

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Simona DOBRAVEC

**UV-UTRJUJOČI PREMAZI ZA ZAVIRANJE
GORENJA**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, maj 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

UV-UTRJUJOČI PREMAZI ZA ZAVIRANJE GORENJA

Magistrsko delo

Študentka:	Simona DOBRAVEC
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	doc. dr. Miha STEINBÜCHER
Delovni mentor:	Mateja ŠLIBAR, univ. dipl. inž. kem. teh.

Slovenj Gradec, maj 2022

IZJAVA

Podpisana Simona Dobravec izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila Fakulteti za tehnologijo polimerov za prejeta znanje in izkušnje tekom študija. Zahvaljujem se dr. Mihi Steinbücherju, da je sprejel mentorstvo in me vodil v pravo smer. Najlepše se mu zahvaljujem za vso pomoč pri snovanju poskusov ter reševanju problemov, na katere sem naletela tekom magistrskega dela.

Posebna zahvala gre delovni mentorici, ge. Mateji Šlibar, za pomoč, vse predano znanje in izkušnje s področja UV-tehnologije. Hvala tudi sodelavcem iz oddelka analitike za opravljene analize ter pomoč pri interpretaciji rezultatov. Zahvaljujem se tudi podjetju Helios TBLUS d.o.o, za vso potrebno opremo, materiale ter izvedbo analiz.

Najlepša hvala vsem!

POVZETEK

UV-utrjujoči premazi za zaviranje gorenja

V zadnjih letih se za uporabo na visokotehnoloških področjih pojavlja vse večje povpraševanje po polimernih materialih, ki zavirajo gorenje. Kljub nenehno spreminjajočim se političnim predpisom, gospodarskim razmeram in sociološkim pomislekom je glavna tema na tem področju iskanje alternativnih materialov, ki nimajo škodljivega učinka na zdravje ljudi in okolje. Osredotočili smo se na UV-utrjujoče premaze za les. V ta namen smo pripravili več premaznih mešanic z zaviralcem gorenja. Proučili smo vpliv velikosti delcev in koncentracije na lastnosti premaznih mešanic ter njihovo sposobnost zaviranja gorenja. Uporabili smo mikronizirane in nanodelce aluminijevega trihidroksida (ATH). Pripravljene vzorce smo okarakterizirali z merjenjem reologije, kontaktnega kota, trdote po Koenigu, elektrokemijsko impedančno spektroskopijo (EIS), termogravimetrično analizo (TGA) in vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Ugotovili smo, da pripravljene premazi uspešno zavirajo gorenje. Najbolj optimalni premazi so tisti z več kot 30 % mikroniziranega ATH. Kar se tiče osnovnih lastnosti teh premazov, bi bila smiselna nadaljnja modifikacija reoloških profilov. Pri uporabi nanodelcev ATH pa smo naleteli na težave, ki kažejo na nekompatibilnost z našim sistemom. V splošnem smo tekom magistrskega dela uspeli pripraviti visokofunkcionalen premaz za zaviranje gorenja, ki utrdi ob prisotnosti UV-svetlobe, zavira gorenje in deluje v skladu s smernicami trajnostnega razvoja.

Ključne besede:

Premazi za les, fotopolimerizacija, zaviranje gorenja, nanodelci, aluminijev trihidroksid.

SUMMARY

Flame retardant radiation curable coatings

In recent years, flame retardant polymer materials have been increasingly sought after in highly technological fields. Despite the constantly changing political guidance, economic circumstances and sociological doubts, the field has been highly concerned with finding alternative materials that have no detrimental effect to the health of the population and the environment. This thesis discusses the UV-curing coatings for wood. We have prepared several flame retardant coating mixtures. This thesis explores the influence of the size of particles, and their concentration, on the coating mixtures and their flame retardant abilities. This study has used micronised particles and nanoparticles of aluminium trihydroxide (ATH). This study has characterised samples by measuring rheology, the contact angle, the hardness according to the König test, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy. This study has concluded that the coating mixtures successfully display their flame retardant properties. The analysis concludes that the most optimal coatings are those containing more than 30% of micronised ATH. The elementary characteristics of such coatings suggest there is scope for further modification of their rheological profiles. The usage of ATH nanoparticles has proved to be less effective due to the suggested incompatibility with our system. The research of this master thesis has resulted in successful preparation of a highly functional flame retardant coating that photopolymerizes in presence of UV-light, prevents combustion with its flame retardant characteristics and follows the guidance of sustainable development.

Keywords:

Wood coatings, photopolymerization, flame retardancy, nanoparticles, aluminium trihydroxide.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Cilji	2
1.2 Predpostavke in omejitve	2
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Zgodovina premazniške industrije	3
2.2 Premazi	4
2.2.1 Priprava premazov	5
2.2.2 Aplikacija premazov	5
2.2.3 Utrjevanje premaznih filmov	6
2.3 Les kot substrat	6
2.4 Radiacijsko utrjevanje	8
2.5 UV-utrjujoči premazi	8
2.5.1 Akrilati	9
2.5.2 Mehanizem UV-zamreževanja	11
2.5.3 Inhibicija kisika	12
2.6 Radikalno UV-utrjevanje	13
2.6.1 UV-LED-utrjevanje	16
2.7 Zaviranje gorenja	17
2.7.1 Premazi za zaviranje gorenja	17
2.7.2 Mehanizmi zaviranja gorenja	18
2.7.3 Aluminijev trihidroksid	19
2.8 Požarna klasifikacija gradbenih proizvodov in elementov stavb EN 13501-1	19
3 EKSPERIMENTALNI DEL	21
3.1 Priprava premazov	21
3.2 Aplikacija premazov	22
3.2.1 Z aplikatorji filma	22
3.2.2 Z valjanjem	23
3.3 Meritve in analize	23
3.3.1 Gramatura	23
3.3.2 Viskoznost	24
3.3.3 Oprijem	24
3.3.4 Trdota	24
3.3.5 UV-VIS-spektroskopija	24
3.3.6 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in elementna analiza (EDS)	24
3.3.7 Površinska napetost in kontaktni kot	24
3.3.8 Reologija	25
3.3.9 Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)	25
3.3.10 Termogravimetrična analiza (TGA)	25
3.3.11 Testiranje odziva na ogenj	26
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	27
4.1 Rezultati	27

4.1.1	Osnovne lastnosti materiala _____	27
4.1.2	Mehanske lastnosti _____	27
4.1.3	UV-VIS spektroskopija _____	27
4.1.4	Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in elementna analiza (EDS) _____	30
4.1.5	Površinska napetost in kontaktni kot _____	38
4.1.6	Reologija _____	39
4.1.7	Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) _____	42
4.1.8	Termogravimetrična analiza (TGA) _____	43
4.1.9	Testiranje odziva na ogenj _____	44
4.2	Diskusija _____	50
5	SKLEP _____	52
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV _____	53
	SEZNAM TABEL _____	57
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	58
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	59
	PRILOGE _____	60
	Priloga 1: Termogrami posameznih vzorcev _____	60

1 UVOD

Zaradi vse večje ozaveščenosti glede požarne varnosti polimernih materialov, ki se danes uporabljajo (les, plastika, guma, tekstil itd.), so raziskave ognjevarnih polimernih materialov postale eno izmed perspektivnejših področij študij znanosti o materialih. Zaviralci gorenja kot surovine spodbujajo veliko raziskovalnega zanimanja. O tem jasno priča število akademskih raziskav, ki je v zadnjem desetletju preseгло število 2.000. Po poročilu ameriškega svetovalnega podjetja Grand View Research je svetovna poraba zaviralcev gorenja leta 2015 dosegla 2,49 milijona ton, leta 2025 pa naj bi preseгла 4,0 milijona ton s skupno letno stopnjo rasti 4,9 %. Glede na vrednost naj bi velikost trga zaviralcev gorenja do leta 2025 dosegla 11,96 milijarde ameriških dolarjev; primerjalno z letom 2015, ko je bilo doseženih 6,29 milijarde ameriških dolarjev [1].

Trenutno se v premazih najpogosteje uporablja ena vrsta zaviralca gorenja. V prihodnje se bodo verjetno pojavile kombinacije različnih dodatkov ali funkcionalizirani dodatki, s katerimi bi dosegli sinergistični učinek zaviranja gorenja. Na primer, kombinacija ali funkcionalizacija med organskimi in anorganskimi zaviralci gorenja je koristna za zmanjšanje več kot enega vidika scenarija požarne nevarnosti, pri čemer se ena vrsta uporablja za zmanjšanje širjenja plamena ali sproščanja toplote, druga pa kot zaviralec dima. Tradicionalna ognjevarna tehnologija se osredotoča na zmanjšanje stopnje sproščanja toplote polimernih materialov med zgorevanjem. Ne toplotno obsevanje, temveč strupeni dim in plini predstavljajo glavni razlog za žrtve pri požarnih nesrečah. Koncentracije ogljikovega monoksida, zaznane v požarih, dosežejo do 7500 ppm, kar pri izpostavljenosti lahko privede do izgube zavesti v 5 minutah [1].

V zadnjih letih se polimerni materiali, ki zavirajo gorenje, vse bolj uporabljajo na visokotehnoloških področjih. Zaradi namenske končne uporabe je zahtevana večnamenska funkcionalnost. Na primer, ognjevarni polimeri, ki se uporabljajo v vezjih, zahtevajo višjo toplotno prevodnost za boljše sproščanje toplote; prav tako ognjevarni polimeri, ki se uporabljajo v kablinskih ovojih, zahtevajo odpornost proti oksidaciji in fotodegradaciji za daljšo življenjsko dobo [1].

Vedno večje zahteve po boljši trajnosti polimernih materialov bodo sčasoma spodbudile uporabo naravnih materialov, zato bo prihodnji poudarek osredotočen na izkoriščanje stroškovno učinkovitih surovin za zaviralce gorenja in derivate bioosnovanih polimerov. Kljub nenehno spreminjajočim se političnim predpisom, gospodarskim razmeram in sociološkim pomislekom je nespremenjena tema na tem področju iskanje boljših materialov, ki zavirajo gorenje, brez škode za zdravje ljudi in okolje [1].

V okviru magistrskega dela bomo pripravili lastno formulacijo premaza s funkcijo zaviranja gorenja. Izvedli bomo interna testiranja lastnosti materiala in njegovo sposobnost zaviranja gorenja. Predvideno bomo uporabili naslednje tehnike: merjenje reologije, kontaktnega kota, trdote po Koenigu ter analizo s pomočjo infrardeče

spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FT-IR) in vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Premaz bomo aplicirali na lesen substrat z metodo valjanja, izvedli testiranje na učinkovitost pri zaviranju gorenja ter ovrednotili rezultate po veljavnih evropskih standardih.

1.1 Cilji

Cilj magistrskega dela je razviti premaz s funkcijo zaviranja gorenja, ki utrdi ob prisotnosti ultravijolične (UV) svetlobe. Zadostiti mora predpisanim standardom, ki so trenutno v veljavi za premaze za zaviranje gorenja ter delovati v skladu s smernicami trajnostnega razvoja. Potrebno je poiskati zaviralce gorenja, ki so kompatibilni s komponentami UV-utrjujočih premazov in ne vplivajo signifikantno na utrjevanje premaza ter njegove mehanske lastnosti.

1.2 Predpostavke in omejitve

Za učinkovito zaviranje gorenja je potrebna signifikantna koncentracija polnila, kar lahko močno vpliva na nekatere lastnosti premaza (viskoznost, stabilnost, kemijska odpornost, transfer pri aplikaciji, transparentca, utrjevanje, mehanske lastnosti ...). Posledično za razvoj tovrstnega premaza ne zadostuje le optimiranje parametrov povezanih z UV-utrjevanjem, temveč tudi volumen zaviralca gorenja – PVK (*ang.* PVC – **P**igment **V**olume **C**oncentration), ki zajema tudi volumen polnila. Oba seta parametrov sta vzajemno povezana. Po pregledu literature smo se odločili, da bomo kot zaviralec gorenja uporabili aluminijev trihidroksid (ATH).

Ob višanju deleža polnil vemo, da pride do slabšanja mehanskih lastnosti, zato bomo s tega stališča variirali delež polnila, prav tako pa preučili tudi vpliv velikosti delcev polnila. Uporabili bomo mikronizirane delce ter nanodelce ATH. Pri delu pričakujemo morebitne težave pri dispergiranju nanodelcev v premazu, saj jih je zaradi njihove specifične narave težje kontrolirati, kar lahko privede do flokulacije. Omejuje nas tudi ekonomski vidik, saj področje nanotehnologije neobhodno zahteva tudi uporabo visokotehnološke opreme, kar predstavlja velik strošek pri pripravi nanodelcev in posledično vpliva na ceno surovine.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Zgodovina premazniške industrije

Prve barve so predstavljale mešanice različnih zemljin, saj, olj in ostalih naravnih substanc z namenom okraševanja teles, domov in obrednih krajev. Kot primer uporabe barv lahko navedemo jamske poslikave v Španiji in Franciji, ki segajo približno 35.000 let nazaj [2].

Kasneje so napredne civilizacije razvile bolj sofisticirano tehniko tvorjenja premazov za krašenje kipov, zgradb, orodja in ladjevja. Seveda gre še vedno za uporabo povsem naravnih materialov, kot so guma, škrob, naravna olja, čebelji vosek, oglje, razni minerali in naravna barvila, s katerimi so barvali tekstil, usnje, papir in les. Približno 2000 let kasneje so na Kitajskem razvili lake. Laki so bili osnovani na drevesnem soku kitajskega sumaka. Dajali so gladko površino in visok sijaj, predvsem pa učinkovito zaščito površine. Beseda lak (ang. lacquer) izhaja iz indijskega termina »laksha« in se nanaša na smolo, ki jo izločajo posebni insekti s presnavljanjem drevesnega soka figovca [2].

V tem obdobju se je močno razvilo pomorstvo in s tem odprlo pomemben segment uporabe premazov. Ladjevje je bilo tedaj v celoti zgrajeno iz lesa zato je bilo potrebno poskrbeti za vodoodporna zaščito površine. To so dosegli s premaznimi mešanicami nesušočih olj, drevesnih smol in bitumna [2].

Okrog leta 1100 našega štetja je Nemeec Helmarshausen kot prvi opisal pripravo premaza z mešanjem lanenega olja in jantarja. Homogenizacija je bila izvedena tako, da se je v laneno olje med vrenjem dodajal staljen jantar. Ta proces priprave premaza se je vseskozi izpopolnjeval vse do prihoda industrijske revolucije v 18. stoletju. Tu se je prvič pojavila ogromna potreba po barvah in zaščitnih premazih. Industrijska revolucija je privedla do razmaha proizvodnje materialnih dobrin in gradbeništva, kjer so večinoma uporabljali železo, ki ga je bilo potrebno zaščititi pred vremenskimi vplivi in nadaljnjim propadanjem. Prve tovarne barv so se pojavile v Angliji leta 1790 in kasneje na Nizozemskem ter v Nemčiji [2].

Poleg nekaj proizvedenih sintetičnih pigmentov so bile surovine za pripravo premazov tudi v 19. stoletju še vedno v celoti naravnega izvora. V tem obdobju tudi prvič zasledimo delitev premazov na lake, oljne barve in barve z vsebnostjo hlapnih topil. V 20. stoletju sta razvoj polimerne kemije in postavitve proizvodne linije Henryja Forda (l. 1913), ki ji je sledila masovna proizvodnja avtomobilov, privedla do večjih inovacij v tehnologiji premazov. Zaradi potreb po hitrejši proizvodnji in različnih aplikativnih tehnikah je bila predstavljena tehnologija brizganja premaza, osnovanega na nitrocelulozi, kar je skrajšalo čas nanašanja in sušenja. Leta 1907 so bile na trgu predstavljene prve sintetične fenol-formaldehidne smole (bakelit), ki so pridobljene s postopkom polikondenzacije.

Temu so sledile vinilne smole, sečninske smole in po letu 1930 še alkidne smole, akrilne smole, poliuretanske smole in melaminske smole. Epoksidne smole zasledimo šele v poznih 40-ih letih 20. stoletja [2].

Razvoju v polimerni kemiji in premazništvu je sledil tudi razvoj v premazniški tehnologiji aplikacij. Številčnejše tehnike nanašanja s čopičem ali brizganja so dopolnile tehnike valjanja, elektrodepozicije, brizganja z elektrostatiko in praškastega barvanja. Konvencionalnemu zračnemu sušenju so se pridružile metode hitrejšega infrardečega (IR) sušenja in radiacijskega utrjevanja, ki ga delimo na ultravijolično (UV) utrjevanje in utrjevanje s pomočjo elektronskega curka (EB – ang. **E**lectron **B**eam). Leta 1940 so bili utrjeni prvi UV-utrjujoči premazi za les. Po letu 1970 pa so se pojavile prve tovarne z EB-utrjevanjem. Prva je bila tovarna Ford v Severni Ameriki, kasneje je EB doživel svoj preboj v Evropo. V 80-ih in 90-ih letih 20. stoletja pa je UV-tehnologija že prevladala nad EB-tehnologijo. Razen v Severni Ameriki, je EB še komaj prisoten v industrijskih aplikacijah [2].

2.2 Premazi

Povzeto po standardu ISO 4618 je premaz izdelek v obliki tekočine, paste ali prahu, ki ob nanosu na podlago tvori plast z zaščitnimi, dekorativnimi in/ali drugimi specifičnimi lastnostmi [3].

Lahko rečemo, da so premazi snovi, ki so namenjene tvorbi filma na substratu. S kemijskega stališča je to disperzija pigmentov ali polnil v polimerni raztopini ali disperziji. Glede na namembnost in doseganje posameznih specifik se v fazi priprave premaza dodajajo topila, redčila ter razni aditivi [4].

Premazi so namenjeni predvsem zaščiti površin (protikorozijska zaščita, kemijska zaščita, UV-zaščita), doseganju estetskih pogojev, kot so barva, sijaj in tekstura, ter funkcionalizaciji površine. Da lahko to dosežemo, je na površini potrebno formirati film. Film se lahko formira na 3 načine:

- 1) *fizikalno sušenje*, pri katerem po nanosu mokrega filma topilo počasi izhlapeva, dokler ne dobimo formiranega suhega filma. Odvisno je od temperature, pretoka zraka ter njegove nasičenosti s topili ali zračno vlago;
- 2) *kemijsko premreževanje*, pri katerem imamo na začetku nepremrežen film zmesi komponente A in komponente B, ki ob ustreznih pogojih premrežita v zamreženo strukturo, kar privede do povečanja molekulske mase. V to skupino uvrščamo dvokomponentne premaze, pečno utrjujoče premaze, UV-premaze, oksidativno utrjujoče premaze in druge;
- 3) *koalescenca* je postopno zlivanje delcev. V veliko pomoč so koalescentna topila, ki omogočajo daljši odprti čas in s tem pravilnejše zlaganje delcev v koalesciran film. V to skupino uvrščamo praškaste premaze in disperzije [4].

2.2.1 Priprava premazov

Premaze se najpogosteje pripravlja z dispergiranjem v šaržni posodi. Postopek priprave lahko razdelimo na dva procesa:

1. umešanje sipkih surovin v tekoče ter njihovo omočenje in
2. mešanje z visokimi strižnimi silami, s katerimi dosežemo razbijanje aglomeratov.

Uporabljata se 2 tipa mešal. Propelersko mešalo, ki ustvarja aksialne tokovnice, ter turbinsko mešalo, ki ustvarja radialne tokovnice. Pri nekaterih premazih je potrebno doseganje še višjih strižnih sil. V ta namen se pripravljeno disperzijo zmelje v mlinih s pomočjo mlevnih perl, kar močno podraži izdelavo materiala. Ta postopek je potreben predvsem pri pripravi pigmentiranih premazov oz. pigmentnih past/koncentratov, kjer je pigment potrebno zmleti na velikost < 10 mikrometrov [5].

Za pripravo zelo gostih materialov, ki praktično ne tečejo – npr. kitov za polnjenje razpok – se uporabljajo posebni gnetilci. Gnetilec vključuje dve horizontalno nameščeni vijačni rezili v koritu v obliki črke U. Med mešalnim ciklom se gnetilni rezili vrtita drug proti drugemu in sproti dovajata material med rezili. Ko je cikel mešanja/gnetenja končan, se korito s pomočjo hidravličnega cilindra nagne in zagotovi popoln izpust mase [5].

Tehnološko gledano je sicer mogoče narediti marsikaj, težava pa se pojavi tako na ekonomskem kot proizvodnem nivoju. V realnosti ne moremo vedno uporabiti vseh metod, ki teoretično obstajajo, saj smo omejeni s cenami proizvodnega procesa ter z obstoječimi proizvodnimi linijami. Konkretno: pri premazu, ki je cilj tega magistrskega dela, smo omejeni na uporabo preprostih tehnoloških operacij ter uporabo disolverja. Rešitve, ki bi bile morda zanimive s stališča znanosti, vendar zahtevajo bolj sofisticirane metode tvorbe disperzij, preprosto niso praktično uporabne v proizvodnji oziroma niso ekonomsko sprejemljive. Posledično jih natančneje tudi nismo preučevali.

2.2.2 Aplikacija premazov

Premaze lahko apliciramo na veliko načinov. Seveda je vse odvisno od vrste premazov, tipa substratov, oblike obdelovancev in ekonomike procesov. V dekorativnem segmentu DIY (ang. *Do It Yourself*) se uporabljata predvsem metodi nanašanja s čopičem ali valjčkom. Na industrijskem segmentu pa se uporabljajo vse možne tehnike:

- brizganje (zračno, brezračno, kombinirano, HVLP (ang. High Volume and Low Pressure),
- polivanje,
- potapljanje,
- elektrostatsko brizganje,
- elektrostatsko rotacijsko brizganje,

- valjanje,
- elektrodepozicijo,
- coil coating in
- drugo [5].

V pohištvni industriji se za obdelavo uporabljajo zgoraj naštetе metode brizganja, tudi elektrostatsko brizganje in potapljanja za 3D-elemente ter metode valjanja in polivanja za ravne ploskve oz. 2D-elemente [5].

2.2.3 Utrjevanje premaznih filmov

Pri vsakem postopku utrjevanja premaznega filma je bistveno, da izhlapijo vse hlapne snovi in potečejo ustrezne kemijske reakcije, te pa potekajo hitreje ob uvedbi dodatne energije. Obstajajo štiri možnosti sušenja:

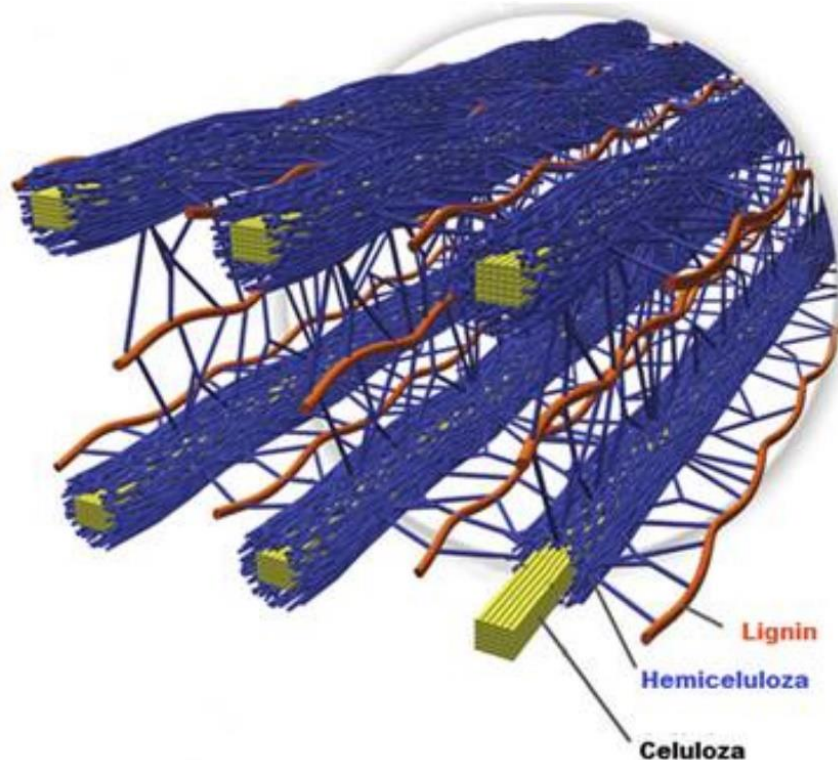
- sušenje pri sobni temperaturi (zračno sušenje),
- pospešeno sušenje (do približno 80 °C – pohitri sušenje pri sobni temperaturi),
- pečno sušenje (poteče samo pri visoki temperaturi od 100 do 200 °C),
- radiacijsko pospešeno sušenje (IR-svetloba),
- radiacijsko utrjevanje (UV-svetloba).

Fizikalno sušenje barv poteka le z izhlapevanjem topil. Topila izhlapevajo pri vseh temperaturah, tudi pod 0 °C. Koalescentno sušenje barve pri premazih za les praviloma pomeni sušenje vodorazredčljivih premazov. Voda pa izhlapeva zelo počasi. Po večini se poslužujemo sušenja pri sobni temperaturi in v komorah za pospešeno sušenje s povišano temperaturo. To pomeni hitro izhlapevanje topil ali vode s kroženjem vročega zraka in pričetek kemijskih reakcij, kjer je to po mehanizmu znotraj vezivnega sistema potrebno [5].

