

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Peter VOLJČ

**UPORABA INFRARDEČE SPEKTROSKOPIJE ZA SPREMLJANJE
UTRJENOSTI PREMAZOV ZA LES**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR
OBSERVATION OF HARDENING OF WOOD COATINGS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Večina eksperimentalnega dela je bila opravljena v Laboratoriju za površinsko obdelavo Katedre za pohištvo Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, snemanje vzorcev z metodo infrardeče spektroskopije pa je potekalo na Katedri za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je dne 7.7.2005 odobril naslov diplomskega dela in za mentorja imenoval prof. dr. Marka Petriča, za recenzentko pa prof. dr. Vesno Tišler.

Mentor: prof. dr. Marko Petrič

Recenzentka: prof. dr. Vesna Tišler

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Peter Voljč

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 674.07
KG	les/površinska obdelava/premaz/PU/NC/utrjevanje/FT-IR
AV	VOLJČ, Peter
SA	PETRIČ Marko (mentor)/TIŠLER Vesna (recenzentka)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	UPORABA INFRARDEČE SPEKTROSKOPIJE ZA SPREMLJANJE UTRJENOSTI PREMAZOV ZA LES
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	XII, 67 str., 8 pregl., 35 sl., 2 pril., 29 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Prikazali smo uporabnost infrardeče spektroskopije (FT-IR) za spremljanje utrjenosti premazov za les. Uporabljali smo nitrocelulozni (NC) premaz, ki utrjuje fizikalno in kemijsko utrjujoč poliuretanski (PU) premaz. Sprva smo utrjenost premazov, nanesenih na steklene plošče, spremljali s standardnimi metodami (spremljanje izgube mase med utrjevanjem, stopnja utrjenosti po DIN 53150 in ocenjevanje trdote po DIN 53157), nato pa smo pričeli s snemanjem vzorcev premazov z infrardečim spektrometrom. Vse meritve so od nanosa premazov trajale 28 dni. Uspelo nam je posneti FT-IR (nihajne) spektre premazov med utrjevanjem. Z metodo spremljanja izgube mase med utrjevanjem smo opazovali intenzivno zmanjševanje mase NC premaza prvih 20 min po nanosu, pri PU premazu pa nekoliko dlje (25 min). Masa se je pri PU premazu ustalila že po 60 min, pri NC premazu pa po 180 min utrjevanja. Z metodo po DIN 53150 smo ugotovili, da sta oba premaza dosegla 1. stopnjo utrjenosti po 20 min; 7. stopnjo utrjenosti je PU premaz dosegel že po 130 min, NC premaz pa po 330 min. PU premaz je torej utrjeval hitreje od NC premaza. Pri metodi po DIN 53157 smo največje spreminjanje trdote opazili v 24 urah po nanosu, naraščanje trdote pa smo, pri obeh premazih, zaznavali še do 2 tednov. Trdota je hitreje naraščala pri PU premazu, kar je posledica procesa kemijskega utrjevanja. Z metodo FT-IR smo pri obeh premazih opazili odparevanje topil, po 24 urah pa tega nismo več mogli potrditi. Proces kemijskega utrjevanja smo pri PU premazu zaznali še po 28 dneh, to je po daljšem času, kot ga za utrjevanje vseh premazov navaja standard. Ugotovili smo torej, da je infrardeča spektroskopija ustrezna metoda za spremljanje utrjevanja premazov za les, predvsem kemijsko utrjujočih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 674.07
CX wood/surface finishing/coating/PU/NC/hardening/FT-IR
AU VOLJČ, Peter
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/TIŠLER, Vesna (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2006
TI USE OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR OBSERVATION OF HARDENING OF WOOD COATINGS
DT Graduation Thesis (University studies)
NO XII, 67 p., 8 tab., 35 fig., 2 ann., 29 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The applicability of infrared spectroscopy (FT-IR) for observation of hardening (drying or curing) of wood coatings is presented. The nitrocellulose (NC) coating, which dries physically, and the polyurethane (PU) coating, which cures chemically, were observed. At first, hardening processes of coatings spread onto glass plates were surveyed by some standard methods (determination of mass loss during drying or curing, degree of hardness according to DIN 53150, and estimation of hardness according to DIN 53157). Subsequently, infrared spectra of the coatings were recorded. The FT-IR measurements were performed within 28 days after application of the coatings. Recordings of FT-IR (vibrational) spectra of the coatings during the drying/curing processes were successfully done. Observation of mass losses during drying/curing exhibited a remarkable decrease of the NC coating mass in the first 20 minutes after application. The process for the PU coating hardening lasted a bit longer (25 minutes). The mass of the PU or NC coating stabilized already after 60 or 180 minutes, respectively. According to the DIN 53150 it was established that both coatings reached the first degree of hardness after 20 minutes of the hardening process. The PU coating reached the 7th degree of hardness already after 130 minutes, and the NC coating after 330 minutes. Therefore, the PU coating hardened faster than the NC coating. Using the DIN 53157 method, the most prominent changes of hardness were observed in the first 24 hours after the coating application. However, the increase of hardness of both coatings was noticed still after 2 weeks. The hardness of the PU coating increased faster, which was the consequence of a chemical curing process. FT-IR method exhibited evaporation of solvents from both coatings, but after 24 hours this could no longer be confirmed. The chemical curing process in the PU coating could still be noticed after 28 days after application, longer than demanded for hardening to be finished according to the standard. It can be resumed, that infrared spectroscopy is a suitable method for observation of the hardening (drying or curing) processes in wood coatings, above all for those curing chemically.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key Words Documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VIII
Kazalo slik	IX
Kazalo prilog	XI
Okrajšave in simboli	XII
1 UVOD	1
2 SPLOŠNI DEL	2
2.1 SESTAVA PREMAZOV ZA LES	2
2.2 VLOGA POSAMEZNIH SESTAVIN V PREMAZIH	2
2.2.1 Veziva	2
2.2.1.1 Naravne snovi	2
2.2.1.2 Sintetične snovi	2
2.2.2 Topila	3
2.2.3 Redčila	3
2.2.4 Pigmenti	3
2.2.5 Polnila	3
2.2.6 Mehčala	4
2.2.7 Dodatki	4
2.2.7.1 Zgoščevala	4
2.2.7.2 Dodatki za boljše razlivanje	4
2.2.7.3 Sredstva za doseganje mat izgleda površine filma	4
2.2.7.4 Katalizatorji	5
2.2.7.5 Sredstva za pospešitev procesa utrjevanja	5
2.2.7.6 Inhibitorji	5
2.2.7.7 Omakala	5
2.2.7.8 Barvila	5
2.2.7.9 Ostala sredstva	5
2.3 PROCESI UTRJEVANJA PREMAZOV	6
2.3.1 Fizikalno utrjevanje premazov	6
2.3.1.1 Konvektivni del procesa utrjevanja (faza I)	6
2.3.1.2 Kombiniran (konvektivni in difuzijski) del procesa utrjevanja (faza II)	7
2.3.1.3 Difuzijski del procesa utrjevanja (faza III)	7
2.3.2 Kemijsko utrjevanje premazov	7
2.3.2.1 Utrjevanje s kemijsko reakcijo med premazom in snovmi iz okolice	8
2.3.2.2 Utrjevanje s kemijsko reakcijo med sestavinami v premazu	8

2.4	NITROCELULOZNI PREMAZI ZA LES (NC PREMAZI)	9
2.4.1	Sestavine NC premazov za les in njihova vloga	9
2.4.1.1	Celuloza kot osnova nitroceluloznih premazov	9
2.4.1.2	Vezivo	9
2.4.1.3	Topila	10
2.4.1.4	Redčila	10
2.4.1.5	Različne smole v vlogi polnil in dodatkov za izboljšanje lastnosti	10
2.4.1.6	Ostala polnila in pigmenti	11
2.4.1.7	Mehčala	11
2.4.1.8	Dodatki	11
2.4.2	Osnovne vrste NC premazov	12
2.4.3	Lastnosti NC premazov	12
2.4.4	Področja uporabe NC premazov	13
2.5	POLIURETANSKI PREMAZI ZA LES (PU PREMAZI)	13
2.5.1	Sestavine PU premazov za les in njihova vloga	13
2.5.1.1	Poliuretani kot osnova poliuretanskih premazov	13
2.5.1.2	Vezivo	14
2.5.1.3	Topila	14
2.5.1.4	Redčila	15
2.5.1.5	Pigmenti in polnila	15
2.5.1.6	Utrjevalci	15
2.5.1.7	Dodatki	15
2.5.2	Osnovne vrste PU premazov	16
2.5.2.1	Enokomponentni PU premazi	16
2.5.2.2	Dvokomponentni PU premazi	17
2.5.3	Lastnosti PU premazov	17
2.5.4	Področja uporabe PU premazov	18
2.6	INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)	18
3	MATERIAL IN METODE	26
3.1	MATERIALI	26
3.1.1	Podatki, skupni vsem uporabljenim materialom	26
3.1.2	NC premaz	27
3.1.3	PU premaz	28
3.1.4	Utrjevalec za PU premaz	30
3.1.5	Redčilo za PU premaz	31
3.1.6	Nitro redčilo	31
3.1.7	Aceton	32
3.1.8	Lavacol	32
3.2	METODE	32
3.2.1	Nanašanje premazov	32

3.2.2	Spremljanje izgube mase premaza med utrjevanjem	34
3.2.3	Ugotavljanje stopnje utrjenosti premazov	34
3.2.4	Ocenjevanje trdote filmov	36
3.2.5	Odstranjevanje premazov s stekla	38
3.2.6	Infrardeča spektroskopija (FT-IR)	38
3.2.6.1	HATR snemanje spektrov tekočih premazov	39
3.2.6.2	HATR meritve s premazom, nanesenim na folijo	40
3.2.6.3	Meritve vzorcev, dispergiranih v KBr	41
4	REZULTATI	43
4.1	SPREMLJANJE IZGUBE MASE PREMAZA MED UTRJEVANJEM	43
4.2	UGOTAVLJANJE STOPNJE UTRJENOSTI PREMAZOV	44
4.3	OCENJEVANJE TRDOTE FILMOV	46
4.4	ODSTRANJEVANJE PREMAZOV S STEKLA (PRELIMINARNI PREIZKUS)	47
4.5	INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)	48
4.5.1	Nihajni spektri PU premaza	48
4.5.2	Nihajni spektri NC premaza	51
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	55
5.1	RAZPRAVA	55
5.1.1	Ugotovitve pri standardnih metodah spremljanja utrjenosti premazov	55
5.1.2	Analiza FT-IR spektrov	56
5.1.3	Primerjava infrardeče spektroskopije in standardnih metod za spremljanje utrjenosti premazov	59
5.2	SKLEPI	60
6	POVZETEK	62
7	VIRI	64
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: IR absorpcijski trakovi značilnih funkcionalnih skupin.	20
Preglednica 2: Stopnje utrjenosti po standardu DIN 53150.	35
Preglednica 3: Izguba mase premaza med utrjevanjem.	43
Preglednica 4: Stopnja utrjenosti PU premaza.	45
Preglednica 5: Stopnja utrjenosti NC premaza.	45
Preglednica 6: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu (PU premaz).	46
Preglednica 7: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu (NC premaz).	46
Preglednica 8: Učinkovitost različnih sredstev pri odstranjevanju premazov s stekla.	48

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Odvisnost debeline filma in količine odparjenih hlapnih sestavin od časa nanosa.	6
Slika 2: Reakcija nastanka stabilnega uretana.	14
Slika 3: Spektri, posneti med potekom sinteze poliuretana.	22
Slika 4: Nihajni spekter ksilena.	23
Slika 5: Nihajni spekter toluena.	23
Slika 6: Nihajni spekter metil etil ketona.	24
Slika 7: Nihajni spekter butanola.	24
Slika 8: Spektri posneti med potekom sinteze poliuretana.	25
Sliki 9 in 10: Slojnik za nanašanje premazov.	32
Slika 11: Premaza, nanesena na aluminijasto folijo.	33
Sliki 12 in 13: Premaza, nanesena na steklo.	33
Sliki 14 in 15: Uteži za obremenjevanje.	35
Slika 16: Naprava za doseganje želene obremenitve.	36
Slika 17: Nihalo po Königu.	37
Slika 18: Preizkušane na polagalni površini priprave (nihalo je že spuščeno).	37
Slika 19: IR spektrometer.	39
Slika 20: Nastavek z vdolbenim HATR kristalom iz cinkovega selenida.	40
Sliki 21 in 22: Nastavek s HATR kristalom, poravnanim z zgornjo ploskvijo (levo) in folija s premazom, položena na kristal (desno).	40
Slika 23: Zagotovitev dobrega stika med vzorcem in kristalom.	41
Slika 24: Mletje vzorca z ahatno terilnico.	41
Sliki 25 in 26: Pripomoček za nanašanje vzorca v nastavek in nosilec z vzorcem ter s soljo KBr.	42
Slika 27: Spektrometer z vstavljenim nosilcem vzorcev.	42
Slika 28: Izguba mase premaza v odvisnosti od časa po nanosu.	44
Slika 29: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu.	47
Slika 30: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR.	49
Slika 31: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR (izsek med valovnima številoma 1839 cm^{-1} in 640 cm^{-1}).	50
Slika 32: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja. Zgoraj je spekter neutrjenega premaza posnet s tehniko HATR, spodaj so trije spektri navidezno utrjenega premaza, posneti s tehniko KBr.	51
Slika 33: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR.	52
Slika 34: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR (izsek med valovnima številoma 1839 cm^{-1} in 640 cm^{-1}).	53

Slika 35: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja. Zgoraj je spekter neutrjenega premaza, posnet s tehniko HATR, spodaj so trije spektri navidezno utrjenega premaza, posneti s tehniko KBr.

54

KAZALO PRILOG

Priloga A: FT-IR spekter prve komponente PU premaza.

Priloga B: FT-IR spekter druge komponente PU premaza.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Okrajšava:	Pomen:
oz.	oziroma
npr.	na primer
itd.	in tako dalje
min	minuta
NC	nitroceluloza
PU	poliuretan
FT-IR	infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo
HATR	Horizontal Attenuated Total Reflectance
SIST	slovenski nacionalni standard
EN	European Norma
ISO	International Organization for Standardization
DIN	Deutsches Institut für Normung

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Proces utrjevanja pri navidezno utrjenem filmu premaza običajno še ni popolnoma končan. O popolni utrditvi premaza, ko se njegove fizikalno-kemijske lastnosti pri konstantnih pogojih ne spreminjajo več, lahko govorimo šele po treh do štirih tednih od nanosa. Stopnjo utrjenosti lahko spremljamo posredno, z različnimi standardiziranimi metodami karakterizacije, vendar je večina teh metod destruktivnih. Z infrardečo spektroskopijo pa bi lahko proces utrjevanja spremljali ves čas na istem vzorcu, brez porušitve, v kratkih časovnih intervalih. Primernost uporabe te tehnike je odvisna tudi od vrste premaza, katerega utrjevanje preučujemo.

1.2 CILJI RAZISKOVANJA

- Prikazati uporabnost metode infrardeče spektroskopije pri preverjanju stopnje utrjenosti premazov za les.
- Prikazati specifične spektre različnih premazov.
- Dokazati, da se lastnosti premazov spreminjajo še po tem, ko so le-ti navidezno že utrjeni (npr. ko izdelek pride z linije).

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

- Infrardeča spektroskopija je zelo uporabna, hitra in nedestruktivna metoda za določevanje stopnje utrjenosti premazov.
- Nihajni spektri istega premaza se razlikujejo glede na čas od nanosa do meritve, kar verjetno še posebej velja za kemijsko utrjujoče premaze.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 SESTAVA PREMAZOV ZA LES

Premazi za les so v splošnem sestavljeni iz hlapnih in nehlapnih sestavin. Med hlapne sestavine spadajo topila in redčila, k nehlapnim (suha snov) pa prištevamo vse ostalo. V nadaljevanju bomo našteali in opisali glavne sestavine premazov za les. Moramo pa vedeti, da posamezni premazi navadno ne vsebujejo vsega naštetega.

2.2 VLOGA POSAMEZNIH SESTAVIN V PREMAZIH

2.2.1 Veziva

Veziva so filmogeni (filmotvorni) polimerni materiali, ki povezujejo nehlapne sestavine med seboj, jih vežejo na podlago in na podlagi tvorijo film. Lastnosti premazov so v največji meri odvisne od vrste veziva. Filmotvorni materiali tako predstavljajo osnovo premazov za les. Brock in sod. (2000) navajajo sledečo delitev filmotvornih materialov glede na izvor:

2.2.1.1 Naravne snovi

- naravne smole (kolofonija, šelak), naravna olja
- modificirane naravne snovi (modificirane naravne smole in olja)

2.2.1.2 Sintetične snovi

Sintetične snovi, ki se uporabljajo kot veziva v premazih so polimerizacijski in polikondenzacijski produkti. Primeri takih snovi so: nasičeni in nenasičeni poliestri, alkidne smole, akrilne smole, kondenzati formaldehida, epoksidne smole, poliuretanski sistemi, silikonske smole, itd.

Naravne snovi so se uporabljale v proizvodnji starejših premazov, sodobni pa vsebujejo različne sintetične snovi.

2.2.2 Topila

Topila so hlapne organske tekoče spojine, v katerih se polimerna veziva fizikalno raztapljajo. Čim bolj učinkovito je topilo, tem nižjo viskoznost ima raztopina polimera enake koncentracije. Sestava topil v premazu določa njegove aplikacijske lastnosti in potek sušenja. Najpogostejša topila so: acetatni estri, ketoni, alkoholi, aromatski in alifatski ogljikovodiki ter tudi voda (Kotnik, 2003).

2.2.3 Redčila

Redčila so hlapne organske tekoče spojine ali zmesi teh spojin, ki same polimera (veziva) ne raztapljajo (ali pa le slabo), so pa primerne za razredčenje raztopin. Pogosto odparijo hitreje od pravih topil, kar ima ugodne posledice pri sušenju (Kotnik, 2003). Redčila uporabljamo predvsem z namenom uravnavanja delovne viskoznosti premazov (lažje nanašanje). Tu gre sicer za iste snovi kot pri topilih.

2.2.4 Pigmenti

Pigmenti so drobno zmleti delci materialov za obarvanje, netopni v vodi, topilih in ostalih sestavinah premazov. Premazom dajejo želeno barvo, sami po sebi pa niso sposobni fiksiranja na obdelovano površino. Osnovna delitev pigmentov je na naravne in sintetične. Sintetične nadalje delimo na organske in anorganske, naravni pa so skoraj izključno anorganskega izvora (Alić, 1997). Poleg obarvanja je njihova vloga v premazih tudi vpliv na nekatere lastnosti (mehansko odpornost, trdoto, trajnost, itd.). Predvsem je pomembno, da dodani pigmenti ne poslabšajo lastnosti premazov. Zelo pomembni sta velikost in geometrija ter količina uporabljenih pigmentnih delcev. Najpogosteje uporabljena spojina je titanov dioksid.

2.2.5 Polnila

Polnila so pigmentom podobne snovi. Prav tako so netopna v uporabljenem mediju, vendar pa imajo sama le majhno ali nikakršno sposobnost prekrivanja. Polnila lahko izboljšajo učinek prekrivnosti pigmentov in druge lastnosti premazov (preprečevanje usedanja in izplavljanja pigmentov, povečanje sposobnosti premaza za zapolnjevanje površine, omogočanje hitrejšega utrjevanja, izboljšanje brustnosti, motnenje filma, itd.) (Kotnik, 2003). Premazu pa tudi povečajo volumen in ga pocenijo. Za polnila se uporablja kemijsko

inertne materiale. Najpogosteje uporabljene spojine so barijev sulfat, kalcijev karbonat, aluminosilikati, kaolin, amorfni silicijev dioksid, itd.

2.2.6 Mehčala

Alić (1997) navaja, da so mehčala oziroma plastifikatorji nehlapna ali nizkohlapna sredstva, katera dodajamo premazom z namenom doseganja elastičnosti suhega filma ter znižanja temperature, pri kateri določen polimer postane krhek. Plastifikacija sestoji iz zniževanja viskoznosti premaza in omogočanja sprememb v konfiguraciji makromolekul oziroma pregrupiranja le-teh. Kemično so plastifikatorji zelo inertni, tako da ne reagirajo s sestavinami premazov. Kot plastifikatorje uporabljamo alkohole, estre, ketone, olja, itd. Dodajamo jih premazom, ki tvorijo krhke filme (npr. nitrocelulozni premazi). Njihova uporaba pa je na splošno v upadanju, saj je večina veziv, ki se jih uporablja dandanes, sama po sebi fleksibilnih.

2.2.7 Dodatki

Različni dodatki se premazom dodajajo za izboljšanje lastnosti med izdelavo, med hranjenjem, pred uporabo in med nanašanjem, pa tudi za izboljšanje poteka sušenja ter lastnosti suhega filma (Kotnik, 2003). Dodaja se jih v razmeroma majhnih količinah, lahko pa so v trdni ali tekoči obliki.

2.2.7.1 Zgoščevala

Zgoščevala so snovi, ki so dodane tekočini z namenom povečanja njene viskoznosti (Pavlič in Petrič, 2002). Z dodatkom zgoščeval se delež suhe snovi ne spremeni.

2.2.7.2 Dodatki za boljše razlivanje

Dodatki za boljše razlivanje so snovi, ki znižujejo površinsko napetost premazov ter tako omogočajo boljše razlivanje le-teh.

2.2.7.3 Sredstva za doseganje mat izgleda površine filma

Matirna sredstva se uporablja za doseganje mat oziroma polmat izgleda površine filma premazov (silicijev dioksid, razni voski).

2.2.7.4 Katalizatorji

Katalizatorji so sredstva, ki sprožijo in/ali pospešujejo proces utrjevanja premazov.

2.2.7.5 Sredstva za pospešitev procesa utrjevanja

Z dodatkom teh sredstev se doseže hitrejši potek kemijske reakcije utrjevanja.

2.2.7.6 Inhibitorji

Zaviralci (inhibitorji) upočasnijo kemijsko reakcijo polimerizacije, npr. tako, da reagirajo s prostimi radikali. Zaviralci se zaradi tega v procesu utrjevanja kemijsko spremenijo (Bentley in Turner, 1998). Uporablja se jih predvsem zato, da proces utrjevanja ne poteka že med skladiščenjem premaza.

2.2.7.7 Omakala

Omakala (surfaktanti) so površinsko aktivne snovi, ki znižujejo površinsko napetost tekoče faze premazov. Z dodatkom teh sredstev dosežemo boljše dispergiranje trdnih delcev (stabilnejši sistem) ter boljše omakanje in s tem boljši oprijem premazov na podlago.

2.2.7.8 Barvila

Barvila so naravne ali sintetične snovi, ki dajo zahtevano barvo premaznemu materialu, v katerem so raztopljena (Pavlič in Petrič, 2002). Od pigmentov se razlikujejo v tem, da so topna v tekoči fazi premazov.

