

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nejc VIDMAR

**PRIMERJAVA OBSTOJNOSTI POLIESTROV IZ
TRADICIONALNIH IN BIOOBNOVLJIVIH VIROV
V PREMAZIH**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**PRIMERJAVA OBSTOJNOSTI POLIESTROV IZ
TRADICIONALNIH IN BIOOBNOVLJIVIH VIROV
V PREMAZIH**

Magistrsko delo

Študent: Nejc VIDMAR
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor/-ica: doc. dr. Miha STEINBÜCHER

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisani/a Nejc Vidmar 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

Najprej bi se rad zahvalil svoji družini ter puncu Aniti za vsakodnevno podporo. Nato bi se rad zahvalil svojemu mentorju dr. Mihi Steinbücherju za podporo pri delu, podajanju smernic pri eksperimentalnem delu in dostopnosti v primeru kakršnihkoli vprašanj. Zahvalil bi se še vodji analitskega laboratorija podjetja Helios TBLUS, d. o. o., Jožefi Zabret ter Tini Razboršek za pomoč pri analizah. Na koncu pa bi se rad zahvalil še podjetju Helios TBLUS, d. o. o., ki mi je z uporabo analitskih naprav omogočilo izvedbo celotnega eksperimentalnega dela te magistrske naloge.

POVZETEK

Primerjava obstojnosti poliestrov iz tradicionalnih in bioobnovljivih virov v premazih

V magistrskem delu je bil preučen vpliv zamenjave poliestra iz tradicionalnih virov s poliestrom, pridobljenim iz bioobnovljivih virov, glede na aplikacijske in mehanske lastnosti, fotokemično, kemijsko ter korozijsko odpornost dvokomponentnega poliuretanskega premaza. V prvem delu so bile določene lastnosti mokrega filma premaza in njegove aplikacijske lastnosti, v sklopu tega pa so bile opravljene meritve gostote, izmerjen delež suhe snovi, določena finost mletja, izmerjene reološke lastnosti ter čas sušenja. V drugem delu pa je bil poudarek na testiranju lastnosti suhega filma premaza, kjer so bile opravljene meritve mehanskih lastnosti in znotraj teh meritve trdote po Königu, Buchholzu ter trdote s svinčnikom, opravljen pa je bil tudi preizkus udarne žilavosti, elastičnost osnovnega sloja ter premaznega sistema in na koncu še preizkus kamenjanja. Sledila so pospešena staranja pripravljenih premaznih sistemov v različnih komorah, in sicer v UV-A, UV-B ter ksenon komori za testiranje fotokemične odpornosti, testiranje korozijske odpornosti pa je bilo opravljeno v slani komori ter vlažni komori. Opravljeno pa je bilo tudi testiranje kemične odpornosti premazov. Za analizo površine premazov pred, med in po testiranju fotokemične odpornosti je bil uporabljen vrstični elektronski mikroskop z energijskim spektrometrom (SEM/EDS) v korelaciji z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FT-IR), prav tako pa so bile izvedene tudi meritve spremembe sijaja ter barvne metrike. Po analizi in pregledu končnih rezultatov je bilo ugotovljeno, da med premazoma ni občutnih razlik v mehanskih lastnostih, fotokemični, kemijski in korozijski odpornosti. Opazili pa smo tudi zelo dobro odpornost obeh premazov na fotodegradacijo, kljub temu da v formulaciji premazov ni bilo dodanih UV-absorberjev ali sterično oviranih aminov (HALS).

Ključne besede:

Premazi, poliestri, korozijsko testiranje, fotodegradacija, bioobnovljivi viri.