IR-sušenje je zelo pomembno za vodorazredčljive premaze. Hitrost izhlapevanja vode je ponavadi počasna in zelo odvisna od vlažnosti zraka. Dolgovalovna IR-žarnica seva valovne dolžine kot črno telo pri temperaturah od 200 do 700 °C. Za pravilno formiranje filma sta zelo pomembna čas sušenja in oddaljenost od vira IR-žarkov. Radiacijsko pospešeno sušenje je odvisno tudi od nianse in kontrasta premaza. Temne nianse namreč absorbirajo več energije kot svetle nianse ali kovinski odtenki in se tako hitreje sušijo [5].

2.3 Les kot substrat

Les je naravni material, sestavljen iz približno 30–50 % celuloze, 15–35 % hemiceluloze in 20–35 % lignina. Če povzamemo njegovo nehomogeno strukturo, kot je prikazano na sliki 1, celuloza predstavlja linearne fibrile, medtem ko je hemiceluloza razvejana. Lignin tvori nekakšen matriks okrog fibril celuloze in hemiceluloze ter tako deluje kot neke vrste vezivo med njima [4].



Slika 1: Shematični prikaz sestave lesnega vlakna [4]

Med vsemi vrstami substratov, ki jih je mogoče premazati, je les strukturno zagotovo najmanj homogen. Njegove lastnosti so izredno odvisne od vrste lesa, izvora, (rastišča), starosti, oblike reza (radialni, tangencialni ali prečni rez lesenih elementov) in pogojev skladiščenja. Poznamo več različnih lesnih vrst, ki so bodisi domačega ali tujega izvora. Glede na obliko listov oziroma iglic jih delimo na listavce, kot so: bukev, hrast, jesen, gaber, kostanj, javor, jelša, ter iglavce, kot so smreka, jelka, bor, macesen. Poleg masivnega lesa se v lesni industriji pogosto uporabljajo tudi različni lesni kompoziti, kot so plošče iz masivnega lesa, iverne plošče, trde vlaknene plošče tipa lesanit, vezane plošče, furnirane plošče, lesene talne obloge (parket) ter srednje goste vlaknenke (MDF – Medium Density Fibreboard) [2].

Ena od najpomembnejših lastnosti lesa, ki jo je treba upoštevati pred lakiranjem, je njegova vsebnost vlage. Les je zelo higroskopen material, to pomeni, da prilagaja svojo vsebnost vlage glede na vlago v okoliškem zraku. Tem spremembam vlage v lesu sledijo tudi dimenzijske spremembe lesenih elementov. To se odraža s krčenjem lesa v bolj suhi klimi, oziroma njegovem nabrekanju v bolj vlažni klimi. Zunaj (na prostem) leseni izdelki ohranjajo povprečno vsebnost vlage med okoli 12 in 25 %; v zaprtem prostoru (notranjih ogrevanih prostorih) je ta le med 6 in 12 %. Zato je pri obdelavi lesa potrebno v delavnicah, skladiščih in proizvodnih prostorih zagotoviti enakomerno vsebnost vlage z ustreznim klimatskim nadzorom. Previsok delež vlage v lesu lahko med sušenjem premaza (zaradi povišane temperature) povzroči mehurjenje, uhajanje (iztekanje) smole in razpoke. Vse to privede do izgube učinkovitosti (poslabšanja estetskih in zaščitnih lastnosti) zaščitnega premaza. Pri tem

igrata pomembno vlogo tudi gostota lesa ter delež ranega in kasnega lesa. Manjša kot je gostota, večji je delež por, prisotnih v strukturi. To pri nanosu premaza močno vpliva na vpojnost substrata, večji kot je volumen por, večja bo absorpcija premaza. Porozna struktura lesa ne absorbira le vode, temveč tudi druga topila, ki prav tako povzročajo kratkotrajno nabrekanje, ki pa ni tako izrazito kot pri vodi. Zaradi absorpcije tekočine do »meje« nasičenosti vlaken (točka nasičenja celičnih sten) se prerezana lesena vlakna na površini dvigajo kot »ščetine«, pri čemer je ta učinek še bolj izrazit pri vodorazredčljivih premazih kot pri topilnih. Zato je potrebno lesene elemente, ki so temeljno površinsko obdelani z vodorazredčljivimi premazi, pred nadaljno obdelavo zelo skrbno obrusiti, da odstranimo dvignjena oziroma štrleča lesna vlakna [2].

2.4 Radiacijsko utrjevanje

Radiacijsko utrjevanje je poseben mehanizem, kjer verižne reakcije iniciramo z izpostavo visokoenergijskemu sevanju, termično ali katalitsko. Pri sevanju z UV ali EB dosežemo utrditev premaza brez termičnega sušenja. Radiacijsko utrjevanje poteka prek proste radikalske ali kationske polimerizacije kot reakcije zamreževanja v breztopilnih premazih, premazih na topilni osnovi ali vodorazredčljivih in praškastih premazih. Premazi za radiacijsko utrjevanje imajo po večini – razen vodorazredčljivih premazov – vsebnost suhe snovi okrog 100 %. Veziva, primerna za utrjevanje s prostimi radikali, so nenasičeni poliestri in akrilati, za kationsko utrjevanje pa so potrebne posebne epoksidne smole in vinilni etri. Višje energijsko EB-utrjevanje je bistveno hitrejše od UV-utrjevanja, prav tako za polimerizacijo ni potrebna prisotnost fotoiniciatorjev, saj zaradi višje energije sevanje samo iniciira premreženje reaktivnih skupin. Sicer je UV-utrjevanje z ekonomskega vidika ugodnejše, saj so pri EB-tehnologiji potrebne znatne naložbe v nakup tehnologije in postavitve linije vključno z ukrepi za industrijsko varnost. Prav tako je globalno gledano še vedno vodilna tehnologija UV-utrjevanja, se pa v zadnjih nekaj letih kaže tudi preboj UV-LED tehnologije (ang. Light Emitting Diode) na tržišče. UV-LED-tehnologija predstavlja nadgradnjo klasične UV-tehnologije. Je energetsko bolj ekonomična, okolju prijaznejša (brez tvorbe ozona, brez Hg), zahteva pa prilagoditev materialov [2].

2.5 UV-utrjujoči premazi

UV-utrjujoč vezivni sistem v osnovi sestavljajo 3 glavne komponente:

- funkcionaliziran oligomer kot vezivo,
- monomer kot reaktivno topilo in
- fotoiniciator kot promotor prostih radikalov.

Vezivo, ki vsebuje polimerizirajoče skupine, predstavlja največji del formulacije, običajno v razponu od 50 do 80 %. Ta komponenta med zamreževanjem gradi hrbtenico filma in materialu daje končne mehanske lastnosti ter kemijske odpornosti. V takšnem sistemu igrajo glavno vlogo materiali, ki vsebujejo dvojno vez. To so lahko razni akrilati, nenasičene poliestrske/stirenske smole ali tioleni [6].

Mono- ali več-funkcionalni monomer za prilagoditev aplikacijske viskoznosti predstavlja od 0 do 50 % formulacije. Ta komponenta kopolimerizira z vezivom in se tako med postopkom utrjevanja vključi v polimerno matriko. Tudi monomer ima vpliv na mehanske lastnosti materiala v končni formulaciji [6].

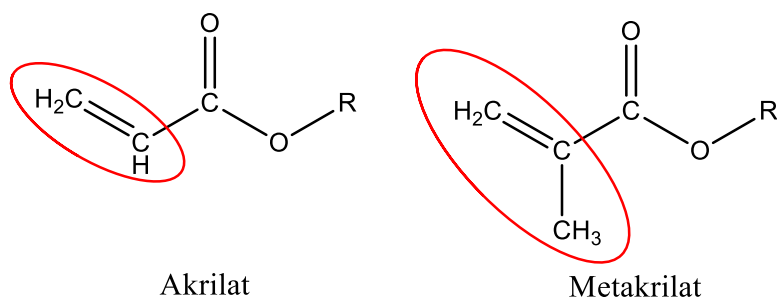
Radikalni fotoiniciator proizvaja proste radikale pod vplivom svetlobe, medtem ko kationski fotoiniciator običajno generira protone. Tipične koncentracije fotoiniciatorja se gibljejo od 0,5 do 8 masnih %, odvisno od uporabe. Ločimo fotoiniciatorje, namenjene globinskemu utrjevanju, in fotoiniciatorje za površinsko utrjevanje. Fotoiniciatorje za globinsko utrjevanje uporabljamo predvsem v pigmentiranih sistemih, kjer je pot žarka v globino premaza otežena zaradi interakcije z delci v premazu. Prav tako je v visoko pigmentiranih sistemih ponavadi potrebna višja koncentracija fotoiniciatorja [6].

To so glavne komponente za formuliranje UV-utrjujočega premaza. V realnosti so formulacije premazov precej bolj kompleksne, saj so specifično prilagojene, da zadostijo tehnološkim potrebam. Zato se v formulacijah pojavlja tudi vrsta aditivov, kot so: antipenilci, omakala, reološki aditivi, voski, pigmenti, polnila in matirna sredstva, svetlobni stabilizatorji oz. UV-absorberji [6].

2.5.1 Akrilati

Akrilati so osnovni materiali v tehnologiji UV-utrjevanja, saj večinoma sestavljajo hrbtenico verige.

Te spojine vsebujejo dvojno vez, na kateri se lahko s pomočjo fotoiniciatorja tvori radikal. Slika 2 prikazuje strukturo z označeno etilensko skupino za akrilate ter etilensko skupino z metilno skupino na 2-C atomu za metakrilate, kjer je R bodisi veriga ogljikovodikov ali kakšna funkcionalna skupina.



Slika 2: Struktura akrilata in metakrilata

Pri formuliranju receptur uporabljamo naslednje strukturne tipe akrilatov:

- monofunkcionalni akrilati,
- difunkcionalni in večfunkcionalni akrilati,
- oligomerni akrilati (akrilirani epoksidi, aromatski in alifatski uretan akrilati, poliester akrilati, polieter akrilati, aminsko modificirani polieter akrilati, akrilirani oligoakrilati) [7].

Monofunkcionalni akrilati so spojine z nizko viskoznostjo (do nekaj 10 mPa•s), ki delujejo kot reaktivna topila oz. reaktivna razredčila. V formulacijah se jih običajno dodaja v količinah, manjših od 15 % na celotno formulacijo. Z znižanjem gostote premreženja se niža viskoznost formuliranega materiala, kar pomaga pri doseganju dobrih aplikacijskih lastnosti. Nekateri dajejo končnemu premazu posebne lastnosti, kot so: nizki skrčki, dobra adhezija in elastičnost ter odpornost proti razenju. Zaradi nizke gostote premreženja (ker so prisotni predvsem linearni segmenti) dobimo slabe kemijske odpornosti materiala. Vpliv funkcionalnosti lahko razberemo iz slike 3 [6].

Funkcionalnost	Reaktivnost	Skrček	Adhezija	Fleksibilnost	Natezna trdnost	Odpornost na topila
mono (1)	▲	▲	▼	▼	▲	▲
di (2)	▲	▲	▼	▼	▲	▲
tri (3)	▲	▲	▼	▼	▲	▲
tetra (4)	▲	▲	▼	▼	▲	▲

Slika 3: Vpliv funkcionalnosti na lastnosti materiala [6]

Komercialnim akrilatom in metakrilatom so lahko dodani inhibitorji, pogosto hidrokinoni, ki preprečujejo polimerizacijo. To podaljša odprti rok uporabe, saj ne pride do samopolimerizacije ob prisotnosti zraka, kar je zelo pomembno za skladiščenje materialov [7].

Difunkcionalni akrilati so najpomembnejša reaktivna topila. V formulacijah običajno predstavljajo med 15 in 60 % celotne mase. So bolj reaktivni od monofunkcionalnih akrilatov ter dajejo dobro razmerje med trdoto in elastičnostjo materiala [6].

Namen **večfunkcionalnih akrilatov** (viskoznosti do nekaj 100 mPa•s) v formulacijah je predvsem premreževanje in s tem hitro povečanje molekulskih mas. Visoke molekulske mase oz. visoko premrežene polimerne strukture so potrebne za doseganje dobrih mehanskih in kemijskih lastnosti, ki se ne bi razvile, če bi v sistemu ostalo veliko nezreagiranih iniciacijskih mest. Da kljub temu ohranimo ravnotežje med gostoto premreženja, reaktivnostjo in viskoznostjo se poslužujemo difunkcionalnih monomerov. Le-ti z nižjim številom reaktivnih skupin dajejo nižjo gostoto premreženosti, obenem pa so tudi nižje viskozni in imajo večji vpliv na redčenje. Polimerna mreža je s tem bolj labilna, kar daje bolj fleksibilne filme v primerjavi z večfunkcionalnimi akrilati. Pri teh pride do visoke gostote premreženja, kar privede k oteženi mobilnosti molekul do te mere, da se polimerizacija ustavi. Posledično so filmi trdi in togi [7].

Oligomerni akrilati so običajno difunkcionalne visoko viskozne spojine (nekaj 10^4 – 10^5 mPa•s) in so zaradi lažje uporabe ponavadi razredčeni z mono- ali difunkcionalnimi akrilati. Po večini se pri formuliranju premazov za les poslužujemo uretan akrilatnih smol in akriliranih epoksidov. Uretan akrilati so produkti hidroksi akrilatov in diizocianatov. Glede na uporabljen izocianat jih lahko razdelimo na dve podvrsti, in

sicer alifatski uretan akrilati in aromatski uretan akrilati. V splošnem so uretan akrilati promotorji adhezije, žilavosti in visoke trdote. Akrilirani epoksidi so v večini produkti diglicidilnega etra bisfenola A in akrilove kisline. V splošnem zagotavljajo naslednje lastnosti: so promotorji adhezije, fleksibilnosti, trdote in kemijskih odpornosti [7].

Glede na navedene lastnosti, bi teoretično lahko formirali film iz samih monomerov, ki so nižje viskozni in cenejši od oligomerov. Kljub temu da monomeri pripomorejo k doseganju določenih lastnosti premaza, pa je glavna polimerna veriga oligomera tista, ki daje specifične lastnosti premaza, ki jih potrebujemo. Z uporabo oligomerov tako dosežemo precej boljše lastnosti končnega materiala, kot bi jih samo z monomeri [6].

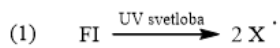
2.5.2 Mehanizem UV-zamreževanja

Podobno kot pri standardni polimerizaciji v masi lahko mehanizem UV-utrjevanja predstavimo prek stopenj iniciacije, propagacije in terminacije. V primeru fotopolimerizacije se iniciacija sproži s pomočjo svetlobe, kjer fotoiniciator razpade na radikale. V stopnji propagacije pride do daljšanja verig s pretvorbo tekočih monomerov in oligomerov v radikalsko obliko. Sočasno poteka povezovanje rastočih radikalov v trdno polimerno mrežo. Kot zadnja nastopi terminacija, ki deaktivira večino rastočih radikalov ali kationskih verig [6].

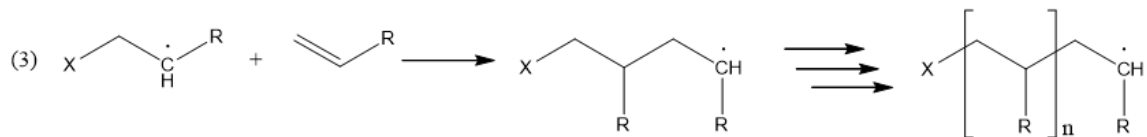
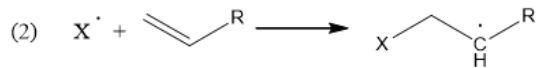
Reakciji propagacije in terminacije sta verižni reakciji, ki sledita kinetiki kot običajne polimerizacijske reakcije. V resnici je fotopolimerizacija v masi veliko bolj zapleten proces, kjer postopno povečanje viskoznosti zmanjša mobilnost verige, kar vpliva na kinetiko polimerizacije [6].

Mehanizem fotopolimerizacije po posameznih stopnjah je z reakcijami prikazan na sliki 4.

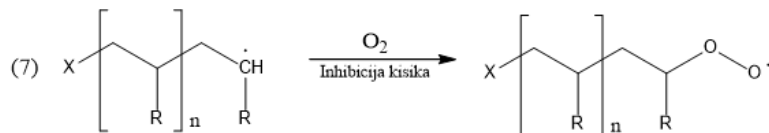
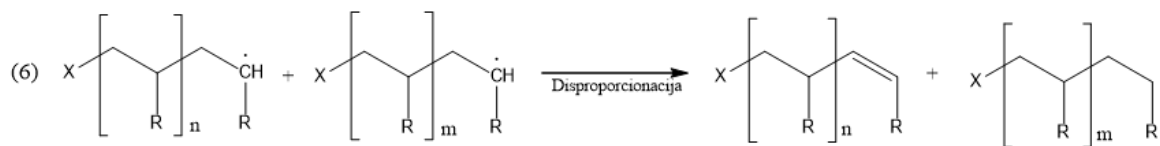
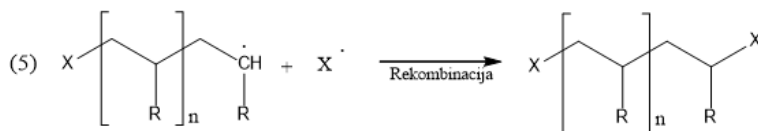
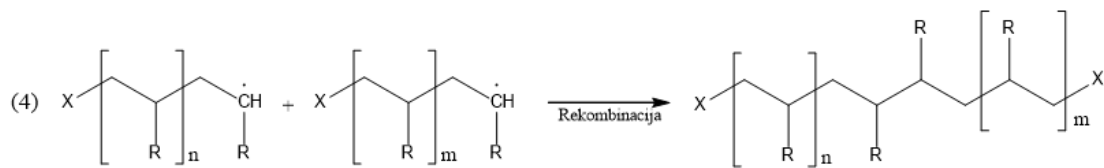
INICIACIJA



PROPAGACIJA



TERMINACIJA



Slika 4: Mehanizem fotopolimerizacije

2.5.3 Inhibicija kisika

V primeru fotopolimerizirajočih materialov lahko na fazni meji med zrakom in neutrjenim filmom pride do difundiranja kisika skozi medfazo, kar inhibira radikalno polimerizacijo. Inhibicijo kisika je potrebno pri formuliranju fotopolimerizirajočih premazov vedno upoštevati. Ta proces lahko opazimo predvsem v dveh primerih:

- pri tankoslojnih aplikacijah, kjer lahko kisik prodre skozi celotno maso filma in
- pri visoko napolnjenih oz. pigmentiranih sistemih, kjer je prodiranje svetlobe bistveno zmanjšano.

Kisik, ki je prisoten v večini fotopolimerizirajočih smolah (v koncentracijah med 10^{-2} in 10^{-3} M), inhibira prostoradikalno polimerizacijo z vezavo na ogljikov radikal v rastoči verigi, kar privede do terminacije [8].

Najpreprostejše metode za zaviranje inhibicije kisika so v spremembah osnovnih parametrov:

- *delo v inertni atmosferi* (uporaba N₂ – zelo neekonomičen postopek),
- *večja jakost svetlobnega sevanja* (visoka stopnja tvorbe radikalov za vezavo s kisikom → močno skrajšan čas za vezavo kisika z radikali → poveča se hitrost utrjevanja), pri tem je pomembno, da v formulaciji uporabimo zadostno koncentracijo ustreznega fotoiniciatorja,
- *fizične bariere* (dodatek laminatov ali viskoznih fizičnih/kemijskih barier – npr. tanki filmi polietilena ali polipropilena).

Načeloma polimerizacija poteka tako hitro, da je atmosferski kisik na površini ne more zavirati, zato običajno ni potrebno uporabljati inertnega plina [6, 8].

2.6 Radikalno UV-utrjevanje

Pri UV-utrjevanju prosti radikali, ki nastanejo z razpadom fotoiniciatorja ob izpostavi svetlobnemu sevanju, sprožijo intermolekularno polimerizacijo med oligomeri in monomeri ter tako tvorijo mrežo. Premreženje je zelo hitro – od delčka sekunde do nekaj sekund. Takšna premrežitev ni popolna, saj znotraj mreže ostanejo prisotne proste verige, tvorijo se zanke, konverzija dvojnih vezi pa je le od 60 do 90 %. Pomembno je, da izberemo prave fotoiniciatorje. Na izbiro fotoiniciatorjev in njihove koncentracije vpliva Beer-Lambertov zakon:

$$I = I_0 \times 10^{-E(\lambda)} \quad (1),$$

pri čemer je:

- I – intenziteta sevanja v globini,
- I_0 – intenziteta sevanja na površini,
- λ – valovna dolžina sevanja.

Tako zagotovimo, da se na površini filma ne absorbira preveč sevanja in da ga je zadostna količina prisotna tudi na globljih ravneh.

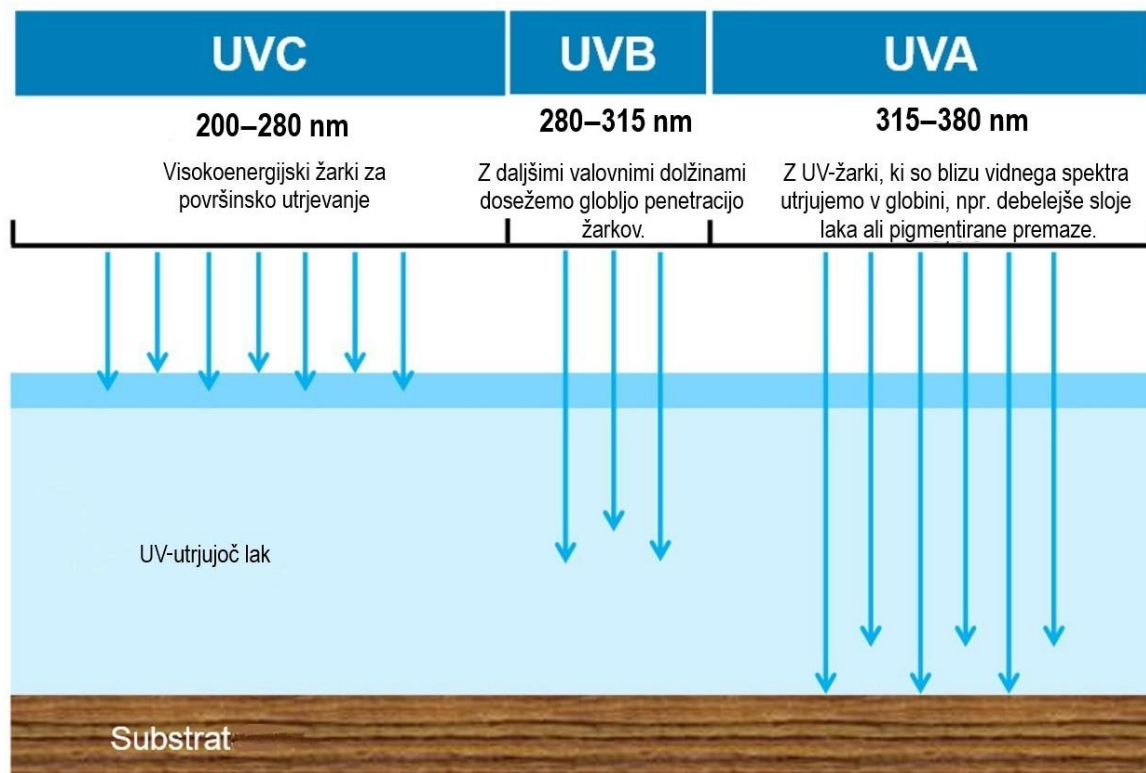
Velja namreč, da:

- prosti radikali nastajajo le, kamor seže sevanje,
- prosti radikali lahko sprožijo polimerizacijo le na razdalji nekaj nm,

to pomeni, da je propagacija verige močno otežena pri zelo tankih slojih filma kjer je koncentracija fotoiniciatorja majhna [6].