2.2.7.9 Ostala sredstva

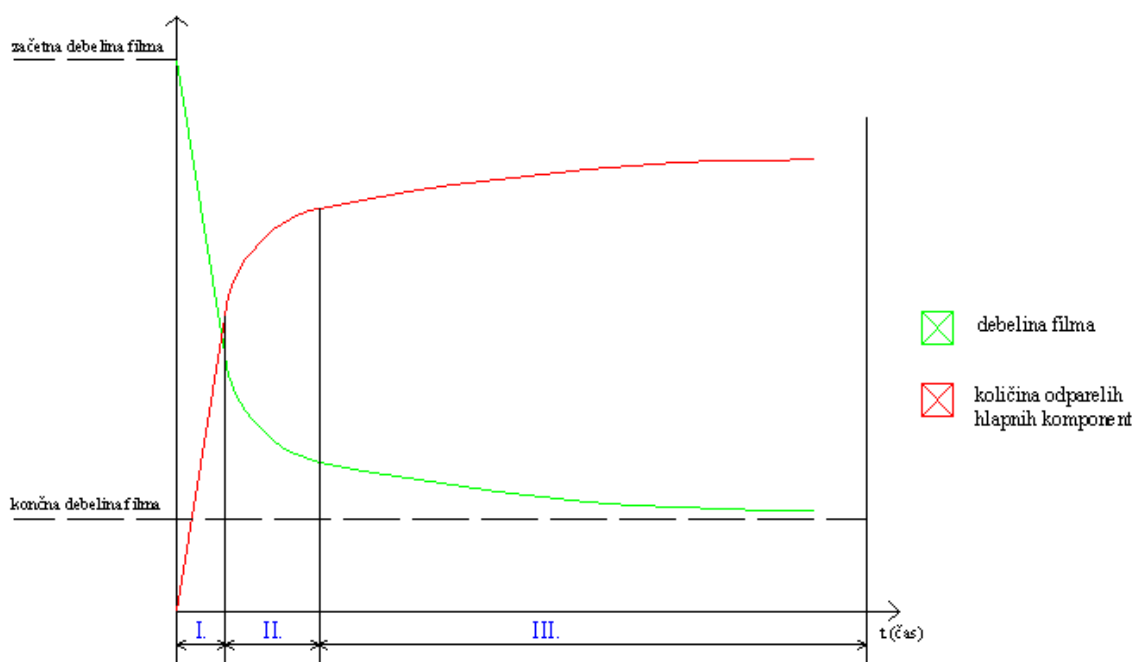
Poleg zgoraj naštetih sredstev, premazom lahko dodamo še sredstva za povečanje svetlobne obstojnosti (UV absorberje), antipenilce, sredstva proti nastajanju kože, biocide, sredstva za izboljšanje brsnosti površine filma, preprečevanje usedanja ali izplavljanja pigmentov v posodah med skladiščenjem premazov, za povečanje sijajnosti in površinske trdote, itd.

2.3 PROCESI UTRJEVANJA PREMAZOV

Pretvorba tekočega premaza v utrjen film se vrši z odparevanjem hlapnih sestavin premaza (fizikalno utrjevanje), s pomočjo kemijske reakcije (kemijsko utrjevanje) ali pa kombinirano (fizikalno in kemijsko utrjevanje).

2.3.1 Fizikalno utrjevanje premazov

Prehod iz tekočega v utrjeno stanje, z odparevanjem hlapnih sestavin premaza, spremlja nenehno zmanjševanje debeline filma (Alić, 1997). Med procesom utrjevanja ne pride do nobenih kemijskih sprememb v polimeru (Bentley in Turner, 1998). Molekule veziva so že dokončno formirane. V filmu, ki nastane z odparevanjem topil in redčil, so vezi med makromolekulami šibke. Celoten proces lahko razdelimo na tri značilne faze, ki so jasno razvidne na sliki 1.



Slika 1: Odvisnost debeline filma in količine odparjenih hlapnih sestavin od časa nanosa (povzeto po Alić, 1997).

2.3.1.1 Konvektivni del procesa utrjevanja (faza I)

Prva faza utrjevanja nastopi takoj po nanosu premaza na podlago. Prenos snovi se vrši z gibanjem (konvekcija). V tej fazi poteka intenzivno odparevanje hlapnih sestavin in

upadanje debeline filma, kar se odraža na hitrem povečanju viskoznosti nanesenega premaza. Najhitreje se povečuje viskoznost površinskega sloja nanosa, kar privede do tvorbe tankega želatinastega sloja (površinske opne), s čemer se prva faza zaključi (Alić, 1997). V prvi fazi se notranje napetosti, ki nastajajo med utrjevanjem, uspešno sproščajo. Ta faza, ki razmeroma hitro poteče, je sicer najpomembnejša za dobro oblikovanje filma.

2.3.1.2 Kombiniran (konvektivni in difuzijski) del procesa utrjevanja (faza II)

Druga faza utrjevanja se začne s tvorbo površinske opne in konča, ko je premaz na otip utrjen. Pojavi se že proces difuzije (gibanje delcev zaradi razlike v koncentraciji topil). Upadanje debeline v tej fazi lahko spremlja tudi deformiranje površine filma, do česar pride zaradi vdolbin (por) na nanašalni površini. Deformacije so posledica krčenja, ki je sorazmerno z debelino filma. Na mestih por in ostalih neravnin je debelina filma večja, zato so večje tudi deformacije. Krčenje filma ovira njegova adhezija z nanašalno površino, zato prihaja do nateznih obremenitev, ki se zmanjšujejo s pomočjo pojavov sproščanja v še ne dokončno utrjenem filmu. Sproščanje napetosti je učinkovitejše pri počasnejšem odvijanju utrjevanja (Alić, 1997). Druga faza je daljša od prve in navadno traja nekako do 24 ur.

2.3.1.3 Difuzijski del procesa utrjevanja (faza III)

V tej fazi se ustvari končna debelina filma, površina se lahko dodatno deformira, notranje napetosti naraščajo, film pa izgublja tudi svoje elastične in plastične lastnosti (poveča se modul elastičnosti). Premaz prehaja v trdno fazo, čeprav se v njem še dalj časa zadržujejo ostanki hlapnih sestavin (Alić, 1997). Zaradi nateznih obremenitev v filmu lahko prihaja tudi do raznih napak. V primeru nateznih napetosti, ki so večje od kohezijskih sil v premazu, se pojavijo razpoke v filmu. Če pa so natezne napetosti večje od adhezijskih sil na podlago, lahko pride do odstopanja premaza od podlage.

2.3.2 Kemijsko utrjevanje premazov

Kemijsko utrjevanje je posledica različnih kemijskih reakcij, s katerimi se povečujejo in v prostorsko mrežo povezujejo (reakcija premreženja) molekule veziva (Kotnik, 2003). Utrjevanje se, kakor navaja Alić (1997), lahko vrši s procesom polikondenzacije, oksidacijske polimerizacije ali polimerizacije, odvisno od vrste premaza. Pri navedenih kemijskih reakcijah pa je pogosto prisotno tudi odparevanje hlapnih sestavin, tako da gre

pravzaprav za kombinirano fizikalno-kemijsko utrjevanje. Bentley in Turner (1998) opisujeta kemijsko utrjevanje premazov na sledeč način:

2.3.2.1 Utrjevanje s kemijsko reakcijo med premazom in snovmi iz okolice

Kisik in vodna para sta glavni reaktivni snovi v zraku. Kisik lahko reagira z olji in drugimi nenasičenimi zmesmi, povzroči nastanek prostih radikalov in tako sproži polimerizacijo. Prav tako lahko, pri določenih premazih, sproži polimerizacijo tudi voda iz zraka. V obeh primerih pride do utrjevanja premaza s pomočjo zraka, tako da je zelo pomembno dobro tesnenje posode, kjer se premaz nahaja pred uporabo. Tako preprečimo začetek poteka kemijske reakcije še pred nanosom premaza na površino. Po nanosu začnejo hlapne sestavine odparevati, prične pa se tudi premreževanje. Tekoči, linearni ali razvejani polimeri se preoblikujejo v trden premrežen film, ki je netopen v topilih, uporabljenih v tekočem premazu. Pri sobni temperaturi poteka proces utrjevanja relativno počasi, saj morajo reaktivne snovi iz zraka prodreti v film, preden pride do utrjevanja. Z premreževanjem se tvorijo vedno večje molekule. Premaz utrjuje hitreje, če so reaktivne molekule v premazu velike. Če so prvotne molekule velike, je potrebno manj premreženj za njihovo združevanje in celoten proces utrjevanja tako poteče hitreje. Pri večjih molekulah pa nastopijo težave z nanašanjem, tako da je potreben nek kompromis. Kemijska reakcija se lahko nadaljuje še dolgo po tem, ko je film na otip že utrjen. Pravzaprav se spremembe v filmu dogajajo tudi še kasneje v uporabi, s tem pa se spreminjajo tudi lastnosti filma.

2.3.2.2 Utrjevanje s kemijsko reakcijo med sestavinami v premazu

Reagenti so pri tem načinu utrjevanja prisotni v premazu. Premaz mora ostati kemijsko stabilen v času skladiščenja, sestavine pa ne smejo reagirati med seboj, dokler premaza ne nanesemo. To se doseže z ločevanjem reaktivnih sestavin na dva ali več delov (mešanje tik pred uporabo) ali pa z uporabo sestavin, ki reagirajo le ob povišani temperaturi ali ob izpostavitvi določenim oblikam sevanja (npr. UV utrjevanje). Tem premazom pravimo dvokomponentni oziroma enokomponentni sistemi. Dvokomponentni premazi so manj priljubljeni, saj je pred mešanjem potrebno merjenje količin obeh komponent, pa tudi zato, ker so po mešanju uporabni le omejeno časovno obdobje. Dvokomponentnemu sistemu se je moč izogniti s takšnim redčenjem reagentov s topili, da reakcija sicer poteka že v posodi, vendar zelo počasi, ko pa premaz nanesemo in topila odparijo, proces poteka veliko hitreje. To lahko dosežemo tudi z dodatkom sredstev za zaviranje reakcije utrjevanja.

2.4 NITROCELULOZNI PREMAZI ZA LES (NC PREMAZI)

NC premazi so v površinski obdelavi pohištva med najstarejšimi premazi, se pa še vedno pogosto uporabljajo. Izdelujejo jih v številnih različicah (brezbarvni, transparentni, barvni premazi za različne faze obdelave, različne vrste pohištva in za razne tehnike nanašanja). Njihova uporaba pa v zadnjem času močno upada zaradi sledečih razlogov:

- Zahteva se že tak nivo kvalitete končne obdelave, ki ga z uporabo NC premazov največkrat ni mogoče doseči.
- Visoka vsebnost izparljivih topil jih uvršča visoko na spiskih okolju škodljivih snovi.
- Topila so se v zadnjih letih dražila relativno hitreje od drugih sestavin premazov, zaradi česar je cena površinske enote, obdelane z NC premazi vedno manj konkurenčna.
- Novejši reakcijski premazi, z višjo vsebnostjo filmotvornih snovi, so že močno izpopolnjeni v lastnostih, ki omogočajo enostavnejšo uporabo (Kotnik, 2003).

NC premazi so fizikalno utrjujoči enokomponentni sistemi, ki vsebujejo 20 % do 40 % suhe snovi ter 60 % do 75 % hlapnih sestavin. Utrjen film torej nastaja z izparevanjem hlapnih sestavin. Sestavljajo jih vezivo, topila, redčila, pigmenti, mehčala, polnila in različne smole ter dodatki.

2.4.1 Sestavine NC premazov za les in njihova vloga

2.4.1.1 Celuloza kot osnova nitroceluloznih premazov

Celuloza je v naravi najbolj razširjen polisaharid. Tvori namreč osnovo rastlinskih celic. Kemijska formula celuloze je $C_6H_7O_2(OH)_3$. V vsaki glukozni enoti so po tri hidroksilne (OH) skupine, ki ob kemijski reakciji z alkoholi tvorijo proste, ob reakciji s kislinami pa sestavljene estre celuloze (Alić, 1997).

2.4.1.2 Vezivo

Vezivo v NC premazih predstavlja nitroceluloza. Nitroceluloza (celulozni nitrat) je celulozni ester dušikove(V) kisline. Pridobivajo jo z obdelovanjem celuloze z zmesjo dušikove(V) kisline (HNO_3), žveplove(VI) kisline (H_2SO_4) in vode. Postopku pravimo nitriranje. Glede na stopnjo nitriranja (izraženo z vsebnostjo dušika) delimo nitrocelulozo na nitrocelulozo tipa A (vsebnost dušika od 10,6 % do 11,2 %) ter nitrocelulozo tipa E (vsebnost dušika od 11,8 % do 12,2 %). Tip A oziroma E se nanaša na topnost (v alkoholih

ali v estrih) (Brock in sod., 2000). Za proizvodnjo premazov se uporablja nizko nitrirano celulozo. Pomembna lastnost nitroceluloze je dolžina celuloznih molekul, ki vpliva na viskoznost NC premazov. Dolžina molekularnih verig vpliva tudi na lastnosti filmov. Daljše so verige, boljše so mehanske lastnosti filmov (Alić, 1997).

2.4.1.3 Topila

Topila so mešanice pravih topil, ki raztapljajo nitrocelulozo (estri in ketoni) in večje količine redčil (alkoholi, toluen, ksilen, bencin, itd.), ki so cenejša, znižujejo pa viskoznost raztopine in pri sušenju hitreje izparijo iz filma. Sestava topil je vedno prilagojena tehniki nanašanja in utrjevanja. Pri utrjevanju NC premazov je pomembno, da prava topila zadnja izparijo iz filma (Kotnik, 1990).

2.4.1.4 Redčila

Redčila so mešanice topil in drugih snovi, ki se uporabljajo predvsem za razredčevanje premazov na delovno viskoznost. Običajno so redčila za različne tehnike nanašanja različne sestave. Utrjen film NC premaza se v redčilu z nizko vsebnostjo pravih topil običajno ne raztaplja, temveč se le zmehča in nabreka (Kotnik, 1990).

2.4.1.5 Različne smole v vlogi polnil in dodatkov za izboljšanje lastnosti

Alkidne smole

Alkidne smole se dodaja predvsem kot nižjemolekularne polimere, ki imajo vlogo polnila. Dodaja se jih v razmerju enega do treh delov na en del nitroceluloze. Poleg povečanja filmotvorne snovi v premazu ter pocenitve premaza, omogočajo tudi hitrejši proces utrjevanja, boljši oprijem na podlago, lažje vmešavanje pigmentov, večjo elastičnost premazov itd. Uporablja se nasičene alkidne smole z nizko do srednje visoko vsebnostjo olja (30 % do 60 %), najpogosteje sojinega, ricinusovega ter kokosovega.

Modificirane alkidne in druge smole

Z dodatkom tovrstnih smol se lahko zelo izboljšajo določene lastnosti NC premazov, katere zato pogosto imenujemo kombinirani NC premazi. Kombinirani NC premazi običajno vsebujejo večji delež smol in manj nitroceluloze. Utrjen film ima boljše lastnosti, saj poleg fizikalnega, delno poteka tudi kemijsko utrjevanje. Film premaza tako postane

težje topen (ali celo netopen), trši in bolj odporen. Vrste smol in učinki le-teh (Kotnik, 2003):

- Plastificirane sečninske, ketonske in melaminske smole povečajo debelino filma ter izboljšajo lesk, oprijemnost in trdoto, če so utrjene pri povišani temperaturi.
- Nasičene poliestrske smole povečajo odpornost NC premazov na bencin in svetlobo, izboljšajo pa tudi trdoto.
- Akrilirane alkidne smole hitreje oddajajo topila, izboljšajo oprijem na podlago, kemijske in mehanske lastnosti filmov ter svetlobno obstojnost.
- Uretanske smole omogočajo hitrejše sušenje in izboljšajo kemijsko in mehansko odpornost filmov.

2.4.1.6 Ostala polnila in pigmenti

Zanje v recepturah večine NC premazov ni posebnih omejitev (Kotnik, 2003).

2.4.1.7 Mehčala

Mehčala, uporabljena v NC premazih, so nizkomolekularni organski in anorganski estri (npr. etanola, propanola in butanola s stearinsko, oleinsko, adipinsko, ftalno ter fosforjevo kislino), pa tudi olja (npr. nasičeno ricinusovo). Dodajajo se za plastifikacijo sicer preveč krhkih nitroceluloznih filmov. Nekatera mehčala nitrocelulozo topijo, druga pa ne, kar ima zelo različne posledice. Če jo topijo, upočasnijo oddajanje topil in s tem utrjevanje, vendar utrjen film premaza obdrži bolj homogeno sestavo in se pri različnih pogojih manj spreminja. Če je ne raztapljajo, je utrjevanje filma hitrejše, obstaja pa možnost, da se iz utrjenega premaza mehčala selijo na površino in s tem povzročajo povečanje krhkosti filma ter razne neugodne površinske učinke (Kotnik, 2003).

2.4.1.8 Dodatki

NC premazi lahko vsebujejo najrazličnejše dodatke, saj so na trgu mnogi tipi premazov, ki so prilagojeni različnim zahtevam. Za povečanje brusnosti se v brezbarvnih temeljnih premazih uporablja predvsem cinkov stearat. V pigmentiranih premazih brusnost povečujejo tudi polnila. Za doseganje mat izgleda površine filma se v NC premazih uporabljajo disperzije trših voskov (karnauba, polietilenski) in aluminijev stearat, predvsem pa fino mlet naravni ali sintetični silicijev dioksid (Kotnik, 2003). V NC

premaze se dodaja tudi sredstva proti porumenitvi filmov, za preprečevanje usedanja, boljše razlivanje, itd.

2.4.2 Osnovne vrste NC premazov

Obstajajo najrazličnejše vrste NC premazov, prilagojene različnim tehnikam nanašanja in namenu uporabe. V grobem se razlikujejo predvsem po vsebnosti suhe snovi ter različnih dodatkih. Tako poznamo temeljne, končne in univerzalne premaze različnih stopenj sijaja in obarvanosti, za polivanje, brizganje, potapljanje, valjni nanos, itd.

2.4.3 Lastnosti NC premazov

Glavna značilnost NC premazov je hiter potek utrjevanja. Brez dodatka smol je nitroceluloza nagnjena k razkrajanju pod vplivom UV svetlobe. Film premaza lahko tako pri izpostavitvi sončni svetlobi porumeni in postane moten. Filmi NC premazov imajo tudi slabšo sposobnost adhezije ter odpornost proti kemikalijam. Opazno izboljšanje je doseženo ob dodatku alkidnih in akrilnih smol ter mehčal (Ambrosi in Offredi, 1996).

Prednosti

- enokomponentna sestava
- enostavna priprava in dolgotrajna uporabnost
- hitro utrjevanje
- ekonomičnost
- sposobnost nanašanja z vsemi nanašalnimi tehnikami
- enostavno čiščenje orodja in strojev za nanašanje
- preprosta popravila obdelanih površin

Pomanjkljivosti

- visok delež organskih topil in redčil
- škodljivost zdravju in okolju
- visoka vnetljivost in nevarnost eksplozij
- slaba mehanska odpornost
- slaba odpornost proti kemikalijam
- nagnjenost filma k rumenenju

- slaba pokrivnost
- občutljivost na vlago med uporabo
- nagnjenost k usedanju
- pogosto ne omogočajo dovolj kakovostne površinske obdelave

2.4.4 Področja uporabe NC premazov

NC premaze se uporablja za površinsko obdelavo manj kakovostnega pohištva ter izdelkov, ki niso izpostavljeni večji obrabi, mehanskim poškodbam, vlagi, kemikalijam ter UV svetlobi. Primerni so za obdelavo stropnih in stenskih oblog, galanterije ipd. Ob zahtevani visoki stopnji sijaja, se NC premazov običajno ne uporablja. Ob dodatku različnih smol (kombinirani NC premazi) se področje njihove uporabe širi.

2.5 POLIURETANSKI PREMAZI ZA LES (PU PREMAZI)

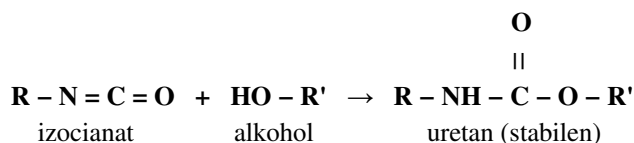
PU premazi imajo pomembno mesto v površinski obdelavi pohištva. Utrjevanje poteka po specifični reakciji z utrjevalcem, zato jih uvrščamo med kemijsko utrjujoče premaze. Sočasno s premreževanjem pa poteka tudi izhlapevanje topil, torej gre za kombinacijo kemijskega in fizikalnega utrjevanja.

PU premazi so eno- ali dvokomponentni sistemi, s srednjevisoko vsebnostjo suhe snovi (30 % do 60 %) (Kotnik, 2003). V praksi se uporabljajo predvsem dvokomponentni PU premazi. Enokomponentni sistemi reagirajo z vodo iz lesa ali zraka, pri dvokomponentnih pa izocianati prve komponente, reagirajo z –OH skupinami druge. Modifikacije PU premazov se izvaja predvsem s ciljem povečanja vsebnosti suhe snovi, odpravljanja slabosti ter poudarjanja ugodnih lastnosti. Premazom se lahko dodaja različne dodatke, pa tudi druge smole, ki utrjujejo z izparevanjem hlapnih sestavin (Alić, 1997). Zaradi nižje vsebnosti topil jih uvrščamo med ekološko nekoliko bolj sprejemljive premaze za les.

2.5.1 Sestavine PU premazov za les in njihova vloga

2.5.1.1 Poliuretani kot osnova poliuretanskih premazov

Uretani nastajajo pri kemijski reakciji izocianata ($-N=C=O$) z alkoholi ($-OH$ skupina).



Slika 2: Reakcija nastanka stabilnega uretana (Brock in sod., 2000).

Če v reakciji nastopata diizocianat in dvo-funkcionalni alkohol (diol), nastane linearni poliuretan. Pri večfunkcionalnih izocianatih in/ali poliolih pa nastane razvejan ali celo premrežen polimer (Brock in sod., 2000). V površinski obdelavi se najpogosteje uporabljajo aromatski in alifatski izocianati ter alkidne smole s prosto hidroksilno skupino (predvsem poliestrske smole) (Alić, 1997).

Brock in sod. (2000) omenjajo poliuretane kot izredno vsestranske in zato tudi široko uporabljene.

2.5.1.2 Vezivo

Vezivo predstavlja v enokomponentnih premazih PU-prepolimer, v dvokomponentnih premazih pa je sestavljeno iz dveh reakcijskih komponent. Prva komponenta so nizkoviskozne raztopine pustih alkidnih in akrilnih smol z zadostnim številom prostih hidroksilnih skupin ($R_1\text{-OH}$), drugo komponento pa predstavljajo raztopine različnih nizko- in srednjemolekularnih izocianatov z določenim številom prostih reakcijskih izocianatnih skupin ($R_2\text{-N=CO}$) (Kotnik, 2003). Z mešanjem navedenih komponent, se prične kemijska reakcija polimerizacije. Komponente premaza se zato zmeša neposredno pred samim nanašanjem ali med nanašanjem, polimerizacija pa poteka v filmu, oblikovanem na obdelovalni površini (Alić, 1997). Na hitrost reakcije vplivajo količine reagentov, temperatura in pH.