SUMMARY

Comparison of durability of polyesters from conventional and biorenewable sources in coatings

In the master's thesis, the impact of replacing polyester from traditional resources with polyester obtained from biorenewable resources on the application and mechanical properties, photochemical, chemical and corrosion resistance of a two-component polyurethane coating was studied. In the first part, the wet film properties of the coating and its application properties were determined, and as a part of this, density measurements were performed, the solid content was measured, the fineness of grinding was determined, the rheological properties were measured and the drying time was recorded. In the second part, the emphasis was on testing the dry film properties, where measurements of mechanical properties were performed. Here hardness measurements according to König, Buchholz and pencil hardness were performed, followed by impact hardness, elasticity of the base layer and the coating system tests and a stone chipping test. This was followed by accelerated weathering tests of the prepared coating systems in different chambers, namely UV-A, UV-B and xenon chambers for photochemical resistance testing, while the corrosion resistance testing was carried out in a salt spray chamber and a humidity chamber. The chemical resistance test of the coatings was also performed. A scanning electron microscope coupled with an energy spectrometer (SEM/EDS) was used in correlation with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) to analyse the surface of the coatings before, during and after the photochemical resistance testing. Measurements of the gloss and color metrics were also carried out. After the analysis and review of the final results, we can conclude that there are no significant differences between the two coatings in mechanical properties, photochemical, chemical and corrosion resistance. We also observed very good resistance of the coatings to photodegradation despite the fact that no UV absorbers or sterically hindered amines (HALS) were added to the coating formulation.

Keywords:

Coatings, polyesters, corrosion testing, photodegradation, biorenewable resources.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji, teze in omejitve	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Dvokomponentni poliuretanski premazi	3
2.2	Fotodegradacija	5
2.3	Krožno gospodarstvo v industriji premazov	11
2.4	Bioosnovani gradniki za uporabo v premazih	12
3	EKSPERIMENTALNI DEL	15
3.1	Materiali	15
3.2	Testiranje lastnosti mokrega filma premaza	16
3.2.1	Določanje gostote s piknometrom	16
3.2.2	Delež suhe snovi	17
3.2.3	Finost mletja	17
3.3	Testiranje aplikacijskih lastnosti premazov	18
3.3.1	Meritev reologije premazov	18
3.3.2	Meritev obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi («pot-life«)	19
3.3.3	Meritev časa sušenja	20
3.4	Testiranje mehanskih lastnosti premaznih sistemov pred izpostavo	20
3.4.1	Meritev trdote po Königu	21
3.4.2	Trdota s svinčnikom	22
3.4.3	Trdota po Buchholzu	23
3.4.4	Adhezija premaza	23
3.4.5	Udarna žilavost	25
3.4.6	Elastičnost premaznega sistema	27
3.4.7	Preizkus kamenjanja	28
3.5	Pospešena izpostava premaznih sistemov	30
3.5.1	Pospešena izpostava v slani komori	30
3.5.2	Pospešena izpostava v vlažni komori	32
3.5.3	Pospešene izpostave v UV-A-komori	33
3.5.4	Pospešene izpostave v UV-B-komori	34
3.5.5	Pospešene izpostave v ksenon komori	35
3.5.6	Kemijska odpornost premazov	37
3.6	Metode preiskav pospešene fotokemijske izpostave (UV-A, UV-B ter ksenon izpostava)	37
3.6.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)	38
3.6.2	Vrstična elektronska mikroskopija z energijskim spektrometrom (SEM/EDS)	40
3.6.3	Meritev proste površinske energije z metodo kontaktnega kota	42
3.6.4	Meritev spremembe sijaja	43
3.6.5	Meritev barvne metrike	44
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	47