Za obsevanje oz. utrjevanje potrebujemo fotone različnih valovnih dolžin. Za generiranje le-teh se najpogosteje uporabljajo živosrebrne žarnice. Glede na valovne dolžine, ki jih potrebujemo za utrjevanje posameznih premaznih sistemov, uporabljamo standardne Hg- ali dopirane Hg-žarnice. Kot dopanta se največkrat pojavljata galij in železo. Sevanje v območju od 200 do 280 nm uvrščamo med UVC-sevanje, območje

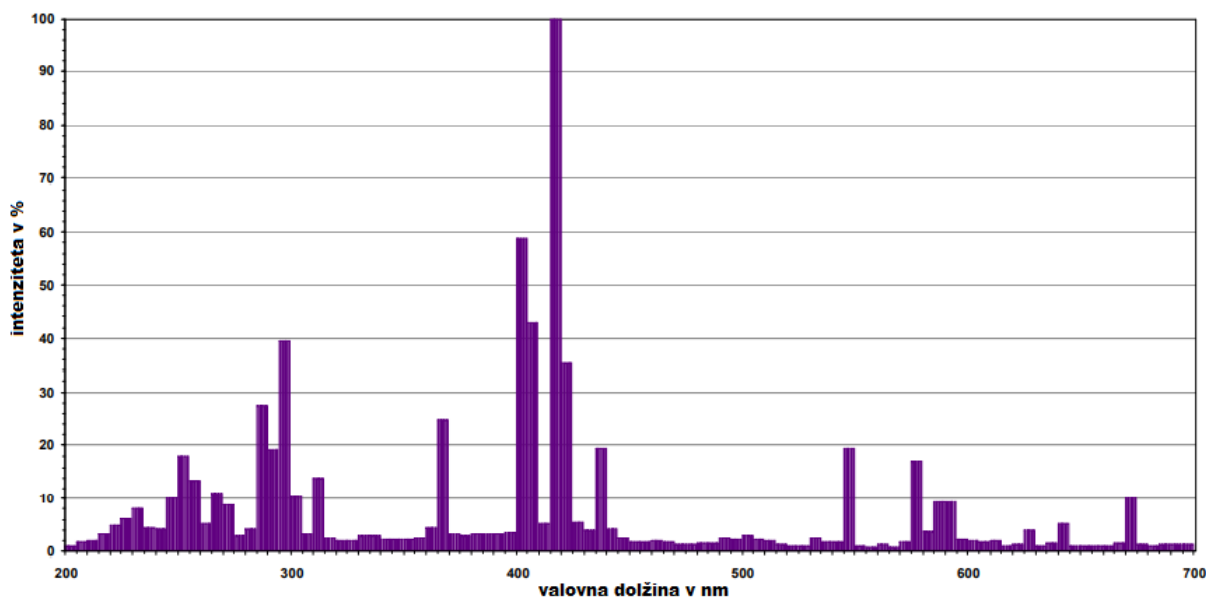
od 280 do 315 nm med UVB-sevanje, območje med 315 in 380 nm pa v UVA-sevanje, ki je zelo blizu vidnemu spektru. Kot je razvidno s slike 5, krajše valovne dolžine težje prodrejo skozi film in zato služijo površinskemu utrjevanju. Z daljšanjem valovnih dolžin žarki prodirajo vse globlje, kar je zelo pomembno pri utrjevanju debelejšega brezbarvnega filma ali pigmentiranega premaza [6, 9].



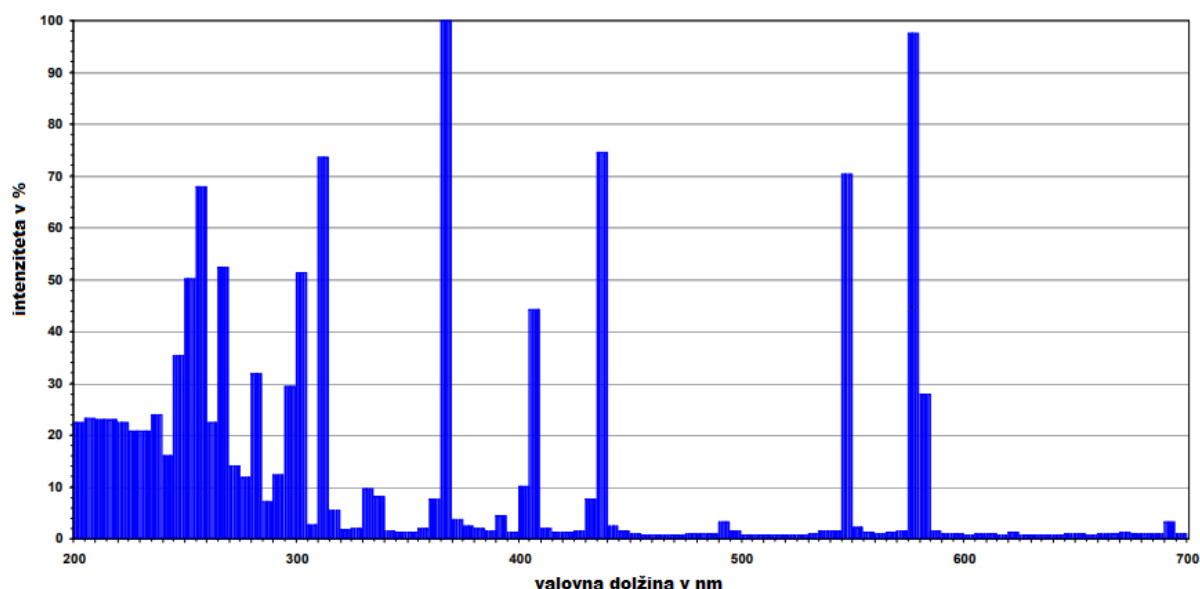
Slika 5: Prodiranje žarkov glede na valovne dolžine [9]

Pri utrjevanju pigmentiranih sistemov sta potrebni obe vrsti žarnic (npr. Ga-dopirana in Hg-žarnica), medtem ko za transparentne sisteme zadoščajo samo Hg-žarnice. Za utrjevanje se najpogosteje uporabljajo žarnice z jakostjo med 80 in 120 W/cm² [9].

Na slikah 6 in 7 sta prikazana spektra, kjer je razvidno, kako močno emitirata Hg- in Ga-dopirana žarnica pri določenih valovnih dolžinah. Na podlagi tega si lahko pomagamo pri izbiri ustreznega fotoiniciatorja oz. kombinacije fotoiniciatorjev. Pri iskanju fotoiniciatorjev smo pozorni, da maksimum absorbance sovпада s čim višjimi vrednostmi intenzitet emitirane svetlobe žarnic [6, 10].



Slika 6: Speker Ga-dopirane žarnice [10]

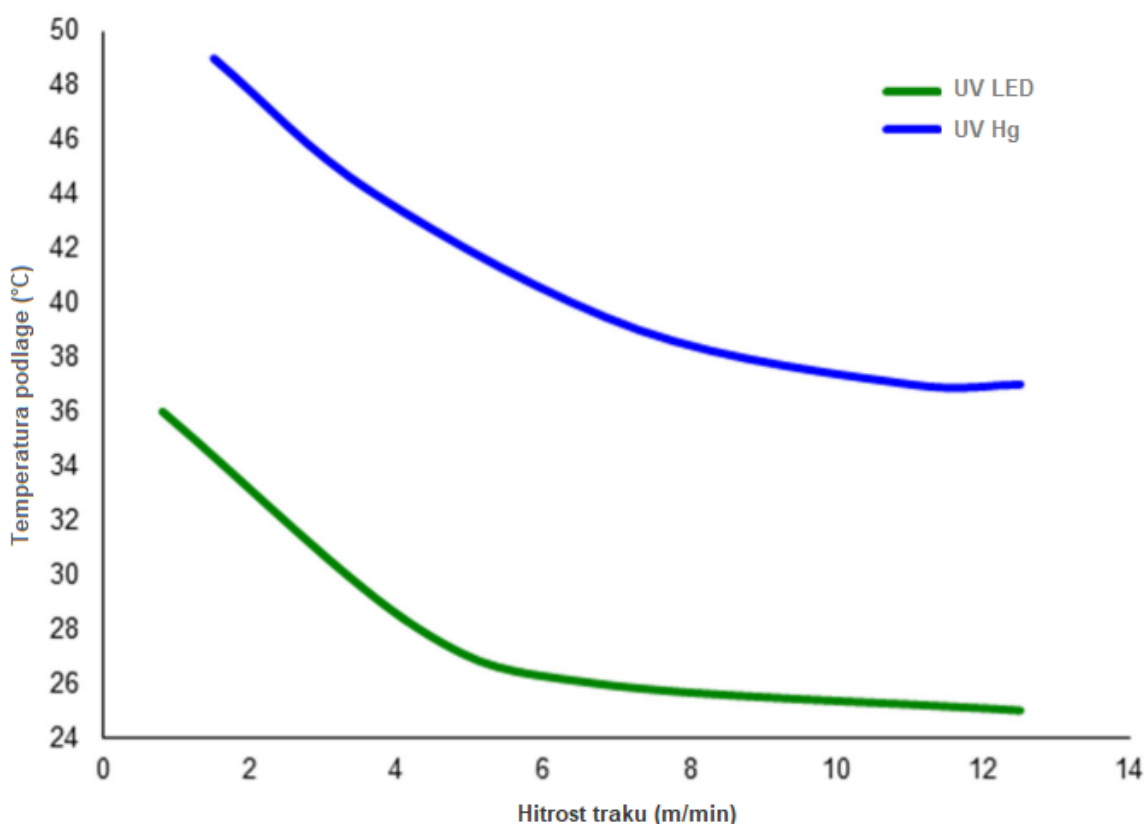


Slika 7: Speker Hg-žarnice [10]

Reaktivnost premaza je odvisna od dveh glavnih dejavnikov: vrste uporabljenega akrilata in njihove funkcionalnosti. Hitrost utrjevanja oz. sama reaktivnost premaza je višja pri epoksi akrilatnih vezivih, ki mu sledijo poliester akrilati, uretan akrilati in kot zadnje nenasičeni poliestrski akrilati. Na hitrost utrjevanja močno vplivajo tudi monomeri. Visoka koncentracija monofunkcionalnega monomera močno zmanjša hitrost utrjevanja, medem ko visoko funkcionalizirani monomeri povečajo hitrost utrjevanja in povečajo odpornost filma proti obrabi [11].

2.6.1 UV-LED-utrjevanje

V industriji UV-utrjujočih lesnih premazov je že moč zaznati večjo integriranost LED-a v konvencionalno UV-tehnologijo. Glavni vzroki za menjavo tehnologije so številne prednosti, kot so: energetska učinkovitost (porabi 50 % manj energije od običajne žarnice), življenjska doba LED-diod in sposobnost takojšnjega vklopa oz. izklopa. Življenjska doba UV-LED-diod znaša 20.000–50.000 ur delovanja v primerjavi s Hg-žarnico, ki deluje skupaj približno 2.000 ur. Na sliki 8 je prikazana odvisnost temperature podlag ob prehodu skozi UV-sušilnik, glede na hitrost traku in vira svetlobe. Glede na to, da pri LED operiramo z nizko delovno temperaturo, je hkrati tudi bolj primerna za toplotno občutljive podlage (npr. smolnate vrste lesa, kot je borovina, kjer lahko pride do iztekanja smole ali PVC-podloge, pri katerih bi povišana temperatura lahko povzročila izstopanje mehčal) [11].



Slika 8: Temperatura podlage ob prehodu skozi UV-sušilnik v odvisnosti od hitrosti traku [11]

UV-LED-tehnologija ima prednosti tudi z okoljskega vidika, saj ne prihaja do sproščanja ozona ali drugih strupenih plinov, ne vsebuje nevarnih snovi, kot je Hg, zagotavlja večjo varnost na delovnem mestu in nudi napredne zmogljivosti utrjevanja z nadzorovano jakostjo in vodi do zmanjšanja porabe energije. Vse to skupaj naredi okolju prijazno tehnologijo, ki lahko znatno zmanjša ogljični odtis UV-tehnologije [11].

LED-diode so polprevodni vir svetlobe. Ko elektroni v vzbujenem stanju oddajo kvant energije, da se vrnejo na osnovni nivo se sprosti energija v obliki fotonov. Valovna

dolžina oddanih fotonov je odvisna od materiala, uporabljenega za izdelavo diode. Spekter LED-diod lahko predstavimo kot zelo ozek pas (± 10 nm), kjer se odda 96 % energije, medtem ko konvencionalne Hg-žarnice oddajajo energijo po celotnem UV-spektru. To pojasnjuje, zakaj so UV-LED-diode 60–80 % učinkovitejše od konvencionalnih živosrebrnih žarnic pri določeni valovni dolžini [11].

Ob vsem tem seveda ne smemo pozabiti na nekaj večjih pomanjkljivosti. Glavni dejavniki, ki še vedno omejujejo uporabo UV-LED so:

- število materialov, ustreznih za UV-LED-utrjevanje,
- visoki investicijski stroški,
- tehnične omejitve obstoječe opreme (hlajenje, valovne dolžine).

Kljub temu da je na tržišču že moč najti modificirane materiale, namenjene LED-utrjevanju, so ti materiali še vedno v razvoju. Po številu tako še vedno prednjačijo materiali za klasično UV-utrjevanje. Nabavna cena UV-LED je še vedno višja od cene konvencionalnih UV-žarnic. Kar zadeva tehnične omejitve, so UV-LED-diode občutljive na toploto in uporaba diod visoke moči pogosto zahteva dodatek hladilnega kroga. Njihova moč je v primerjavi z običajnimi žarnicami še vedno nizka, zato je utrjevanje premazov z UV-LED počasnejše kot pri konvencionalnih UV-žarnicah. Problem večine UV-LED-sistemov se pojavi pri površinskem utrjevanju filma. Zaradi sevanja specifičnih valovnih dolžin ta ne zajame širšega spektra UVB-sevanja kakor Hg-žarnica, zato je trenutno v proizvodnjah še vedno mogoče zaznati uporabo Hg-žarnic na koncu UV-LED-linije za popolno utrditev površine [11].

2.7 Zaviranje gorenja

Ločimo premaze z zaviralci gorenja in ognjevarne premaze. Premazi za zaviranje gorenja učinkujejo le v začetni fazi razvoja požara, kjer je pomembna upočasnitev ali zadušitev požara. Zaviralci gorenja tako preprečijo vžig, širjenje plamena, sproščanje toplote, dima in plinov. Namenjeni so npr. zaščiti lesa, pene, tekstila, električnih kablov. Ognjevarni premazi pa so potrebni za zaščito konstrukcijskih negorljivih materialov, in sicer morajo izkazati svojo učinkovitost, ko je požar že polno razvit (temperatura nad 600 °C). Naloga ognjevarnih premazov je zaščita konstrukcijskih materialov, saj morajo le-ti zdržati pritisk pred porušitvijo in tako omogočiti daljši čas za evakuacijo [12].

2.7.1 Premazi za zaviranje gorenja

Na splošno je običajen organski premaz lahko vnetljiv, se topi, kaplja in lahko v primeru požara povzroči hude poškodbe. Zato bi morali premazi, ki so osnovani za obdelavo pohištva, omejevati širjenje plamena in razvoj dima. Premazi za zaviranje gorenja so eni najpreprostejših, najstarejših in najučinkovitejših načinov za zaščito materialov pred požarom. Ta pristop ne zahteva kemične modifikacije substrata, temveč tvorbo zaščitne plasti, ki lahko zavira njegovo toplotno razgradnjo, vžig ali zgorevanje. Takšni

premazi morajo zadostiti naslednjim kriterijem: minimalno širjenje ognja, zanemarljivo ali nizko sproščanje dima in/ali strupenih plinov, biti morajo enostavni za nanašanje, pokazati dobro odpornost proti obrabi in imeti dobro adhezijo na substrat. Običajno so temeljili na halogeniranih (organohalogenih) spojinah (predvsem Cl in Br vezanih na C) ter organofosfatih. Med raziskavami najdemo številne zapise o vplivu organohalogenih in organofosfatnih zaviralcev gorenja na okolje in organizem [13, 14].

Iz leta v leto se pojavljajo nove prepovedi uporabe posameznih spornih spojin. Vsaj kar se tiče področja plastike, je Evropska Komisija l. 2019 v dodatku k Direktivi EU o Ekodizajnu (2009/125/EC) dodala predlog o prepovedi uporabe halogeniranih zaviralcev gorenja v elektronskih napravah. Prepoved je uradno stopila v veljavo s 1. 3. 2021 [12, 15].

Glede na obstoječe in pričakovane bodoče omejitve je razvoj novih materialov s halogeniranimi zaviralci gorenja nesmiseln. Sedanja vodilno tehnologijo predstavlja predvsem ATH, vendar pa je komercialno na voljo široka paleta zaviralcev gorenja na osnovi fosforja, dušika, mineralnih polnil in oksidov [12, 15].

Premaze za zaviranje gorenja lahko razvrstimo v dve skupini: na neintumiscentne in intumiscentne premaze. Neintumiscentni premazi so premazi, ki vsebujejo dodatke za zaviranje gorenja, namenjene zmanjšanju hitrosti širjenja plamena in razvoja dima iz gorljivih substratov. Hitrost širjenja plamena je odvisna tako od vrste podlage kot od debeline filma. Po drugi strani pa intumiscentni premazi pod vplivom toplote nabreknejo in tvorijo večcelično zoglenelo plast, ki deluje kot izolacijska pregrada. Zoglenela plast lahko doseže celo 50-kratnik prvotne debeline nanesenega premaza. Uporabljajo se predvsem v gradbeništvu, transportu, stenskih in stropnih oblogah in drugih področjih [12].

2.7.2 Mehanizmi zaviranja gorenja

Odvajanje toplote

Endotermna razgradnja nekaterih zaviralcev gorenja zaradi porabe toplote povzroči znižanje temperature, kar pomeni, da se zmanjša temperatura zgorevanja polimera. V tej kategoriji zaviralcev gorenja lahko omenimo aluminijev trihidroksid in magnezijev dihidroksid (ATH in MDH). Ta dodatka se razgradita pri vnosu znatne količine toplote in pri tem ne sproščata vnetljivih hlapov. ATH prične sproščati vodno paro že pri približno 200 °C, MDH pa pri 300 °C. Znano je, da ima tako izrazita endotermna reakcija hladilni učinek [1].

Redčenje reagentov

Nekateri zaviralci gorenja pri razpadu tvorijo inertne pline (H₂O, CO₂, NH₃, HCl, itd.). Mešanica gorljivih plinov se tako razredči, kar zniža koncentracijo reagentov in s tem

zmanjša možnost vžiga. V to skupino spadajo zaviralci gorenja na osnovi fosforja ter melaminski zaviralci [1].

Učinek pregrade

Nekateri dodatki, ki zavirajo gorenje ob razpadu, tvorijo zaščitne plasti med plinasto fazo, kjer pride do zgorevanja, in trdno fazo, kjer poteka toplotna razgradnja. Takšna zaščitna plast omejuje prenos gorljivih plinov in kisika. Posledično se količina proizvedenih razgradnih plinov znatno zmanjša, onemogočen pa je tudi dostop kisika do mesta gorenja. Tak mehanizem zaviranja gorenja velja predvsem za halogenske ali halogen-antimonove sisteme. K temu mehanizmu spadajo tudi intumiscenti, ki pri temperaturi med 180 in 200 °C nabreknejo in zaščitijo substrat pred nadaljnjo termodegradacijo. Drugi način pregradnega mehanizma je formiranje oglja na površini ognju izpostavljenega polimera, da se prepreči prenos toplote in mase. To je glavni način delovanja mnogih zaviralcev gorenja, ki vsebujejo fosfor, kadar se uporabljajo v polimerih z značilnostmi tvorjenja oglja, predvsem v tistih polimerih, ki imajo v svoji strukturi kisik ali dušik. Formacija oglja je pogosto tudi endotermen proces (vsaj v zgodnejših fazah) in sprošča vodo, kar dodatno prispeva h »gašenju« plamena. Pomembno je, da je ogljena plast koherentna in neprekinjena. Če ima preveč lukenj ali razpok, je lahko neefektivna pri zaviranju gorenja [1].

2.7.3 Aluminijev trihidroksid

ATH je zaradi svoje vsestranskosti in nizke cene med najbolj razširjenimi zaviralci gorenja. Uporablja se v širokem razponu polimerov pri temperaturah obdelave pod 220 °C. ATH je nestrupen, kemično inerten in ima nizko abrazivnost. Dodatni prednosti sta odpornost proti kislinam in zatiranje dima pri gorenju. Pri približno 220 °C prične ATH razpadati, pri tem sprosti približno 35 % svoje mase v obliki vodne pare [16].

Reakcija razpada ATH: $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ker gre za endotermno reakcijo, se toplotna energija absorbira in sproščene molekule vode pogasijo površino materiala, kar zagotavlja zaviranje plamena in zatiranje dima. Reakcija poteka brez strupenih emisij. ATH ni le bolj ekonomičen material, temveč je tudi inerten in zato združljiv z vsemi vrstami smol. Lomni količnik za ATH znaša 1.57, kar je primerljivo lomnim količnikom polimerov, zato lahko tvorimo neobarvane filme [16].

2.8 Požarna klasifikacija gradbenih proizvodov in elementov stavb EN 13501-1

Namen standarda EN 13501-1 je določitev usklajenega pristopa k razvrščanju gradbenih proizvodov glede na njihov odziv na ogenj [17].

Klasifikacija materialov po standardu EN 13501-1 je prikazana na sliki 9. Različne vrste lesa in izdelki iz lesa izpolnjujejo kriterije za razred E, medtem ko lesne plošče, obdelane z zaviralci gorenja izpolnjujejo kriterije za dosego razreda B [18].

Klasifikacija po standardu EN 13501-1						
Opredelitev	Preskusna metoda	Gradbeni proizvodi			Talne obloge	
Nedorljivi materiali	preskus negorljivosti in preskus specifične toplote zgorevanja	A1			A1 _{fl}	
	preskus negorljivosti ali preskus specifične toplote zgorevanja in preskus z enim gorečim predmetom	A2 - s1 d0 A2 - s2 d0 A2 - s3 d0	A2 - s1 d1 A2 - s2 d1 A2 - s3 d1	A2 - s1 d2 A2 - s2 d2 A2 - s3 d2	A2 _{fl} - s1	A2 _{fl} - s2
Gorljivi materiali - zelo omejen prispevek k požaru	preskus sposobnosti vžiga in preskus SBI	B - s1 d0 B - s2 d0 B - s3 d0	B - s1 d1 B - s2 d1 B - s3 d1	B - s1 d2 B - s2 d2 B - s3 d2	B _{fl} - s1	B _{fl} - s2
Gorljivi materiali - omejen prispevek k požaru		C - s1 d0 C - s2 d0 C - s3 d0	C - s1 d1 C - s2 d1 C - s3 d1	C - s1 d2 C - s2 d2 C - s3 d2	C _{fl} - s1	C _{fl} - s2
Gorljivi materiali - srednje velik prispevek k požaru		D - s1 d0 D - s2 d0 D - s3 d0	D - s1 d1 D - s2 d1 D - s3 d1	D - s1 d2 D - s2 d2 D - s3 d2	D _{fl} - s1	D _{fl} - s2
Gorljivi materiali - zelo velik prispevek k požaru	preskus sposobnosti vžiga	E		E - d2	E _{fl}	
Gorljivi materiali - lahko vnetljivi		F			F _{fl}	

Slika 9: Klasifikacija po EN 13501-1 [18]

Standard EN 13501-1 določa tudi metode preskušanja glede na predvideno klasifikacijo odziva na ogenj, za preverjanje odziva materialov na ogenj, se uporabljajo preskusne metode naslednjih standardov:

- **ISO 1182** s katerim identificiramo materiale, ki so negorljivi oz. signifikantno ne pripomorejo k gorenju. Test je relevanten za razrede: A1, A2, A1_{fl} in A2_{fl} [19].
- **ISO 1716**, ki definira maksimalno količino sproščene toplote pri zgorevanju določene mase vzorčnega materiala v bombnem kalorimetru pod standardiziranimi pogoji. Test je relevanten za razrede: A1, A2, A1_{fl} in A2_{fl} [20].
- **EN 13823**, tudi SBI-test (ang. **S**ingle **B**urning **I**tem) oceni prispevek materiala k razvoju požara v primeru gorenja enega predmeta v kotu sobe. Test je relevanten za razrede: A2, B, C in D. Pod specifičnimi pogoji tudi za razred A1 [21].
- **ISO 11925-2** s katerim ugotavljamo možnost vžiga materiala ob izpostavljenosti malemu plamenu. Test je relevanten za razrede: B, C, D, E, B_{fl}, C_{fl}, D_{fl} in E_{fl} [22].
- **ISO 9239-1** pri katerem merimo vrednost kritičnega toplotnega sevanja, pri katerem se plameni prenehajo širiti po horizontalni površini. Test je relevanten za razrede: A2_{fl}, B_{fl}, C_{fl} in D_{fl} [23].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Priprava premazov

UV-utrjujoče premaze smo pripravili po standardnih postopkih. Surovine smo odmerili s tehtanjem na precizni tehtnici Kern PCB 3500, natančnosti 0,01 g.

V formulaciji 1 je zapisana receptura po kateri smo pripravili osnovni premaz oz. bazo (v nadaljevanju V0), iz katere smo nato pripravili premaze z mikroniziranimi delci ATH in nanodelci ATH. Homogenizacijo smo izvedli z mešanjem in dispergiranjem z disolverskim mešalom pri obodni hitrosti 2,5 m/s.

<i>Saržiraj in premešaj</i>	
Triakrilatni monomer	100 g
Epoksi akrilatna smola	600 g
Diakrilatni monomer	235 g
Ko-iniciator	30 g
<i>Dodajaj med mešanjem</i>	
Fotoiniciator 1	10 g
Fotoiniciator 2	20 g
Antipenilec	5 g
<i>Dispergiraj 30 min</i>	

Formulacija 1: Osnovni premaz

Premaze z vsebnostjo 10 %, 30 % in 50 % mikroniziranih delcev ATH (v nadaljevanju V1–V3) smo pripravili z disolviranjem pri obodnih hitrostih od 4,2 do 8,4 m/s (odvisno od viskoznosti materiala med samim mešanjem).