2.5.1.3 Topila

V PU premazih se uporabljajo takšna topila, ki ne reagirajo z izocianati. Alkoholov in alkoholnih etrov se v ta namen torej ne uporablja. Vsebujejo lahko le zanemarljivo količino vode. Problematična so tudi topila, ki se rada mešajo z vodo (npr. aceton), saj lahko le-ta vežejo nase vlago iz zraka (Bentley in Turner, 1998). Kotnik (2003) navaja uporabo mešanic estrov (npr. metilacetat, etilacetat), ketonov (aceton, metilketon) in aromatskih ogljikovodikov (toluen, ksilen, itd.).

2.5.1.4 Redčila

Za redčenje PU premazov, se največkrat uporablja aromatske ogljikovodike in bencine z nizkim vreliščem.

2.5.1.5 Pigmenti in polnila

Sestava veziva v PU premazih omogoča sprejem visokih količin pigmentov in polnil. Posebnih zahtev za te ni (Kotnik, 2003).

2.5.1.6 Utrjevalci

Utrjevalci so pravzaprav ena izmed komponent dvokomponentnih PU premazov. Gre za raztopine različnih nizkomolekularnih izocianatnih polimerov aromatskega in alifatskega tipa. Ob manjši količini dodanega utrjevalca, se podaljša obstojnost mešanice, nekoliko upočasni utrjevanje in poveča elastičnost filma. Večja količina utrjevalca ima nasproten učinek. Aromatski utrjevalci so reaktivnejši, vendar tvorijo rumenkasto obarvane filme. Alifatski in kombinirani utrjevalci pa so počasnejši, vendar omogočajo nastanek neobarvanih in svetlobno obstojnih filmov (Kotnik, 2003). Alifatski utrjevalci so tudi dražji in jih uporabljamo, kadar se zahteva zelo visoko stopnjo kakovosti površinske obdelave (Ambrossi in Offredi, 1996). Izocianati pa so zdravju škodljivi, saj dražijo sluznico in povzročajo alergijske reakcije ob dotiku ali inhalaciji. V zadnjem obdobju se je zato pojavila težnja po uporabi nadomestnih snovi, ki po lastnostih ne bi zaostajali za izocianati. Navkljub delno uspešnim raziskavam pa ustreznih nadomestkov še ni na voljo (Brock in sod., 2000).

2.5.1.7 Dodatki

V PU premaze se dodaja večina običajnih dodatkov, za boljše razlivanje, dispergiranje, proti usedanju, za izboljšanje brsnosti, za matiranje in za pospeševanje reakcije utrjevanja (Kotnik, 2003).

Za izboljšanje brsnosti

Za izboljšanje brusnih lastnosti brezbarvnim temeljnim premazom dodajamo cinkov stearat, ki mora biti ustrezne kvalitete, sicer lahko povzroča nastanek močnejše pene pri mešanju premaza (npr. v polivalnem stroju). Pri barvnih temeljih je ta problem manj

izrazit, saj se jim dodaja manj cinkovega stearata, zaradi navzočnosti alumosilikatnega polnila.

Za matiranje

Za doseganje mat izgleda površine filma brezbarvnih in barvnih končnih premazov se običajno uporablja kombinacija fino mletega silicijevega dioksida in trdih voskov.

Za boljše razlivanje

Dodatki za boljše razlivanje so pri PU premazih pomembni, saj se brez njih relativno slabo razlivajo. V ta namen se uporabljajo silikonska olja in silikonske smole ter nekateri celulozni estri.

Za pospeševanje reakcije utrjevanja

Pri PU premazih uporabljamo različne pospeševalce. Nekateri so manj aktivni in pospešujejo le reakcijo med $-OH$ skupinami smole in izocianatnimi skupinami (npr. kobaltov naftenat in kositrov dibutildilaurat), drugi pa so aktivnejši in pospešujejo tudi stranske reakcije z vodo, ki jo vsebujejo topila ali pa v film vstopa iz okoliškega zraka (npr. aaminski pospeševalci). Vsi pospeševalci so nekoliko alkalni, saj kisline zavirajo reakcijo utrjevanja.

2.5.2 Osnovne vrste PU premazov

Osnovna delitev PU premazov je na eno- in dvokomponentne, lahko pa jih še nadalje delimo glede na namen uporabe in druge lastnosti (npr. PU izolacijski premazi, PU brezbarvni ali barvni premazi, PU akrilni premazi, modificirani PU premazi itd.).

2.5.2.1 Enokomponentni PU premazi

Enokomponentni PU premazi so raztopine PU polimera, ki ima v svoji molekularni zgradbi še proste izocianatne skupine (prepolimer). Utrjujejo tako, da ob minimalnem oddajanju toplote absorbirajo vlago iz zraka, ki omogoči kemijsko reakcijo premreženja. Pri reakciji se sprošča ogljikov dioksid (oksidacijsko utrjevanje). Enokomponentni premazi vsebujejo le od 20 % do 30 % suhe snovi. Potreben je tanjši nanos (80 g/m^2 do 100 g/m^2), saj v nasprotnem primeru lahko nastanejo napake v filmu. Pomembno je dobro tesnenje embalaže, da reakcija ne poteka že med skladiščenjem. Enokomponentni PU premazi so univerzalni in preprosti za uporabo. Zaradi njihove občutljivosti in nestabilnosti, ki je

povezana z načinom utrjevanja, se jih redko uporablja (Jaić in Živanović-Trbojević, 2000). Brock in sod. (2000) med enokomponentne PU premaze uvrščajo tudi sisteme z blokiranimi izocianati, ki utrjujejo pri povišani temperaturi in praškaste PU premaze.

2.5.2.2 Dvokomponentni PU premazi

Dvokomponentni PU premazi so v površinski obdelavi lesa pomembnejši. V grobem so sestavljeni iz osnovne smole in utrjevalca. Komponenti zmešamo med seboj v ustreznem razmerju tik pred uporabo (Ambrossi in Offredi, 1996). Utrjujejo s kemijsko reakcijo med komponentama, hkrati pa se v manjši meri vrši tudi izparevanje topil. Vsebujejo do 70 % suhe snovi. Pri dvokomponentnih premazih je dovoljen debelejši nanos (do 200 g/m²). Uporabnost mešanice se pri višji zračni vlažnosti in temperaturi skrajša, hitrost utrjevanja pa se poveča, zaradi česar se poveča možnost nastanka napak.

2.5.3 Lastnosti PU premazov

Vsem poliuretanskim premazom je skupen trd in hkrati elastičen utrjen film, odporen proti obrabi in kemikalijam ter dobra sposobnost adhezije z nanašalno površino. Izrazita prednost premazov, ki utrjujejo z reakcijo izocianatov, je sposobnost utrjevanja tudi pri temperaturi 0°C (Bentley in Turner, 1998).

Prednosti

- ustvarjajo trde, a hkrati elastične filme
- zelo dobra adhezija z nanašalno površino
- odpornost filmov proti udarcem, obrabi, vremenskim vplivom in kemikalijam
- tvorijo debelejšje filme, kar omogoča kakovostno obdelavo z manjšim številom nanosov
- ekološko ugodnejša vrsta premazov
- razmeroma kratek čas utrjevanja
- omogočajo doseganje različnih stopenj sijaja
- dobra izolativnost
- dobro zapolnjujejo pore in vežejo pigmente
- trajni filmi

Pomanjkljivosti

- krajši čas uporabnosti mešanice (od 2 do 8 ur)

- občutljivost izocianatne komponente na zračno vlago, kar je potrebno upoštevati pri skladiščenju
- nekoliko slabša sposobnost razlivanja
- nagnjenost filma k rumenenju
- relativno visoka cena

2.5.4 Področja uporabe PU premazov

Uporaba PU premazov še vedno narašča, saj le-ti omogočajo visoko kvaliteto obdelave, so ekološko kar sprejemljivi in niso preveč zahtevni glede utrjevanja. Uporablja se jih predvsem tam, kjer so površine zelo obremenjene zaradi pogoste uporabe določenega izdelka (Alić, 1997). Primeri takšnih izdelkov so kuhinjsko, šolsko, pisarniško, stanovanjsko in laboratorijsko pohištvo ter pohištvo v restavracijah, športni pripomočki, notranja vrata, stopnice, parket, itd. Možna je tudi zunanja uporaba.

2.6 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)

Infrardeča (nihajna, vibracijska) spektroskopija je uveljavljena analitska metoda identifikacije snovi s snemanjem spektrov absorbirane infrardeče svetlobe. Najpogosteje se uporablja za identifikacijo neznanih snovi. Temelji na dejstvu, da molekule absorbirajo infrardeče sevanje, pri tem pa se povečuje frekvenca pri kateri vezi vibrirajo (se raztezajo ali upogibajo) (Central Connecticut ... , 2006). Energija sevanja narašča z večanjem frekvence in upada s povečevanjem valovne dolžine (Pine in sod., 1984). Infrardeča svetloba ima večje valovne dolžine (med 2,5 μm in 25 μm) od vidne svetlobe (med 0,4 μm in 0,8 μm) (Central Connecticut ... , 2006). Energija sevanja infrardeče svetlobe je torej manjša. Valovnim dolžinam IR svetlobe ustrezajo valovna števila med 4000 cm^{-1} in 400 cm^{-1} . Valovno število je merilo, sorazmerno frekvenci valovanja.

Nihajni spekter je grafični prikaz količine absorbirane ali prepuščene IR svetlobe (v %) pri določenih valovnih številih (Volland, 1999). Energije vibracij v organskih molekulah ustrezajo infrardečem valovanju pri valovnih številih med 1200 cm^{-1} in 4000 cm^{-1} . Ta del nihajnega spektra je najpomembnejši za odkrivanje funkcionalnih skupin v organskih spojinah. Pogosto ga imenujemo tudi področje funkcionalnih skupin. Problematičen del nihajnih spektrov je pri valovnih številih, nižjih od 1600 cm^{-1} , saj je tu običajno veliko trakov, kar je neugodno za analizo. Ravno na to področje pa moramo biti pri analizi najbolj pozorni, saj je pri vsaki snovi edinstveno ter tako omogoča prepoznavanje snovi (Pine in sod., 1984).

Vzorec v spektrometru je izpostavljen neprestanemu spreminjanju valovnih dolžin infrardečega sevanja, svetlobo pa absorbira, kadar je energija vhodnega sevanja enaka energiji določene molekulske vibracije. Mnoge vezi se pojavljajo na specifičnih mestih v spektru, kar omogoča prepoznavanje (Pine in sod., 1984). Metodo infrardeče spektroskopije lahko uporabimo na vzorcih v plinastem, tekočem ali trdnem agregatnem stanju (Michigan State ... , 2005).

Z metodo infrardeče spektroskopije lahko spremljamo tudi odparevanje topil pri fizikalno utrjujočih premazih in potek polimerizacijskih reakcij pri kemijsko utrjujočih premazih (spremljanje utrjevanja premazov) (Campbell, 2000). Pozorni moramo biti predvsem na spremembe intenzitet trakov značilnih vezi v določenih časovnih intervalih.

Princip delovanja IR spektrometra

FT-IR spektrometer snema interakcijo IR sevanja z vzorcem tako, da meri frekvence, pri katerih vzorec absorbira sevanje in intenzitete absorpcij, ter jih prek računalnika in ustrezne programske opreme prikaže v obliki spektra. Intenzitete absorpcij so povezane s koncentracijami sestavin.

V interferometru svetloba potuje skozi napravo, ki žarek razdeli na dva dela ter ju ustrezno preusmeri. Prvi žarek se od mirujočega zrcala odbije nazaj v napravo, drugi pa potuje do gibljivega zrcala. Gibanje zrcala opiše celotno dolžino poti proti žarku mirujočega zrcala. V napravi se žarka srečata in ponovno združita, razlika v dolžinah poti pa ustvari navzkrižni vzorec združevanja in razdruževanja, imenovan interferogram. Ponovno združen žarek potuje skozi vzorec, ki absorbira vse različne valovne dolžine, značilne za svoj spekter in odvzame specifične valovne dolžine od interferograma. Detektor prikazuje spremembe energije v odvisnosti od časa za vse valovne dolžine. S pomočjo matematične funkcije, imenovane Fourierova transformacija (od tu izhaja poimenovanje metode) se podatki pretvorijo v končno obliko (Michigan State ... , 2005).

Splošni napotki za analizo nihajnih spektrov

(povzeti po Pine in sod., 1984 in Central Connecticut ... , 2006)

Pri analizi spektrov moramo biti pozorni predvsem na najintenzivnejše trakove. Vse organske spojine imajo trakove v infrardečem območju med 2800 cm^{-1} in 3300 cm^{-1} , ker je to področje, v katerem se pojavljajo značilne frekvence raztezanja vezi C–H. Čeprav obstajajo manjše razlike med vodikovim atomom, vezanim na nasičen ali nenasičen ogljikov atom, je to področje za analizo običajno nezanimivo. Analizo nihajnih spektrov organskih spojin je najbolje izvajati tako, da sledimo naslednjim korakom.

1. Korak: Najprej preverimo, če je prisotna karbonilna skupina C=O. Ta skupina ima običajno močno intenzivnost absorpcije v spektru med 1820 cm^{-1} in 1660 cm^{-1} . Če opazimo C=O skupino, nadaljujemo z drugim korakom. V nasprotnem primeru tega preskočimo in preverimo prisotnost alkoholov.

2. Korak: Določimo ali C=O skupina pripada kislini, estru, aldehidu, ali ketonu.

Kislino prepoznamo po prisotnosti O–H skupine (široka absorpcija med 3400 cm^{-1} in 2500 cm^{-1} , ki prekriva absorpcijo C–H). Med 1100 cm^{-1} in 1300 cm^{-1} je prisotna tudi C–O skupina z enojno vezjo. Za estre je značilna srednje intenzivna C–O absorpcija med 1300 cm^{-1} in 1000 cm^{-1} . Aldehidi so prepoznavni po dveh šibkih absorpcijah na desni strani C–H absorpcijskega območja pri 2850 cm^{-1} in 2850 cm^{-1} . Ketone prepoznamo po C=O skupini med 1725 cm^{-1} in 1705 cm^{-1} .

3. Korak: Če C=O skupina ni prisotna, preverimo alkohole (O–H med 3600 cm^{-1} in 3300 cm^{-1} ter C–O med 1300 cm^{-1} in 1000 cm^{-1}).

4. Korak: Če v spektru niso prisotne C=O in O–H skupine, preverimo dvojne vezi C=C aromатов ali alkenov. Alkene prepoznamo po šibki absorpciji dvojne vezi pri 1650 cm^{-1} . Pri aromatih pa iščemo srednje močne absorpcije benzenove dvojne C=C vezi med 1650 cm^{-1} in 1450 cm^{-1} .

5. Korak: Ob odsotnosti vseh prejšnjih skupin, lahko sklepamo, da gre za alkan. Glavno absorpcijo v tem primeru predstavlja C–H skupina pri 3000 cm^{-1} . Enostaven spekter ima še eno absorpcijsko skupino pri 1450 cm^{-1} .

Preglednica 1: IR absorpcijski trakovi značilnih funkcionalnih skupin (Central Connecticut ... , 2006).

Funkcionalna skupina	Molekularno gibanje	Valovno število (cm^{-1})
Alkani	C–H raztezanje	2950-2800
	CH ₂ upogibanje	1465
	CH ₃ upogibanje	1375
	CH ₂ upogibanje (4 ali več)	720
Alkeni	=CH raztezanje	3100-3010
	C=C raztezanje (ločeno)	1690-1630
	C=C raztezanje (združeno)	1640-1610
	C–H upogibanje v ravnini	1430-1290
	C–H upogibanje (monosubstituirani)	990 in 910
	C–H upogibanje (disubstituiran – E)	970
	C–H upogibanje (disubstituiran – 1,1)	890
	C–H upogibanje (disubstituiran – Z)	700
	C–H upogibanje (trisubstituiran)	815
Alkini	Acetilenski C–H raztezanje	3300
	C, C (trojna vez) raztezanje	2150
	Acetilenski C–H upogibanje	650-600
Aromati	C–H raztezanje	3020-3000
	C=C raztezanje	1600 in 1475
	C–H upogibanje (mono)	770-730 in 715-685
	C–H upogibanje (orto)	770-735
	C–H upogibanje (meta)	880, 780 in 690
	C–H upogibanje (para)	850-800

se nadaljuje

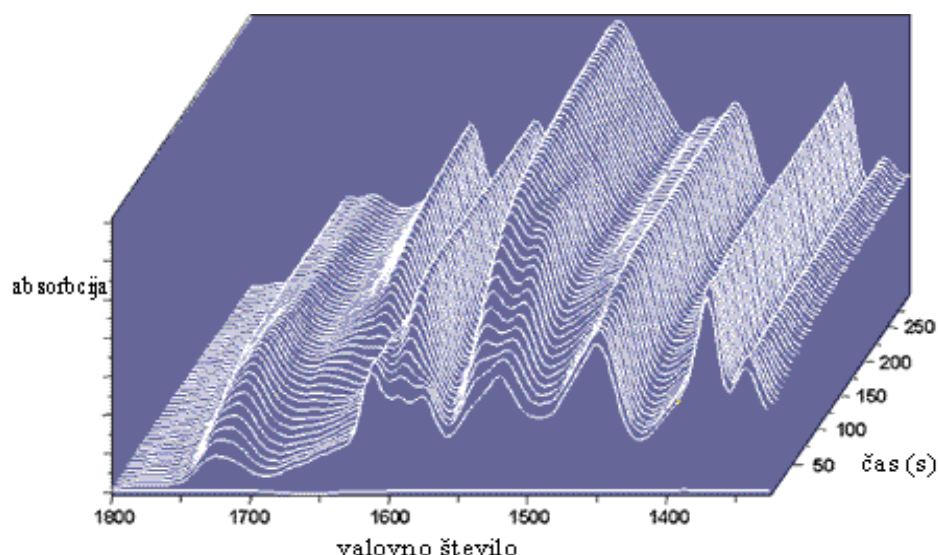
nadaljevanje

Alkoholi	O–H raztezanje	3650 ali 3400-3300
	C–O raztezanje	1260-1000
Etri	C–O–C raztezanje (dialkil)	1300-1000
	C–O–C raztezanje (diaril)	1250 in 1120
Aldehidi	C–H aldehyd raztezanje	2850 in 2750
	C=O raztezanje	1725
Ketoni	C=O raztezanje	1715
	C=O raztezanje	1300-1100
Karboksilne kisline	O–H raztezanje	3400-2400
	C=O raztezanje	1730-1700
	C–O raztezanje	1320-1210
	O–H upogibanje	1440-1400
Estri	C=O raztezanje	1750-1735
	C–C(O)–C raztezanje (acetati)	1260-1230
	C–C(O)–C raztezanje (vsi drugi estri)	1210-1160
Kislinski kloridi	C=O raztezanje	1810-1775
	C–Cl raztezanje	730-550
Anhidridi	C=O raztezanje	1830-1800 in 1775-1740
	C–O raztezanje	1300-900
Amini	N–H raztezanje	3500-3300
	N–H upogibanje	1640-1500
	C–N raztezanje (alkil)	1200-1025
	C–N raztezanje (aril)	1360-1250
Amidi	N–H raztezanje	3500-3180
	C=O raztezanje	1680-1630
	N–H upogibanje	1640-1550
	N–H upogibanje (1°)	1570-1515
Alkilni halidi	C–F raztezanje	1400-1000
	C–Cl raztezanje	785-540
	C–Br raztezanje	650-510
	C–I raztezanje	600-485
Nitrili	C, N (trojna vez) raztezanje	2250
Izocianati	–N=C=O raztezanje	2270
Izotiocianati	–N=C=S raztezanje	2025
Imini	R ₂ C=N–R raztezanje	1690-1640
Nitro skupine	–NO ₂ (alifatski)	1600-1530 in 1390-1300
	–NO ₂ (aromatski)	1550-1490 in 1355-1315
Merkaptani	S–H raztezanje	2550
Sulfoksidi	S=O raztezanje	1050
Sulfoni	S=O raztezanje	1300 in 1150
Sulfonati	S=O raztezanje	1350 in 1175
	S–O raztezanje	1000-750
Fosfini	P–H raztezanje	2320-2270
	P–H upogibanje	1090-810
Fosfinski oksidi	P=O	1210-1140

Primeri nihajnih spektrov, dobljenih iz literature

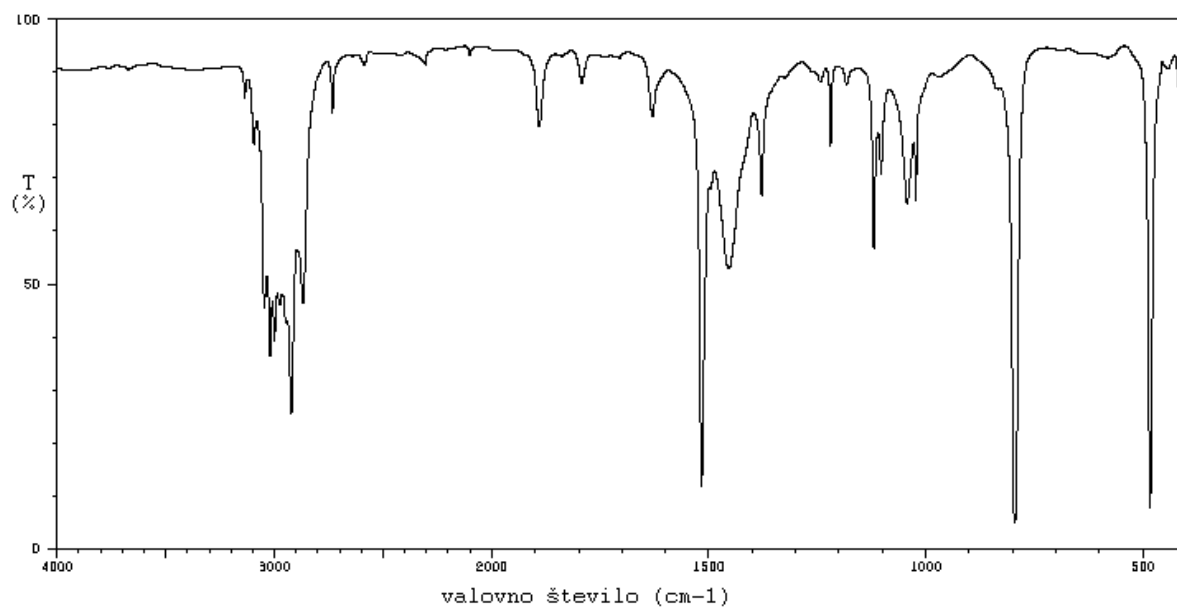
Uporaba metode infrardeče spektroskopije v povezavi s premazi za les je še precej neraziskana. V literaturi nam je uspelo najti sledeče grafične prikaze, sestavljene iz serije spektrov, posnetih v kratkih časovnih intervalih med sintezo poliuretana. Te spektre je sicer moč primerjati s spektri, pridobljenimi v naših raziskavah, vendar jih je potrebno poprej obrniti okoli x osi, saj prikazujejo absorpcijo, mi pa smo spremljali prepustnost (transmisijo) snovi za IR svetlobo. Poleg tega sem našel tudi spektre nekaterih topil, ki jih med sestavinami navaja proizvajalec premazov.