4.1	Rezultati testiranja mokrega filma premazov	47
4.2	Rezultati testiranj aplikacijskih lastnosti premazov	47
4.2.1	Rezultati meritev reologije premazov	47
4.2.2	Rezultati meritve obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi	50
4.2.3	Rezultati meritve časa sušenja	50
4.3	Rezultati testov mehanskih lastnosti premaznih sistemov pred izpostavo	51
4.3.1	Rezultati meritev trdote po Königu, Buccholzu in s svinčnikom	51
4.3.2	Rezultati testa adhezije premazov	51
4.3.3	Rezultati meritev udarne žilavosti	52
4.3.4	Rezultati meritve elastičnosti	52
4.3.5	Rezultati testa kamenjanja	52
4.4	Rezultati pospešenih korozijskih izpostav	53
4.4.1	Pospešena izpostava v slani komori	53
4.4.2	Pospešena izpostava v vlažni komori	54
4.5	Rezultati kemijskih izpostav	54
4.6	Rezultati pospešenih fotokemijskih izpostav in analize izpostavljenih vzorcev s FTIR-ATR, SEM/EDS in meritvijo kontaktnega kota	55
4.6.1	Meritve spremembe sijaja ter barvne metrike za izpostavo v UV-A, UV-B ter ksenon komori	55
4.6.2	Rezultati meritev proste površinske energije z metodo kontaktnega kota	58
4.6.3	Rezultati analize površine obeh premazov s SEM/EDS	58
4.6.4	Rezultati Infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)	64
5	SKLEP	68
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	70
	SEZNAM SLIK	78
	SEZNAM TABEL	84
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	86
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	88
	PRILOGE	90
	Priloga 1: Fotografije premaznih sistemov po opravljenem kamenjanju	90
	Priloga 2: Fotografije premaznih sistemov med izpostavo v slani komori	91
	Priloga 3: Fotografije premaznih sistemov med izpostavo v vlažni komori	96
	Priloga 4: Fotografije premaznih sistemov po opravljenem testu kemijske izpostave	99
	Priloga 5: Zbrane meritve spremembe sijaja ter barvne metrike in preračunani deleži ohranitve sijaja	100
	Priloga 6: Zbrane fotografije ter EDS spektri analize površine obeh premazov z SEM/EDS	106
	Priloga 7: Zbrani spektri FT-IR analize	121

1 UVOD

Kovine in zlitine so že več tisočletij pomembne za človeštvo in so imele odločilno vlogo v tehnološkem razvoju. Kovino definirajo njene lastnosti, kot so dobra električna in toplotna prevodnost, lesk, trdnost in žilavost [1]. Slabost kovin pa je izpostavljenost nastanku korozije. Korozija kovinskih materialov je velik izziv, saj vodi do poslabšanja osnovnih mehanskih in ostalih lastnosti kovinskih materialov in lahko pusti resne posledice na kovinskih konstrukcijah, kar lahko povzroči ne le velike gospodarske izgube, ampak tudi ogrozi našo osebno varnost [2].

Slabosti kovin, predvsem korozijo, rešujemo s premazi.

Premazi se uporabljajo v številnih aplikacijah in okoljih, kjer je potrebna visoka vzdržljivost. Pogosto zahteve vključujejo vzdrževanje začetnega videza (nianse, sijaja), bariernih lastnosti, žilavosti itd. med izpostavljenostjo naravnim vremenskim vplivom, ki vključujejo sončno ultravijolično sevanje, toploto, vlago in razna onesnaževala. V mnogih primerih je življenjska doba določena s spremembo videza samega premaza, vendar se pri tem veliko aplikacij zanaša tudi na njegove barierne lastnosti. Številne zaščitne lastnosti premaza so lahko povezane z njegovo mehansko celovitostjo, na primer kemijska in korozijska zaščita sta ključno odvisna od tega, ali premaz med uporabo ostane nedotaknjen in neprekinjen. Razpoke v premazu ali slabšanje oprijema zaradi napetosti med obremenitvami takoj lahko krajšajo njegovo življenjsko dobo. Te makroskopske spremembe oz. napake so kopičenje ali sprožanje erozijskih procesov, ki so posledica kemičnih sprememb med razgradnjo [2]. Organski premazi so najpogosteje uporabljeni za zaščito kovine pred korozivnimi mediji, s tem pa tudi znižujejo ogljični odtis naše civilizacije. Vendar pa obstajajo okoljska vprašanja pri uporabi večine premaznih sistemov, vključno z epoksidi, akrili, poliuretani itd. Zaščita, ki jo nudijo organski premazi, je še vedno draga, zahteva stalno menjava infrastrukture in ponovno barvanje površin, zato obstaja potreba po trajnih alternativah. Na kratko, premazi na osnovi poliestra so v zadnjih letih pritegnili zanimanje zaradi svoje cenovne dostopnosti, dobre kemične odpornosti, nizke fizikalne absorpcije in dobre stabilnosti [3].