<i>Šaržiraj</i>	<i>V1 (10 %)</i>	<i>V2 (30 %)</i>	<i>V3 (50 %)</i>
Osnovni premaz	450 g	350 g	250 g
<i>Dodajaj med mešanjem</i>			
Mikroniziran ATH	50 g	150 g	250 g
<i>Disolviraj 15 min</i>			

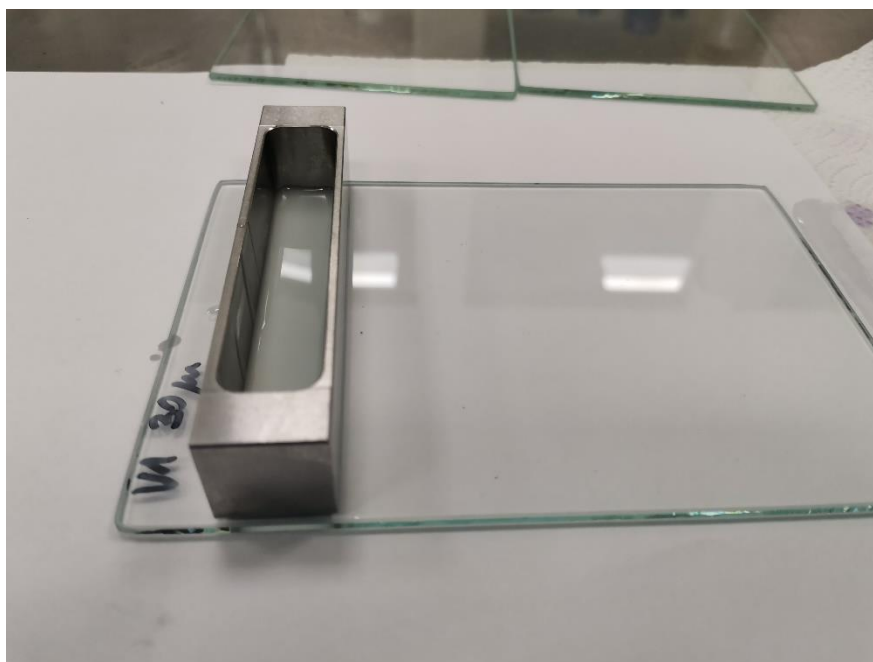
Formulacija 2: Priprava premazov V1–V3

Premaze z vsebnostjo 3 %, 5 % in 10 % nanodelcev ATH (v nadaljevanju V4–V6) smo pripravili z ultrasonifikatorjem Hielscher UP 400S pri ciklu 0,7 in amplitudi 80 %. Zaradi segrevanja materiala smo ultrasonifikacijo izvajali v petih sklopih po 2 minuti. Paziti je bilo potrebno, da temperatura ni presegla 40 °C, saj bi to lahko privedlo do spontane polimerizacije, geliranja.

Šaržiraj	V4 (3 %)	V5 (5 %)	V6 (10 %)
Osnovni premaz	485g	475 g	450 g
Dodajaj med mešanjem			
Nanodelci ATH	15 g	25 g	50 g

Ultrasonifikacija*Formulacija 3: Priprava premazov V4–V6***3.2 Aplikacija premazov****3.2.1 Z aplikatorji filma**

Za merjenje trdote smo vzorce z aplikatorjem filma nanесли na steklene ploščice z aplikatorjem Erichsen, prikazano na sliki 10. Debelina filma je znašala 30 mikrometrov. Filme smo nato utrdili pod UV-svetlobo. Pri utrjevanju smo upoštevali naslednje parametre: hitrost traku 8 m/min, 2x Hg-žarnici pri jakosti 80 W/cm².



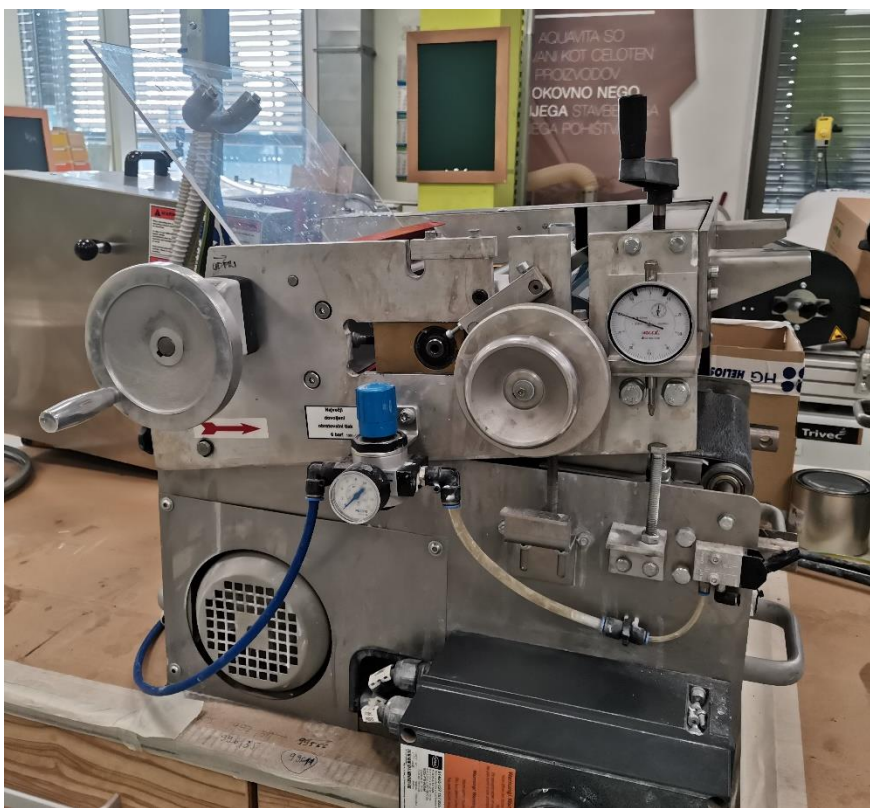
Slika 10: Priprava filma z aplikatorjem Erichsen

Za analizi SEM in EIS smo vzorce z aplikatorjem filma nanесли na aluminijaste ploščice. Debelina filma je znašala 60 mikrometrov. Filme smo nato utrdili pod UV-svetlobo. Pri utrjevanju smo upoštevali naslednje parametre: hitrost traku 8 m/min, 2x Hg-žarnici pri jakosti 80 W/cm².

Za UV-VIS smo na acetatno folijo z aplikatorjem nanесли filme v debelini 100 mikrometrov. Pripravljene filme smo prav tako utrdili z upoštevanjem naslednjih parametrov: hitrost traku 8 m/min, 2x Hg-žarnici pri jakosti 80 W/cm².

3.2.2 Z valjanjem

Za testiranje oprijema ter odziva na ogenj smo vzorce aplicirali na masivne bukove elemente. Premaz smo nanесли z malo valjčno nanašalko tipa BKL, proizvajalca Burkle Process Technologies (prikazana na sliki 11), s katero simuliramo aplikacijo valjanja z valjčnimi stroji na proizvodnih linijah. Priporočeni nanosi temeljnih lakov se gibljejo med 10 in 30 g/m². Za zaščito površin s premazi za zaviranje gorenja pa se po priporočilih ta vrednost premakne na 60–90 g/m². V ta namen smo aplicirali premaze z nanosom 80 g/m² in jih utrdili pod UV-svetlobo z upoštevanjem naslednjih parametrov: hitrost traku 8 m/min, 2x Hg-žarnici pri jakosti 80 W/cm².



Slika 11: Mala valjčna nanašalka

3.3 Meritve in analize

3.3.1 Gramatura

Debelino valjanega nanosa premaznih filmov smo določali kot gramaturo, saj v primeru aplikacije na lesen substrat nimamo zanesljive, hitre in nedestruktivne metode merjenja debeline nanosa. Gramaturo premazov smo določali z diferencialnim tehtanjem surovih in valjanih bukovih elementov. Uporabili smo precizno tehtnico z natančnostjo 0,01 g. Ploščino testnih elementov smo izračunali iz meritev njihovih dolžin in širin (30 cm × 10 cm).

3.3.2 Viskoznost

Viskoznost materialov smo izmerili po standardu ASTM D2196-20 z viskozimetrom Brookfield RV DV-I Prime [24]. Meritve smo izvedli primerjalno z vretenom št. 7 pri hitrosti 20 obratov/min.

3.3.3 Oprijem

Oprijem smo testirali v skladu s standardom ISO 2409 [25]. Uporabili smo nože z razmakom rezil 2 mm, proizvajalca Erichsen, in lepilni trak proizvajalca Tesa.

3.3.4 Trdota

Trdoto po Königu smo testirali po standardu ISO 1522 [26]. Uporabili smo Pendulum Damping Tester, Model 299/300 proizvajalca Erichsen.

3.3.5 UV-VIS-spektroskopija

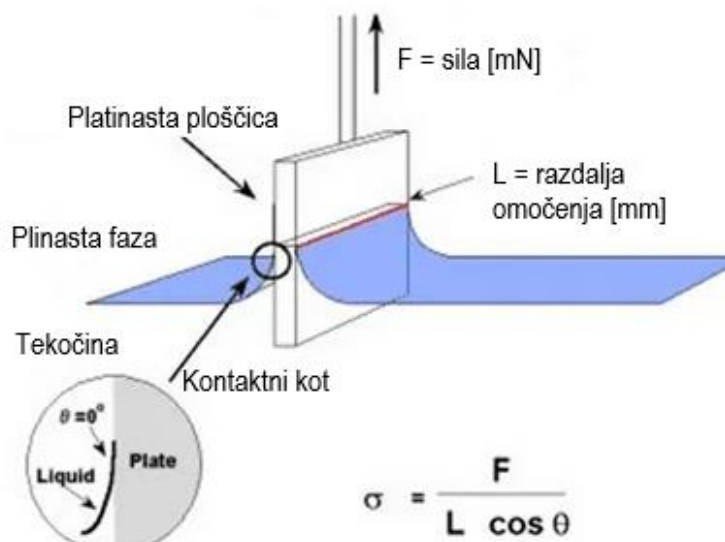
UV-VIS-spektroskopijo smo posneli na spektrofotometru Cary 5000 UV-VIS-NIR z zunanjo integracijsko sfero DRA 2500, proizvajalca Agilent Technologies. Območje snemanja spektrov od 200 do 800 nm pri hitrosti skeniranja 600 nm/min. Pri UV-VIS-spektroskopiji določamo razmerje med refleksijo, absorbcijo in transmisijo v odvisnosti od valovne dolžine. Vsota vseh treh spremenljivk je vedno 100 %. Pri hemisferičnem merjenju zajamemo prepuščeno svetlobo pod vsemi koti, pri linearnem pa merimo prepuščeno svetlobo v točki.

3.3.6 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in elementna analiza (EDS)

Mikroskopske slike SEM in analizo EDS smo pripravili z inštrumentom thermoscientific Axia ChemiSEM. Mikroskopske slike so bile posnete pri 200-, 800-, 3.000- in 12.000-kratni povečavi. Elementno sestavo smo analizirali pri 200-kratni povečavi in z uporabo univerzalne kalibracije, podprte z umetno inteligenco.

3.3.7 Površinska napetost in kontaktni kot

Meritve smo izvedli po referencah ASTM D7490-13 [27] in ASTM D1590-60 [28]. Površinsko napetost smo določili z Wilhelmy-evo metodo, ki zajema tako ločitveno kot statično metodo. Metodo smo izvedli s platinasto ploščico, ki mora ob stiku s tekočino zagotoviti stični kot nič (slika 12). Površinska napetost je posledica medmolekularnih sil na mejni fazni površini.



Slika 12: Shema merjenja površinske napetosti z Wilhelmy-ovo metodo s ploščico [29]

Vrednost površinskih napetosti polarnega in nepolarnega dela smo določili s tenziometrom K100 MK2 Kruss GmbH Hamburg Germany, pri čemer smo potapljali Pt-ploščico v premaz.

3.3.8 Reologija

Reološke lastnosti smo opredelili s tokovnimi krivuljami viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti. Uporabljen je bil reometer proizvajalca Anton Paar MCR 702. Za analizo vzorcev smo uporabili senzorski sistem plošča – stožec CP50-2 ($\varphi = 50$ mm, $d = 0,5$ mm), kjer je spodnja plošča v mirujočem stanju, zgornji stožec pa se vrti s predpisano strižno hitrostjo. Meritve so bile izvedene pri temperaturi 20 °C.

3.3.9 Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)

Elektrokemijsko impedančno spektroskopijo smo merili z aparatom parstat 2273 (Advanced Electrochemical System) podjetja Princeton Applied Research v frekvenčnem območju analizatorja impedance med 100 mHz in 100 kHz.

3.3.10 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrične analize smo opravili z inštrumentom mettler STAR SW 16.30 v kombinirani atmosferi. Analizo smo izvedli po naslednji metodi:

- [1] 30,0–120,0 °C; 10,00 K/min; 40,0 ml N₂/min
- [2] 120,0 °C; 30,00 min; 40,0 ml N₂/min
- [3] 120,0–1000,0 °C; 10,00 K/min; 40,0 ml N₂/min
- [4] 1000,0 °C; 30,00 min; 40,0 ml zraka/min

3.3.11 Testiranje odziva na ogenj

Izvedli smo testiranje odziva materialov na ogenj. Premazi so bili aplicirani na masivne bukove elemente dimenzij 30 cm × 10 cm in debeline 2 cm. Vzorce smo najprej kondicionirali pri sobni temperaturi ter nato testirali v skladu s standardom ISO 11925-2 [22].

Na vzorcu smo s flomastrom zarisali startno črto (40 mm od spodnjega roba) in označili polje 150 mm, preko katerega se plamen ne sme razširiti. Zarisane črte nimajo significantnega vpliva na širjenje plamena. Vzorce smo izpostavili plamenu (vir: Bunsenov gorilnik), katerega velikost je bila 20 mm. Teste smo izvedli v digestoriju, kot vidimo na sliki 13.



Slika 13: Izvedba testa Preskusi odziva na ogenj po ISO 11925-2

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati

4.1.1 Osnovne lastnosti materiala

V tabeli 1 so zbrani rezultati osnovnih lastnosti materialov. Razviden je vpliv dodatka ATH na viskoznost in gostoto.

Tabela 1: Izmerjene viskoznosti in gostote za materiale V1–V6

	Viskoznost (ASTM D 2196)	Gostota (pri 20 °C)
V1	1.200 mPas	1,185 g/ml
V2	3.200 mPas	1,328 g/ml
V3	32.800 mPas	1,465 g/ml
V4	1.200 mPas	1,142 g/ml
V5	1.360 mPas	1,155 g/ml
V6	1.840 mPas	1,187 g/ml

4.1.2 Mehanske lastnosti

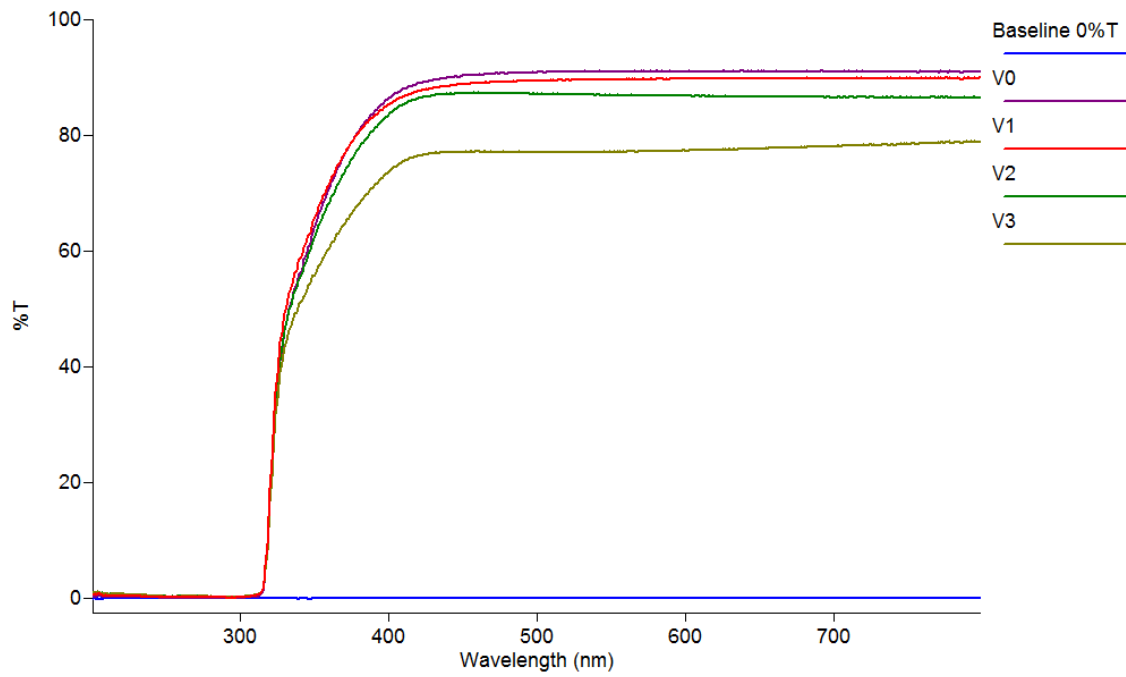
V tabeli 2 so zbrani rezultati mehanskih lastnosti materialov. Razvidno je, da dodatek ATH nima bistvenega vpliva na trdoto ali oprijem.

Tabela 2: Meritve trdote in oprijema za materiale V0–V6

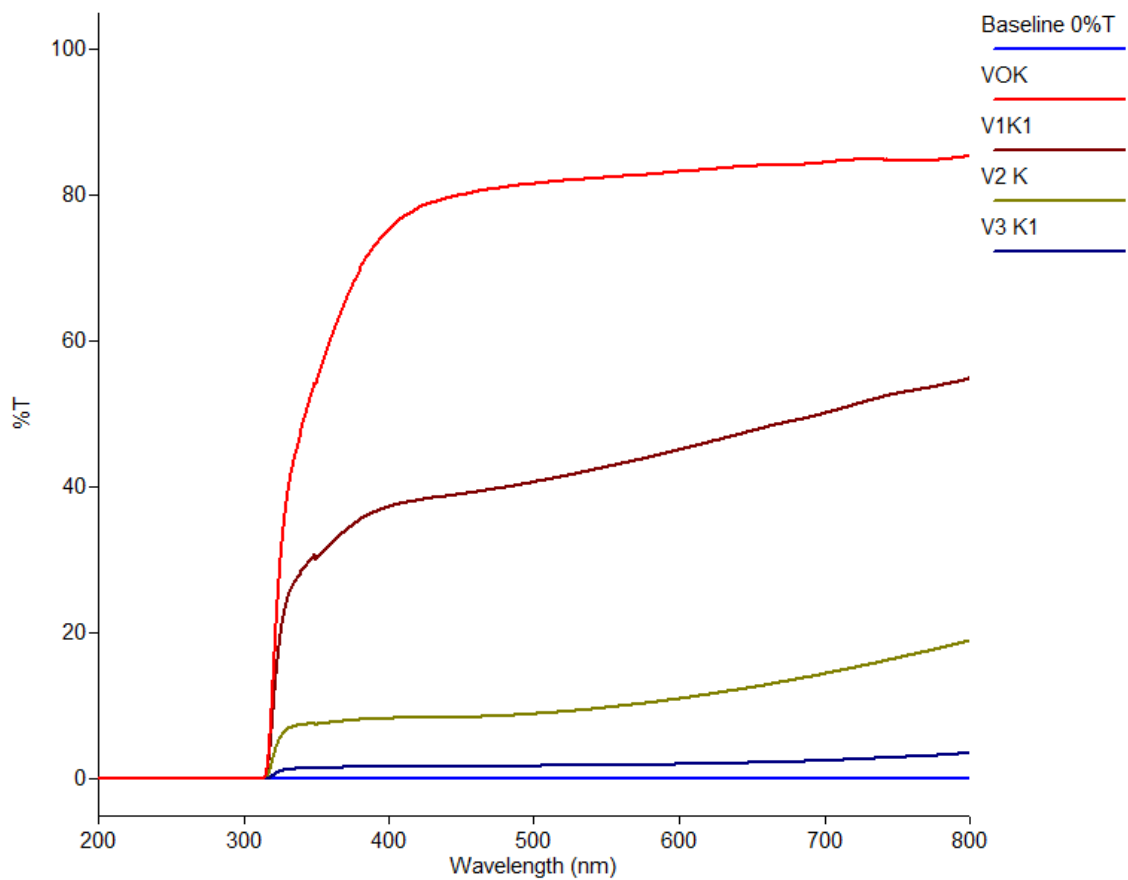
	TRDOTA					OPRIJEM
	1. meritev [s]	2. meritev [s]	3. meritev [s]	Povprečna vrednost [s]	Standardni odklon	
V0	185,8	188,6	190,1	188,2	± 1,78	Gt0
V1	177,3	173,1	174,5	175,0	± 1,75	Gt0
V2	181,6	181,6	180,1	181,1	± 0,71	Gt0
V3	170,2	168,8	168,8	169,3	± 0,66	Gt0
V4	162,9	170,3	168,8	167,3	± 3,19	Gt0
V5	163,1	166,0	161,7	163,6	± 1,79	Gt0
V6	176,0	180,1	176,0	177,4	± 1,93	Gt0

4.1.3 UV-VIS spektroskopija

Za vsak vzorec smo posneli 2 transmisijska spektra. Transmisijo v hemisferi (metoda z dvema žarkoma) na sliki 14 ter linearno oz. točkovno transmisijo (1 linearni vpadni žarek) na sliki 15. Iz kombinacije obeh spektrov lahko ocenimo sipanje svetlobe na delcih v utrjenem filmu.



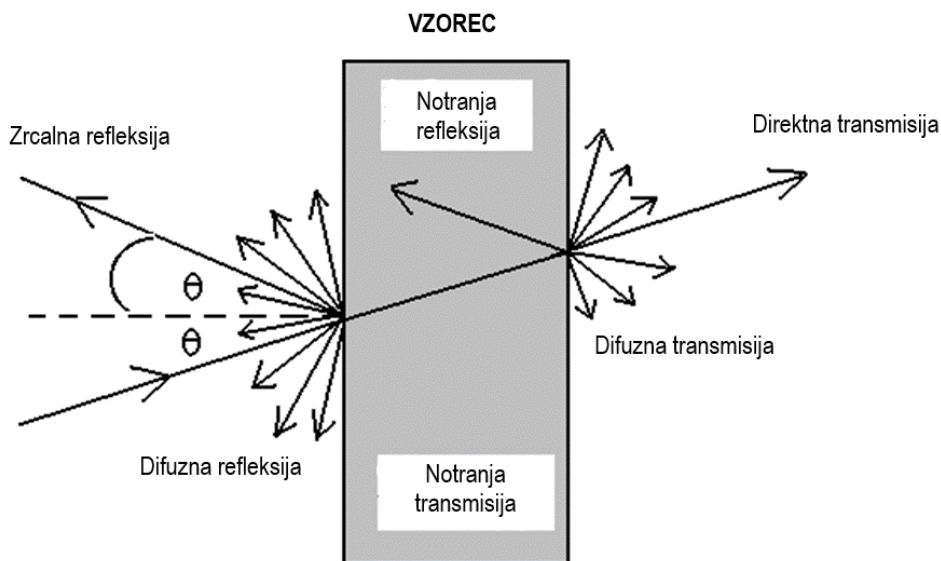
Slika 14: Transmisija v hemisferi



Slika 15: Linearna transmisija

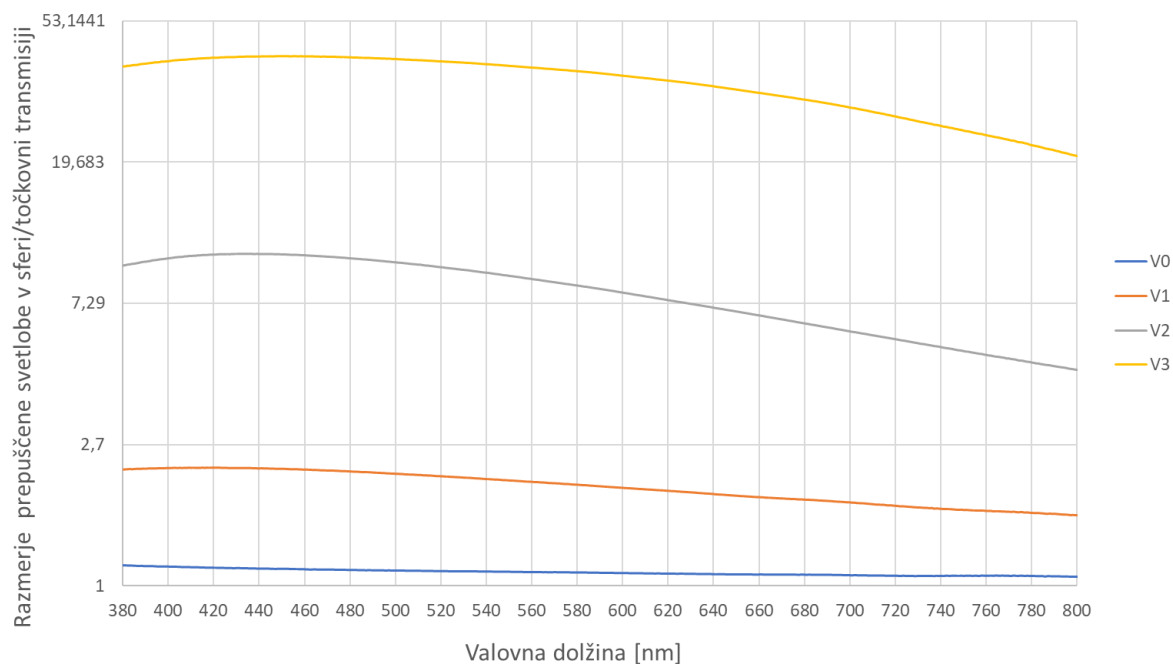
Pri transmisiji v hemisferi so vrednosti transmittance visoke. Vidimo, da z višanjem koncentracije ATH transmittanca pada. Imamo namreč slabšo transparentno filma. Med njimi so opazne manjše razlike kot pri meritvah linearne transmisije. Razlog je v tem, da se zajame vsa difuzna svetloba.