Na sliki 3 so prikazani absorpcijski trakovi pri določenih valovnih številih med potekom sinteze poliuretana. Zajeta so valovna števila med 1800 cm^{-1} in 1300 cm^{-1} . Prikazani so spektri, pridobljeni v prvih petih minutah poteka reakcije.

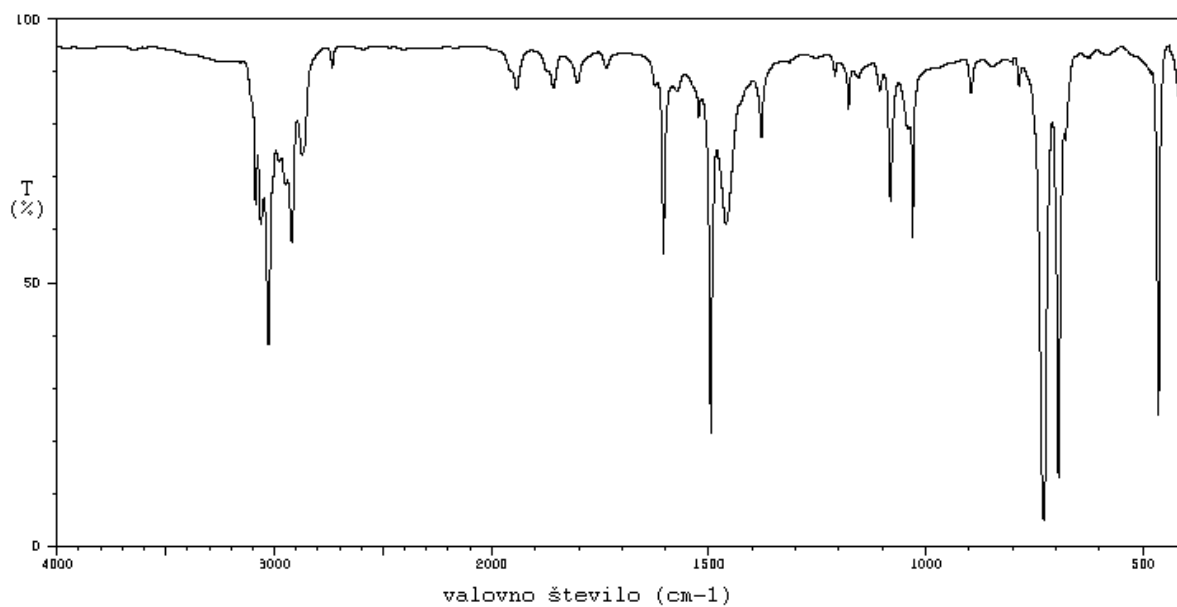


Slika 3: Spektri, posneti med potekom sinteze poliuretana (RXE forum ... , 2001).

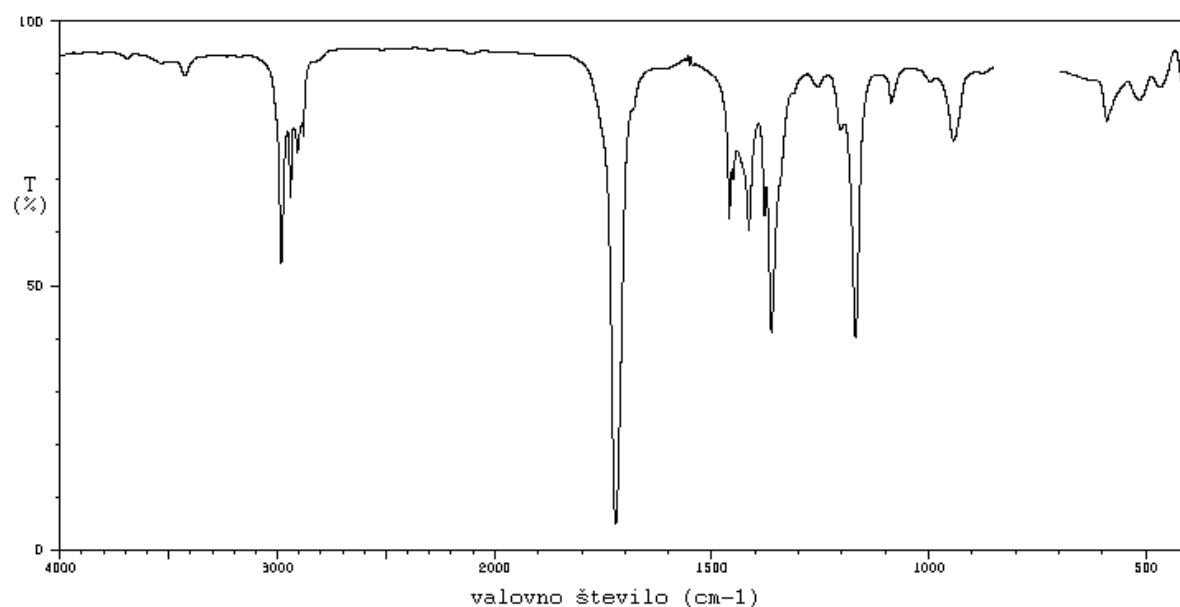
Slike 4, 5, 6 in 7 prikazujejo nekatere pomembnejše spektre topil, ki jih vsebujeta premaza, ki smo ju uporabili pri naših raziskavah. S pomočjo teh spektrov lahko ugotovimo, kateri trakovi na spektrih premazov pripadajo topilom. Med procesom utrjevanja ti trakovi izginjajo, kar je posledica odparevanja topil.



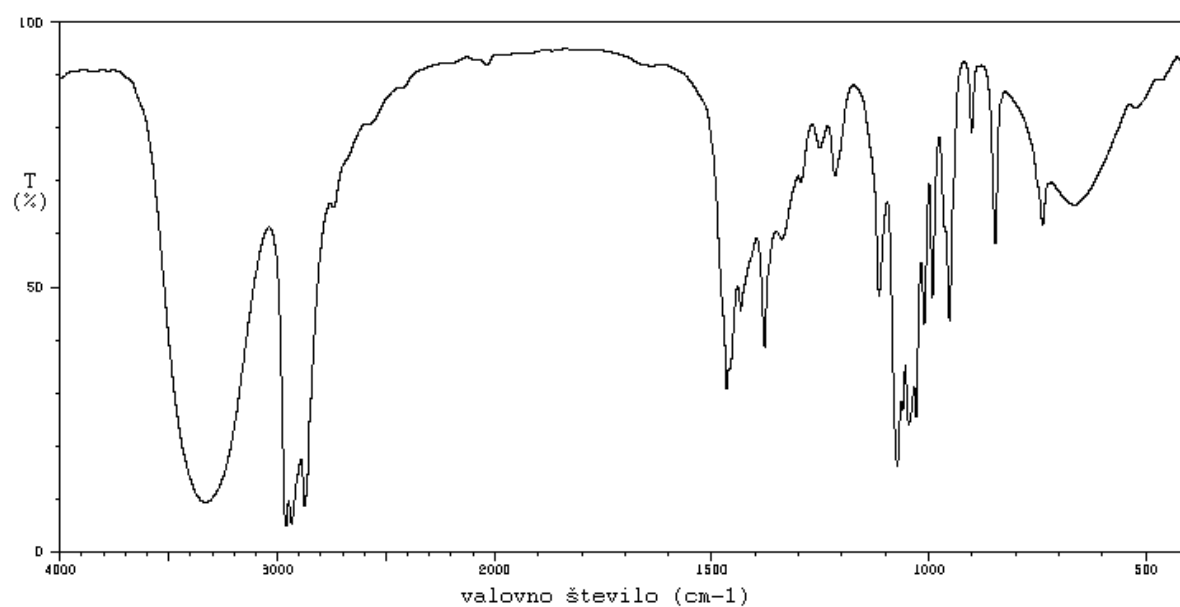
Slika 4: Nihajni spekter ksilena (National Institute ... , 2006).



Slika 5: Nihajni spekter toluena (National Institute ... , 2006).

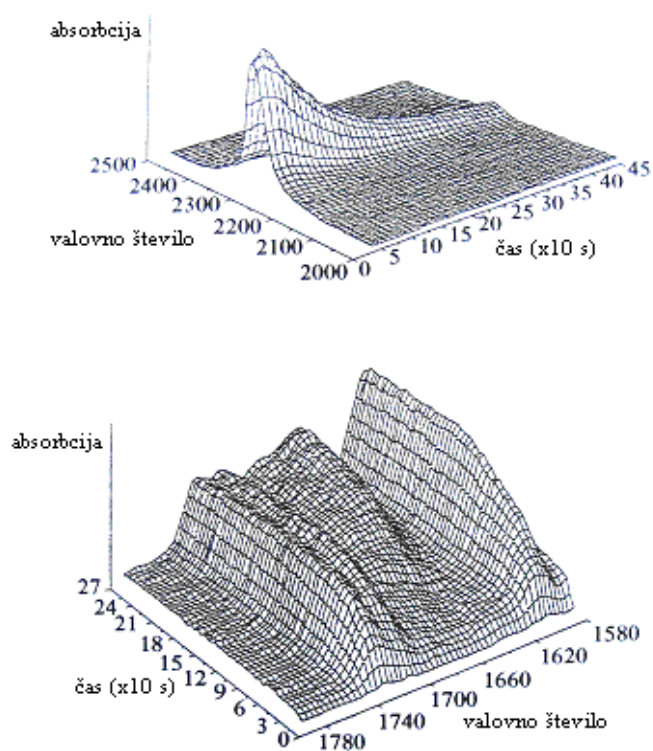


Slika 6: Nihajni spekter metil etil ketona (National Institute ... , 2006).



Slika 7: Nihajni spekter butanola (National Institute ... , 2006).

Tudi slika 8 prikazuje spektre, posnete med potekom sinteze poliuretana. Na zgornjem delu slike je izpostavljeno območje absorpcijskih trakov izocianata, spodaj pa je območje med valovnima številoma 1780 cm^{-1} in 1580 cm^{-1} .



Slika 8: Spektri, posneti med potekom sinteze poliuretana (Campbell, 2000).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

Pri raziskavah smo uporabljali dva različna, pogosto uporabljana premaza za les (nitrocelulozni in poliuretanski premaz) italijanskega proizvajalca Ilva polimeri. Premazoma nismo dodajali redčila. Pri preizkušanju odstranjevanja premazov s stekla smo uporabili aceton, nitro redčilo, redčilo za poliuretanske premaze in sredstvo za odstranjevanje premazov Lavacol. Za premaza smo podali podatke, ki jih je posredoval proizvajalec.

3.1.1 Podatki, skupni vsem uporabljenim materialom

Toksikološki podatki

LD50 (zaužitje) > 2000 mg / kg (vse komponente imajo toksičen vpliv, če je presežena MDK 50 mg / kg)

Ob kontaktu s kožo in očmi so izdelki rahlo dražeči, ob zaužitju lahko povzročijo motnje in okvare v prebavnem traktu, pri vdihavanju pa dražijo sluznico dihalnih organov.

Ekotoksikološki podatki

Izdelki vsebujejo hlapne snovi. Njihovo emisijo v zrak določa Uredba o emisiji snovi v zrak (Ur. l. RS št. 73-2605/94). Biološka razgradnja izdelka v naravnem okolju je dolgotrajna, zato je potrebno preprečiti izlitje v tla, vodo, vodna zajetja, kanalizacijo in biološke čistilne naprave. Najprimernejši način razgradnje je kontroliran visokotemperaturni sežig ali odlaganje na posebnih deponijah.

Obstojnost in reaktivnost

Izdelki so pri normalnih pogojih uporabe in skladiščenja stabilni in nereaktivni. Pri gorenju in razpadanju lahko nastajajo nevarni produkti (npr. ogljikov monoksid, ogljikov dioksid in dušikovi oksidi). Izogibati se je potrebno močnim oksidantom, ker lahko ob stiku pride do eksotermnih reakcij. Izdelke je potrebno hraniti v dobro zaprti, originalni embalaži.

Ravnanje z izdelki in skladiščenje

Pri uporabi izdelkov je potrebno prostor dobro zračiti. Pri delu z njimi je treba zagotoviti izpolnjevanje predpisov iz varstva pri delu. Originalno zaprto posodo skladiščimo v skladu s predpisi o skladiščenju vnetljivih in drugih nevarnih snovi. Temperatura v prostoru skladiščenja izdelkov naj bo od 5° C do 25° C. Prostor naj bo zračen in pokrit.

Nadzor nad izpostavljenostjo in varnost pri delu

Zagotoviti je potrebno ventilacijo na delovnem mestu. Izbiro sredstev za osebno zaščito se prilagodi tehnologiji uporabe izdelkov. Pri ročnem delu z izdelki je priporočena uporaba zaščitnih rokavic, pri brizganju pa tudi očala, ščitnik za obraz in primerna zaščitna obleka. V bližini uporabe izdelkov ne sme biti iskrečih orodij. Potrebno je zagotoviti tudi odvajanje statične elektrike.

3.1.2 NC premaz

Trgovsko ime.....TB14 – Univerzalni nitro premaz

Tip izdelka in uporaba.....Temeljni in pokrivni nitro premaz

Sestava in podatki o nevarnih sestavinah

Nitro premaz je zmes veziva, alkidnih in drugih modificiranih smol ter različnih dodatkov. Po kriteriju smernic EU 67/548, 88/379 in 92/32, iz Direktive sveta 98/24/ES (1998), je izdelek razvrščen med nevarne snovi. Vsebuje zdravju škodljive, nevarne sestavine:

- do 2,5 % diaceton alkohola (Xi – dražljivo),
- od 2,5 % do 10 % metil etil ketona (Xi – dražljivo),
- od 10 % do 25 % butanola (Xn – zdravju škodljivo),
- od 25 % do 50 % toluena (Xn – zdravju škodljivo) in
- od 10 % do 25 % ksilena (Xn – zdravju škodljivo).

Ugotovitve o nevarnih lastnostih

Lahko vnetljivo, zdravju škodljivo pri vdihavanju in ob stiku s kožo. Draži oči, dihalni sistem in kožo.

Kemijsko-fizikalne lastnosti

Specifična masa.....953 g / L (+/- 20)
Suha snov (telesnina).....27 % (+/- 2)
Viskoznost (po SIST EN ISO 2431, 6 mm, 20° C).....18 s (+/- 3)

Priprava

TB 14 (premaz).....100 (utežni delež)
TZ 70 (redčilo).....10-30 (utežni delež)

Lastnosti izdelka, pripravljenega za uporabo

Viskoznost (po SIST EN ISO 2431, 4 mm, 20° C).....30 s (+/- 5) nanašanje s polivanjem
Viskoznost (po SIST EN ISO 2431, 4 mm, 20° C).....22 s (+/- 5) nanašanje z brizganjem

Nanašanje

Brizganje in polivanje.....120 g / m²

Stopnja sijaja

sijaj 40 (+/- 3)

Opombe

Izdelek se lahko uporablja pri visoki viskoznosti za doseg boljše zapolnitve por. Lahko se uporablja tudi pri povišani temperaturi. Tako se doseže boljše zapolnitev por, pri ustrezni nanašalni viskoznosti, z manjšim dodatkom redčila.

Uporabnost

Eno leto od datuma proizvodnje v originalni embalaži.

3.1.3 PU premaz

Trgovsko ime.....TO 9 / serija – končni PU premaz za elektrostatsko nanašanje

Tip izdelka in uporaba.....pokrivni PU premaz (različne stopnje sijaja)

Sestava in podatki o nevarnih sestavinah

To so dvokomponentni reakcijski premazi. Po kriteriju smernic EU 67/548, 88/379 in 92/32, iz Direktive sveta 98/24/ES (1998), vsebujejo zdravju nevarne sestavine:

- do 2,5 % 2-metoksi-1-metiletil acetata (Xi – dražljivo),
- do 2,5 % toluena (Xn – zdravju škodljivo) in
- od 25 % do 50 % ksilena (Xn – zdravju škodljivo).

Ugotovitve o nevarnih lastnostih

Lahko vnetljivo, zdravju škodljivo pri vdihavanju in ob stiku s kožo. Draži oči, dihalni sistem in kožo.

Kemijsko-fizikalne lastnosti

Specifična masa.....	1000 g / L (+/- 20)
Suha snov (telesnina) prve komponente.....	46 % (+/- 1)
Suha snov (telesnina) druge komponente.....	26 % (+/- 1)
Viskoznost (po SIST EN ISO 2431, 6 mm, 20° C).....	20 s (+/- 2)

Priprava

- Splošna uporaba

TO 9 / serija (osnovna komponenta premaza).....	100	(utežni delež)
TX 50, TX 56 ali TX 24 (utrjevalec).....	50	(utežni delež)
TZ 33, TZ 35 ali TZ 13 (redčilo).....	30	(utežni delež)

- Uporaba z elektrostatiko

TO 9 / serija (osnovna komponenta premaza).....	100	(utežni delež)
TX 24 (utrjevalec).....	50	(utežni delež)
TZ 9491 (redčilo).....	30	(utežni delež)

Lastnosti izdelka, pripravljenega za uporabo

Viskoznost (po SIST EN ISO 2431, 4 mm, 20° C).....	20 s	(+/- 1)
Suha snov (telesnina).....	39 %	(+/- 1)
Uporabni čas mešanice (pot life, 20° C).....	3-4 h	

Nanašanje

Brizganje (zračno ali elektrostatsko).....100 – 120 g/ m²
Utrjevanje (pri 20° C)18 ur

Stopnja sijaja

TO 90.....sijaj 80
TO 91.....sijaj 65
TO 92.....sijaj 50
TO 93.....sijaj 30
TO 94.....sijaj 20
TO 95.....sijaj 15
TO 96.....sijaj 10
TO 97.....sijaj 5

Opombe

V splošni uporabi se lahko dodaja tudi utrjevalca z oznako TX 50 ali TX 56, ki sta hitrejša in cenejša od TX 24, vendar imata slabšo sposobnost zapolnitve por in plastičnost. Proizvajalec navaja tudi uporabo različnih redčil, glede na klimatske razmere pri nanašanju in način nanosa (TZ 33, TZ 13, TZ 14, TZ 35 in TZ 9491).

Uporabnost

Eno leto od datuma proizvodnje. Skladiščiti je potrebno dobro zaprto pri temperaturi 18° C - 25° C. Paziti je treba, da izdelek ne pride v stik z vlago.

3.1.4 Utrjevalec za PU premaz

Trgovsko ime.....TX50 – katalizator

Tip izdelka in uporaba.....katalizator – utrjevalec za poliuretanski premaz

Sestava in podatki o nevarnih sestavinah

Utrjevalec za PU premaz je raztopina izocianatne smole v organskem topilu. Vsebuje sledeče zdravju nevarne sestavine:

- od 25 % do 50 % metil etil ketona (Xi – dražilno),

- od 2,5 % do 10 % 2-metoksi-1-metiletil acetata (Xi – dražilno),
- od 10 % do 25 % toluena (Xn – zdravju škodljivo),
- do 2,5 % 2, 4/6 - toluen diizocianata (Xi – dražilno, T – strupeno).

Ugotovitve o nevarnih lastnostih

Zdravju škodljivo pri vdihavanju in v stiku s kožo. Draži oči.

Kemijsko-fizikalne lastnosti

Specifična masa.....940 g / L (+/- 20)

3.1.5 Redčilo za PU premaz

Trgovsko ime.....TZ33 – redčilo

Tip izdelka in uporaba.....mešanica organskih topil

Sestava in podatki o nevarnih sestavinah

Redčilo za PU premaz je mešanica različnih organskih topil. Vsebuje sledeče zdravju nevarne sestavine:

- od 2,5 % do 10 % diaceton alkohola (Xi – dražilno),
- od 25 % do 50 % metil etil ketona (Xi – dražilno),
- od 10 % do 25 % toluena (Xn – zdravju škodljivo),
- od 25 % do 50 % ksilena (Xn – zdravju škodljivo)

Ugotovitve o nevarnih lastnostih

Lahko vnetljivo. Zdravju škodljivo pri vdihavanju, ob stiku s kožo in pri zaužitju. Draži kožo.

3.1.6 Nitro redčilo

Redčilo za celulozne premaze proizvajalca Ilva Polimeri ima oznako TZ 70. Proizvajalec med lastnostmi navaja srednje hitro izparevanje, visoko prevodnost in specifično maso 840 g / L (+/- 20).

3.1.7 Aceton

Aceton je brezbarvna, lahko hlapljiva tekočina s kemijsko formulo $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$. Uporablja se tudi kot organsko topilo.

3.1.8 Lavacol

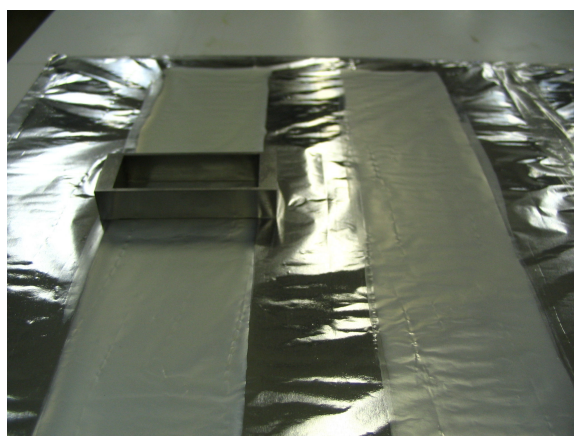
Lavacol je komercialno ime sredstva, ki se uporablja za odstranjevanje premazov proizvajalca Color, d.d. Sestavljajo ga različna močna organska topila (npr. metilenklorid).

3.2 METODE

Vse meritve so bile izvedene v klimatiziranem prostoru pri temperaturi 23° C in zračni vlažnosti 55 %.