Poliestri so sintetične smole, ki nastanejo s kemično reakcijo estrenja, nekatere spojine, ki jih lahko kvalificiramo kot poliestre, pa se pojavljajo naravno. Poleg tega obstajajo različni kemizmi poliestrov in s tem različne klasifikacije. Klasifikacije pomagajo pri določanju obdelave, kinetike utrjevanja in splošne uporabe smole. Nasičeni, nenasičeni poliestri in alkidne smole so glavne klasifikacije poliestrov [3]. Uporaba biosnovanih poliestrov zaradi trenutnih aktivnosti na področju trajnosti produktov narašča. Za njihovo sintezo so na voljo številni monomeri, vključno s kisljinami (sukcinska kislina, sebacinska kislina, adipinska kislina, levulinska kislina, glukonska kislina, tereftalna kislina, 2,5-furandikarboksilna kislina, itakonska kislina, mlečna kislina, 3-hidroksipropionska kislina itd.) in glikoli (etilenglikol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1-5-pentandiol, izosorbid, ksilitol, sorbitol, glicerol itd.) [4-18]. Pri

uvajanju surovin na biološki osnovi obstajata dva glavna pristopa: a) konvencionalna snov se nadomesti z alternativo na biološki osnovi, na primer sintetično tereftalno kislino lahko nadomestimo z 2,5-furandikarboksilno kislino (FDCA), pridobljeno iz biomase [19, 20], in b) tako imenovani »drop-in« pristop, kjer se surovina, pridobljena iz fosilnih goriv, nadomesti s kemično enako snovjo, pridobljeno iz biomase, npr. sintetično adipinsko kislino je mogoče nadomestiti z adipinsko kislino iz bioloških virov [4, 13].

1.1 Cilji, teze in omejitve

Glavni cilj magistrskega dela je opraviti raziskavo in predstaviti rezultate primerjalne analize dveh dvokomponentnih poliuretanskih premazov, kjer bo eden od premazov vseboval 100 % bioosnovan poliester polioliol, drugi pa poliester polioliol iz tradicionalnih virov. Zanima nas, kako zamenjava omenjenega poliester polioliola vpliva na lastnosti mokrega filma premaza ter mehanske lastnosti, fotokemično odpornost, kemijsko odpornost in korozijsko odpornost suhega filma premaza. Sprotni cilji magistrskega dela so:

- določiti lastnosti mokrega filma premaza,
- določiti aplikacijske lastnosti premaza,
- določiti mehanske lastnosti suhega filma premaza,
- določiti fotokemično odpornost suhega filma premaza,
- določiti kemijsko odpornost suhega filma premaza,
- določiti korozijsko odpornost suhega filma premaza.

V delu predpostavljamo, da z menjavo gradnikov iz tradicionalnih virov na gradnike iz biološko obnovljivih virov ne bo znatnega poslabšanja mehanskih lastnosti ter fotokemične, kemijske in korozijske odpornosti.

Je pa treba omeniti, da kot pri večini raziskovalnih študij tudi za to magistrsko delo obstajajo nekatere omejitve. Prva omejitev je predviden čas raziskave, znotraj katerega bomo omejeni samo na uporabo tehnik pospešenih izpostav premazov, izvzeta pa je naravna izpostava, ki bi nam še dodatno razširila obseg dobljenih rezultatov. Prav tako ne bomo testirali aplikativnosti premazov na liniji. Potencialno težavo bi pa lahko predstavljali tudi končni rezultati, če bi se izkazalo, da sta materiala preveč različna, da bi ju lahko smiselno primerjali.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Dvokomponentni poliuretanski premazi

Premazi na osnovi poliuretanov imajo uveljavljeno mesto v industriji premazov. V nekaterih aplikacijah prevladujejo na trgu. Za to sta dva glavna razloga. Prvič, poliuretanski premazi zagotavljajo zelo visoko kakovost. Združujejo dobro odpornost na topila in kemikalije z izjemno vremensko stabilnostjo. Možno je oblikovati tako prozorne premaze kot pigmentirane premaze, ki dajejo visoko sijajne filme z odličnimi lastnostmi tečenja. Premazi imajo izjemne mehanske lastnosti in zagotavljajo idealno razmerje med trdoto in prožnostjo tudi pri nizkih temperaturah. Dobra odpornost na razenje je tudi lastnost poliuretanskih premazov. Ta visoka kakovost je posledica primarne in sekundarne strukture poliuretanskih verig. Polimerne verige so zaščitene pred topli, kislinami, bazami in drugimi kemikalijami z uretanskimi skupinami, ki so odporne na kemikalije – zlasti na hidrolizo – in z visoko gostoto vodikovih vezi, ki tvorijo stabilno fizično mrežo. Vodikove vezi in blokom podobna struktura poliuretanskih verig v trdih in mehkih segmentih, ki se lahko združujejo in razporejajo v mikrodomene, zagotavljajo izjemne mehanske lastnosti premaznega filma [21].