Pri linearni transmisiji je refleksija večja zaradi sipanja svetlobe na delcih. Merimo samo direktno transmisijo, ki se z višanjem deleža ATH močno zmanjša. Več kot imamo delcev polnila v premazu, večje je sipanje svetlobe. Za lažjo predstavbo je na sliki 16 prikazan prehod žarkov od vira svetlobe preko vzorca do detektorja.



Slika 16: Prehod žarkov pri UV-VIS-spektroskopiji [30]

Z grafom na sliki 17 kažemo, da osnovni premaz skoraj ne sipa svetlobe, medtem ko filmi s polnilom drastično sipajo svetlobo. Pri V3 je delež sipane svetlobe približno 50-krat večji od direktno transmitirane svetlobe.

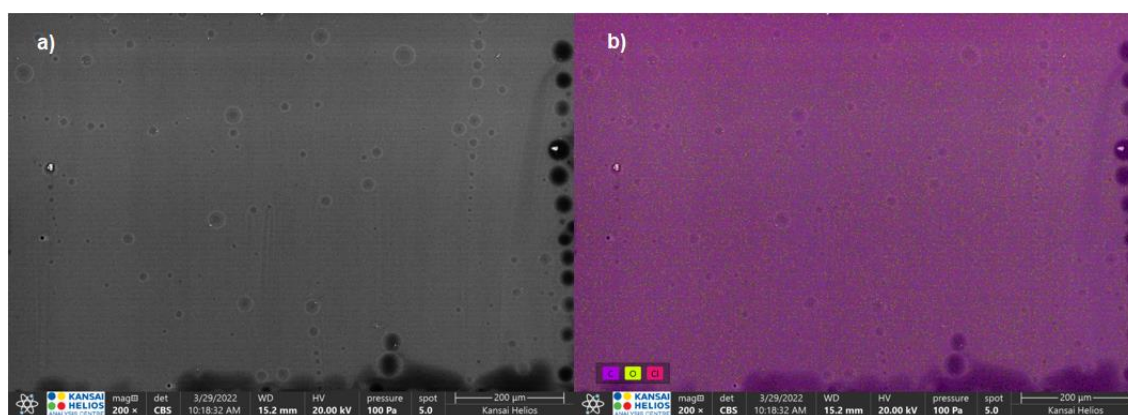


Slika 17: Graf razmerja prepuščene svetlobe med sferično in linearno transmisijo

Na substratih, ki smo jih uporabili, vizualno ni vidne pretirane spremembe v transparentnosti. V primeru, da bi uporabili hrastove elemente ali lužen les, bi bila razlika v transparentnosti precej bolj opazna. Glede na to, da razvijamo zaščitni premaz za les, ki mora zadostiti tudi estetskemu pogojem, ta sprememba v transparentnosti ni zaželena.

4.1.4 Vrščna elektronska mikroskopija (SEM) in elementna analiza (EDS)

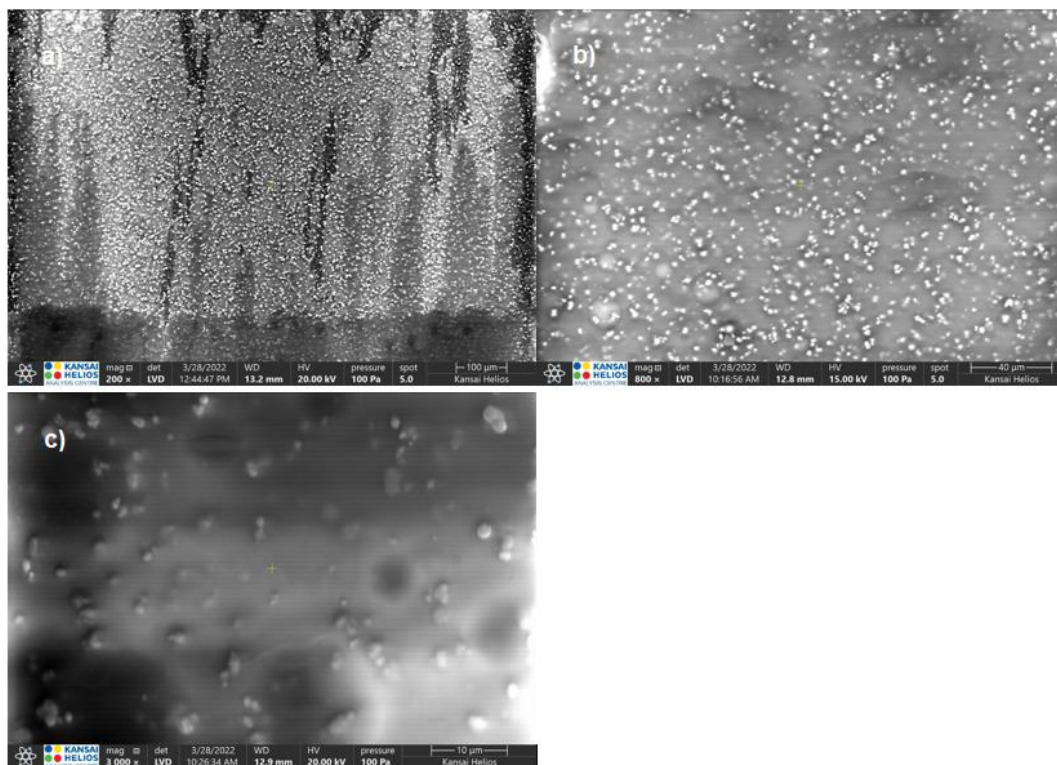
Na sliki 18 vidimo osnovni premaz, brez ATH. V utrjenem filmu so prisotni zračni mehurčki.



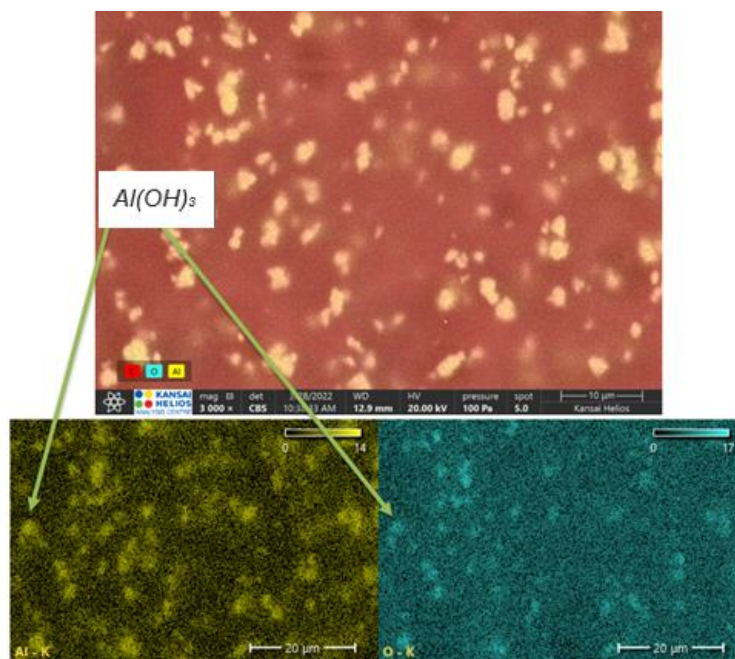
Slika 18: Vzorec V0 a) mikroskopska slika pri 200-kratni povečavi in b) EDS-analiza pri 200-kratni povečavi

Na slikah 19-24 vidimo mikroskopske posnetke za materiale V1–V3 pri različnih povečavah in posnetke elementne analize. Iz slik je lepo razvidno, da je mikroniziran ATH enakomerno dispergiran. Velikost delcev je v območju 2–5 μm . Lepo je razvidno

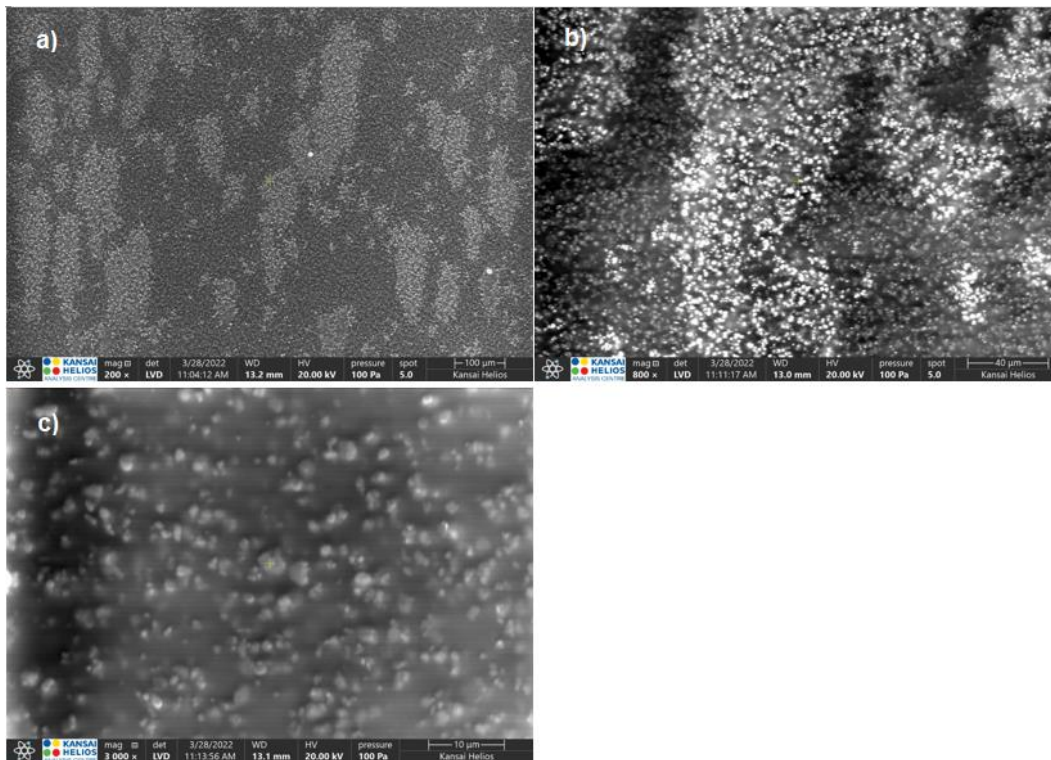
tudi povečanje števila delcev ATH pri posameznih koncentracijah, kar dokazujejo tudi slike elementnih analiz.



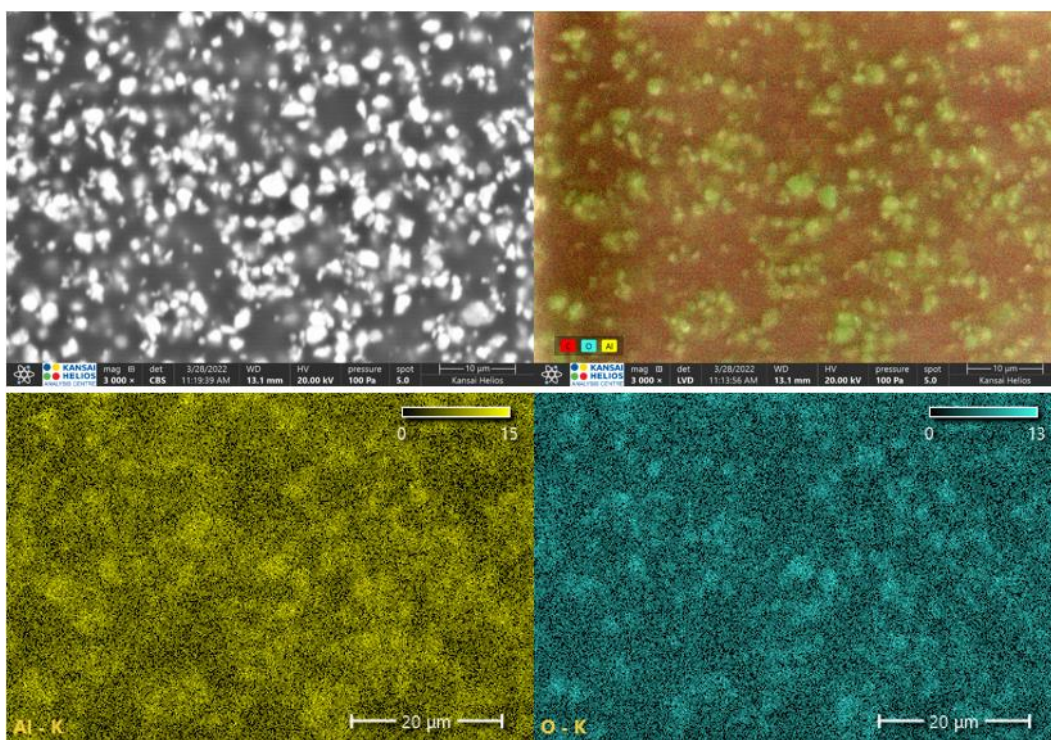
Slika 19: Vzorec V1 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi



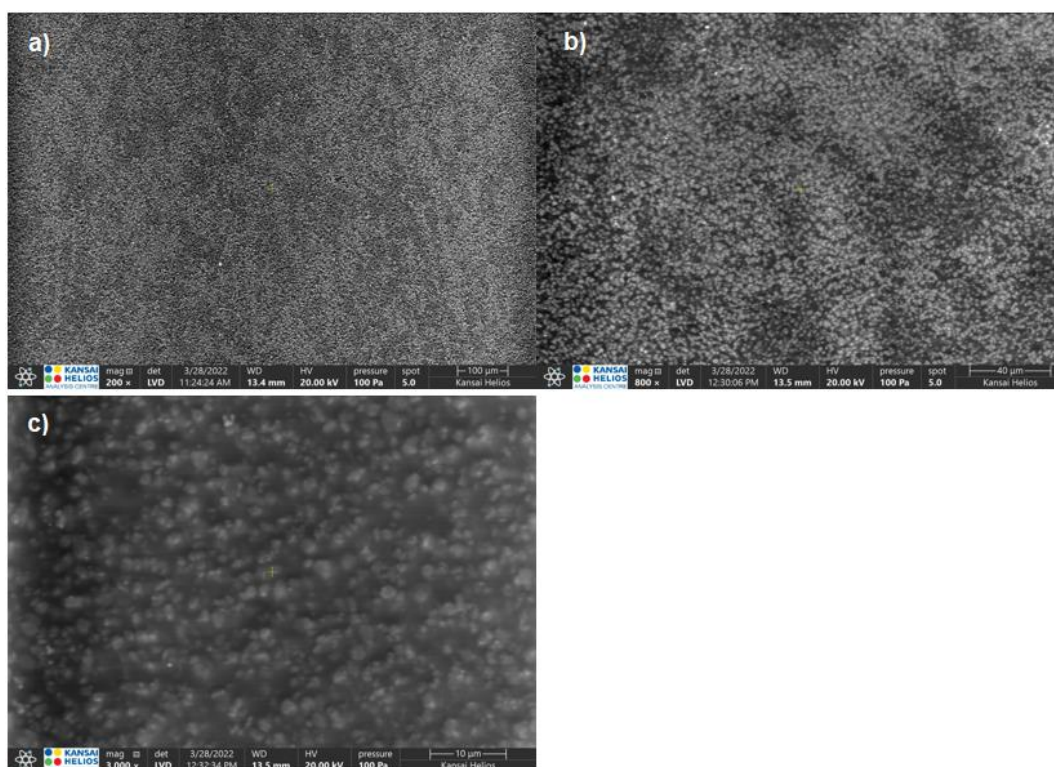
Slika 20: Vzorec V1 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi



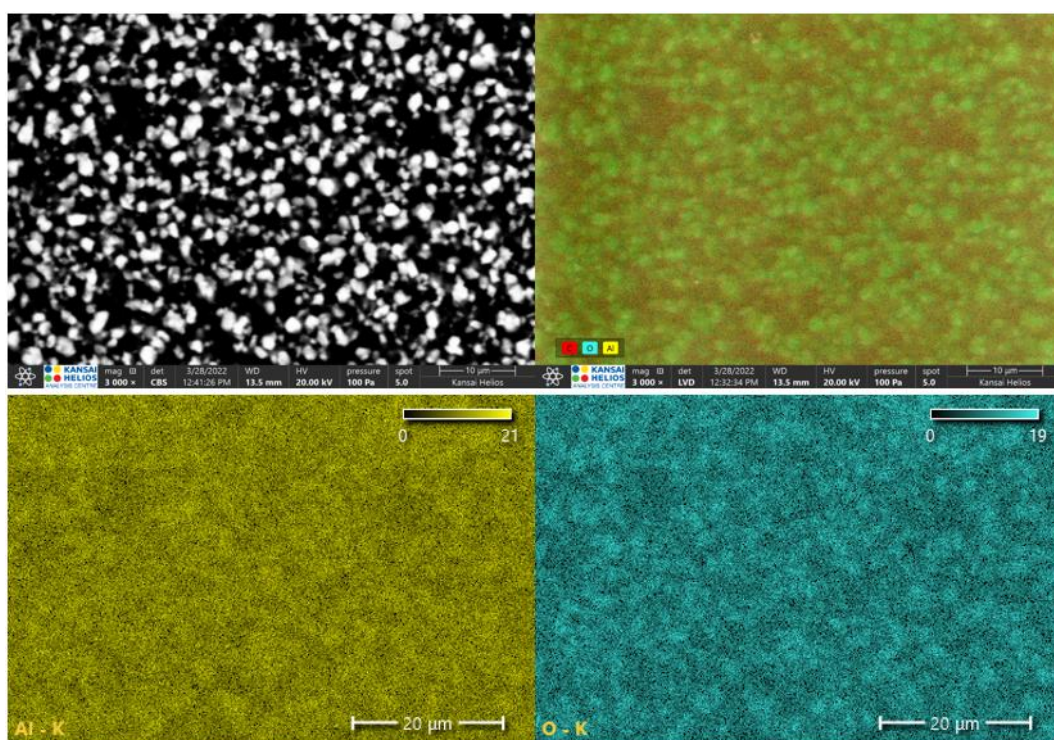
Slika 21: Vzorec V2 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi



Slika 22: Vzorec V2 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi



Slika 23: Vzorec V3 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi



Slika 24: Vzorec V3 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi

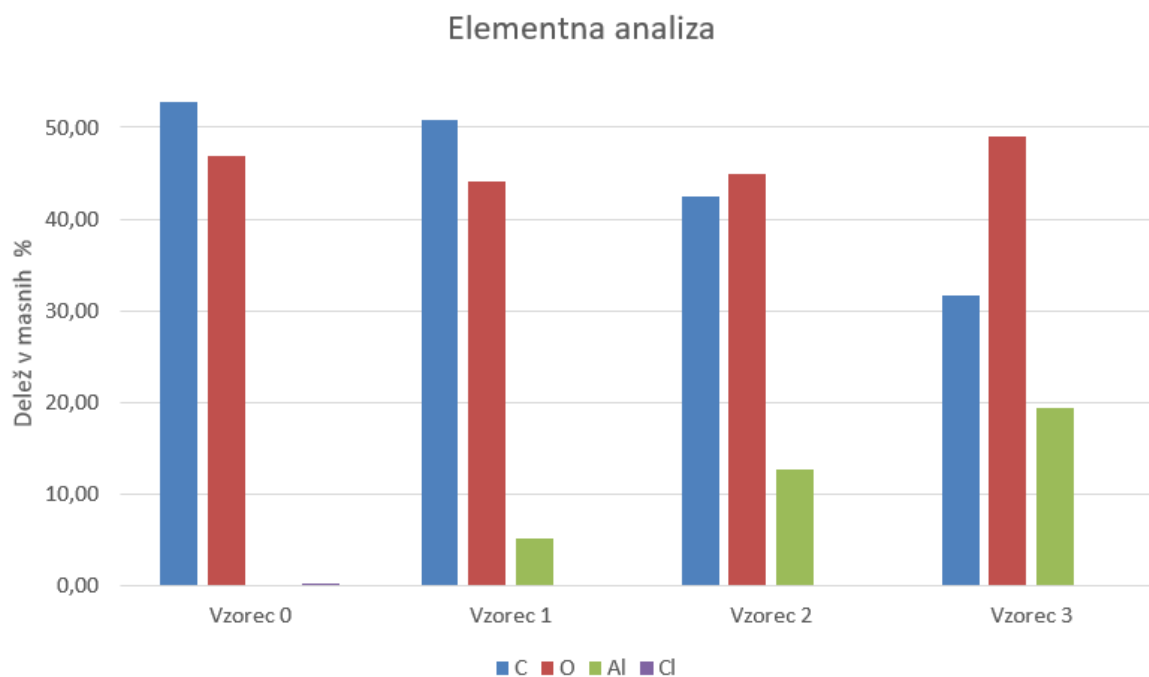
V tabeli 3 so zbrani rezultati elementne analize za materiale, ki vsebujejo mikronizirano polnilo ATH (V1–V3). Za lažjo interpretacijo smo analizirali tudi sestavo vezivnega sistema (V0). Kot je razvidno, se delež Al na račun ATH vseskozi povečuje. Prav tako

bi se moral povečevati delež O, vendar delež tega variira, saj se z večanjem deleža ATH v premazu delež vezivnega sistema zmanjšuje. To je lepo razvidno iz podatkov za delež C, ki na račun manjšanja deleža veziva pada.

Tabela 3: Rezultati EDS-analize za materiale V1–V3

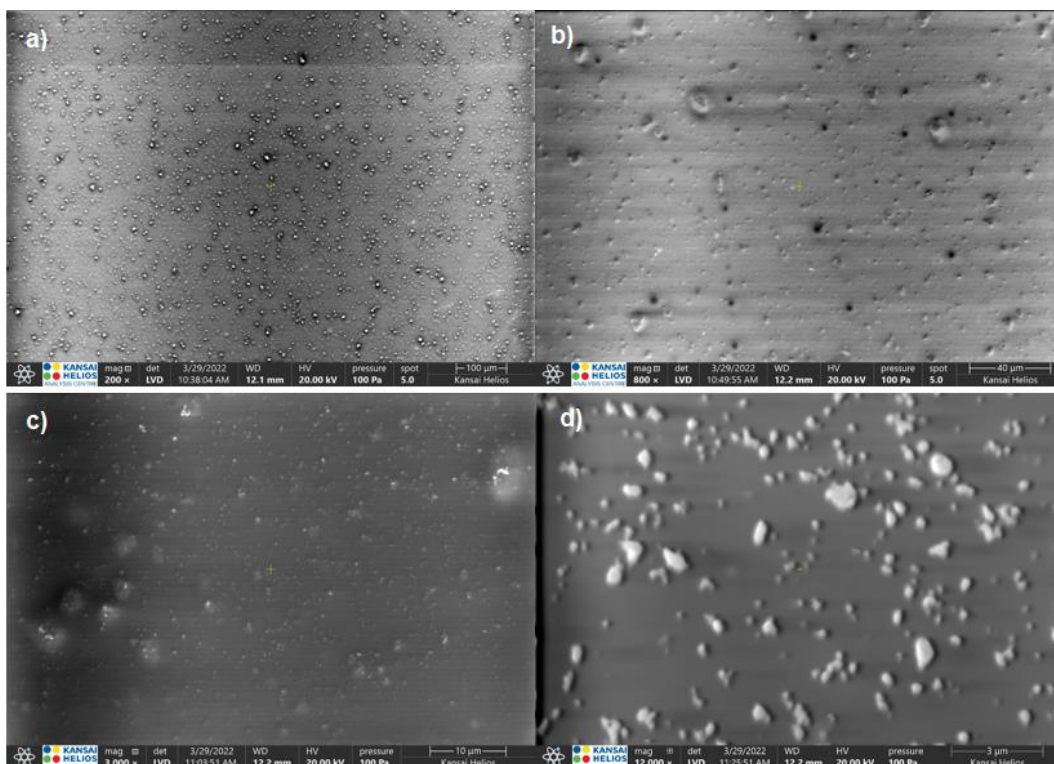
	Delež v masnih %			
	V0	V1	V2	V3
C	52,80	50,80	42,50	31,60
O	46,90	44,10	44,90	49,00
Al	0,00	5,10	12,70	19,40
Al teor.	0,00	3,45	10,35	17,25
Cl	0,30	0,00	0,00	0,00

Na sliki 25 vidimo porazdelitev masnih deležev posameznih elementov z mikroniziranim polnilom.