3.2.1 Nanašanje premazov

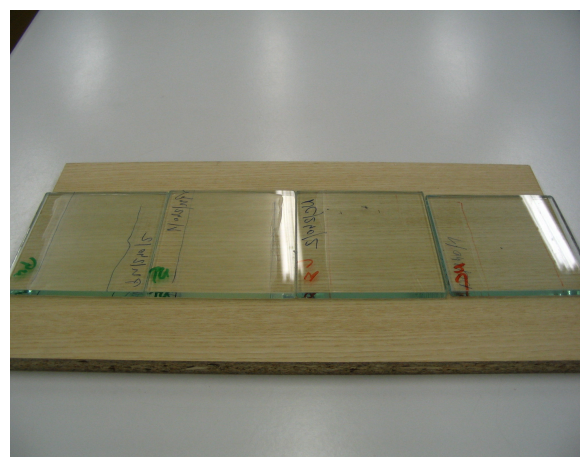
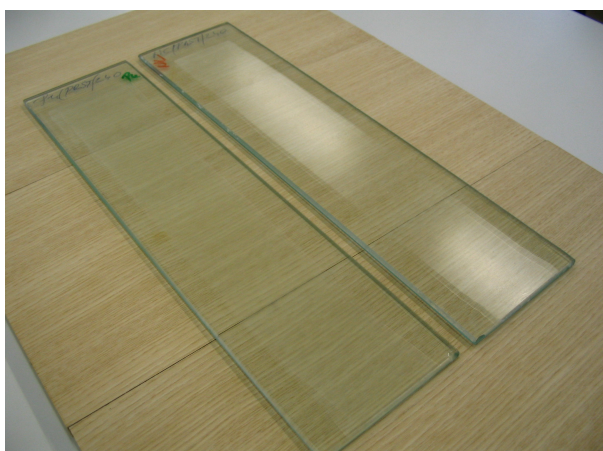
Premaze smo nanašali s slojnikom (sliki 9 in 10). Uporabili smo višini reže 240 µm in 480 µm, saj smo pri nekaterih raziskavah na spektrometru potrebovali večjo debelino filma. Za laboratorijske meritve smo premaze nanесли na steklene plošče (sliki 12 in 13), za meritve na spektrometru pa na aluminijasto folijo (slika 11). Aluminijasto folijo smo napeli na ravno podlago iz vlaknene plošče. Ob straneh smo jo na ploščo fiksirali z lepilom.



Sliki 9 in 10: Slojnik za nanašanje premazov.



Slika 11: Premaza, nanesena na aluminijasto folijo.



Sliki 12 in 13: Premaza, nanesena na steklo.

3.2.2 Spremljanje izgube mase premaza med utrjevanjem

Izgubo mase premaza med utrjevanjem smo spremljali s tehtanjem preizkušancev v določenih časovnih intervalih. Stehtali smo tudi stekleno ploščo pred nanosom premaza, da smo kasneje lahko izračunali samo maso premaza. Sprva smo tehtanje izvajali v časovnih presledkih ene minute, kasneje pa smo čas med meritvami podaljševali. Meritve smo izvajali do 5 ur po nanosu, nato pa še v naslednjih dneh. Iz mas utrjenega premaza in premaza takoj po nanosu, smo izračunali telesnino (suho snov) po enačbi 1. Metodo ugotavljanja suhe snovi opisuje standard SIST EN ISO 3251. Dobljeno vrednost za suho snov smo primerjali z vrednostjo, ki jo za premaz navaja proizvajalec.

$$Telesnina = (m_U / m_0) \times 100 [\%] \quad \dots(1)$$

m_Umasa utrjenega premaza (g)

m_0masa premaza ob nanosu (g)

3.2.3 Ugotavljanje stopnje utrjenosti premazov

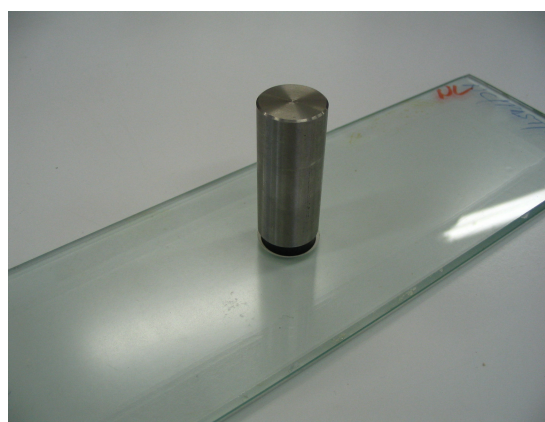
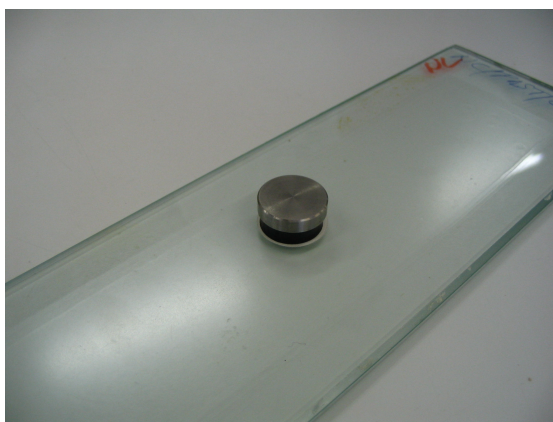
Stopnjo utrjenosti smo ugotavljali po standardni metodi DIN 53150.

Preizkuse smo izvajali na filmih premazov, nanesenih na steklene plošče. Na preizkušanece smo položili okrogel celulozni papir premera 26 mm. Nanj smo postavili še gumijasto ploščico enakega premera ter vse skupaj obtežili z ustrezno utežjo. Obtežitev je trajala 60 s. Po končani obtežitvi smo odstranili papir in gumo ter ocenili stopnjo utrjenosti glede na poškodbe filma na mestu obtežitve. Standard opisuje stopnje utrjenosti od 1 do 7, kar je podrobneje prikazano v preglednici 1. Namesto posipanja peska oziroma kroglic, smo prvo stopnjo ocenjevali kar na otip.

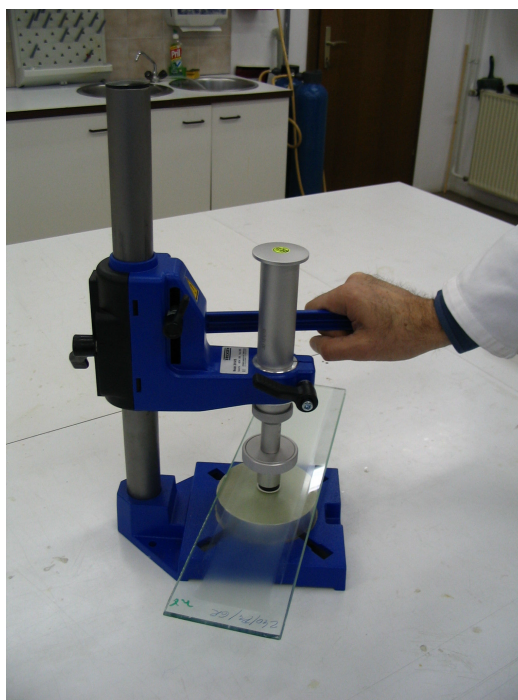
Preglednica 2: Stopnje utrjenosti po standardu DIN 53150.

Stopnja utrjenosti	Način preizkušanja	Opis poškodb filma
1	posipanje peska po preizkušancu	pesek brez težav odstranimo z mehkim čopičem
2	obremenitev z 20 g (specifična obremenitev 5 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino
3	obremenitev z 200 g (specifična obremenitev 50 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino
4	obremenitev z 2 kg (specifična obremenitev 500 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu je vidna sprememba površine premaza
5	obremenitev z 2 kg (specifična obremenitev 500 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu ni vidna nobena sprememba površine
6	obremenitev z 20 kg (specifična obremenitev 5000 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu je vidna sprememba površine
7	obremenitev z 20 kg (specifična obremenitev 5000 g/cm ²)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu ni vidna sprememba površine

Za obtežitve 20 g, 200 g in 2 kg smo uporabili uteži, za obtežitev 20 kg pa obtežilno napravo. Uteži in naprava so prikazane na slikah 14, 15 in 16.



Sliki 14 in 15: Uteži za obremenjevanje.



Slika 16: Naprava za doseganje želene obremenitve.

3.2.4 Ocenjevanje trdote filmov

Trdota je fizikalen pojem, s katerim označujemo odpor teles proti prodiranju tujkov (trših teles) v njihovo notranjost. To je kompleksna lastnost materiala, katere vrednosti so odvisne od postopka merjenja. Trdota filma je povezana z odpornostjo filma proti obrabi, odvisna pa je tudi od njegove debeline in temperature. Ustrezna trdota premaznega filma je nujna za kvalitetno površinsko obdelavo, pomembna pa je tudi kot tehnološki parameter pri brušenju in poliranju filmov. Zelo trdi filmi premazov so navadno krhki. Metode za ocenjevanje trdote filmov delimo na metode z razenjem površin filmov, prodiranjem teles v film in metode z dušenim nihanjem nihal različnih oblik.

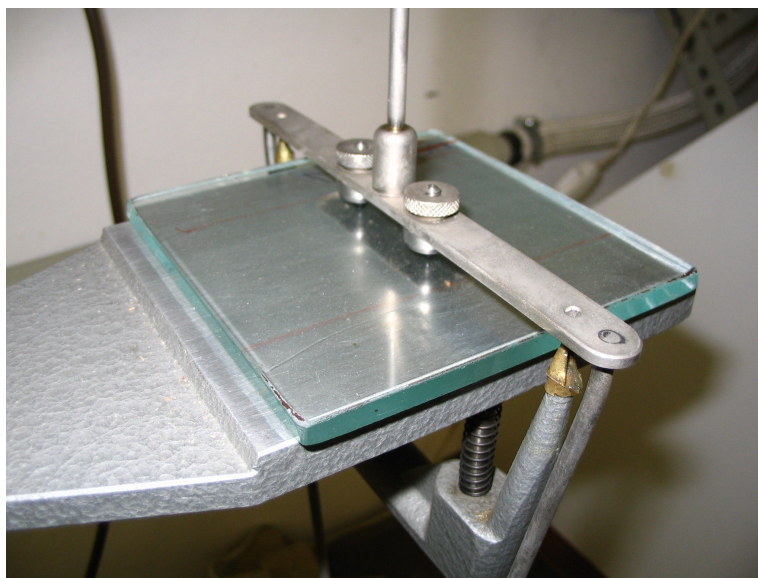
Trdoto smo ocenjevali z metodo po Königu (DIN 53157).

Metoda, ki temelji na dušenem nihanju, je nedestruktivna in natančna. Königova priprava je sestavljena iz stojala (stativa) in nihala. Stojalo ima zgoraj vgrajeno polagalno ploščo, na kateri je mehanizem za rahlo spuščanje nihala na preizkušance. Spodaj na stojalu je žični sprožilec za sproščanje nihala brez sunkov. Nihalo ima obliko enakokrakega trikotnika, katerega krajša stranica je nosilna gred nihala. Na tej gredi sta vgrajeni kroglici iz karbidne trdine (premera 5 mm) in podaljšek z utežjo za uravnavanje nihajnega časa. Na skali priprave je vgrajena fotocelica, ki prenaša impulz ob vsakem nihanju na avtomatski števec.

Za natančnost merjenja je pomembno, da je priprava v stekleni omarici, na mestu kjer ni nobenih tresljajev. Trdoto po Königu podajamo v sekundah (trajanje dušenega nihanja). Nihalo je prikazano na sliki 17.



Slika 17: Nihalo po Königu.



Slika 18: Preizkušanec na polagalni površini priprave (nihalo je že spuščeno).

Stekleno ploščo, na katero smo predhodno nanесли premaz (preizkušanec), smo postavili na polagalno površino priprave. Nihalo smo previdno spustili, tako da se je s kroglicama usedlo na površino filma. Nato smo nihalo odmaknili ter zaustavili z žičnim sprožilcem. S

sprostitutvijo nihala se je pričelo dušeno nihanje le-tega. Števec je začel meriti število nihajev (od amplitude 3° do 6°). Število nihajev smo nato preračunali v sekunde, tako da smo jih pomnožili z 1,4 (frekvenca nihanja). Nadaljnje meritve smo izvajali na drugih mestih na površini filma. Uporabili smo po dva vzorca za vsak premaz.

3.2.5 Odstranjevanje premazov s stekla

Preizkus odstranjevanja premazov s stekla smo izvedli v okviru priprav na FT-IR meritve s spektrometrom. Pri snemanju spektrov smo želeli čim dalj vztrajati pri snemanju spektrov premaza, nanesenega neposredno na merilno površino naprave (steklena površina). Pri tem je obstajala nevarnost poškodb stekla naprave ob odstranjevanju preveč utrjenega premaza. S tem pripravljanim preizkusom smo ugotavljali, s katerimi sredstvi se premaz najlažje odstrani s stekla.

Uporabljena premaza smo nanесли na stekleno površino. V določenih časovnih intervalih smo premaza skušali odstraniti z različnimi sredstvi. Sredstva smo na površino filma nanašali s puhalko. Pri PU premazu smo uporabili aceton, redčilo za PU premaze in sredstvo za odstranjevanje premazov Lavacol. Odstranjevanje NC premaza pa smo izvajali samo z nitro redčilom. Lavacol je potrebno po nanosu pustiti na površini najmanj 15 min, da reagira s premazom. Pri odstranjevanju premazov s stekla smo si pomagali le z vato.

3.2.6 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)

Opis dela na IR spektrometru

Pri našem delu smo uporabljali FT-IR spektrometer Spectrum One, proizvajalca Perkin Elmer (slika 19). Z metodo infrardeče spektroskopije smo spremljali utrjevanje premazov tako, da smo iskali spremembe na spektrih, posnetih v različnih časovnih intervalih od nanosa. Značilne trakove spektrov smo skušali pripisati določenim funkcionalnim skupinam, nato pa smo spremljali njihovo spreminjanje med procesom utrjevanja.

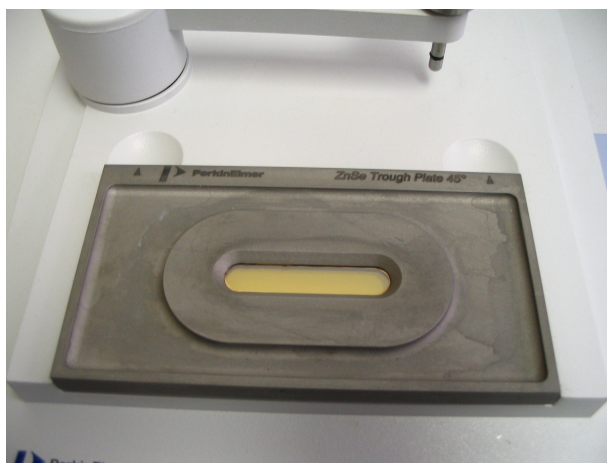


Slika 19: IR spektrometer.

Meritve na IR spektrometru se lahko izvajajo z različnimi tehnikami. Tehniko HATR (pomeni povečano celotno odbojnost) smo uporabili pri vseh stopnjah utrjenosti premazov. V kasnejši fazi utrjevanja smo meritve izvajali tudi s tehniko KBr (KBr je kemijska formula kalijevega bromida). Na vsakem vzorcu smo izvedli po 16 snemanj spektrov, da bi dosegli čim manjši šum.

3.2.6.1 HATR snemanje spektrov tekočih premazov

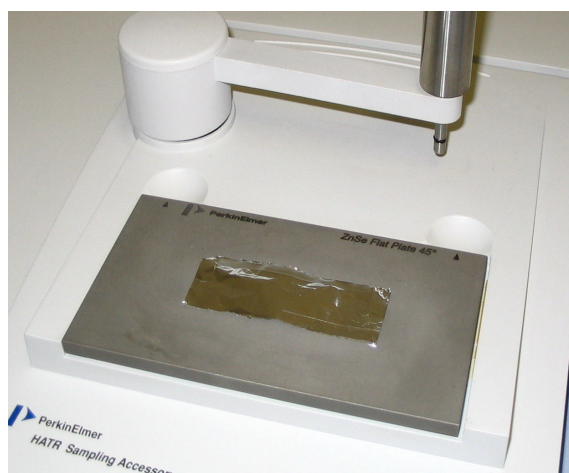
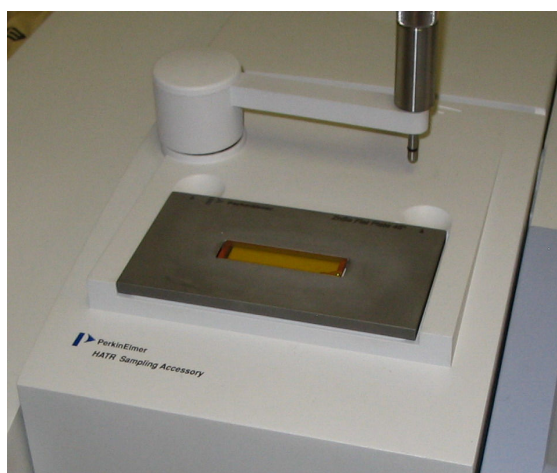
Sprva smo meritve izvajali s tekočim premazom. Premaz smo nakapljali v poseben nastavek z vdolbino, na dnu katere se nahaja HATR kristal iz cinkovega selenida (ZnSe). Nastavek prikazuje slika 20. Pazili smo na ustrezno količino premaza. Nato smo nastavek položili na temu namenjeno mesto na napravi ter pričeli z meritvami. Pred začetkom meritev smo morali vedno posneti tudi spekter ozadja, brez vzorca. S to tehniko smo utrjevanje premaza spremljali 5 ur, potem pa smo kristal dobro očistili. Za odstranjevanje premaza s kristala smo uporabili sredstvo, ki se je najbolje obneslo pri preizkušanju odstranjevanja s stekla. Nato smo ponovili postopek še za drugi premaz.



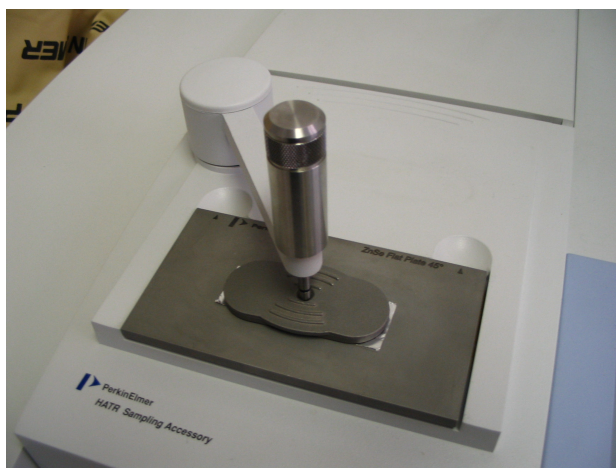
Slika 20: Nastavek z vdolbenim kristalom HATR iz cinkovega selenida.

3.2.6.2 HATR meritve s premazom, nanesenim na folijo

S temi meritvami smo pričeli naslednji dan po nanosu na aluminijasto folijo, torej z navidezno že utrjenim premazom. Uporabili smo drug nastavek, s HATR kristalom poravnanim z zgornjo ploskvijo. Nastavek je prikazan na sliki 21. Zopet smo morali najprej posneti spekter ozadja, brez vzorca. Nato smo s škariami odrezali kos folije s premazom, tolikšne velikosti, da je bil kristal popolnoma prekrit, kot vidimo na sliki 22. Na folijo smo položili posebno ploščico in vse skupaj pritisnili na podlago z napravo, ki s privijanjem ustvari želeno silo (slika 23). Pritisno silo smo večali postopoma, nadzorovano prek računalnika. Tako smo zagotovili dober stik med vzorcem in kristalom. Meritve smo sprva izvajali dnevno, kasneje pa tedensko, skupaj do enega meseca od nanosa.



Sliki 21 in 22: Nastavek s kristalom HATR, poravnanim z zgornjo ploskvijo (levo) in folija s premazom, položena na kristal (desno).



Slika 23: Zagotovitev dobrega stika med vzorcem in kristalom.

3.2.6.3 Meritve vzorcev, dispergiranih v KBr

Meritve s tehniko KBr smo začeli izvajati naslednji dan po nanosu premaza, ter z njimi nadaljevali en mesec, podobno kot pri tehniki HATR. Premaza smo prav tako nanесли na aluminijasto folijo, s katere pa smo ju morali neposredno pred meritvami odstraniti. To nam je, predvsem pri začetnih meritvah, povzročalo precej težav. Manjši količini odstranjenega filma smo nato dodali kalijev bromid v masnem razmerju 1 (delež soli) proti 10 (delež premaza). Kalijev bromid (KBr) je sol, ki ne absorbira IR svetlobe. Tako razredčen vzorec smo mleli z ahatno terilnico (slika 24). V prvih dneh po nanosu je bilo mletje vzorcev težavno, saj so bili filmi še prožni. Kasneje, ko so postajali bolj krhki, pa so se lažje mleli. Za uspešne meritve s to tehniko je potrebno dobiti fine delce vzorca.



Slika 24: Mletje vzorca z ahatno terilnico.

Pripravljen vzorec smo s pomočjo priprave na sliki 25 nanесли v vdolbinico na nastavku, katerega smo nato namestili na poseben nosilec vzorcev (slika 26). Poleg vzorca (na prvo

mesto) smo namestili še nastavek, ki je vseboval le sol KBr. Nosilec z nastavkoma smo vstavili v spektrometer. Sprva smo na prvi stopnji s soljo KBr posneli ozadje, nato pa smo nosilec potisnili do konca (druga stopnja) ter pričeli s snemanjem spektra. Pred ponovitvijo postopka za drug premaz, smo vse pripomočke dobro očistili z acetonom, da naprava ne bi zaznala sledi prvega vzorca.



Sliki 25 in 26: Pripomoček za nanašanje vzorca v nastavek in nosilec z vzorcem ter s soljo KBr.



Slika 27: Spektrometer z vstavljenim nosilcem vzorcev.

4 REZULTATI

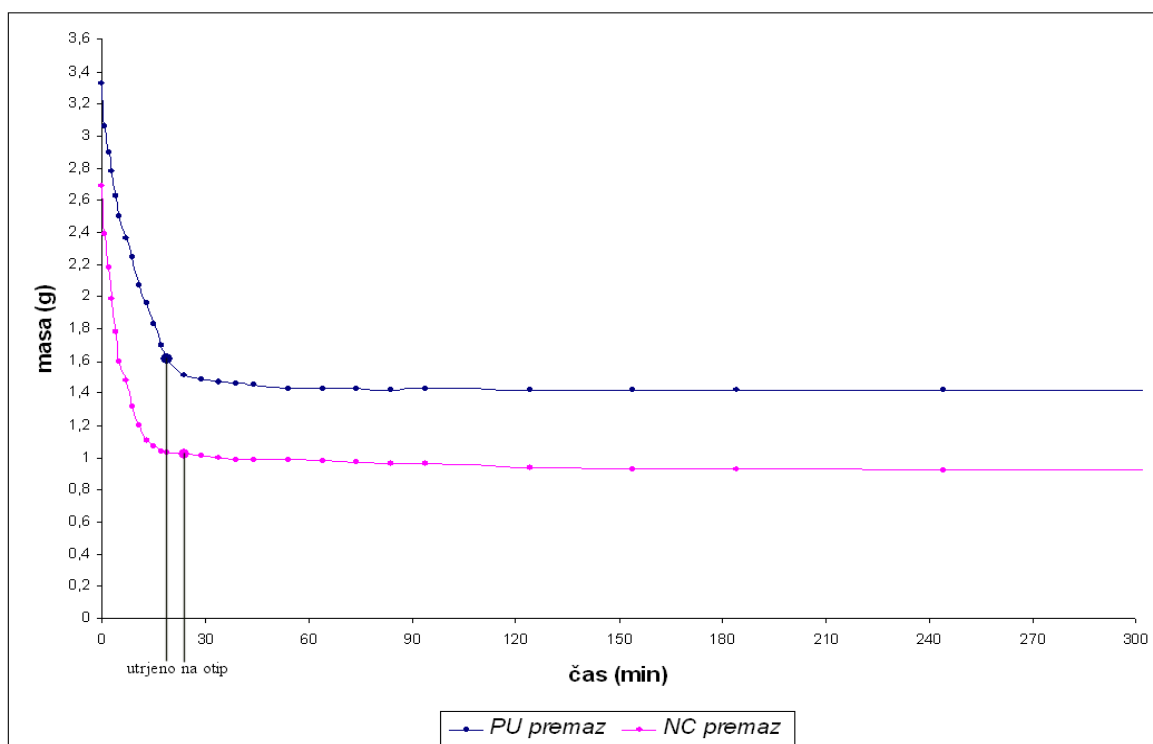
4.1 SPREMLJANJE IZGUBE MASE PREMAZA MED UTRJEVANJEM

Iz preglednice 3 vidimo, kako se je premazoma spreminjala masa med utrjevanjem. Čas po nanosu je merjen v minutah, masa pa v gramih. Podane so celotne mase premazov in stekel ter mase samih premazov. Masa stekla, na katerega smo nanесли PU premaz, je znašala 546,07 g, stekla uporabljenega za NC premaz pa 579,31 g. Vzorce smo tehtali tudi v naslednjih dneh, vendar se masa praktično ni več spreminjala. V nadaljevanju je podana tudi izračunana telesnina za premaza.