Drugi razlog je velika variabilnost profila lastnosti poliuretanskih premazov. Premazni sistem je mogoče prilagoditi za določeno uporabo tako, da se spreminja, npr. kemijska struktura mehkih segmentov (npr. polieter, poliester ali polikarbonat), porazdelitev in dolžina trdih segmentov (tj. gostota fizične mreže, ki nastane zaradi vodikovih vezi in drugih interakcij) ali molekulska masa in stopnja razvejanosti verig. Trdi segmenti določajo npr. trdoto, moč in žilavost premaznega filma. Mehki segmenti določajo prožnost, nizkotemperaturno prožnost in temperaturo steklastega prehoda (T_g). Poliuretanska kemija dovoljuje tudi vgradnjo dodatnih gradnikov in funkcionalnih skupin, ki jih je mogoče uporabiti za prilagoditev lastnosti, kot so občutek premaznega filma, disperzibilnost v vodi ali zamreženje [21].

Poliuretanski premazi se lahko sušijo fizično, na zraku, praviloma gre za vodorazredljive poliuretanske disperzije, ali s kemijskim premreževanjem s pomočjo zamreževalnega sredstva. V reakciji premreževanja praviloma nastane uretanska skupina, znani pa so tudi poliuretani z drugačnim načinom kemijskega premreževanja. V primeru sistemov, ki zahtevajo reakcijo z zamreževalnim sredstvom, se hidroksi funkcionalna veziva kombinirajo z blokiranimi poliizocianatnimi trdilci, da nastanejo enokomponentni sistemi ali s poliizocianatnimi trdilci, ki vsebujejo proste izocianatne (NCO) skupine, da tvorijo dvokomponentne poliuretanske (2K-PUR) sisteme. Drugo komponento dvokomponentnih sistemov praviloma imenujemo trdilec. Takšni 2K-PUR premazi na osnovi topil se že vrsto let uspešno uporabljajo v najrazličnejših aplikacijah. Ključni so predvsem v aplikacijah, kjer so določene visoke zahteve glede videza premaznega filma in lastnosti odpornosti, npr. v avtomobilski proizvodnji, lakiranju avtomobilov, končni obdelavi letal, industrijskih premazih in zaščiti pred korozijo [21].

Medtem ko sta bili v preteklosti največja zmogljivost in videz glavni zahtevi trga, kar je privedlo do razvoja sistemov 2K-PUR na osnovi topil, so premazi z zmanjšanimi emisijami tisti, po katerih je zdaj vse več povpraševanja. To je posledica po eni strani zaostrene zakonodaje, ki omejuje emisije, po drugi pa vse večje okoljske ozaveščenosti končnih uporabnikov. Industrija premazov in v skladu s tem proizvajalci premaznih surovin so bili prisiljeni v razvoj ustreznih izdelkov in tehnologij do tržne zrelosti [21]. Tu je poudarek predvsem na izdelavi premazov z nizko vsebnostjo hlapnih organskih spojin (VOC). Direktiva, ki omejuje emisije hlapnih organskih spojin (VOC) v industrijskem okolju, je Direktiva 2010/75/EU Evropskega parlamenta in Sveta z dne 24. novembra 2010 o industrijskih emisijah. Direktiva ne predpisuje maksimalne vsebnosti VOC v premazu, kljub temu pa mora v velikih industrijskih lakirnicah premaz ali kombinacija premazov, ki se uporabljajo, vsebovati v povprečju najmanj 72,7 % nehlapnih snovi. To velja tudi za poliuretanske premaze [22, 23].