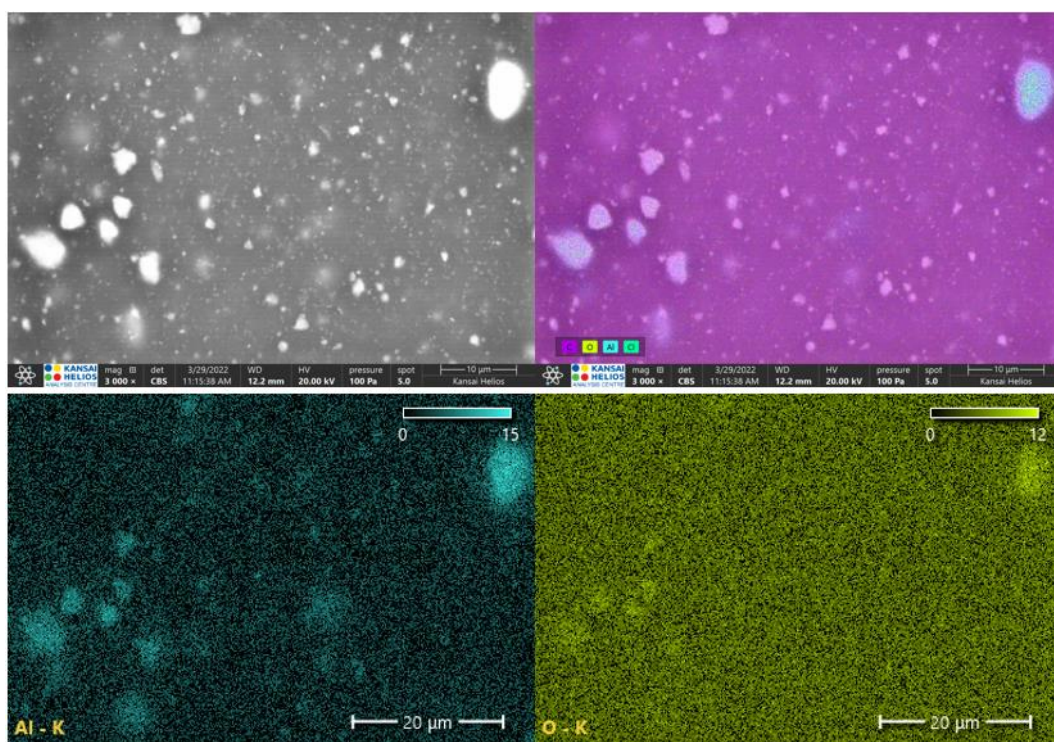


Slika 25: Graf elementne analize za vzorce V0–V3

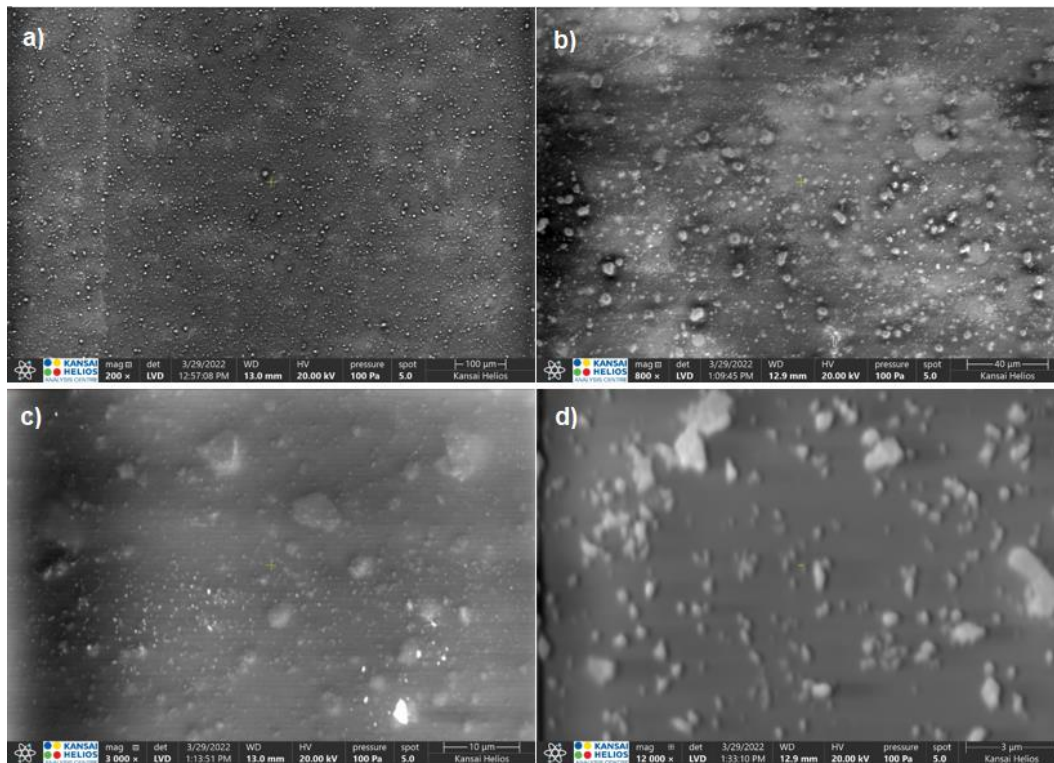
Na slikah 26-31 vidimo mikroskopske posnetke za materiale V4–V6 pri različnih povečavah in posnetke elementnih analiz. Iz slik je lepo razvidno, da so nanodelci ATH neenakomerno dispergirani. Na sliki so prisotni delci v območju med 0,5 in 3 μm , kar kaže na flokulacijo nanodelcev. Večja kot je koncentracija nanodelcev ATH, močnejša je flokulacija.



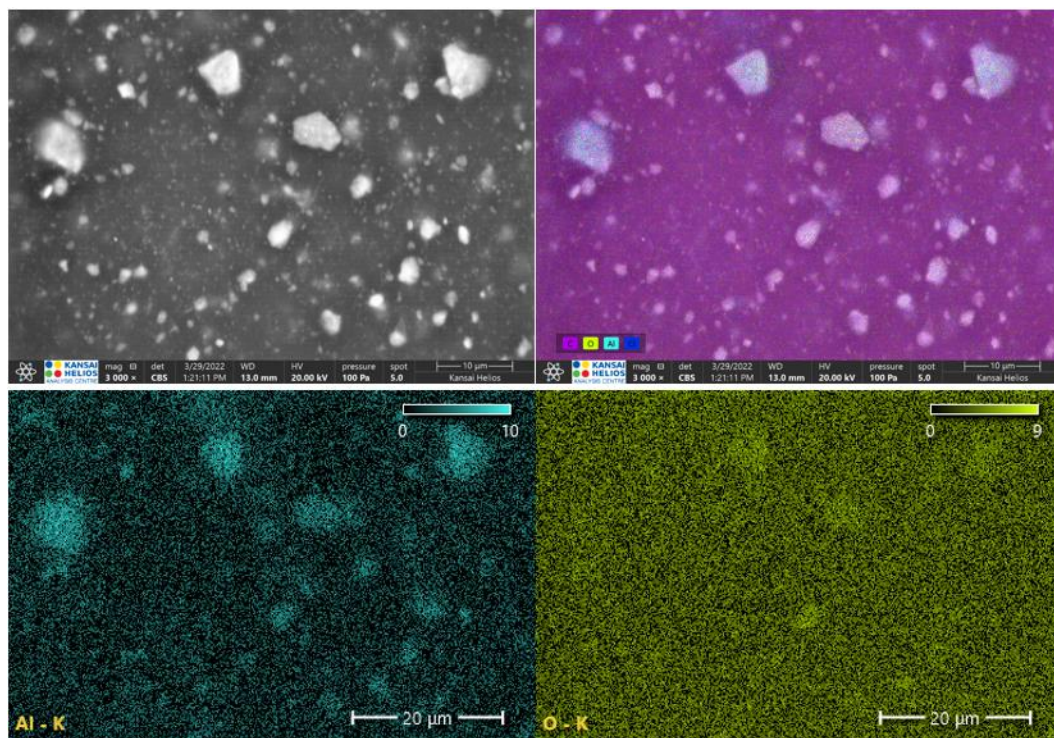
Slika 26: Vzorec V4 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi



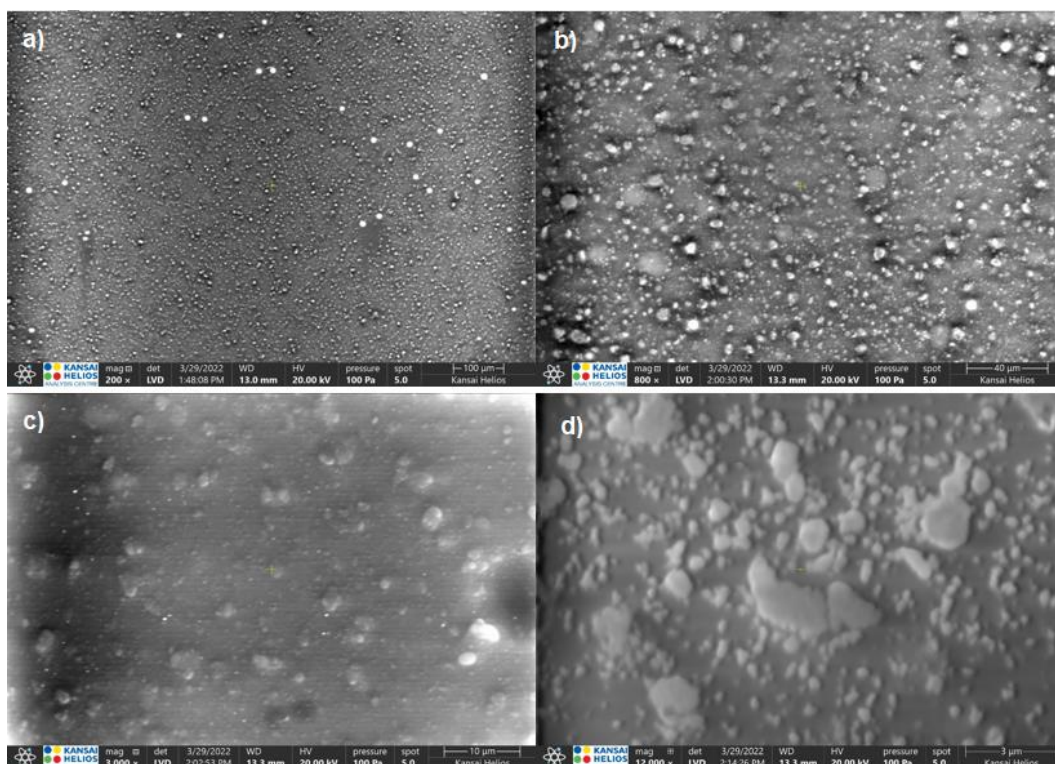
Slika 27: Vzorec V4 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi



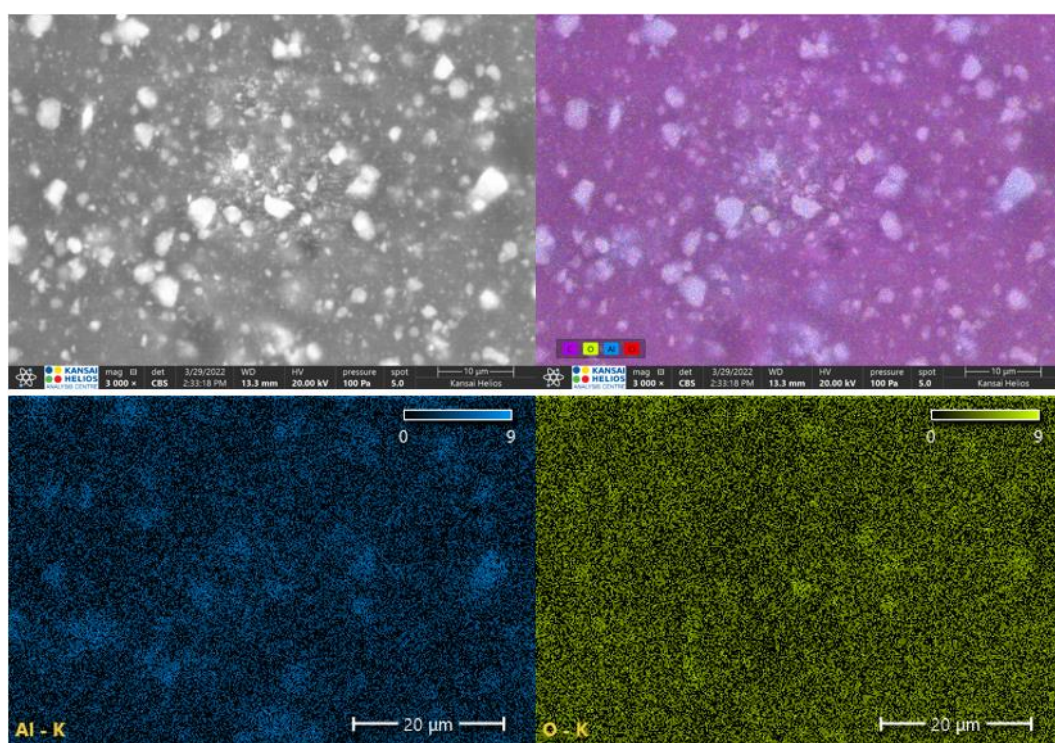
Slika 28: Vzorec V5 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi



Slika 29: Vzorec V5 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi



Slika 30: Vzorec V6 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi



Slika 31: Vzorec V6 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi

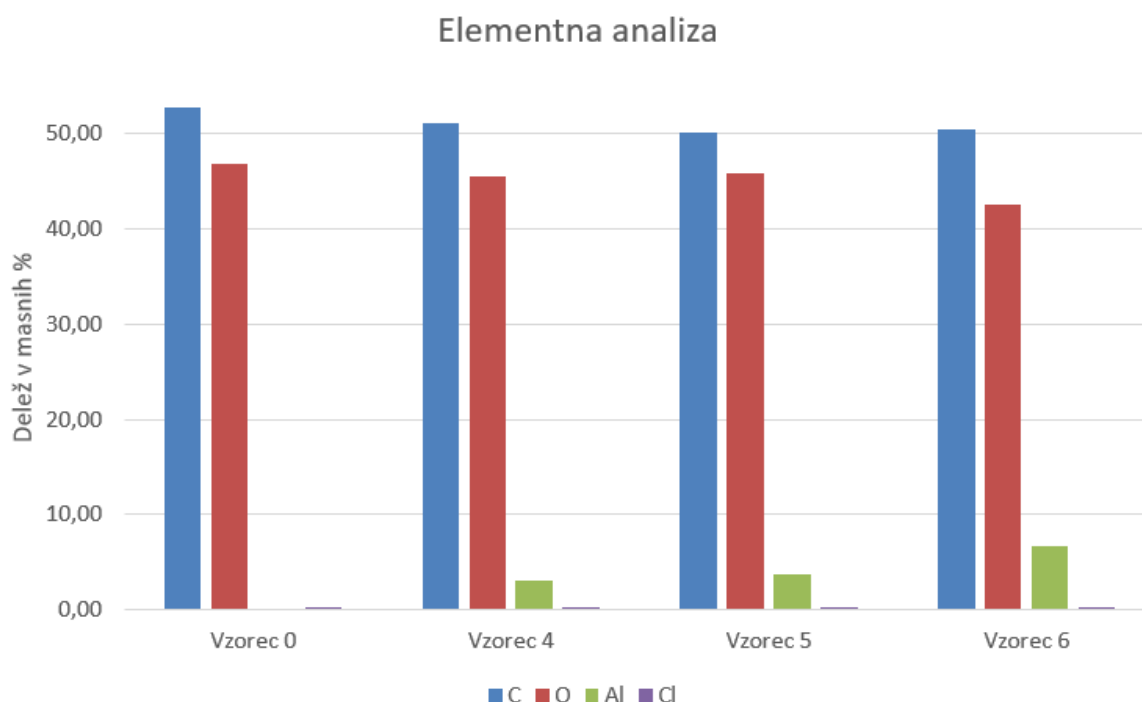
V tabeli 4 so zbrani rezultati elementne analize za materiale, ki vsebujejo nanodelce polnila ATH (V4–V6). Kot je razvidno, se tudi tu delež Al na račun ATH vseskozi povečuje. Prav tako lahko zasledimo enak trend spremembe v deležu O na račun

zmanjševanja vezivnega sistema. Pri vzorcih z nanopolnilom so te spremembe manjše kot pri vzorcih z mikroniziranim polnilom, saj gre za precej manjše koncentracije. Prav tako smo iz SEM-slik ugotovili, da pride do flokulacije nanodelcev. Iz tega lahko sklepamo, da lahko pri EDS-analizi pride do odstopanja rezultatov, kot vidimo pri deležih C.

Tabela 4: Rezultati EDS analize za materiale V4–V6

	Delež v masnih %			
	V0	V4	V5	V6
C	52,80	51,10	50,10	50,50
O	46,90	45,60	45,90	42,60
Al	0,00	3,10	3,70	6,60
Al teor.	0,00	1,04	1,73	3,45
Cl	0,30	0,30	0,30	0,20

Na sliki 32 vidimo porazdelitev masnih deležev posameznih elementov z nanodelci ATH.



Slika 32: Graf elementne analize za vzorce V4–V6

Iz rezultatov vidimo odstop med teoretičnim izračunom deleža Al in dejansko vrednostjo. Razliko lahko pripišemo naravi EDS-meritve in nepopolni kalibraciji.

4.1.5 Površinska napetost in kontaktni kot

Določili smo vrednosti površinskih napetosti, polarne in nepolarne dela, pri čemer smo potapljali Pt-ploščico v premaz. Za vsak vzorec smo naredili tri meritve. Najprej

smo izmerili nepremešan vzorec, nato pa še premešan vzorec. Rezultate meritev smo podali v tabeli 5 kot povprečje vseh izmerjenih meritev. Enota površinske napetosti je Nm^{-1} .

Tabela 5: Vrednosti površinske napetosti in kontaktnega kota

Vzorec	KK Pt / °	γ / mN/m	$\gamma_{\text{meš.}}$ / mN/m	γ^{d} / mN/m	γ^{p} / mN/m
V0	79,555	36,45	36,794	23,59	13,20
V1	74,615	36,89	36,976	27,34	9,64
V2	80,32	36,769	36,646	22,89	13,76
V3	98,85	29,252	30,655	8,40	22,26
V4	76,235	37,26	36,807	25,93	10,88
V5	77,97	39,938	36,862	24,78	12,08
V6	81,035	39,946	37,153	23,03	14,12

Iz dobljenih rezultatov je razvidno, da pri vzorcih V0, V1 in V2 ni opaziti razlik v vrednostih površinske napetosti nemešanega in mešanega vzorca, kar nakazuje na stabilen homogen sistem, v katerem ni prisotnih površinsko aktivnih snovi (PAS). Razliko opazimo pri vzorcih V4, V5 in V6 (najbolj izrazita pri vzorcu V5), kjer je vrednost površinske napetosti nemešanega vzorca višja od vrednosti površinske napetosti mešanega vzorca. Razlika vrednosti površinskih napetosti lahko nakazuje na splavljanje PAS na površino premaza. Očitno nanodelci na svoji površini vsebujejo nekaj PAS, najverjetneje omakal, ki so potrebni za samo pripravo nanodelcev. Pri vzorcu V3 opazimo, da izkazuje glede na ostale vzorce bistveno nižjo vrednost površinske napetosti, kot tudi nasproten trend dominance polarnega dela nad nepolarnim. Pri ostalih analiziranih vzorcih nepolarni del dominira nad polarnim.

4.1.6 Reologija

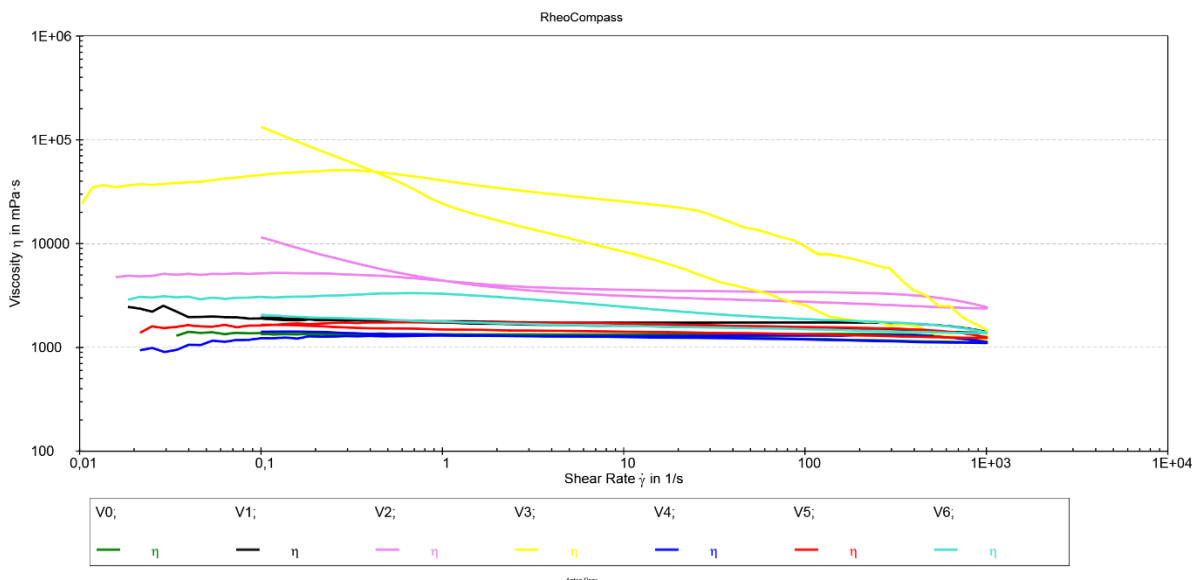
Na mirujočo ploščo reometra smo nanесли vzorec brez predhodnega mešanja ter ob čim manjšem podiranju viskoznostne strukture. Z reološkim testom smo določili spremembo viskoznosti sistema. Metoda je sestavljena iz treh intervalov. V prvem intervalu narašča strižna hitrost od 0,01 do 1000 s^{-1} . V drugem intervalu je strižna hitrost konstantna, v tretjem intervalu pa strižna hitrosti pada od 1000 do 0,1 s^{-1} . Zbrane vrednosti so podane v tabeli 6.

Tabela 6: Rezultati viskoznosti v mirovanju, med procesiranjem in aplikacijo

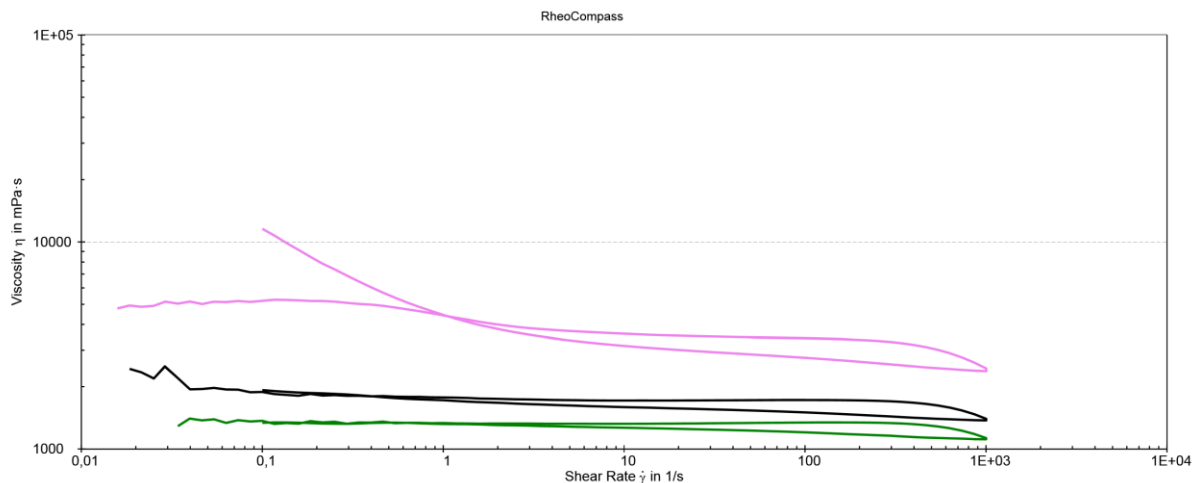
Vzorec	Začetna viskoznost; strig 0,1 s ⁻¹ (mPa·s, 20 °C)	Viskoznost; strig 100 s ⁻¹ (mPa·s, 20 °C)	Aplikacijska viskoznost; strig 1000 s ⁻¹ (mPa·s, 20 °C)
V0	1369,1	1343,4	1129,5
V1	1927,1	1725,5	1398,9
V2	5180,4	3424,7	2449,6
V3	45529	9311,5	1481,7
V4	1413,9	1294,3	1114,7
V5	1616	1564,3	1244,8
V6	3049	1861,8	1385,8

Kot rezultat smo podali grafični zapis tokovne krivulje strižne napetosti (Pa) v odvisnosti od strižne hitrosti (s⁻¹). S tokovne krivulje pri spreminjanju strižne hitrosti smo odčitali maksimalno viskoznost.

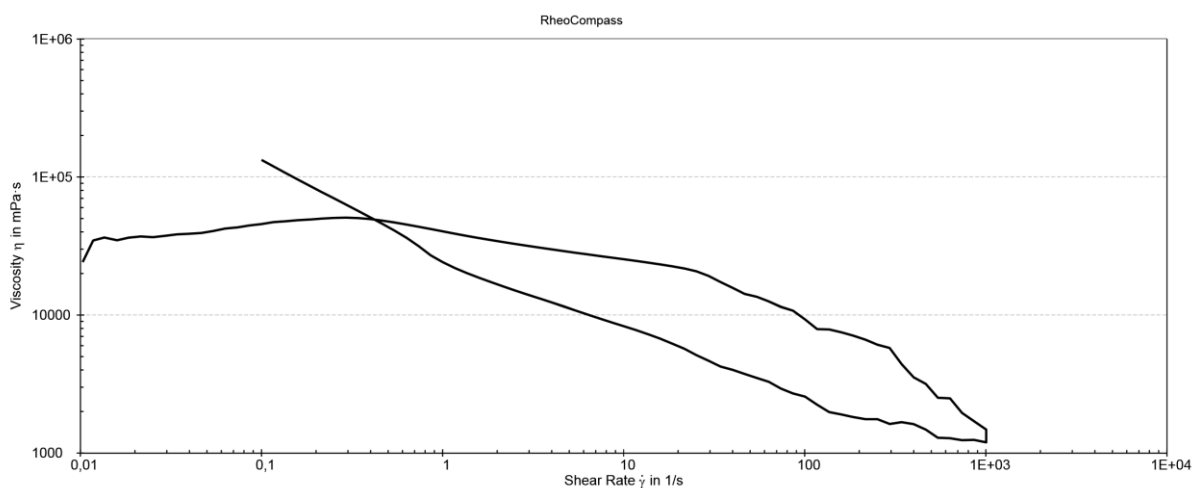
Na spodnjih slikah (slike 33–36) so prikazane tokovne krivulje za materiale. Definirane so kot logaritem viskoznosti (mPa·s) v odvisnosti od logaritma strižnih sil (s⁻¹).