Preglednica 3: Izguba mase premaza med utrjevanjem.

	PU + steklo	PU	NC + steklo	NC
t (min)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)
0	549,40	3,33	582,00	2,69
1	549,13	3,06	581,70	2,39
2	548,97	2,90	581,49	2,18
3	548,85	2,78	581,30	1,99
4	548,70	2,63	581,09	1,78
5	548,57	2,50	580,91	1,60
7	548,44	2,37	580,79	1,48
9	548,32	2,25	580,63	1,32
11	548,14	2,07	580,51	1,20
13	548,03	1,96	580,42	1,11
15	547,90	1,83	580,38	1,07
17	547,77	1,70	580,35	1,04
19	547,68	1,61	580,34	1,03
24	547,58	1,51	580,33	1,02
29	547,56	1,49	580,32	1,01
34	547,54	1,47	580,31	1,00
39	547,53	1,46	580,30	0,99
44	547,52	1,45	580,30	0,99
54	547,50	1,43	580,30	0,99
64	547,50	1,43	580,29	0,98
74	547,50	1,43	580,28	0,97
84	547,49	1,42	580,27	0,96
94	547,50	1,43	580,27	0,96
124	547,49	1,42	580,25	0,94
154	547,49	1,42	580,24	0,93
184	547,49	1,42	580,24	0,93
244	547,49	1,42	580,23	0,92
304	547,49	1,42	580,23	0,92

Podatki iz preglednice 3 so predstavljeni tudi grafično (slika 28). Iz podatkov v preglednici 3 in s slike 28 je jasno razvidno, da sta se masi tekočih NC in PU premazov hitro zmanjševali v prvih minutah od nanosa, zaradi odparevanja hlapnih sestavin. Približno po 20 minutah se je izgubljanje mase PU premaza upočasnilo, ugotovili pa smo tudi, da je bil premaz že utrjen na otip. V nadaljevanju se masa skorajda ni več spreminjala (od 1,51 g po 24 minutah do 1,42 g po 304 minutah). Podobno velja tudi za NC premaz. Le-ta je bil utrjen na otip po približno 25 minutah od nanosa, izgubljanje mase pa se je upočasnilo nekoliko prej, po približno 15 minutah.



Slika 28: Izguba mase premaza v odvisnosti od časa po nanosu.

Telesnina (PU premaz) = 42,6 %

Telesnina (NC premaz) = 34,2 %

4.2 UGOTAVLJANJE STOPNJE UTRJENOSTI PREMAZOV

Stopnje utrjenosti premazov so prikazane v preglednicah 4 in 5. Čas od nanosa je merjen v minutah. Stopnje utrjenosti so bile določene po standardu DIN 53150, ki je opisan v poglavju 3.2.3 Ugotavljanje stopnje utrjenosti premazov na strani 33.

Iz preglednice 4 vidimo, da je PU premaz dosegel prvo stopnjo utrjenosti po 20 minutah, najvišjo stopnjo utrjenosti pa je dosegel po 130 minutah utrjevanja.

Preglednica 4: Stopnja utrjenosti PU premaza.

PU premaz	
čas od nanosa (min)	stopnja utrjenosti
10	/
15	/
20	1
25	1
30	2
50	3/4
70	5
90	6
130	7

Iz preglednice 5 je razvidno, da je tudi NC premaz dosegel prvo stopnjo utrjenosti po 20 minutah utrjevanja. Najvišjo stopnjo utrjenosti pa je ta premaz dosegel šele po 330 minutah od nanosa, torej po veliko daljšem času kot PU premaz.

Preglednica 5: Stopnja utrjenosti NC premaza.

NC premaz	
čas od nanosa (min)	stopnja utrjenosti
10	/
15	/
20	1
30	1
40	2
60	2
90	3
130	4
150	5
180	5
220	6
280	6
330	7

4.3 OCENJEVANJE TRDOTE FILMOV

V preglednicah 6 in 7 so podane trdote premazov, izražene v sekundah. Vrednosti so dobljene z metodo po Königu (DIN 53157), ki je opisana v poglavju 4.3.1, ocenjevanje trdote filmov pa na strani 35. Čas od nanosa do meritev je podan v urah. V preglednicah so podane tudi povprečne vrednosti za trdoto, izračunane iz meritev na dveh vzorcih.

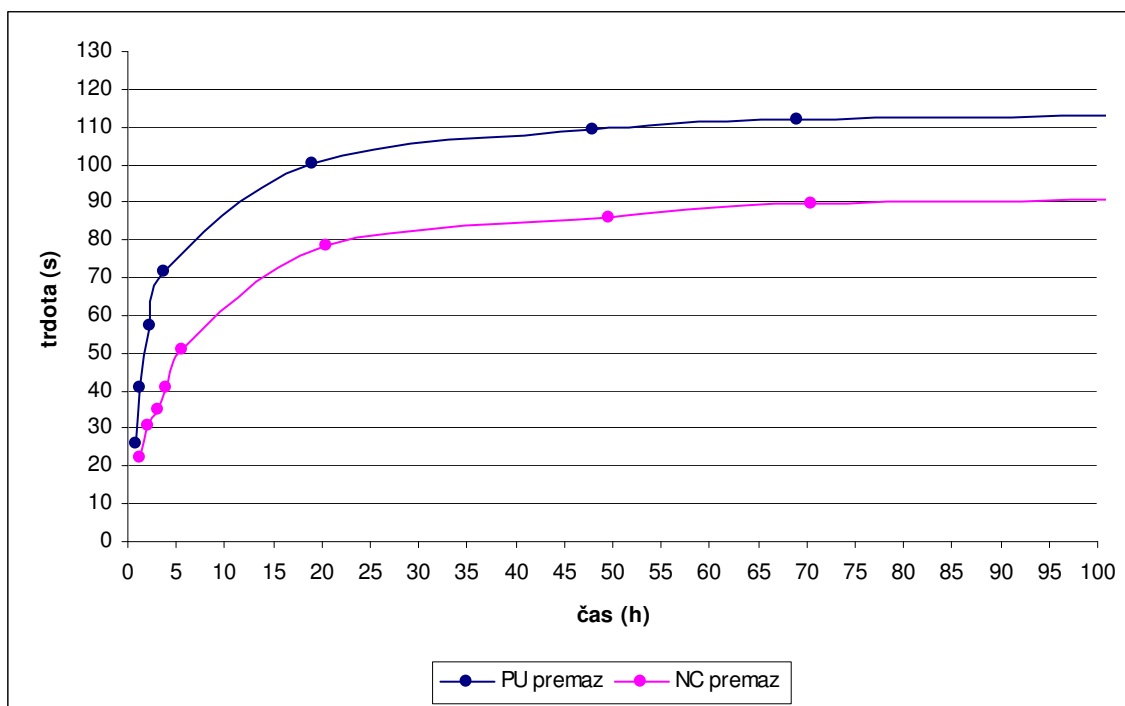
Preglednica 6: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu (PU premaz).

čas (h)	trdota (s)		
	<i>vzorec 1</i>	<i>vzorec 2</i>	<i>povprečje</i>
0,8	25,2	26,6	25,9
1,3	39,2	42,0	40,6
2,3	57,4	57,4	57,4
3,8	71,4	71,4	71,4
19,0	100,8	99,4	100,1
48,0	109,2	109,2	109,2
69,0	112,0	112,0	112,0
170,0	114,8	113,4	114,1
380,0	116,2	116,2	116,2
550,0	113,4	113,4	113,4
720,0	117,6	117,6	117,6
890,0	114,8	116,2	115,5

Preglednica 7: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu (NC premaz).

čas (h)	trdota (s)		
	<i>vzorec 1</i>	<i>vzorec 2</i>	<i>povprečje</i>
1,2	22,4	22,4	22,4
2,0	30,8	30,8	30,8
3,0	33,6	36,4	35,0
4,0	42,0	39,2	40,6
5,5	49,0	53,2	51,1
20,5	75,6	81,2	78,4
49,5	84,0	88,2	86,1
70,5	85,4	93,8	89,6
170,0	93,8	89,6	91,7
380,0	93,8	95,2	94,5
550,0	91,0	88,2	89,6
720,0	93,8	93,8	93,8
890,0	91,0	89,6	90,3

Dobljeni rezultati so prikazani tudi na grafu (slika 29). V grafični prikaz so vključene meritve do vključno treh dni po nanosu. Iz preglednic 6 in 7 ter iz grafa je razvidno hitro naraščanje trdote v prvih 4 urah po nanosu pri PU premazu in v prvih šestih urah pri NC premazu. Nato je trdota naraščala počasneje, do nekako 48 ur. Zelo počasi je naraščala še vse do dveh tednov po nanosu. Krivulja spreminjanja trdote PU premaza ima bolj izrazit prelom. Pri PU premazu je trdota hitreje naraščala in dosegla tudi višje vrednosti kot pri NC premazu.



Slika 29: Trdota po Königu v odvisnosti od časa po nanosu.

4.4 ODSTRANJEVANJE PREMAZOV S STEKLA (PRELIMINARNI PREIZKUS)

V preglednici 8 so podane ugotovitve o učinkovitosti različnih sredstev za odstranjevanje premazov s steklene površine. Čas od nanosa premaza na steklo je podan v minutah. Tu gre le za subjektivne ocene o učinkovitosti.

Iz preglednice 8 je razvidno, da je bilo PU redčilo učinkovito do 20 minut po nanosu, kasneje pa nam premaza, s tem sredstvom ni uspelo odstraniti s stekla. Aceton se je izkazal kot zelo učinkovito sredstvo, saj je odlično odstranil premaz do 30 minut po nanosu, dobro pa je deloval tudi po daljšem času od nanosa. Sredstvo Lavacol je bilo, v nasprotju z ostalimi sredstvi, bolj učinkovito na navidezno že utrjenem PU premazu (po 30 minutah in več od nanosa). NC premaz pa smo s steklene površine, v celotnem času preizkušanja (90 min), uspešno odstranjevali z NC redčilom.

Na osnovi dobljenih rezultatov smo se odločili, da bomo za čiščenje kristala HATR, pri snemanju nihajnih spektrov premazov, nanesenih neposredno na kristal, uporabljali aceton in NC redčilo.

Preglednica 8: Učinkovitost različnih sredstev pri odstranjevanju premazov s stekla.

čas (min)	PU premaz			NC premaz
	PU redčilo	aceton	Lavacol	NC redčilo
5	++	+++	+/-	++
10	++	+++	+/-	++
15	++	+++	+/-	++
20	+	+++	+/-	++
30	-	+++	+	+
40	-	++	+	+
50	-	++	+	+
60	-	+	+	+
70	-	+	+	+
90	-	+	+	+

-.....nezadovoljivo

+.....zadovoljivo

++.....dobro

+++.....zelo dobro

4.5 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)

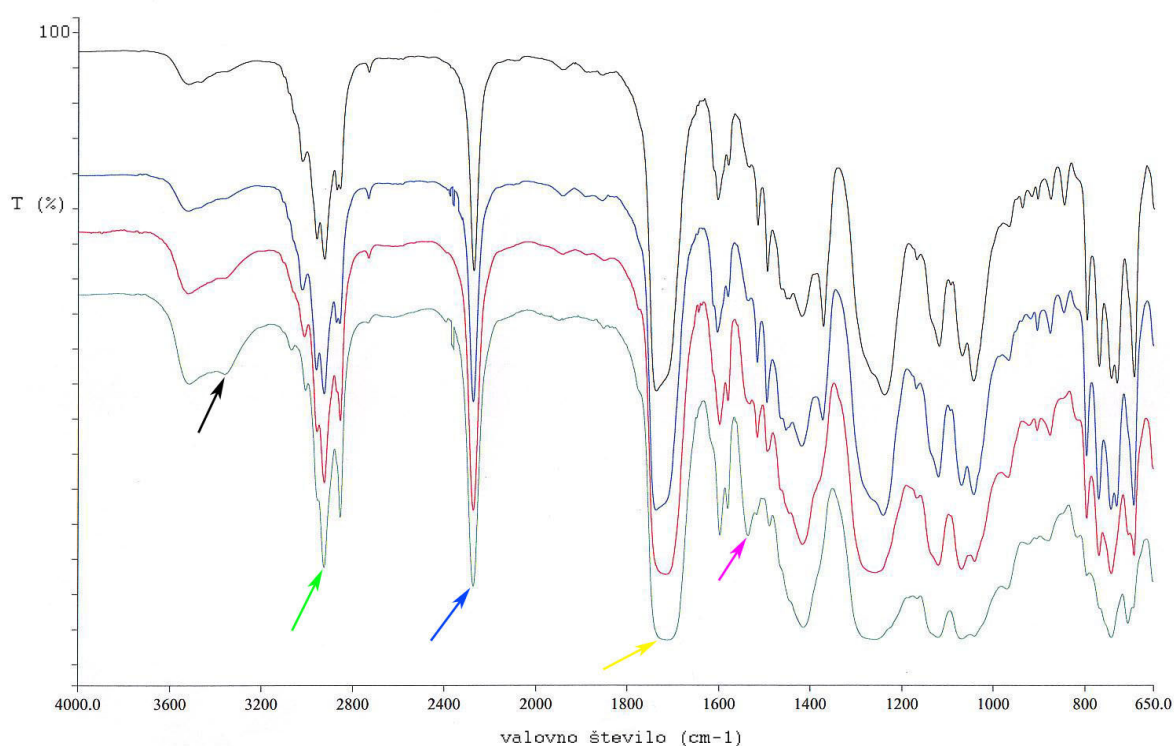
Rezultati infrardeče spektroskopije so podani v obliki nihajnih spektrov. Spektri, dobljeni s premazov, nanesenih na aluminijasto folijo, so precej slabše kvalitete od spektrov, posnetih s tehniko KBr. Spektri so bili posneti v enakih časovnih intervalih, zato smo se pri podajanju rezultatov in analizi le-teh odločili za kvalitetnejše nihajne spektre tehnike KBr.

4.5.1 Nihajni spektri PU premaza

Na slikah 30 in 31 so prikazani spektri PU premaza, posneti med procesom utrjevanja. Spektri so bili posneti s tehniko HATR, v časovnem obdobju od nanosa, do štirih ur po nanosu. Na sliki 27 je prikazano območje med valovnima številoma 1839 cm^{-1} in 640 cm^{-1} , ki je za analizo najzahtevnejše.

Spektri so si med seboj zelo podobni, opazne pa so določene razlike. Razviden je tako nastanek nekaterih trakov, kot tudi izginotje nekaterih drugih. Pri podrobnejšem pregledu pa smo opazili tudi nekaj manjših premikov trakov v levo ali v desno. Na nekatere pomembnejše trakove in bolj opazne spremembe opozarjajo barvne puščice.

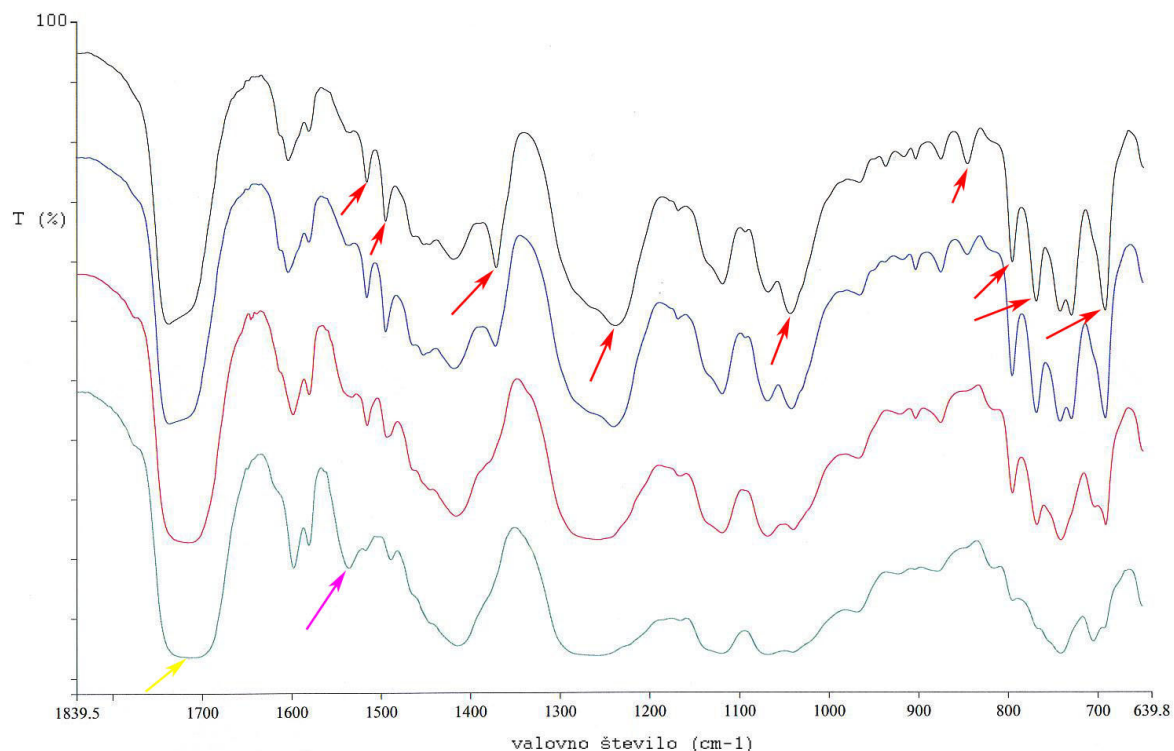
Na sliki 30 črna puščica prikazuje nastanek N–H vezi pri valovnem številu 3350 cm^{-1} , tako kot to navajajo Bai in sod. (2005). Glede na ugotovitve istih avtorjev, lahko tudi nastanek traku, pri valovnem številu približno 1535 cm^{-1} , prisojamo N–H vezi, kar kaže vijoličasta puščica. Zelena puščica kaže na C–H vez pri 2850 cm^{-1} (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005). Pri valovnem številu približno 2270 cm^{-1} se, glede na podatke iz literature (Pine in sod., 1984; Xinhua in sod., 2005), nahaja izocianatna vez ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), kar prikazuje modra puščica. Rumena puščica pa prikazuje trak karbonilne skupine ($\text{C}=\text{O}$) pri 1730 cm^{-1} (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005).



- čas utrjevanja = 0 min
- čas utrjevanja = 17 min
- čas utrjevanja = 74 min
- čas utrjevanja = 244 min

Slika 30: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR.

Prvi dve puščici na sliki 31 (rumena in vijoličasta) prikazujeta trak karbonilne skupine ($\text{C}=\text{O}$) ter nastanek N–H vezi, na kar sklepamo, glede na navedbe različnih avtorjev (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005). Trakova vidimo že na sliki 30. Rdeče puščice prikazujejo izginjanje trakov pri valovnih številih približno 1515 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} , 845 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 770 cm^{-1} in 700 cm^{-1} .



- čas utrjevanja = 0 min
- čas utrjevanja = 17 min
- čas utrjevanja = 74 min
- čas utrjevanja = 244 min

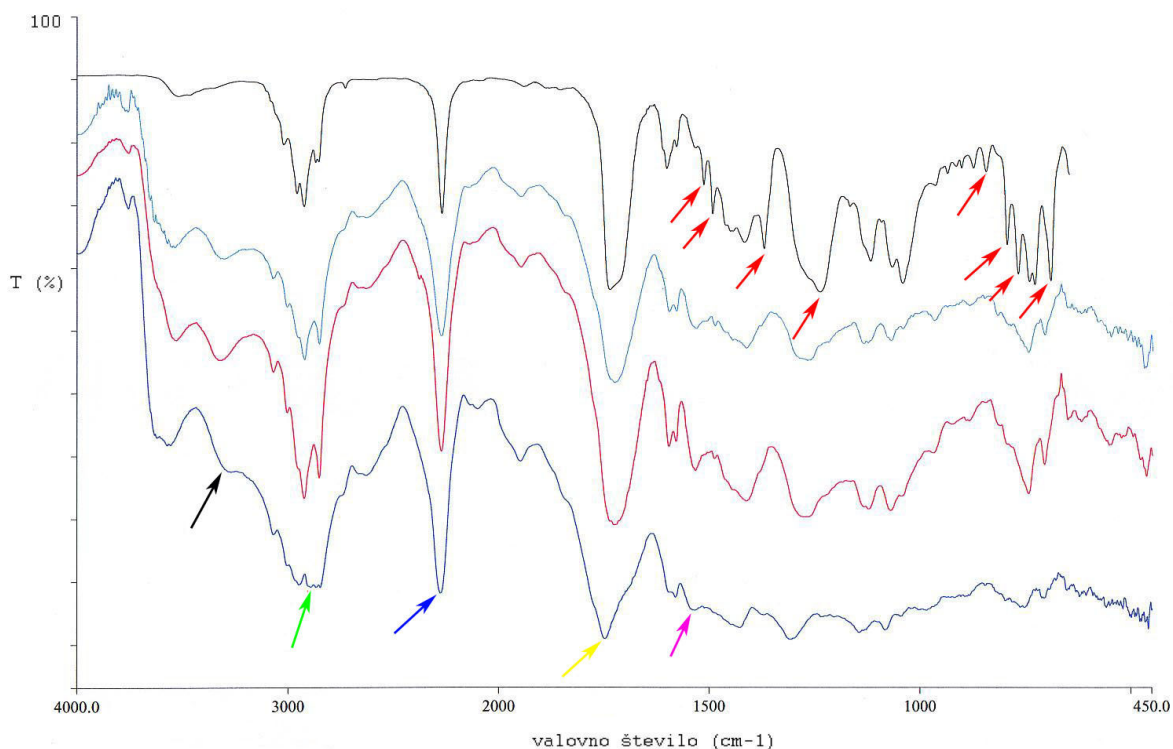
Slika 31: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR (izsek med valovnimama številoma 1839 cm⁻¹ in 640 cm⁻¹).