Ena od praktično uporabnih tehnologij za izpolnjevanje zahtev te direktive so premazi z visokim deležem suhe snovi. Takšni premazi so običajno pripravljene na osnovi akrilnih polioli, vendar se formulatorji pogosto odločijo, da v formulacijo vključijo tudi poliestrski polioli kot vezivo, da povečajo vsebnost trdne snovi. Za ta namen so posebej primerni poliestrski polioli z nizko viskoznostjo brez topil. Tipično gre za materiale z viskoznostjo med 750 in 1000 mPas, temperaturo steklastega prehoda (T_g) med -70 in -50 °C ter hidroksilnim številom med 240 in 290 mgKOH/g [22, 23]. Poleg dviga deleža nehlapnih snovi takšni poliestri premaz tudi elastificirajo.

Druga tehnologija poliuretanskih premazov, ki izpolnjujejo zahteve omenjene direktive, so vodorazredljivi dvokomponentni poliuretanski premazi. V tem delu jih kljub njihovi popularnosti v literaturi ne obravnavamo.

Čeprav je bilo veliko napredka opravljenega na razvoju poliuretanskih premazov na vodni osnovi, je treba poudariti, da se tudi poliuretanski premazi na topilni osnovi nenehno razvijajo. Ti sicer vsebujejo več topil na kilogram ali liter premaza kot vodorazredljivi premazi, vendar prav tako ustrezajo evropski zakonodaji. Zadnje generacije topilnih poliuretanskih premazov pa so tudi primerljive z vodnimi materiali v primeru izrazitve VOC na m^2 premazane površine. Sodobni izdelki na vodni osnovi se morajo (vsaj) ujemati s profilom lastnosti, ki ga dajejo sistemi na osnovi topil. Imajo pa poliuretanski premazi na vodni osnovi še vedno nekatere težave oz. izzive, da bi uspeli izpodriniti premaze na topilni osnovi. Posebne težave vključujejo odpornost proti koroziji, vremenskim vplivom in UV-razgradnjo ter oprijem na široko paleto površin (npr. jeklo, aluminij, plastika, kompoziti). Dodaten izziv je lahko splošna občutljivost aplikacij, ki se izvajajo v ekstremnih okoljskih pogojih, kot je visoka vlažnost ali nizkotemperaturno podnebje. Medtem ko obstaja veliko primerov, ko so premazi na vodni osnovi enaki po učinkovitosti svojim primerkom na osnovi topil, so sistemi na vodni osnovi manj prizanesljivi z manj kot idealnimi pogoji uporabe. Čas sušenja je izziv, ker izhlapevanje vode zahteva veliko več energije kot izhlapevanje topil (2260 J/g za vodo v primerjavi z 31 J/g za n-butil acetat, oboje pri 23 °C), pogoji uporabe pa

so pomembni [24]. Strošek na volumen izdelanega premaza na vodni osnovi je v primerjavi s premazi na osnovi topil višji. Poleg tega je delež suhe snovi v premazih na vodni osnovi nižji, zato je za doseg prave debeline suhega filma potrebne več barve, kar je lahko dolgotrajno in dražje [25]. Kot posledica so po ogljičnem odtisu poliuretanski premazi na osnovi topil lahko celo ugodnejši od poliuretanskih premazov na vodni osnovi, pa kakorkoli je to na prvi pogled videti nelogično.

2.2 Fotodegradacija

V nadaljevanju te študije so bile vse lastnosti premazov testirane po splošno uveljavljenih standardih in se samim mehanizmom degradacije nismo posvečali – predvsem pri korozijskih testiranjih, ki bi lahko predstavljali področje natančnejših in podrobnejših študij je bila korozijska odpornost zagotovljena že bolj kot ne s prisotnostjo temeljnega sloja, ki pa ni bil predmet testiranja. Zaradi dejstva, da je ena od glavnih funkcij pokrivnega premaza predvsem njegova odpornost na vremenske vplive in fotodegradacijo, je bila bolj natančna študija posvečena predvsem temu delu in je s tem namenom v naslednjem podpoglavju tudi bolj na široko opisana.