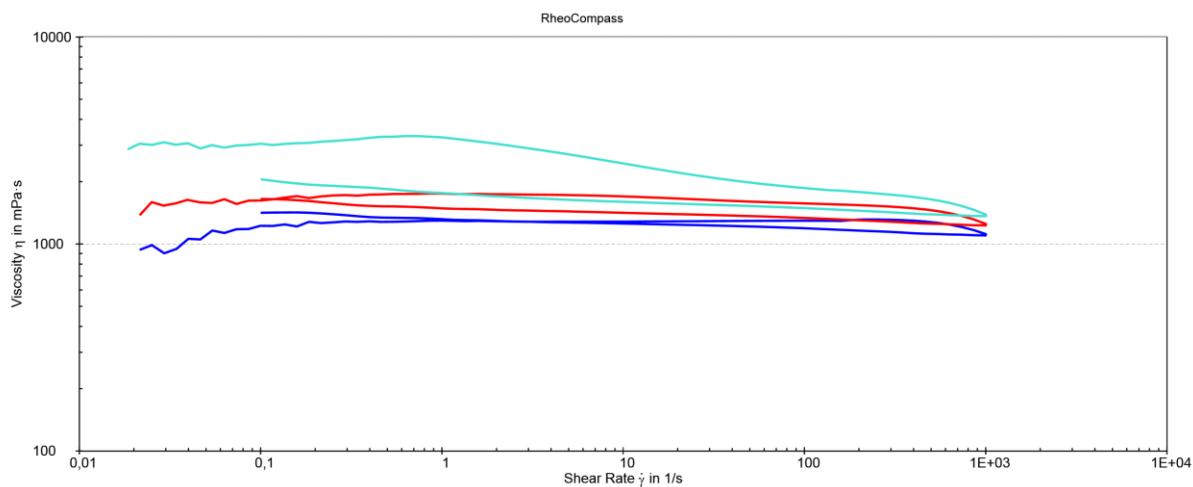
Slika 33: Krivulje tečenja za materiale od V0 do V6



Slika 34: Krivulje tečenja za materiale V0 (svetlo zelen), V1 (temno zelen) in V2 (vijoličen)



Slika 35: Krivulja tečenja za material V3, ki na skupnem grafu kaže močno odstopanje od drugim materialov z mikroniziranim ATH



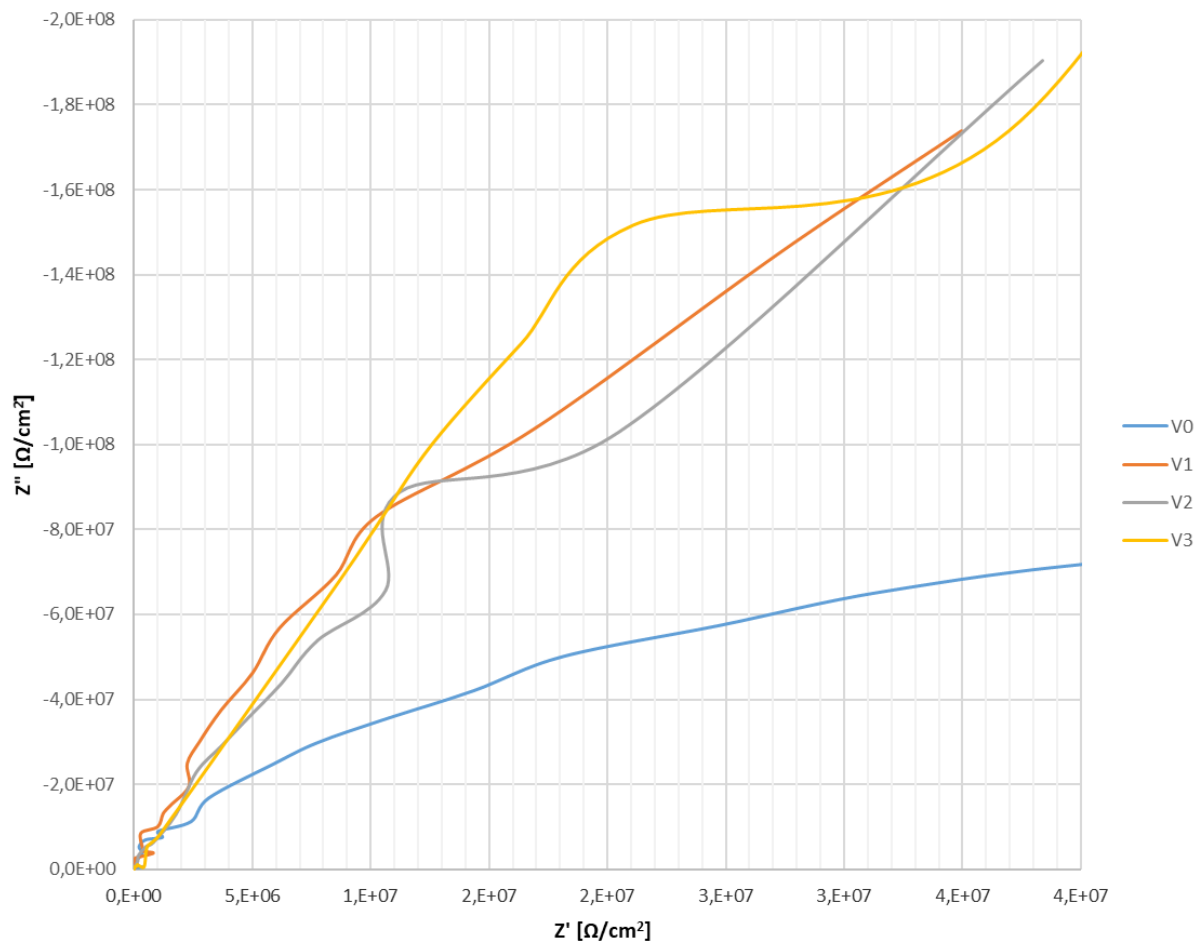
Slika 36: Krivulje tečenja za materiale V4 (temno moder), V5 (rdeč) in V6 (svetlo moder)

Iz tokovnih krivulj je razvidno, da vsi vzorci (izjema je vzorec V3) izkazujejo newtonsko obnašanje v celotnem merjenjem območju strižne hitrosti s počasno vzpostavitvijo strukture. Končne vrednosti aplikacijske viskoznosti so med vzorci primerljive. Malenkost višjo vrednost le-te izkazuje vzorec V2. Primerjalno gledano vidimo, da vzorec V3 odstopa od ostalih vzorcev. Vzorec je psevdoplastičen. Pri visokih strigih je viden izpodriv izpod senzorskega sistema, kar nakazuje na visoko viskoelastičnost materiala. Kot je razvidno že iz rezultatov meritev površinske napetosti, v premazih nismo uporabili površinsko aktivnih snovi, saj za to ni bilo potrebe. V primerih V0–V3 gre namreč za stabilne sisteme. V primeru PAS, ki so prisotne na površini nanodelcev, ni vidnega nobenega pozitivnega efekta. Iz SEM-slik je razvidno, da so nanodelci tvorili skupke, kar kaže na to, da PAS, uporabljene pri pripravi nanodelcev, ne preprečujejo flokulacije in posledično najverjetneje niso kompatibilne z našim sistemom. V primeru V3 je močno izražen psevdoplastičen profil. To pomeni, da koncentracija polnil močno vpliva na reologijo samega materiala. Posledično bi bila pri 50 % ali višji koncentraciji polnila potrebna modifikacija. Težavo bi lahko rešili z uporabo komercialno dostopnih omakal, seveda pa bi bilo potrebno zadostiti naslednjim trditvam:

- najti ustrezno omakalo za naš tip vezivnega sistema,
- najti ustrezno koncentracijsko območje dodatka omakala,
- preveriti vpliv omakala na učinkovitost zaviranja gorenja.

4.1.7 Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)

Na aluminijasto ploščico smo premaze nanесли v debelini 60 μm in jih utrdili. Tako pripravljene vzorce smo uporabili za poskus določitve kritičnega PVK (cPVK) z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo. Rezultati EIS-meritev so v obliki Nyquistovega diagrama prikazani na sliki 37.

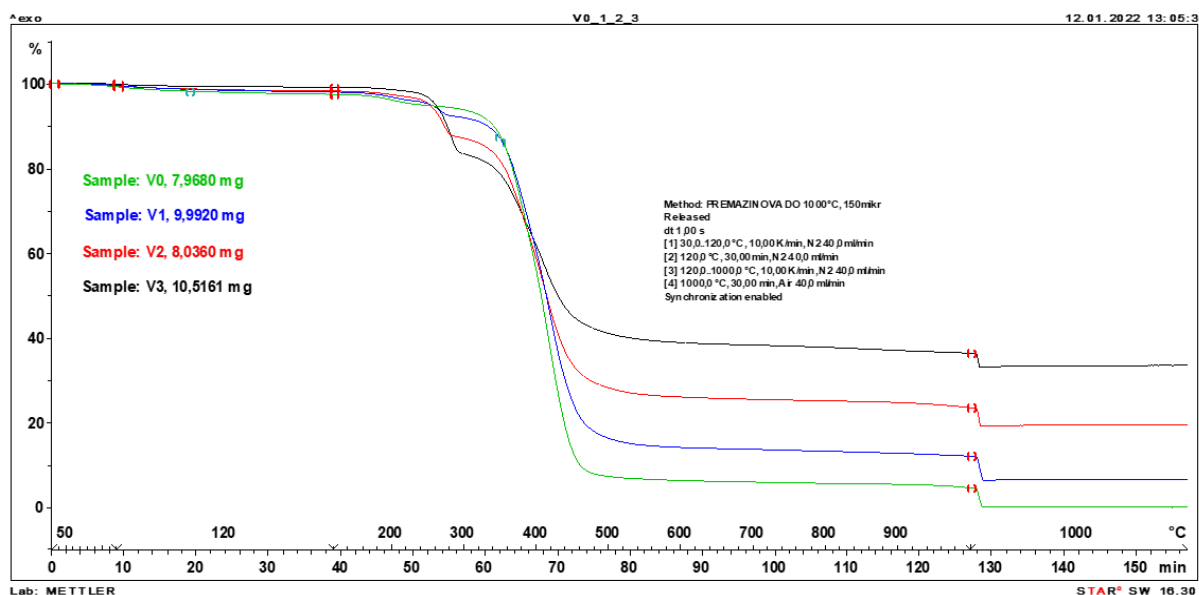


Slika 37: Nyquistov diagram, ki prikazuje rezultate EIS-meritev za premaze V0–V3

Nyquistov diagram, ki prikazuje imaginarno komponento impedance (Z'') v odvisnosti od realne (Z'), jasno kaže na to, da impedanca raste z deležem polnil. S tem dokazujemo, da cPVK še ni bil dosežen. Permeabilnost premazov namreč pada s PVK do cPVK, ko je ta presežen, pa znatno naraste. Da bi se približali cPVK bi torej morali pripraviti premaze s še višjo koncentracijo polnil, vendar smo pod pogoji, ki smo jih upoštevali pri pripravi premazov, močno omejeni z viskoznostjo oz. samo reologijo premaza.

4.1.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Iz spodnje slike 38 je razvidno, da naši materiali razpadejo v dveh stopnjah. V prvi stopnji, torej v območju od 250 do 280 °C vidimo razpad ATH. Tako lahko eksperimentalno dokažemo delovanje ATH, saj že pri približno 200 °C prične sproščati vodno paro. Taka endotermna reakcija zaradi porabe toplote povzroči znižanje temperature, kar pomeni, da se zmanjša temperatura zgorevanja polimera [1]. V drugi stopnji pri približno 400 °C prične razpadati vezivni del premaza in razpade skoraj v celoti. Preostanek nato do konca izgori v kisikovi atmosferi.



Slika 38: Termogram za vzorce V0–V3

V tabeli 7 so zbrani rezultati termogravimetrične analize. Termogrami razpada posameznih premazov so zbrani v prilogi 1 na koncu magistrskega dela.

Tabela 7: Rezultati TGA-analize vzorcev z mikroniziranim ATH

Oznaka vzorca	T_{d1} [°C]	ΔY_1 [%]	T_{d2} [°C]	ΔY_2 [%]
V0	200	2,8	400	89,1
V1	250	5,8	400	79,0
V2	260	10,8	400	62,2
V3	280	15,9	400	45,1

4.1.9 Testiranje odziva na ogenj

Po končanem testu so naši preizkušanci izgledali tako kot na spodnji sliki 39. Natančno smo izmerili dolžino plamena. Zaradi odstopa od startne črte, je bilo potrebno upoštevati korekcijo razdalje. Vse preizkušance smo natančno pregledali in rezultate predstavili v spodnjih tabelah. Posebnosti smo izpostavili in podrobno pregledali pod optičnim mikroskopom.



Slika 39: Preizkušanci po koncu testa

V tabeli 8 so predstavljeni rezultati testiranja odziva na ogenj za več paralelk vzorca V0, ki predstavljajo zaščito z osnovnim UV-utrjujočim temeljnim premazom.

Tabela 8: Rezultati testiranja za vzorce V0

Vzorec	Višina plamena	Dosega 150 mm	Odpadajoči delci	Vžig	Opombe
V0-1	4,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,2 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V0-2	4,4 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,4 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V0-3	3,9 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,8 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V0-4	5,2 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. v spodnjem delu. Premaz tik pod plamenom izgori.
V0-5	5,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,6 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V0-6	4,0 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,4 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.

V tabeli 9 so predstavljeni rezultati testiranja odziva na ogenj za posamezne vzorce V1–V3, zaščitene z UV-utrjujočim temeljnim premazom, ki vsebuje mikronizirane delce zaviralca gorenja.

Tabela 9: Rezultati testiranja za vzorce V1-V3

Vzorec	Višina plamena	Dosega 150 mm	Odpadajoči delci	Vžig	Opombe
V1-1	5,1 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. v spodnjem delu. Premaz tik pod plamenom izgori.
V1-2	4,1 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,7 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V1-3	4,0 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,7 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V1-4	4,9 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,1 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V1-5	5,1 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,7 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V1-6	4,8 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,3 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V2-1	4,7 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 10,3 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V2-2	5,0 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,7 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V2-3	4,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. v spodnjem delu. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V2-4	3,7 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. ni razvidna. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V2-5	5,3 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. v spodnjem delu. Tik pod plamenom ni spremembe.
V2-6	5,3 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,2 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V3-1	4,5 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom napoka.
V3-2	4,4 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom napoka.
V3-3	3,7 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V3-4	4,0 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V3-5	3,8 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V3-6	3,5 cm	ne	ne	ne	Toplotne deformacije ni. Premaz tik pod plamenom napoka.

V tabeli 10 so predstavljeni rezultati testiranja odziva na ogenj za posamezne vzorce V4–V6, zaščitene z UV-utrjujočim temeljnim premazom, ki vsebuje nanodelce zaviralca gorenja.

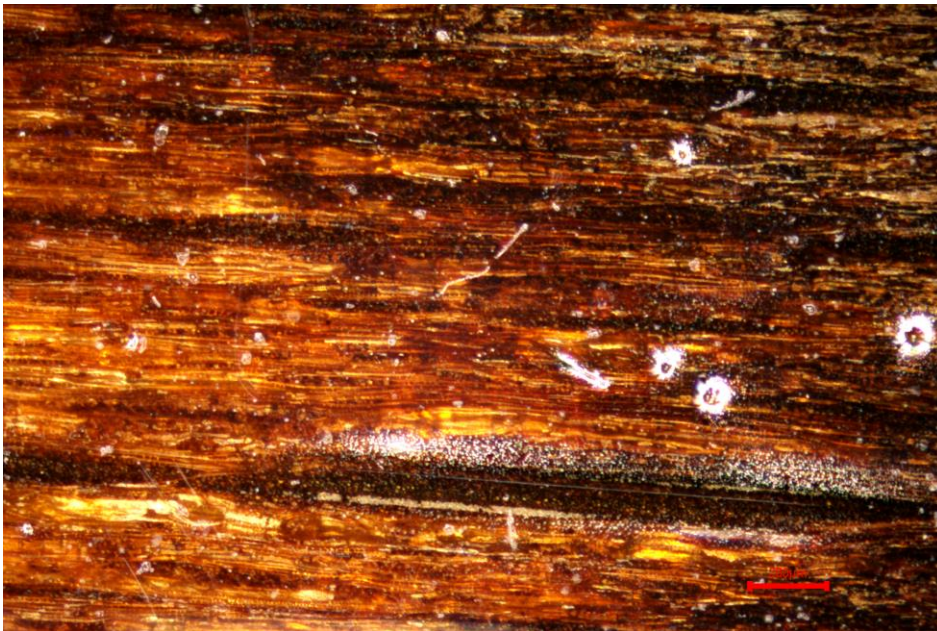
Tabela 10: Rezultati testiranja za vzorce V4–V6

Vzorec	Višina plamena	Dosega 150 mm	Odpadajoči delci	Vžig	Opombe
V4-1	5,1 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 10,9 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V4-2	5,3 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 11,6 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V4-3	4,8 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 10,4 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V4-4	4,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,5 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V4-5	4,7 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,3 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V4-6	5,3 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,8 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V5-1	4,7 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,5 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V5-2	5,1 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 8,9 cm. Premaz tik pod plamenom razpoka.
V5-3	4,8 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,3 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V5-4	4,7 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 11,8 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V5-5	4,4 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,0 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V5-6	4,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,7 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-1	4,8 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,9 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-2	5,2 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 10,5 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-3	4,2 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,0 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-4	4,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 7,2 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-5	5,4 cm	ne	ne	ne	Toplotna deformacija 9,7 cm. Premaz tik pod plamenom izgori.
V6-6	5,6 cm	ne	ne	ne	Toplotna def. ni razvidna. Premaz tik pod plamenom izgori.

Rezultati kažejo, da so vsi vzorci uspešno prestali testiranje v skladu s standardom ISO 11925-2. Pri nobenem od vzorcev se ob 30-sekundni izpostavljenosti plamenu ni pojavil vžig. Noben plamen ni presegel višine 150 mm, prav tako ni bilo opaziti padajočih delcev.

Pri nekaterih vzorcih je bilo mogoče opaziti toplotno deformacijo premaza. Na elementih je vidna sled, ki izgleda, kot bi premaz vpadel v podlago, kar je prikazano

na sliki 40. Pri nekaterih vzorcih je tik pod plamenom izgorel premaz, kot vidimo na sliki 41, drugod je samo razpokal ali napokal. Kako bi se tak premaz obnašal ob dolgotrajni izpostavitvi ognju, bi bilo smiselno preveriti še z drugimi metodami.



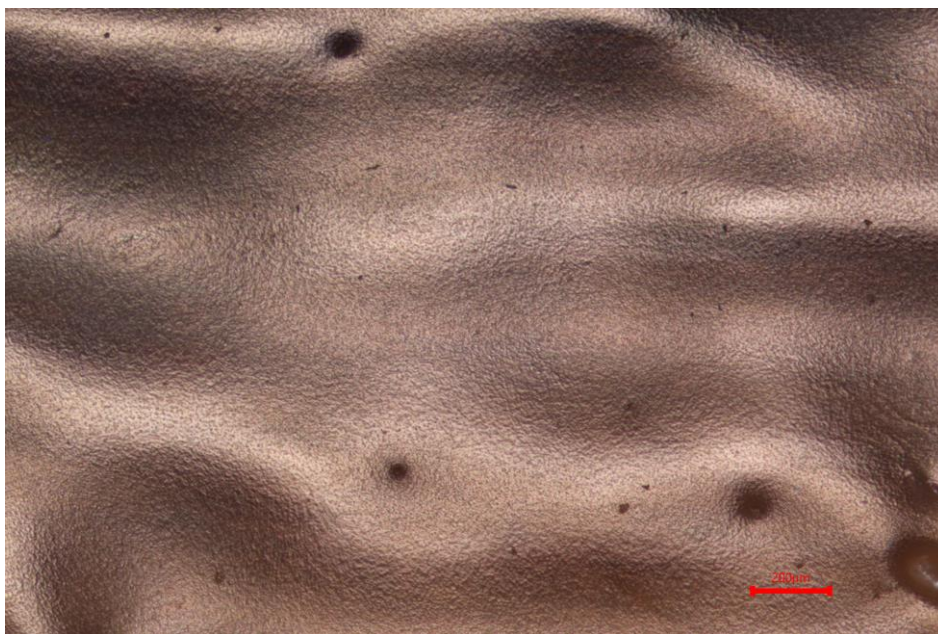
Slika 40: Toplotna deformacija pod optičnim mikroskopom (OM) pri 50-kratni povečavi



Slika 41: Zoglenjena površina, posneta z OM pri 50-kratni povečavi

Po pregledu rezultatov lahko rečemo, da se elementi, obdelani z osnovnim temeljnim premazom (V0), najslabše obnašajo ob stiku s plamenom. Povsod vidimo, da material tik pod plamenom izgorel. Vidna je zoglenjena površina. Podobno obnašanje kažejo tudi elementi z 10 % mikroniziranega ATH (V1). Pri elementih s 30 % mikroniziranega ATH (V2) je odziv na ogenj izboljššan. Tu večinoma pride samo do razpokanja premaza tik

pod plamenom. Še vedno pa je prisotna temperaturna deformacija premaza. Elementi, obdelani s premazom, ki vsebuje 50 % mikroniziranega ATH (V3), kažejo največjo učinkovitost zaviralca gorenja. Tukaj ni vidnih toplotnih deformacij (slika 42). Namesto temno rjavih ožganin tu premaz malenkost pobeli, tik pod plamenom pa razpoka (slika 43).



Slika 42: V3 brez toplotne deformacije (50-kratna povečava z OM)



Slika 43: Razpokan premaz V3 na mestu direktne izpostave plamenu (50-kratna povečava z OM)

Če skupaj povzamemo rezultate elementov, obdelanih s 3 % (V4), 5 % (V5) in 10 % (V6) nanodelcev ATH, lahko rečemo, da so rezultati primerljivi z V0 in V1. Torej lahko povzamemo, da pod temi pogoji velikost delcev ATH nima vpliva na zaviranje gorenja.

4.2 Diskusija

V tem magistrskem delu smo dokazali, da je mogoče pripraviti UV-utrjujoč premaz s funkcijo zaviranja gorenja z uporabo ATH kot zaviralcem gorenja. S testiranjem odziva na ogenj po standardu ISO 11925-2 smo potrdili, da velikost delcev ATH nima bistvenega vpliva na zaviranje gorenja. Premazi z nanodelci so približno enako funkcionalni kot tisti z enako koncentracijo mikroniziranega ATH, v kolikor upoštevamo zahteve, ki so navedene v standardu. Vsi vzorci od V0 do vključno V6 namreč zadostijo tem zahtevam: v 60 s pri 30-sekundni izpostavljenosti plamenu ne pride do vžiga, plamen ne presega 150 mm in ni prisotnih padajočih delcev. Kljub temu pa bi izpostavili, da pri vzorcih V0, V1, V4, V5 in V6 pride do polno izgorele površine tik pod plamenom, pri skoraj vseh vzorcih pa se pojavi toplotna deformacija. Glede na izveden test ne moremo reči, kako bi se ti premazi odzvali ob daljši izpostavi odprtemu ognju. S tega stališča menimo, da se vseeno najbolj obneseta vzorca V2 in V3, ki vsebujeta 30 % in 50 % mikroniziranega ATH, saj je v obeh primerih premazni film najmanj poškodovan, kar je lepo prikazano na slikah, posnetih z optičnim mikroskopom.

Potrdili smo torej hipotezi, da se funkcija zaviranja gorenja izboljšuje z večanjem vsebnosti ATH, tipične premazne lastnosti pa se hkrati poslabšujejo. To poslabšanje pa ni kritično, saj so osnovne lastnosti premazov, ki smo jih pripravili, povsem sprejemljive oz. znotraj območja kakovostnih zahtev, ki so v veljavi za obravnavani tip premazov. Kljub temu, da se viskoznosti pri višjih koncentracijah ATH drastično povečujejo, ostajajo znotraj mej, ki so primerne za aplikacijo valjanja. Oprijem na substrat je dober, trdote pa so povsem sprejemljive.

Nanodelci ATH v premazu flokulirajo. Flokulacija je lepo razvidna iz analize SEM. Meritve površinske napetosti kažejo na prisotnost PAS, najverjetneje omakala, skozi razliko v površinski napetosti nepremešanega in premešanega materiala. Meritve podkrepjujejo predhodne izkušnje, da je uporaba omakal v UV-utrjujočih premazih problematična. Po drugi strani mikroniziran ATH očitno ni obdelan s PAS, kar je prav tako očitno iz meritev površinske napetosti in posledično ne kaže znakov nekompatibilnosti z vezivom.