Tudi slika 32 prikazuje spektre PU premaza, posnete med procesom utrjevanja. Spodnji trije spektri so posneti na že navidezno utrjenem premazu s tehniko KBr, zgoraj pa je spekter neutrjenega premaza, posnet s tehniko HATR. Zgornji spekter je prikazan že na sliki 30, na sliki 32 pa se nahaja zaradi primerjave s spektri utrjenih PU filmov.

Navkljub uporabi različnih tehnik snemanja, je možna primerjava med spektri. Tudi na spektrih, posnetih po daljšem času od nanosa premaza, so še opazne določene spremembe. Na bolj opazne spremembe in pomembnejše trakove opozarjajo barvne puščice.

Črna in vijoličasta puščica na spodnjem spektru prikazujeta nastanek N–H vezi pri valovnem številu 3350 cm⁻¹ in 1535 cm⁻¹, tako kot to navajajo Bai in sod. (2005). Trak pri 2850 cm⁻¹, glede na podatke iz literature (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005), prisojamo C–H vezi (zelena puščica). Pri valovnem številu približno 2270 cm⁻¹ se, glede na navedbe različnih avtorjev (Pine in sod., 1984; Xinhua in sod., 2005), nahaja izocianatna vez (–N=C=O), kar prikazuje modra puščica. Rumena puščica pa prikazuje trak karbonilne skupine (C=O) pri 1730 cm⁻¹ (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005). Rdeče puščice na

zgornjem spektru prikazujejo trakove, ki na spodnjih spektrih niso več prisotni ali pa so občutno manjši.



- čas utrjevanja = 0 dni
- čas utrjevanja = 1 dan
- čas utrjevanja = 14 dni
- čas utrjevanja = 28 dni

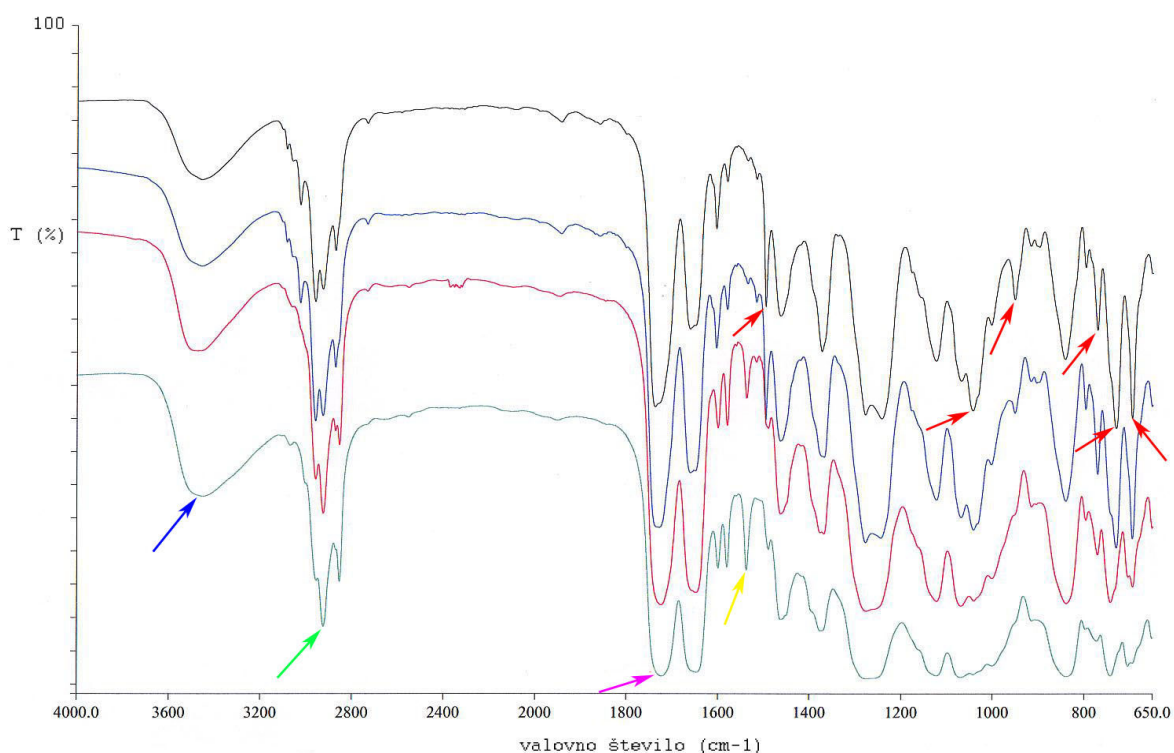
Slika 32: Spektri PU premaza, posneti tekom utrjevanja. Zgoraj je spekter neutrjenega premaza, posnet s tehniko HATR, spodaj so trije spektri navidezno utrjenega premaza, posneti s tehniko KBr.

4.5.2 Nihajni spektri NC premaza

Na slikah 33 in 34 so prikazani spektri NC premaza, posneti med procesom utrjevanja. Spektri so bili posneti s tehniko HATR, v časovnem obdobju od nanosa, do štirih ur po nanosu. Na sliki 34 je prikazano le območje med valovnima številoma 1839 cm⁻¹ in 640 cm⁻¹, ki je za analizo najzahtevnejše.

Spektri NC premaza, posneti med utrjevanjem, so si med seboj še bolj podobni kot predhodno prikazani spektri PU premaza. Kljub temu smo opazili določene spremembe, na katere opozarjajo rdeče puščice. Puščice kažejo tudi pomembnejše trakove.

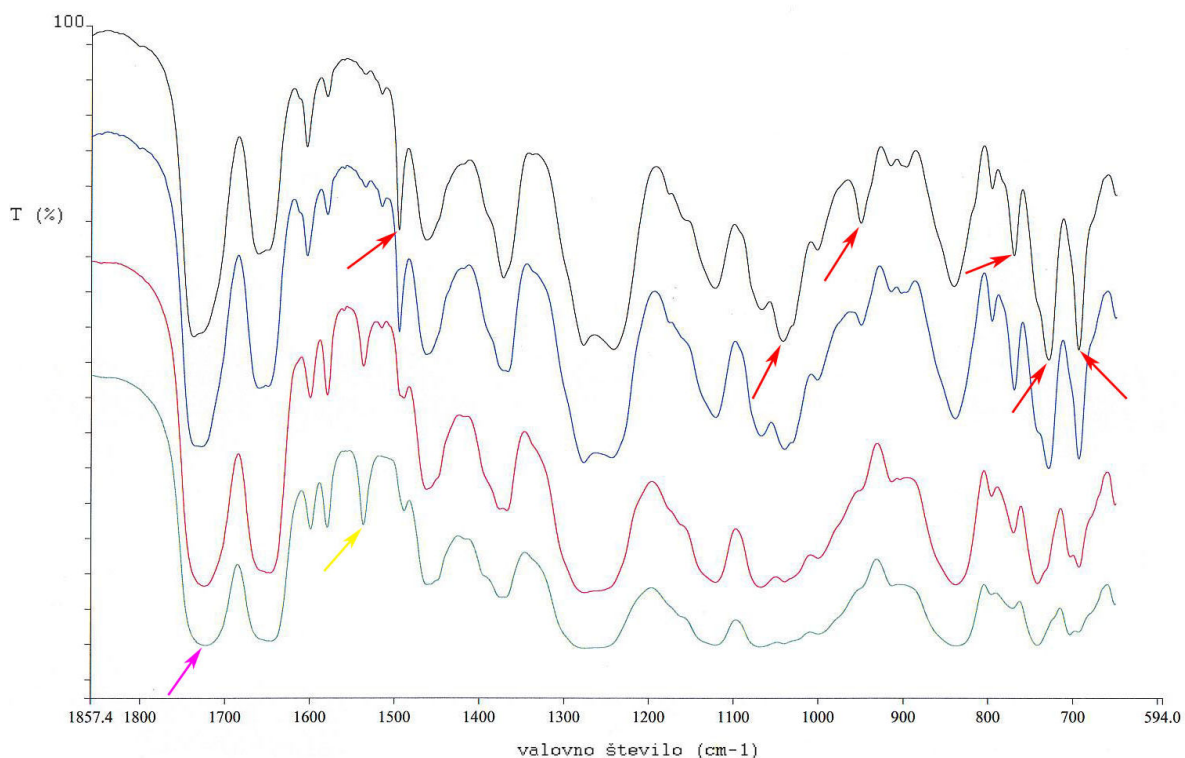
Modra puščica, na spodnjem spektru slike 33, prikazuje trak pri približno 3450 cm^{-1} , ki ga najverjetneje lahko prisodimo nihanju O–H vezi (Pine in sod., 1984). Zelena in vijoličasta puščica, glede na navedbe (Pine in sod., 1984), prikazujeta trak C–H vezi pri 2900 cm^{-1} in trak karbonilne skupine (C=O) pri 1730 cm^{-1} . Pri valovnem številu 1540 cm^{-1} , tekom utrjevanja nastane neznan trak, kar kaže rumena puščica. Rdeče puščice na zgornjem spektru prikazujejo trakove, ki na spodnjih spektrih izginejo ali pa se občutno zmanjšajo. Ti trakovi se bolje vidijo na sliki 34.



- čas utrjevanja = 0 min
- čas utrjevanja = 17 min
- čas utrjevanja = 74 min
- čas utrjevanja = 244 min

Slika 33: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR.

Vijoličasta puščica na sliki 34 prikazuje trak karbonilne skupine (C=O) pri 1730 cm^{-1} , tako kot to navajajo Pine in sod. (1984). Pri valovnem številu 1540 cm^{-1} nastane neznan trak, kar prikazuje rumena puščica. Trakova vidimo že na sliki 33. Rdeče puščice na zgornjem spektru prikazujejo izginjanje trakov pri valovnih številih približno 1500 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 770 cm^{-1} , 740 cm^{-1} in 700 cm^{-1} .



- čas utrjevanja = 0 min
- čas utrjevanja = 17 min
- čas utrjevanja = 74 min
- čas utrjevanja = 244 min

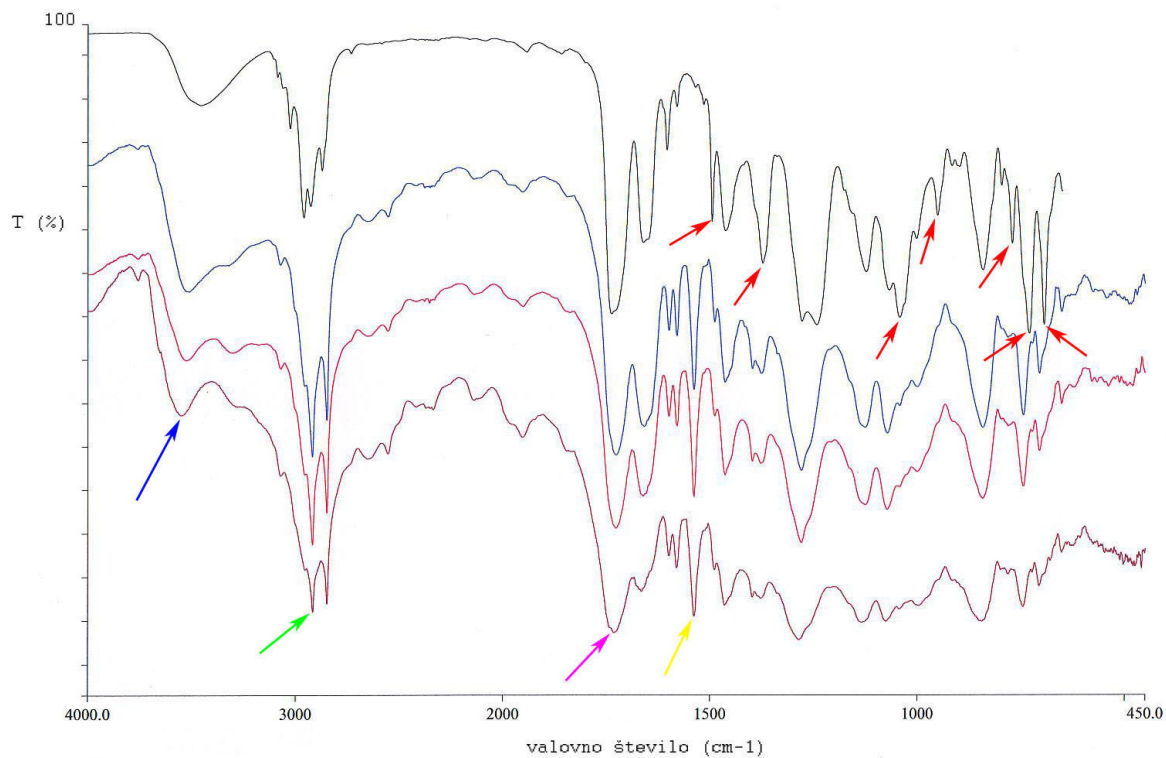
Slika 34: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja s tehniko HATR (izsek med valovnima številoma 1839 cm⁻¹ in 640 cm⁻¹).

Slika 35 prav tako prikazuje spektre NC premaza, posnete med procesom utrjevanja. Spodnji trije spektri so posneti na že navidezno utrjenem premazu s tehniko KBr, zgoraj pa je spekter neutrjenega premaza, posnet s tehniko HATR. Zgornji spekter je prikazan že na sliki 33, na sliki 35 pa se nahaja zaradi primerjave s spektri utrjenih NC filmov.

Tudi ti spektri so medsebojno primerljivi. Manjše spremembe so opazne tudi še na spodnjem spektru, posnetem po mesecu dni trajajočem utrjevanju. Na bolj opazne spremembe in pomembnejše trakove smo zopet opozorili z barvnimi puščicami.

Modra puščica, na spodnjem spektru slike 33, prikazuje trak pri približno 3500 cm⁻¹, ki ga najverjetneje lahko prisodimo nihanju O–H vezi (Pine in sod., 1984). Opazen je premik traku v levo tekom utrjevanja. Zelena in vijoličasta puščica, glede na navedbe (Pine in sod., 1984), prikazujeta trak C–H vezi pri 2900 cm⁻¹ in trak karbonilne skupine (C=O) pri 1730 cm⁻¹. Pri 1540 cm⁻¹, tekom utrjevanja nastane neznan trak, kar kaže rumena puščica. Pri

valovnih številih približno 1500 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 770 cm^{-1} , 740 cm^{-1} in 700 cm^{-1} pa smo opazili večja upadanja oziroma izginjanje trakov.



- čas utrjevanja = 0 dni
- čas utrjevanja = 1 dan
- čas utrjevanja = 14 dni
- čas utrjevanja = 28 dni

Slika 35: Spektri NC premaza, posneti tekom utrjevanja. Zgoraj je spekter neutrjenega premaza, posnet s tehniko HATR, spodaj so trije spektri navidezno utrjenega premaza, posneti s tehniko KBr.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Ugotovitve pri standardnih metodah spremljanja utrjenosti premazov

Do izgube mase premazov po nanosu pride zaradi odparevanja topil. S spremljanjem izgube mase smo spremembe zaznali le v začetnem delu procesa utrjevanja premaza. Po 60 minutah utrjevanja PU premaza in 180 minutah utrjevanja NC premaza se masa praktično ni več spreminjala, vemo pa, da po tem času proces utrjevanja še zdaleč ni končan. To nam je uspelo potrditi že z ugotavljanjem stopnje utrjenosti premazov z obteževanjem, kjer smo zaznali spremembe še po dvakrat daljšem času od nanosa kot pri tehtanju. Z ocenjevanjem trdote filmov po Königovi metodi pa smo pri obeh premazih zaznali spremembe še po več dneh, oziroma celo dveh tednih od nanosa. Masa premazov se je pri NC premazu zelo intenzivno zmanjševala v prvih 20 minutah po nanosu, pri PU premazu pa nekoliko dlje (približno 25 min.). To je lahko posledica različnih procesov utrjevanja, saj vemo da se pri PU premazu vršita tako kemijska reakcija premreženja, kot tudi odparevanje topil, NC premaz pa utrjuje le z odparevanjem topil. Pri NC premazu je krivulja tudi nekoliko strmejša, kar izvira iz hitrejšega odparevanja topil. Iz izračunane telesnine (suhe snovi) je razvidno, da je uporabljeni NC premaz vseboval večji delež topil od PU premaza. Pri NC premazu predstavlja končna masa 34,2 % začetne, pri PU premazu pa 42,6 %. Izračunane vrednosti za suho snov so sicer nekoliko večje od vrednosti, ki jih navaja proizvajalec premazov. Glede na to, da je masa naših vzorcev tudi po mesecu dni ostala nespremenjena, pa lahko sklepamo, da so naši izračuni kar točni. Do razlik je verjetno prišlo zaradi drugačnih metod pri izvajanju meritev, ali pa so vrednosti, ki jih navaja proizvajalec netočne.

Iz izgube mase premazov ni razvidno, kateri premaz je hitreje utrjeval. Z otipavanjem smo sicer ugotovili hitrejšo utrjevanje PU premaza, ki se je po 19 minuti od nanosa zdel utrjen, NC premaz pa je na otip deloval utrjen po približno 24 min. Hitrejšo utrjevanje PU premaza sta potrdili tudi nadaljnji metodi ugotavljanja stopnje utrjenosti premazov z obteževanjem in ocenjevanja trdote filmov. Trdota premaznega filma je namreč dober pokazatelj stopnje utrjenosti. V prvih urah od nanosa je trdota obeh premazov zelo intenzivno naraščala. Nekoliko hitreje je naraščala pri PU premazu, saj le-ta hitreje utrjuje zaradi kemijske reakcije premreženja. Trdote obeh premazov so dosegle najvišje vrednosti šele po dveh tednih od nanosa. Kasneje smo opazili še določena nihanja v vrednostih, kar lahko morda pripišemo spremembi klimatskih razmer v prostoru opravljanja meritev.

5.1.2 Analiza FT-IR spektrov

Pri analizi spektrov, posnetih med procesom utrjevanja premazov, smo bili pozorni predvsem na nastajanje trakov in izginjanje le-teh. Nastajanje novih trakov lahko pripišemo tvorbi vezi med kemijsko reakcijo premreženja. Nastanek trakov smo torej pričakovali le pri PU premazu. Izginjanje trakov pa je posledica odparevanja topil, ki je značilno za oba premaza, lahko pa je tudi posledica kemijskih sprememb med procesom utrjevanja PU premaza. Trakove, ki pripadajo topilom, smo skušali odkriti s pomočjo spektrov posameznih topil. Katera topila vsebujeta premaza, smo razbrali iz podatkov proizvajalca, spektre pa smo nato poiskali na internetu. Pri analizi smo si pomagali tudi s podatki iz literature o tem, katere vezi nihajo pri določenih valovnih številih ter o poteku reakcije nastanka poliuretana.

V območju med valovnima številoma 3300 cm^{-1} in 2800 cm^{-1} se, glede na podatke iz literature (Stanley in sod., 1984), pri vseh organskih spojinah nahaja razmeroma izstopajoč trak, ki je posledica raztezanja C–H vezi. Ta trak smo opazili pri nihajnih spektrih obeh premazov, vendar se med utrjevanjem ni kaj bistveno spreminjal in je za analizo nezanimiv.

Obema premazoma je skupna tudi karbonilna skupina (C=O), kateri pripadajoč trak se nahaja pri približno 1730 cm^{-1} (Pine in sod., 1984; Bai in sod., 2005). Med utrjevanjem premazov se ta trak sicer nekoliko spreminja, a spremembe niso zelo očitne, njihov izvor pa je težko opredeliti. Širša absorpcijska območja lahko vsebujejo tudi trakove topil, kar dodatno otežuje analizo.

Analiza FT-IR spektrov poliuretanskega premaza

Iz literature smo nadalje razbrali, da je za reakcijo nastanka poliuretana značilna tvorba vezi N–H. Za N–H vez je značilno raztezanje pri valovnem številu od 3500 cm^{-1} do 3300 cm^{-1} in upogibanje pri 1540 cm^{-1} (Bai in sod., 2005; Pine in sod., 1984). V območju teh valovnih števil smo opazili nastanek novih trakov na spektrih PU premaza, kar smo prisodili procesu utrjevanja. Trakova sta se pojavila šele po nekaj ur trajajočem utrjevanju. V naslednjih dneh se trak pri 1540 cm^{-1} ni več spreminjal, trak v območju od 3500 cm^{-1} do 3300 cm^{-1} pa se je večal še pri vseh naslednjih spektrih, do vključno zadnjega, posnetega po 28 dneh od nanosa premaza.

Pri spektrih PU premaza, eden pomembnejših in bolj izstopajočih trakov potrjuje prisotnost izocianatne vezi (–N=C=O). Za to vez je značilno raztezanje pri valovnem številu 2270 cm^{-1} (Pine in sod., 1984; Xinhua in sod., 2005). Xinhua in sod. (2005) opisujejo

zmanjševanje traku med procesom utrjevanja, vendar s primerjavo naših spektrov tega nismo opazili.

Ostale spremembe (izginevanje in slabljenje trakov), ki smo jih opazili na spektrih PU premaza, so najverjetneje posledica odparevanja topil. Do te ugotovitve smo prišli tudi s primerjavo spektrov posameznih topil, ki jih vsebuje premaz, s spektri premaza. Proizvajalec navaja velik delež ksilena v osnovni komponenti premaza ter metil etil ketona in toluena v utrjevalcu. Sicer ni možno z gotovostjo trditi, da izginjanje določenega traku pomeni odparevanje enega od teh topil, vendar je verjetnost velika.

Vseh trakov, ki izginjajo tekom utrjevanja, po štirih urah na spektru skorajda ni več možno opaziti. Po tem času se tudi masa ni več kaj dosti spreminjala, dosežena pa je bila tudi že šesta stopnja utrjenosti. S primerjavo spektrov posameznih topil (slike 14, 15, 16 in 17) s spektri premaza smo ugotovili, da trakova, pri valovnih številih 1515 cm^{-1} in 1490 cm^{-1} , verjetno izginjata zaradi odparevanja toluena in ksilena. Izginjanje trakov pri 800 cm^{-1} , 770 cm^{-1} in 700 cm^{-1} smo prav tako prisodili tema dvema topiloma, pri 1370 cm^{-1} in 1235 cm^{-1} pa odparevanju metil etil ketona. Trakova pri 1045 cm^{-1} in 845 cm^{-1} verjetno pripadata kakšnemu drugemu topilu, prisotnemu v manjšem deležu.

Opazili smo tudi premike trakov med valovnima številoma 1750 cm^{-1} in 600 cm^{-1} . Trakovi se premikajo v levo, sprememba pa se stopnjuje z utrjenostjo premaza, vse do štirih tednov po nanosu. Glede na to, da se gibanja pričnejo pojavljati šele na spektrih, posnetih več tednov po nanosu so le-ta verjetno posledica procesa kemijskega utrjevanja.