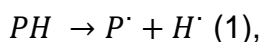
Fotodegradacija je razgradnja molekule, ki jo povzroči absorpcija fotonov. Iz praktičnih razlogov je v premazni industriji pomembna zlasti fotodegradacija, povzročena s tistimi valovnimi dolžinami, ki jih najdemo v sončni svetlobi, kot so infrardeče sevanje, vidna svetloba in ultravijolična svetloba. Vendar pa lahko fotodegradacijo povzročijo tudi druge oblike elektromagnetnega sevanja. Fotodegradacija vključuje fotodisociacijo, razpad molekul na manjše dele, ki jo povzročijo fotoni. Vključuje tudi spremembo oblike molekule, da se nepovratno spremeni, in dodajanje drugih atomov ali molekul. Izpostavljenost ultravijoličnemu sevanju lahko povzroči znatno degradacijo številnih materialov. Poškodbe zaradi UV-sevanja so običajno glavni razlog za razbarvanje barvil in pigmentov, staranje, porumenelost materialov, izgubo sijaja in mehanskih lastnosti, razpokanje in druge težave, povezane z UV-svetlobo. Večina običajnih polimerov, ki se uporabljajo v aplikacijah, kjer je lahko prisotno UV-sevanje, vsebuje fotostabilizatorje za zmanjšanje poškodb in zagotavljanje sprejemljive življenjske dobe v izpostavljenih pogojih. Fotooksidacija organskih materialov je glavni vzrok za njihovo nepopravljivo kvarjenje. Pri večini polimerov lahko fotooksidativno razgradnjo povzroči UV-sevanje ali katalitični proces (ali oboje) in jo je mogoče pri povišani temperaturi pospešiti [26, 27].

Dejavnike, ki povzročajo fotodegradacijo, v splošnem lahko delimo v dve kategoriji, in sicer:

- Notranje kromoforne skupine, ki so vnesene v makromolekule med polimerizacijskim procesom in shranjevanjem. Med te spadajo hidro peroksid, karbonilne skupine, nenasičene vezi (C=C), ostanki katalizatorja.
- Zunanje kromoforne skupine, med katere spadajo sledi topil ali katalizatorja, spojine iz onesnaženega urbanega ozračja (npr. naftalen ali antracen), dodatki (pigmenti, barvila, termični stabilizatorji) in sledi kovin ali kovinskih oksidov [27].

Za sončno sevanje, ki doseže površino Zemlje, so značilne valovne dolžine od približno 295 do 2500 nm – to velja za zmerne nadmorske višine v zmerno toplih pasovih; v tropih, polih pod ozonsko luknjo ali na visoki višini pa se te vrednosti razlikujejo. Sončno sevanje, razvrščeno kot UV-B (280–315 nm), ima energijo 426–380 KJ mol⁻¹. Na srečo višji energijski del UV-B, 280–295 nm, ne doseže zemeljske površine, saj ga filtrira stratosfera. UV-A (315–400 nm) ima energijo med 389 in 300 KJ mol⁻¹ in je za organske materiale manj škodljiv kot UV-B [27].

Fotodegradacija polimerov je radikalski proces in delimo jo na tri stopnje, in sicer iniciacijo, propagacijo in terminacijo. Korak iniciacije poteka tako, da notranje in/ali zunanje kromoforne skupine absorbirajo svetlobo in proizvajajo radikale z nizko molekulsko maso in/ali polimerne makro radikale po naslednji reakciji 1:



pri čemer je:

- PH - polimerna makromolekula,
- P^{\cdot} - polimerni makro radikal,
- H^{\cdot} - vodikov radikal.

To reakcijo lahko sprožijo fizikalni dejavniki, kot so UV-sevanje, toplota, ionizacija, ultrazvočni ali mehanski učinki ali kemični dejavniki. Hidro peroksid je najpomembnejši iniciator v procesu fotooksidacije. Ne glede na začetni mehanizem tvorbe radikalov hidro peroksidi nastanejo po reakciji s kisikom. To so torej ključni intermedijati pri oksidaciji polimerov. Poleg tega so hidro peroksidi izjemno fotolabilni; običajno se razgradijo z visokimi kvantnimi izkoristki, da proizvedejo radikale, ki lahko odvzamejo vodikove atome iz polimera in tako sprožijo tipično fotooksidacijo po naslednji reakciji 2:

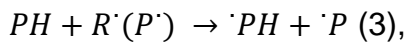


pri čemer je:

- $POOH$ - hidro peroksid,
- PO^{\cdot} - polimerni alkiloksi radikal,
- OH^{\cdot} - hidroksilni radikal.

