (2015): Kemijsko i toplinsko modificiranje drva, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, diplomski rad
18. Kuo, M-l.; Hu, N. (1991): Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV. Holzforschung 45 (5): 347 - 353.
19. Ljuljka, B.; Jirouš Rajković, V.; Petrič, M.; (2006): Osnove površinske obrade drva: sveučilišni udžbenik, Šumarski fakultet Zagreb
20. Miklečić, J.: Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Šumarski fakultet Sveučilišta u zagrebu, 2013, str 7-13.
21. PCI Paint and coatings industry; (2005): Nanoparticles of Cerium Oxide - Application to Coatings Technologies.
22. Technical Information L-NI 1: Nanotechnology Additives; www.nanobyk.com
23. Živković, V.; (2011):Activation spectra in photodegradation of wood / doktorska disertacija, Zagreb : Šumarski fakultet, XV + 198 str. Voditelj: Turkulin, Hrvoje.

POPIS SLIKA

Slika 1. Utjecaji na sustav drvo-prevlaka (Jirouš Rajković, Dekorativno-zaštitna sredstva impregnacije)..... 2
Slika 2. Prolaz UV zračenja kroz film premaza s obzirom na veličinu čestica UV apsorbera (Miklečić, 2013) 6
Slika 3. Prirodna jasenovina (desno) i toplinski modificirana jasenovina pri različitim temperaturama (lijevo i u sredini) (Jirouš Rajković i sur.,2007)..... 9
Slika 4. Nanočestice cerijevog oksida (Cayton i Sawitowski, 2006)..... 9
Slika 5. Disperzija cerijevog oksida..... 12
Slika 6. Dispergiranje nanočestica u premaz 12
Slika 7. Uzorak premazan premazom s 3% nanočestica (lijevo) i uzorak premazan osnovnim premazom (desno) 13
Slika 8. QUV uređaj za ubrzano izlaganje..... 15
Slika 9. Položaj UV lampi i uzoraka u QUV uređaju (www.q-lab.com) 16
Slika 10. Spektar UVA-340 lampe u usporedbi sa sunčevom svjetlošću 16
Slika 11. Sustav boja L*a*b* (CIE, 1976) 17
Slika 12. Uređaj za određivanje promjene boje i parametara boje 18
Slika 13. Uređaj za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ*..... 20
Slika 14. Uzorci postavljeni u vodu licem prema dolje..... 21
Slika 15. Uzorci N1 i N2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 40
Slika 16. Uzorak OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 40
Slika 17. Uzorak C1 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 41
Slika 18. Uzorak C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 41
Slika 19. Uzorak C3 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 42
Slika 20. Uzorak SF-OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 42

Slika 21. Uzorak SF-C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 43
Slika 22. Uzorci N1 i N2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 44
Slika 23. Uzorak OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 44
Slika 24. Uzorak C1 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 45
Slika 25. Uzorak C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 45
Slika 26. Uzorak C3 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 46
Slika 27. Uzorak SF-OP (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 46
Slika 28. Uzorak SF-C2 (prije izlaganja i nakon 1 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h i 1008 h)..... 47

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba organskih UV apsorbera i nanočestica CeO2, ZnO i TiO_2 (Nanotechnology Additives, Technical Information L-NI 1)..... 10

Tablica 2. Promjena boje ΔE* tijekom ubrzanog izlaganja nemodificiranih uzoraka..... 22

Tablica 3. Promjena boje ΔE* tijekom ubrzanog izlaganja toplinski modificiranih uzoraka..... 23

Tablica 4. Vrijednosti izmjerenog sjaja (JS) tijekom izlaganja nemodificiranih uzoraka..... 33

Tablica 5. Vrijednosti izmjerenog sjaja (JS) tijekom izlaganja toplinski modificiranih uzoraka..... 33

Tablica 6. Vodoupojnost nemodificiranih uzoraka..... 37

Tablica 7. Vodoupojnost toplinski modificiranih uzoraka..... 37

Tablica 8. Ukupna promjena boje i sjaja nakon ubrzanog izlaganja uzoraka . 48

POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Promjena boje nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja u QUV uređaju 23
Grafikon 2. Promjena boje toplinski modificiranih uzoraka tijekom izlaganja u QUV uređaju 24
Grafikon 3. Ukupna promjena boje ΔE* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka 25
Grafikon 4. Promjena svjetline nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 26
Grafikon 5. Promjena svjetline toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 27
Grafikon 6. Ukupna promjena svjetline ΔL* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka 27
Grafikon 7. Promjena Δa* komponente nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 28
Grafikon 8. Promjena Δa* komponente toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 29
Grafikon 9. Ukupna promjena komponente Δa* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka 30
Grafikon 10. Promjena Δb* komponente nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 30
Grafikon 11. Promjena Δb* komponente toplinski modificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja 31
Grafikon 12. Ukupna promjena komponente Δb* nakon izlaganja nemodificiranih i modificiranih uzoraka 32
Grafikon 13. Vrijednosti sjaja tijekom izlaganja nemodificiranih uzoraka 34
Grafikon 14. Vrijednosti sjaja tijekom izlaganja toplinski modificiranih uzoraka 35
Grafikon 15. Vrijednosti sjaja prije i poslije izlaganja nemodificiranih uzorak . 35
Grafikon 16. Vrijednosti sjaja prije i poslije izlaganja kod toplinski modificiranih uzoraka 36
Grafikon 17. Vrijednosti ukupne promjene sjaja tijekom izlaganja 36
Grafikon 18. Vodoupojnost nemodificiranih uzoraka 38

Grafikon 19. Vodoupojnost toplinski modificiranih uzoraka 39
Grafikon 20. Razlike vodoupojnosti nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka 39