Analiza FT-IR spektrov nitroceluloznega premaza

Pri spektrih NC premaza smo opazili le izginjanje in rahlo premikanje določenih trakov, saj utrjevanje poteka fizikalno, z odparevanjem topil in naj ne bi nastajala nobena nova vez. Izjema je le pojav traku pri valovnem številu 1540 cm^{-1} , katerega izvor nam ni znan. Trak smo opazili pri spektru, posnetem 74 minut po nanosu, nato pa se je le-ta večal do enega dneva po nanosu. Do spremembe je torej prišlo v navidezno že utrjenem premazu, suhem na otip. Ni nujno, da na tem mestu dejansko nastane neka vez, lahko, da se samo spremeni razmerje med velikostjo tega traku, ki morda pripada vezivu in katerega delež se med odparevanjem topil v zmesi večja ter trakov topil, ki odparevajo. Glede na to, da nam sestava uporabljenega premaza ni popolnoma poznana (proizvajalec nam je posredoval le podatke o vsebnosti topil), pa je možno tudi, da premaz vsebuje modificirane alkidne ali druge smole, zaradi katerih med utrjevanjem vseeno pride do nastanka novih vezi.

Tudi spektre NC premaza smo primerjali s spektri posameznih topil. Uporabljen NC premaz, glede na navedbe proizvajalca, vsebuje mešanico topil, sestavljeno pretežno iz toluena, butanola, ksilena in metil etil ketona. Spremembo pri približno 3450 cm^{-1} lahko verjetno prisodimo odparevanju butanola, saj ima spekter tega topila izstopajoč trak pri tem valovnem številu (slika 17). Sprememba je opazna šele na spektrih navidezno utrjenih premazov. Tudi izginjajoč trak pri valovnem številu 1400 cm^{-1} smo prisodili odparevanju tega topila (slika 17). Sprememba je opazna že na spektru, posnetem 74 minut po nanosu. Trak pri 1500 cm^{-1} lahko pripada tako toluenu, kot tudi ksilenu ali pa obema topiloma (sliki 15 in 14). Na spektru, posnetem po 17 min utrjevanja, je ta trak še prisoten, na kasneje posnetih spektrih pa ga nismo več opazili. Trak pri 1380 cm^{-1} najverjetneje pripada metil etil ketonu (slika 16). Občuten upad smo opazili šele na spektrih navidezno utrjenih premazov. Izginjanje traku pri 950 cm^{-1} ne moremo pripisati enemu od naštetih topil, lahko pa je posledica odparevanja nekega drugega topila, ki je v premazu prisotno v manjši meri. Ta trak sicer skoraj popolnoma izgine že po 17 min utrjevanja. Izginjanje traku pri valovnem številu 770 cm^{-1} po vsej verjetnosti potrjuje odparevanje ksilena (slika 14), trakovi pri 740 cm^{-1} in 700 cm^{-1} pa odparevanje toluena (slika 15). Trak pri 770 cm^{-1} izgine po nekaj urah utrjevanja, trakova pri 740 cm^{-1} in 700 cm^{-1} pa se zmanjšujeta med celotnim procesom utrjevanja.

Tudi pri spektrih NC premaza smo opazili rahle premike trakov, pri valovnih številih med 1750 cm^{-1} in 600 cm^{-1} na spektrih, posnetih več tednov po nanosu. Večina trakov se premakne v levo, vendar je sprememba neizrazita.

Največji del sprememb trakov pri NC premazu smo opazili na spektrih, posnetih v prvih urah po nanosu premaza, nekaj pa tudi še na spektrih, posnetih naslednji dan po nanosu. Na spektrih, posnetih po daljšem času utrjevanja, nismo več zaznali bistvenih sprememb. Z metodo FT-IR smo pri NC premazu opazovali predvsem spremembe v vsebnosti topil. Majhen delež topil v zmesi po daljšem času utrjevanja, pa je težko zaznati, saj so izginjajoči trakovi topil lahko že prekriti s trakovi veziva.

Odparevanje topil smo torej z metodo FT-IR lahko potrdili le v času 24 ur od nanosa, medtem, ko smo proces kemijskega utrjevanja zaznali še po 28 dneh od nanosa. To pa je več kot 21 dni, po katerih naj bi bili po standardih (npr. SIST EN 12720:1997) vsi premazi utrjeni in lahko z različnimi standardnimi metodami karakteriziramo njihove lastnosti.

5.1.3 Primerjava infrardeče spektroskopije in standardnih metod za spremljanje utrjenosti premazov

Pri NC premazu, ki utrjuje z odparevanjem topil, so bile spremembe tekom utrjevanja najdlje opazne pri metodi ocenjevanja trdote filmov po Königu, kjer je trdota naraščala do dveh tednov po nanosu. Po tem času utrjevanja, z metodo FT-IR na spektrih NC premaza, nismo več opazili izginjanja trakov, kot posledico odparevanja topil. Z metodama spremljanja izgube mase premaza med utrjevanjem in ugotavljanja stopnje utrjenosti premazov pa smo spremembe zaznali le v začetnem delu procesa utrjevanja. Iz tega sledi, da je za določanje stopnje utrjenosti NC premaza in najverjetneje tudi drugih fizikalno utrjujočih premazov, po daljšem času od nanosa, primernejša metoda po Königu.

Tudi pri kemijsko utrjujočem PU premazu smo ugotovili, da je trdota naraščala do dveh tednov po nanosu (metoda po Königu). Izginjanje trakov na FT-IR spektrih, kot posledica odparevanja topil, je večinoma poteklo že v prvem dnevu po nanosu premaza. Nastanek in večanje trakov ter določene horizontalne premike (posledice kemijskega utrjevanja) pa smo lahko opazili še na spektrih, posnetih 28 dni po nanosu, kar nam je potrdilo uporabnost infrardeče spektroskopije za spremljanje utrjenosti premazov, tudi po daljšem času utrjevanja.

5.2 SKLEPI

- V začetnem delu procesa utrjevanja poliuretanskega in nitroceluloznega premaza smo največ informacij o njuni utrjenosti pridobili z ugotavljanjem stopnje utrjenosti z obteževanjem in spremljanjem izgube mase.
- Spremljanje izgube mase nam je omogočalo oceno poteka utrjevanja le na začetku procesa. Ko se je spreminjanje mase ustalilo, po nekaj urah, pa ta metoda ni bila več uporabna.
- Za spremljanje utrjevanja premazov je bila po navidezni utrditvi, ko sta bila premaza že suha na otip, primerna Königova metoda (DIN 53157) za določanje trdote, s katero smo ugotovili naraščanje trdote filmov še do dveh tednov od nanosa premazov.
- Z metodo po Königu smo ugotovili tudi hitrejšo naraščanje trdote filma PU premaza, ki je ostal trši od filma NC premaza tudi do zadnjih meritev trdote po 28 dneh. To smo prisodili kemijskemu procesu utrjevanja.
- Uporabljeni PU premaz je utrjeval hitreje od NC premaza.
- Z metodo infrardeče spektroskopije nam je uspelo prikazati nihajne spektre PU in NC premaza ter značilne trakove na spektrih, ki so posledica nihanja določenih kemijskih vezi.
- Infrardeča spektroskopija se je izkazala kot ustrezna metoda za spremljanje utrjenosti premazov.
- Na nihajnih spektrih PU in NC premaza, posnetih po različnih časih od nanosa, smo opazili spremembe, ki so posledica odparevanja topil (fizikalno utrjevanje) in/ali kemijske reakcije premreženja (kemijsko utrjevanje).
- Fizikalno utrjevanje smo na nihajnih spektrih zaznali kot izginjanje ali upadanje trakov, do nastanka novih trakov pa je prišlo zaradi kemijskega procesa utrjevanja.
- Odparevanje topil smo z metodo infrardeče spektroskopije, pri NC premazu in tudi pri PU premazu, lahko potrdili le v času 24 ur od nanosa.

- Proces kemijskega utrjevanja smo pri PU premazu zaznali še po 28 dneh od nanosa, to je po daljšem času, kot ga za zadostno utrditev, ki omogoča karakterizacijo utrjenih filmov premaza, predvidevajo različni standardi.
- Pri fizikalno utrjujočem NC premazu smo spremembe med utrjevanjem najdlje (2 tedna) opažali z metodo po Königu (DIN 53157).

6 POVZETEK

Osnovni namen našega raziskovalnega dela je bil prikazati uporabnost metode infrardeče spektroskopije pri preverjanju stopnje utrjenosti premazov za les. Z raziskavami smo hoteli dokazati tudi, da se lastnosti premazov spreminjajo še po tem, ko so le-ti že navidezno utrjeni.

Utrjevanje premazov smo spremljali z različnimi metodami. S tehtanjem smo sledili izgubo mase premaza med utrjevanjem, ugotavljali smo stopnjo utrjenosti po standardni metodi DIN 53150, ocenjevali smo trdoto z metodo po Königu (DIN 53157) in snemali nihajne spektre z metodo infrardeče spektroskopije. Pri snemanju spektrov smo uporabili različne tehnike. Prvi del utrjevanja smo spremljali s tehniko HATR, pri kasnejših meritvah pa smo uporabili tehniko KBr in tehniko HATR s snemanjem premazov, nanesenih na aluminijasto folijo. Meritve so bile dolgotrajne, saj smo predpostavili, da premaz potrebuje 3 do 4 tedne do popolne utrditve.

Masa se je pri NC premazu zelo intenzivno zmanjševala v prvih 20 minutah po nanosu, pri PU premazu pa nekoliko dlje (približno 25 min.). Spremembe mase med utrjevanjem smo pri PU premazu opazili le v prvih 60 minutah, pri NC premazu pa v 180 minutah utrjevanja. Iz razlik v masah smo izračunali tudi telesnino za premaza, ki pa se nekoliko razlikuje od vrednosti, ki jih za suho snov navaja proizvajalec premazov. Z metodo ugotavljanja stopnje utrjenosti premazov (DIN 53150) smo ugotovili, da sta oba uporabljena premaza dosegla prvo stopnjo utrjenosti po 20 minutah od nanosa. PU premaz je v nadaljevanju hitreje utrjeval in zadnjo stopnjo utrjenosti dosegel že po 130 minutah, medtem ko je NC premaz za doseg zadnje stopnje utrjenosti potreboval 330 minut utrjevanja. Hitrejše utrjevanje PU premaza od NC premaza smo opazili tudi z otipavanjem filmov med utrjevanjem. Metoda po Königu (DIN 53157) se je izkazala kot zelo občutljiva, saj nam je omogočala spremljanje naraščanja trdote filmov obeh uporabljenih premazov, vse do dveh tednov po nanosu. Največje spremembe trdot smo opazili v začetnem delu procesa utrjevanja, do 24 ur po nanosu. Trdota je pri PU premazu hitreje naraščala in dosegla višje vrednosti, kar smo prisodili kemijskemu procesu utrjevanja.

Z analizo nihajnih spektrov premazov smo ugotavljali, kakšne spremembe potekajo med procesom utrjevanja. Nekatere spremembe so kot posledica utrjevanja značilne le za nekaj prvih ur procesa, druge pa smo lahko spremljali vse do zadnjih spektrov, posnetih po 28 dneh od nanosa premazov. Tako pri NC premazu, kot tudi pri PU premazu smo na nihajnih spektrih, posnetih med utrjevanjem, opazili izginjanje in manjšanje določenih trakov. Te spremembe so opazne le na spektrih, posnetih prvih 24 ur po nanosu, prisodili pa smo jih odparevanju topil. Na spektrih NC premaza, posnetih v naslednjih dneh poteka utrjevanja,

bistvenih sprememb nismo več opazili. Zaznali smo sicer manjše horizontalne premike trakov in nastanek traku pri valovnem številu 1540 cm^{-1} , kar je nakazalo na možnost, da v uporabljenem NC premazu vendarle potekajo tudi neke kemijske reakcije. Na spektrih PU premaza smo opazili tudi nastanek novih trakov, kar smo prisodili kemijskem procesu utrjevanja. Večanje in horizontalno premikanje trakov smo pri PU premazu zaznali še na spektrih, posnetih po 28 dneh od nanosa, to je po daljšem času, ko ga za utrjevanje vseh premazov predvidevajo standardi.

7 VIRI

5.1 CITIRANI VIRI

- Alić O. 1997. Površinska obrada drveta. Sarajevo, Mašinski fakultet Sarajevo: 284 str.
- Ambrosi P., Offredi P. 1996. The painter's manual, A guide to professional wood painting. Milano, HB pi. Erre Editrice: 209 str.
- Bai Y. C., Zhang Y. X., Dai B. J., Li H. W. 2005. A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of C=C content on the film properties. Progress in Organic Coatings, 2006, 55: 291 - 295
- Bentley J., Turner G. P. A. 1998. Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology. Fourth edition. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, Chapman and Hall: 281 str.
- Brock T., Groteklaes M., Mischke P. 2000. European coatings handbook. Hannover, Vincentz Verlag: 410 str.
- Campbell I. M. 2000. Introduction to synthetic polymers. Second edition. Oxford, Oxford University Press: 221 str.
- Central Connecticut State University. Department of Chemistry. Dr. Neil Glagovich (20. jan. 2006).
<http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/default.html> (24. jul. 2006)
- DIN 53150. Barve in laki – Določanje stopnje osušitve z metodo obteževanja. 1971
- DIN 53157. Bestimmung der Pendeldämpfung (Pendelhärte) eines Lackfilms auf Glastafeln. 1987
- Direktiva Sveta 98/24/ES o varovanju zdravja in zagotavljanju varnosti delavcev pred tveganji zaradi izpostavljenosti kemičnim dejavnikom pri delu (štirinajsta posebna direktiva v smislu člena 16(1) Direktive 89/391/EGS). 1998
- Jaić M., Živanović-Trbojević R. 2000. Površinska obrada drveta. Beograd, samozaložba: 400 str.

Kotnik D. 2003. Površinska obdelava v izdelavi pohištva. 2. dopolnjena izdaja. Brezovica, Finitura: 184 str.

Michigan State University, Department of Chemistry (26. okt. 2005).
<http://www.chemistry.msu.edu> (16. jul. 2006)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Spectral Database for Organic Compounds SDBS.
http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng
(16. jul. 2006)

Pavlič M., Petrič M. 2002. Površinska obdelava - laboratorijske vaje (kopije prosojnic in nekaj relevantnih prispevkov). Gradivo za interno uporabo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Pine H. S., Hendrickson B. J., Cram J. D., Hammond S. G. 1984. Organska kemija. 2. promijenjeno izd. Zagreb, Školska knjiga: 1049 str.

RXE forum – a Discussion and Support Platform for Users of Process Development Equipment from Mettler Toledo (15. mar. 2001).
http://www.rxeforum.com/start_3_18-10_page1.htm (16. jul. 2006)

SIST EN 12720. Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam - Furniture - Assessment of surface resistance to cold liquids (ISO 4211:1979 modified)

SIST EN ISO 2431. Barve in laki – Določanje iztočnega časa z uporabo iztočnih čas. 1997

SIST EN ISO 3251. Barve, laki in plastične mase – Določevanje nehlapnih snovi. 2003

Uredba o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja. Ur. l. RS št. 73-2605/94

Volland W. Organic Compound Identification Using Infrared Spectroscopy. 1999. Bellevue Community College.
<http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html> (16. jul. 2006)

Xinhua Z., Weiping T., Jianqing H. 2005. Preparation and Characterization of Two-component Waterborne Polyurethane Comprised of Water-soluble Acrylic Resin and HDI Biuret. Chinese J. Chem. Eng., 2006, 14: 99 - 104

5.2 DRUGI VIRI

Bock M. 2001. Polyurethanes for coatings. Hannover, Vincentz Verlag: 237 str.

Garbassi F., Morra M., Occhiello E. 1998. Polymer Surfaces. From Physics to Technology. Revised and Updated Edition. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, John Wiley & Sons Ltd.: 486 str.

Hue Phan. Analysis of Polymers Using Attenuated Total Reflectance FTIR Spectroscopy. Midac Corporation (26. jun. 2006).
<http://www.midac.com/> (16. jul. 2006)

Lowe C. 2002. Characterisation and measurement of polymeric materials – Surface coatings. Applications for surface coatings. Volume 2. Liverpool, Becker Industrial Coatings Ltd.: 233 str.

Mihevc V. 1987. Kontrolne metode lepljenja in površinske obdelave lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Katedra za pohištvo: 179 str.

Mondal S., Hu J. L. 2005. Structural characterization and mass transfer properties of nonporous segmented polyurethane membrane: Influence of hydrophilic and carboxylic group. Journal of Membrane Science, 2006, 274: 219 - 226

Mishra K. A., Chattopadhyay K. D., Sreedhar B., Raju K. V. S. N. 2005. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. Progress in Organic Coatings, 2006, 55: 231 - 243

ZAHVALA

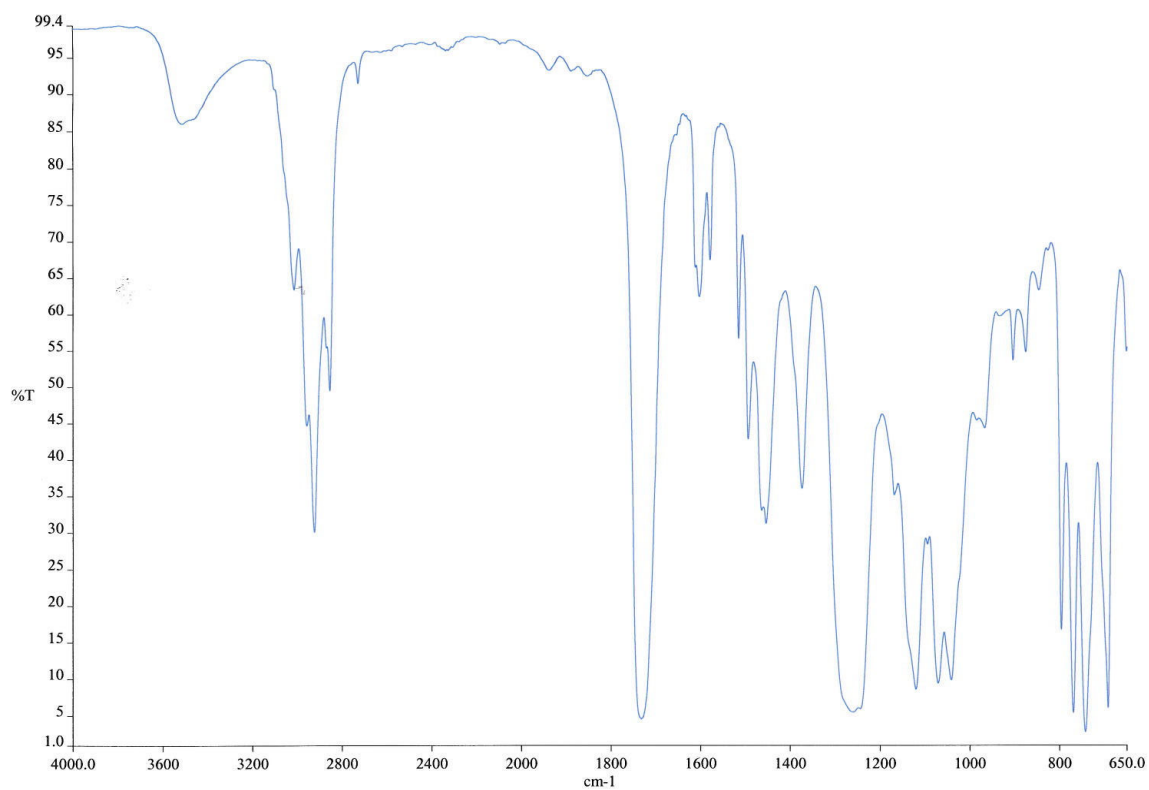
Zahvaljujem se prof. dr. Marku PETRIČU za mentorstvo in vodenje v času raziskav ter izdelave mojega diplomskega dela. Zahvala tudi prof. dr. Vesni TIŠLER za opravljeno recenzijo dela.

Obenem se zahvaljujem tehničnemu sodelavcu ing. Borutu KRIČEJU, ki mi je nudil pomoč pri laboratorijskih meritvah.

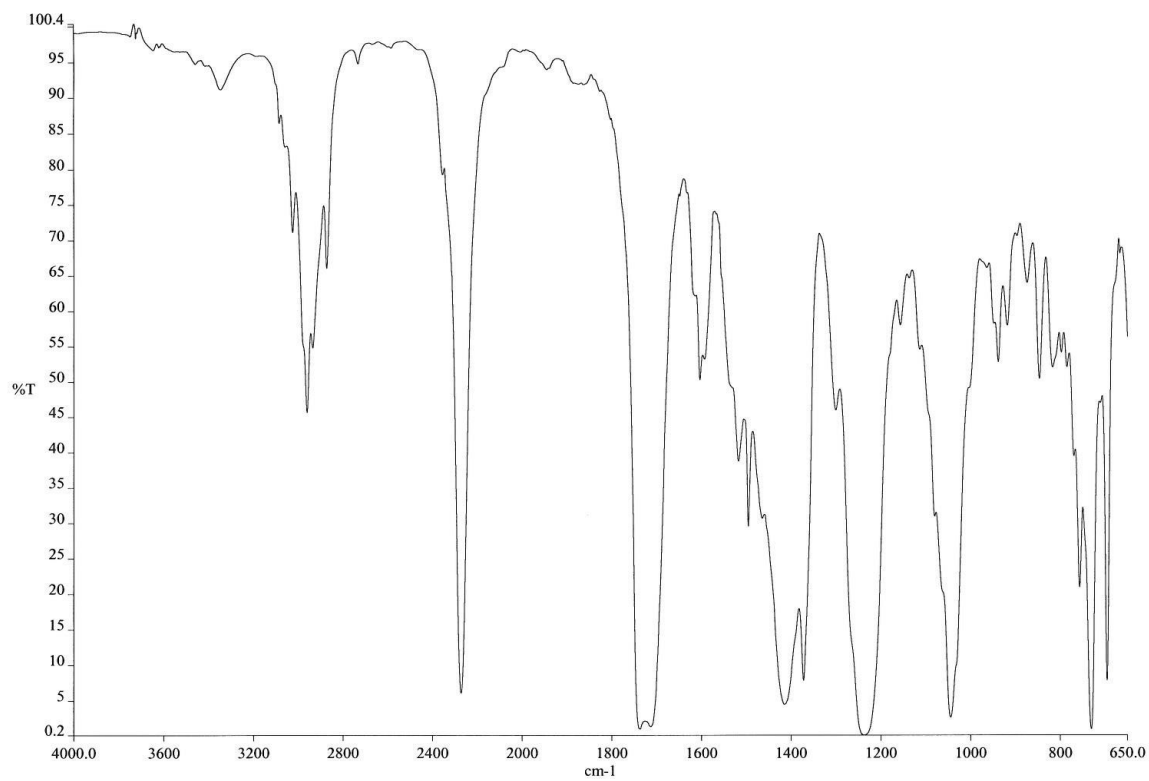
Zahvala pa tudi vsem ostalim zaposlenim na Katedri za pohištvo in Katedri za zaščito lesa.

PRILOGE

Priloga A: FT-IR spekter prve komponente PU premaza



Priloga B: FT-IR spekter druge komponente PU premaza



UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Peter VOLJČ

**UPORABA INFRARDEČE SPEKTROSKOPIJE ZA
SPREMLJANJE UTRJENOSTI PREMAZOV ZA LES**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2006