Z interpretacijo rezultatov EIS smo pokazali, da pripravljene premazi z mikroniziranim ATH kljub visokim deležem polnila ne dosegajo cPVK. To metodo smo izbrali, ker teoretičnega cPVK ni mogoče računati prek oljnega števila, saj se narava UV-utrjujočih veziv tako močno razlikuje od lanenega olja, da bi bil tak izračun povsem nesmiseln. Teoretično imamo torej možnost priprave premazov z višjimi deleži ATH, kar naj bi še povečalo sposobnost zaviranja gorenja.

Prva lastnost, ki omejuje uporabo izdelanih premazov v praksi, je estetika. Z UV-VIS smo ugotovili, da imajo premazi načeloma kar dobro transparenco, hkrati pa z višanjem PVK vedno bolj sipajo svetlobo, kar vodi do zamegljene slike strukture lesa, kar se na lesu lahko vidi kot mlečna površina (problematično pri luženih podlagah). Kriterij za to, kaj je sprejemljivo in kaj ne, je odvisen od želja kupcev in vrste uporabljenega lesa. Kar se tiče jasnosti slike, so za razliko od lesa z izrazito strukturo manj problematične bolj homogene vrste lesa, kot npr. bukev, ali ostali lesni substrati, kot je MDF.

Druga lastnost, ki omejuje uporabnost, so reološke lastnosti. Za nanašanje z aplikacijo valjanja je zaželen newtonski profil, vsaj v območju visokih strigov (od 100 do 1000 s⁻¹). Vzorec z največjo koncentracijo ATH v tem območju ne izraža newtonskega, temveč psevdoplastični profil in je tako problematičen za nanašanje.

Newtonska reologija vzorcev do vključno 30 % ATH kaže, da uporabljeno vezivo dobro omaka ATH, ima pa svoje omejitve. To je vidno tudi iz SEM-slik, kjer je mikroniziran ATH razumno dobro dispergiran po površini, za razliko od vzorcev z nanodelci ATH. Z namenom boljše dispergiranosti nanodelcev je bila namesto običajnega dispergiranja z mešanjem izvedena ultrasonifikacija. Žal neuspešno. Za nadaljnje izboljšanje premaza bi bilo potrebno najti metodo, kako še boljše omočiti ATH. To pomeni uporabo omakal oziroma dispergirnih sredstev, ki so kompatibilni s sistemom. To delo je izven obsega tega magistrskega dela.

To delo podrobneje ne obravnava ekonomskih vidikov izdelanih materialov. Brez razkritja podrobnosti je mogoče zapisati le, da so predstavljeni materiali ekonomsko učinkoviti in imajo tudi s te plati vse potrebno za uspeh na trgu.

5 SKLEP

S tem delom smo pokazali, da je mogoče izdelati industrijsko uporabne in cenovno ugodne UV-utrjujoče premaze za les, ki imajo sposobnost zaviranja gorenja. S tem smo dokazali osnovno hipotezo.

Pri pripravi premazov smo uporabili simulacijo osnovnih industrijskih proizvodnih metod. Opredelili smo lastnosti izdelanih premazov: določili smo vpliv velikosti delcev v mokrem premazu ter utrjenem filmu, ugotovili smo soodvisnost med koncentracijo zaviralca gorenja, sposobnostjo zaviranja gorenja ter transparenco. Mokremu premazu smo določili reološke lastnosti in sposobnost omakanja, suhemu filmu pa mehanske lastnosti. S pomočjo SEM-analize smo določili porazdelitev zaviralca gorenja ter ocenili velikost delcev v utrjenem filmu.

Dokazali smo, da imata najboljšo sposobnost zaviranja gorenja vzorca s 30 % in 50 % mikroniziranega ATH. Pri uporabi nanodelcev smo naleteli na težavo, saj kljub uporabi ultrasonifikatorja nismo uspeli pripraviti stabilne homogene disperzije. Iz SEM-analize je razvidno, da so še vedno prisotni tudi delci v nanomerilu, vendar je večina njih močno flokulirala. Za nadaljnje izboljšanje premaza bi bilo potrebno najti metodo, kako še boljše omočiti ATH. To pomeni uporabo omakal ali dispergirnih sredstev, ki so kompatibilni s sistemom, česar v magistrskem delu nismo izvedli.

Na tej točki lahko povemo, da je uporaba nanodelcev ATH kot zaviralcev gorenja v industrijskem merilu nesmiselna. Razlog za to je predvsem njihova neekonomičnost. Pri pripravi premazov v industrijskem merilu (od nekaj 100 kg do nekaj ton) je uporaba nanodelcev nesmiselna zaradi lastne cene, prav tako s trenutnim stanjem tehnike ne moremo pripraviti homogene disperzije nanodelcev v UV-vezivnem sistemu.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] Y. Hu, X. Wang, eds., Flame retardant polymeric materials : a handbook, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2020.
- [2] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, European Coatings Handbook, 2nd ed., Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, Germany, 2010.
- [3] SIST EN ISO 4618:2015, Barve in laki - Izrazi in definicije (ISO 4618:2014), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2015.
- [4] D.A.W. Z. W. Wicks Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas, Organic coatings : science and technology, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ (USA), 2007.
- [5] A. Winkelaar, Coatings Basics, 2nd ed., Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, Germany, 2009.
- [6] P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, K. Studer, Radiation curing: Coatings and Printing Inks, Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, Germany, 2008.
- [7] J. V. Koleske, Radiation Curing of Coatings., ASTM International, West Conshohocken, 2002.
- [8] C.E. Hoyle, An Overview of Oxygen Inhibition in Photocuring, RadTech E|5 Tech. Proc. (2004) 8.
- [9] UV curing process
https://www.heraeus.com/en/hng/light_is_more/how_does_it_work/uv_curing/uv_curing.html#tabs-48256-2 [dostop 27. 12. 2021].
- [10] Lamp Doping and Spectra » UV-technik international ltd, (n.d.). <https://www.uv-technik.co.uk/products/view/Lamp-Doping-and-Spectra> [dostop 16. 12. 2021].
- [11] V. Landry, P. Blanchet, G. Boivin, J.F. Bouffard, M. Vlad, UV-LED curing efficiency of wood coatings, Coatings. 5 (2015) 1019–1033.
- [12] T. Mariappan, Fire Retardant Coating - Chapter 6, New Technol. Prot. Coatings. (2017) 101–122.
- [13] Y. Zhao, J. Ding, L. Lv, H. Zhang, Exposure to organophosphate flame esters during early pregnancy and risk of spontaneous abortion: A case-control study, Chemosphere. 268 (2021) 129375.
- [14] S.D. Shaw, A. Blum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C.P. Koshland, D. Dobraca, S. Hanson, L.S. Birnbaum, Halogenated flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks?, Rev. Environ. Health. 25 (2010) 261–305.
- [15] Industry blasts EU ban on halogenated flame retardants in electronic displays | Chemical Watch, (n.d.). <https://chemicalwatch.com/82803/industry-blasts-eu-ban-on-halogenated-flame-retardants-in-electronic-displays> [dostop 28. 4. 2022].
- [16] Alumina Trihydrate , (n.d.). <https://www.hubermaterials.com/products/flame-retardants-smoke-suppressants/alumina-trihydrate.aspx> [dostop 14. 1. 2022].
- [17] SIST EN 13501-1:2019, Požarna klasifikacija gradbenih proizvodov in elementov stavb - 1. del: Klasifikacija po podatkih iz preskusov odziva na ogenj

- (EN 13501-1:2019), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2019.
- [18] Promat, Gorljivost: skupine, razredi in druga terminologija, (2021). <https://www.promat.com/sl-si/gradbenistvo/projekti/za-strokovnjake/145210/gorljivost-skupine-razredi-terminologija/> [dostop 5. 5. 2022].
- [19] SIST EN ISO 1182:2020, Preskusi odziva proizvodov na ogenj - Preskus negorljivosti (ISO 1182:2020), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2020.
- [20] SIST EN ISO 1716:2018, Preskusi odziva proizvodov na ogenj - Ugotavljanje specifične toplote zgorevanja (kalorične vrednosti) (ISO 1716:2018), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2018.
- [21] SIST EN 13823:2020, Preskusi odziva gradbenih proizvodov na ogenj - Gradbeni proizvodi razen talnih oblog, izpostavljeni toplotnemu delovanju enega samega gorečega predmeta (EN 13823:2020), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2020.
- [22] SIST EN ISO 11925-2:2020, Preskusi odziva na ogenj - Sposobnost vžiga gradbenih proizvodov v neposrednem stiku s plamenom - 2. del: Preskus z enim gorilnikom (ISO 11925-2:2020), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2020.
- [23] SIST EN ISO 9239-1:2010, Preskusi odziva talnih oblog na ogenj - 1. del: Ugotavljanje obnašanja pri gorenju z uporabo sevalnega vira toplote (ISO 9239-1:2010), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2010.
- [24] ASTM D2196-20, Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2020.
- [25] SIST EN ISO 2409:2020, Barve in laki - Preskus oprijema z zarezovanjem rešetke (ISO 2409:2020), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2020.
- [26] SIST EN ISO 1522:2007, Barve in laki – Preskus trdote z dušenjem nihanja (ISO 1522:2006), Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2007.
- [27] ASTM D7490-13, Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2022.
- [28] ASTM D1590-60, Standard Method of Test for Surface Tension of Industrial Water and Industrial Waste Water, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 1995.
- [29] Surface and interfacial tension TensioCAD, (n.d.). <https://cad-instruments.eu/surface-tension-analyzer.html> [dostop 13. 5. 2022].
- [30] Espectroscopía UV-Vis para el análisis de muestras líquidas y sólidas. - PDF Free Download, (n.d.). <https://docplayer.es/30435926-Espectroscopia-uv-vis-para-el-analisis-de-muestras-liquidas-y-solidas.html> [dostop 15. 5. 2022].

SEZNAM SLIK

Slika 1: Shematični prikaz sestave lesnega vlakna [4].	7
Slika 2: Struktura akrilata in metakrilata.	9
Slika 3: Vpliv funkcionalnosti na lastnosti materiala [6].	10
Slika 4: Mehanizem fotopolimerizacije.	12
Slika 5: Prodiranje žarkov glede na valovne dolžine [9].	14
Slika 6: Spekter Ga-dopirane žarnice [10].	15
Slika 7: Spekter Hg-žarnice [10].	15
Slika 8: Temperatura podlage ob prehodu skozi UV-sušilnik v odvisnosti od hitrosti traku [11].	16
Slika 9: Klasifikacija po EN 13501-1 [18].	20
Slika 10: Priprava filma z aplikatorjem Erichsen.	22
Slika 11: Mala valjčna nanašalka.	23
Slika 12: Shema merjenja površinske napetosti z Wilhelmy-evo metodo s ploščico [29].	25
Slika 13: Izvedba testa Preskusi odziva na ogenj po ISO 11925-2.	26
Slika 14: Transmisija v hemisferi.	28
Slika 15: Linearna transmisija.	28
Slika 16: Prehod žarkov pri UV-VIS-spektroskopiji [30].	29
Slika 17: Graf razmerja prepuščene svetlobe med sferično in linearno transmisijo.	30
Slika 18: Vzorec V0 a) mikroskopska slika pri 200-kratni povečavi in b) EDS-analiza pri 200-kratni povečavi.	30
Slika 19: Vzorec V1 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi.	31
Slika 20: Vzorec V1 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	31
Slika 21: Vzorec V2 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi.	32
Slika 22: Vzorec V2 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	32
Slika 23: Vzorec V3 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi in c) 3.000-kratni povečavi.	33
Slika 24: Vzorec V3 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	33
Slika 25: Graf elementne analize za vzorce V0–V3.	34
Slika 26: Vzorec V4 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi.	35
Slika 27: Vzorec V4 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	35
Slika 28: Vzorec V5 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi.	36
Slika 29: Vzorec V5 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	36
Slika 30: Vzorec V6 – mikroskopska slika pri a) 200-kratni povečavi, b) 800-kratni povečavi, c) 3.000-kratni povečavi in d) 12.000-kratni povečavi.	37
Slika 31: Vzorec V6 – EDS-analiza pri 3.000-kratni povečavi.	37
Slika 32: Graf elementne analize za vzorce V4–V6.	38
Slika 33: Krivulje tečenja za materiale od V0 do V6.	40

Slika 34: Krivulje tečenja za materiale V0 (svetlo zelen), V1 (temno zelen) in V2 (vijoličen).....	41
Slika 35: Krivulja tečenja za material V3, ki na skupnem grafu kaže močno odstopanje od drugim materialov z mikroniziranim ATH.	41
Slika 36: Krivulje tečenja za materiale V4 (temno moder), V5 (rdeč) in V6 (svetlo moder).	41
Slika 37: Nyquistov diagram, ki prikazuje rezultate EIS-meritev za premaze V0–V3.43	
Slika 38: Termogram za vzorce V0–V3.....	44
Slika 39: Preizkušanci po koncu testa.....	45
Slika 40: Toplotna deformacija pod optičnim mikroskopom (OM) pri 50-kratni povečavi.	48
Slika 41: Zogljena površina, posneta z OM pri 50-kratni povečavi.....	48
Slika 42: V3 brez toplotne deformacije (50-kratna povečava z OM).	49
Slika 43: Razpokan premaz V3 na mestu direktne izpostave plamenu (50-kratna povečava z OM).....	49

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Izmerjene viskoznosti in gostote za materiale V1–V6.....	27
Tabela 2: Meritve trdote in oprijema za materiale V0–V6.....	27
Tabela 3: Rezultati EDS-analize za materiale V1–V3.	34
Tabela 4: Rezultati EDS analize za materiale V4–V6.....	38
Tabela 5: Vrednosti površinske napetosti in kontaktnega kota.....	39
Tabela 6: Rezultati viskoznosti v mirovanju, med procesiranjem in aplikacijo.	40
Tabela 7: Rezultati TGA-analize vzorcev z mikroniziranim ATH.	44
Tabela 8: Rezultati testiranja za vzorce V0.	45
Tabela 9: Rezultati testiranja za vzorce V1-V3.....	46
Tabela 10: Rezultati testiranja za vzorce V4–V6.	47

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

N_2 - dušik

I - intenziteta sevanja v globini

I_0 - intenziteta sevanja na površini

λ - valovna dolžina sevanja

Ga - galij

Hg - živo srebro

H_2O - vodna para

CO_2 - ogljikov dioksid

NH_3 - amonijak

HCl - vodikov klorid

$Al(OH)_3$ - aluminijev trihidroksid

Al_2O_3 - aluminijev (III) oksid

φ - premer ploščice (reologija)

d - razdalja med ploščama (reologija)

Gt - ocena testa križnega reza

Al - aluminij

O - kisik

C - ogljik

Pt - platina

KK - kontaktni kot

$^\circ$ - kotne stopinje

$\gamma_{meš.}$ - površinska napetost mešanega dela

γ_l^d - površinska napetost nepolarnega dela

γ_l^p - površinska napetost polarnega dela

Z'' - imaginarna komponenta impedance

Z' - realna komponenta impedance

T_d - temperatura razpada

ΔY - stopnja razpada

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FT-IR - Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

SEM - Vrstična elektronska mikroskopija

UV - Ultravijolična

PVK - Volumska koncentracija polnila (ang. PVC – Pigment Volume Concentration)

ATH - Aluminijev trihidroksid

IR - Infrardeča spektroskopija

EB - Elektronski curek (ang. EB – Electron Beam)

DIY - Do It Yourself

HVLP - High Volume Low Pressure

2D - Dvodimenzionalno

3D - Tridimenzionalno

MDF - Vlaknenke srednje gostote (ang. Medium Density Fibreboard)

LED - Light Emmiting Diode

MDH - Magnezijev dihidroksid

ISO - International Standard Organisation

EN - European Standard (orig. Europäische Norm)

SBI - Single Burning Item (z enim gorečim predmetom)

ASTM - American Society for Testing and Materials

EDS - Elementna analiza (ang. Energy Dispersive Spectroscopy)

OM - Optični mikroskop

PAS - Površinsko aktivna snov

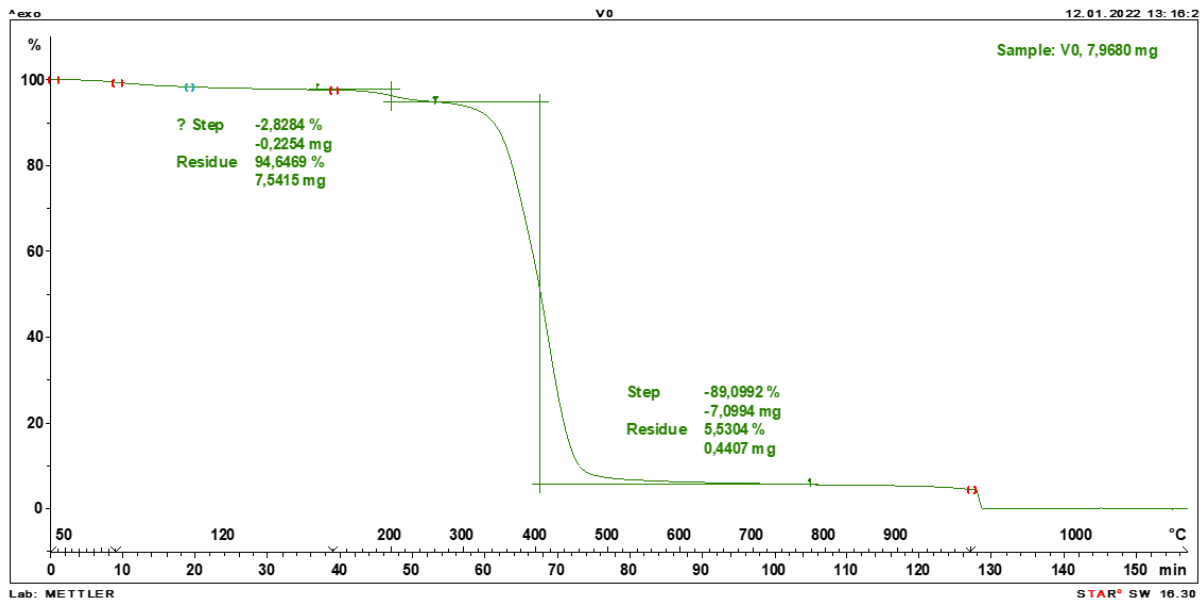
EIS - Elektrokemijska impedančna spektroskopija

cPVK - Kritična volumska koncentracija polnila

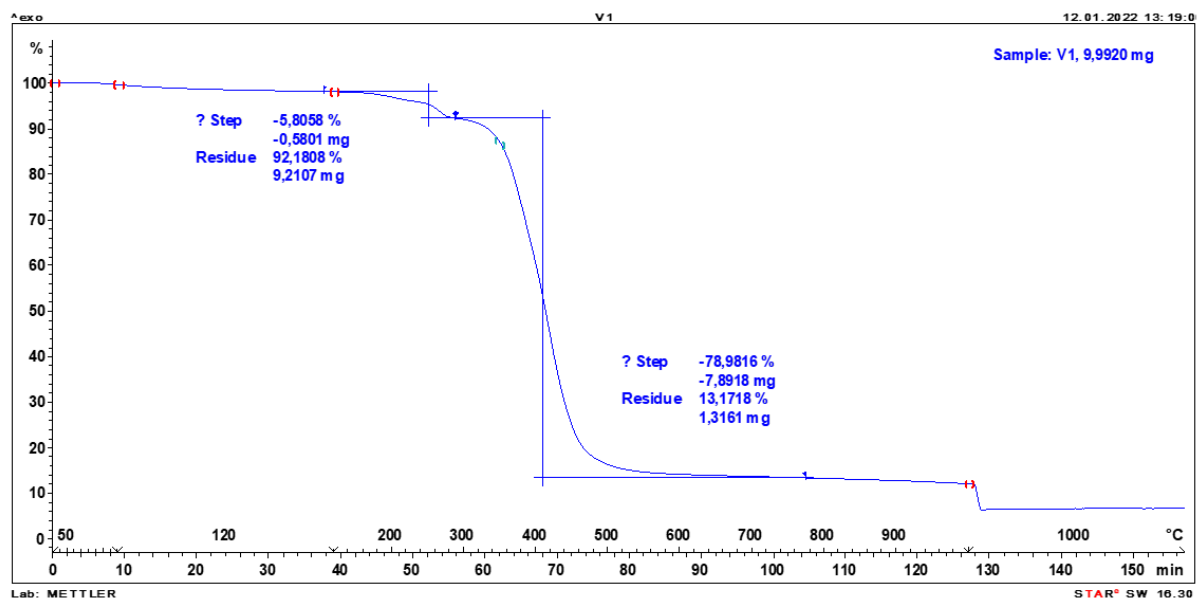
TGA - Termogravimetrična analiza

PRILOGE

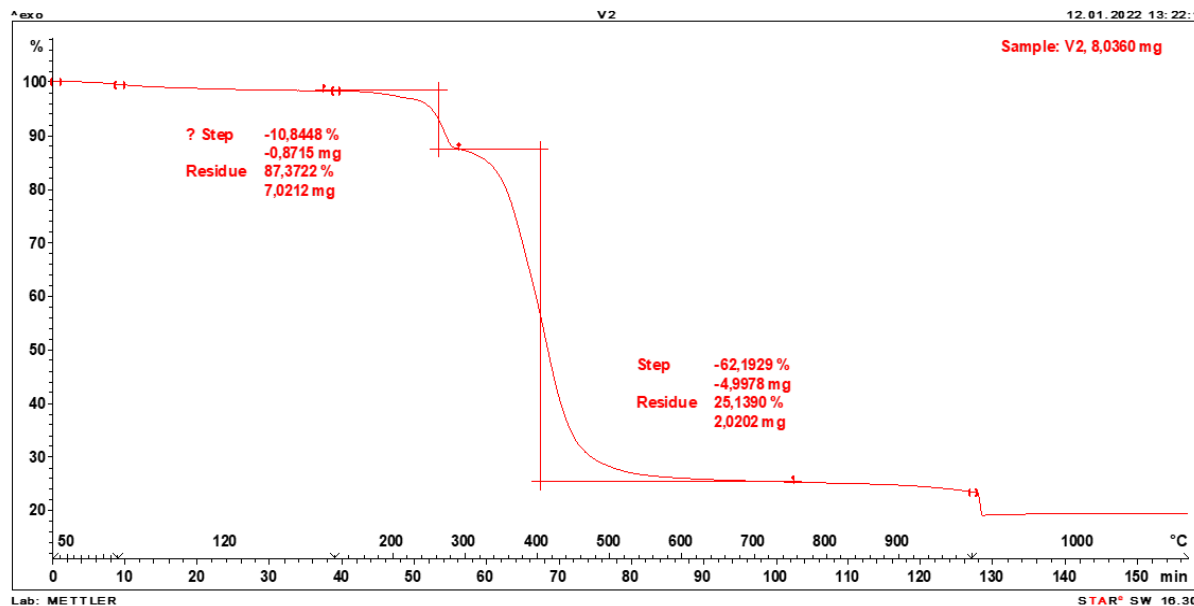
Priloga 1: Termogrami posameznih vzorcev



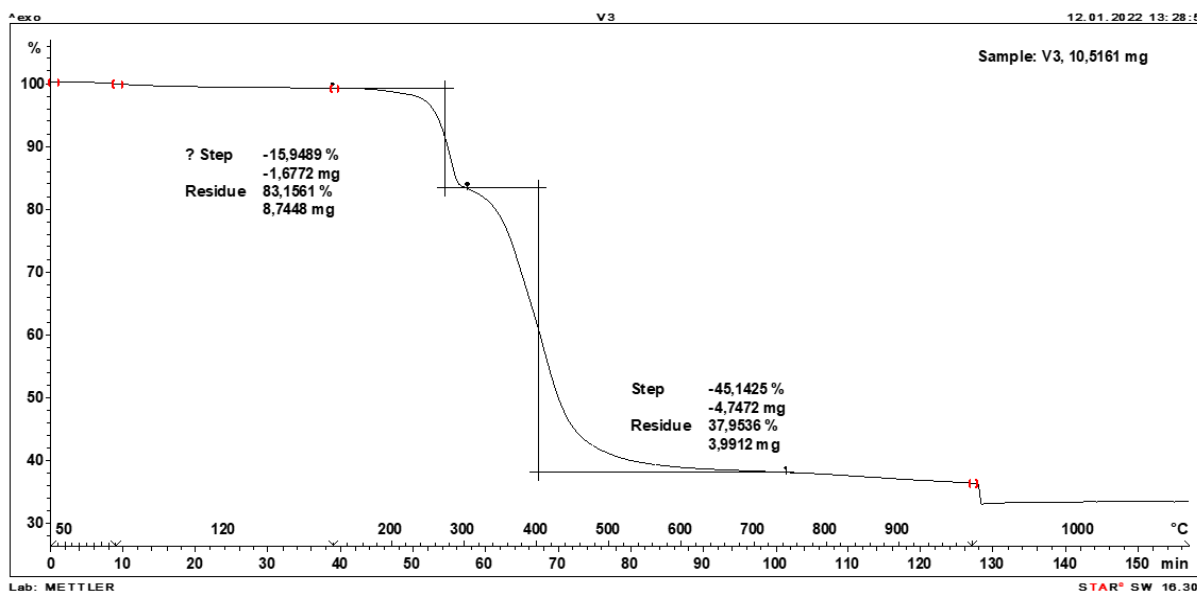
Slika 44: Termogram premaza V0



Slika 45: Termogram premaza V1



Slika 46: Termogram premaza V2



Slika 47: Termogram premaza V3