Poleg iniciacije oksidacije polimera s fotolizo hidro peroksidnih skupin je drugi pomemben dejavnik fotodegradacije polimerov še fotoliza ketonov, ki poteka z dvema glavnima reakcijama, imenovanima Norrish I (generacija radikalov brez cepitve verige) in Norrish II (cepitev verige). Ketoni se na ogrodje polimerov vnesejo s fotooksidacijo. Pri izpostavljenosti svetlobi te ketonske skupine absorbirajo fotone ustrezne energije, prekinejo C-C verige in cepijo verigo hrbtenice polimera [27].

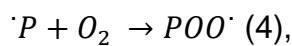
Za stopnjo iniciacije pride stopnja propagacije, ki je razdeljena na šest korakov, in sicer v prvem koraku poteče reakcija nizkomolekularnih radikalov in polimernega alkilnega radikala in je prikazana kot reakcija 3:



pri čemer je:

- PH - polimerna makromolekula,
- R^{\cdot} - alkilni radikal,
- P^{\cdot} - polimerni makro radikal,
- $\cdot PH$ - radikal polimerne makromolekule.

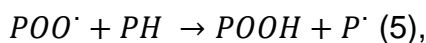
Tej sledi reakcija 4, in sicer reakcija polimernih makro radikalov s kisikom, pri kateri nastanejo polimerni peroksi radikali (POO^{\cdot}):



pri čemer je:

- P^{\cdot} - polimerni makro radikal,
- O_2 - molekula kisika,
- POO^{\cdot} - polimerni peroksi radikal.

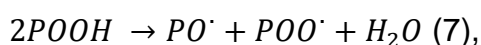
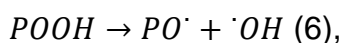
Zatem sledi reakcija 5, in sicer abstrakcija vodika iz iste ali druge polimerne molekule s polimernim alkilperoksi radikalom s tvorbo hidro peroksidne skupine:



pri čemer je:

- POO^{\cdot} - polimerni peroksi radikal,
- PH - polimerna makromolekula,
- $POOH$ - hidro peroksid,
- P^{\cdot} - polimerni makro radikal.

Nato po reakcijah 6 in 7 poteče fotorazpad hidro peroksidnih skupin s tvorbo polimernih alkiloksi (PO^{\cdot}), polimer peroksi (POO^{\cdot}) ter hidroksilnih (HO^{\cdot}) radikalov:

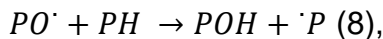


pri čemer je:

- $POOH$ - hidro peroksid,
- PO^{\cdot} - polimerni alkiloksi radikal,
- OH^{\cdot} - hidroksilni radikal,
- POO^{\cdot} - polimerni peroksi radikal,

- H_2O - molekula vode.

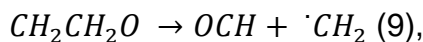
Sledi reakcija 8, in sicer abstrakcija vodika iz iste ali druge polimerne molekule s polimernim alkiloksi radikalom s tvorbo hidroksilnih funkcionalnih skupin v polimeru:



pri čemer je:

- $PO\cdot$ - polimerni alkiloksi radikal,
- PH - polimerna makromolekula,
- POH - polimerna molekula s hidroksilno funkcionalno skupino,
- $P\cdot$ - polimerni makro radikal.

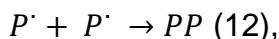
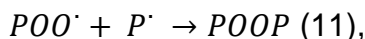
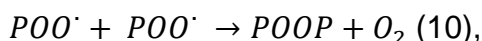
Proces propagacije pa konča reakcija 9, in sicer disproporacija (proces cepitve) polimernih alkoksi radikalov s tvorbo aldehidnih končnih skupin in končnih polimernih akrilnih radikalov:



pri čemer je:

- CH_2CH_2O - polimerni alkoksi radikal,
- OCH - aldehidna končna skupina,
- $\cdot CH_2$ - polimerni alkilni radikal.

Po končani stopnji propagacije sledi še stopnja terminacije, kjer se radikali, ki nastanejo pri razgradnji polimerov, lahko prekinejo s številnimi različnimi kombinacijami reakcij (reakcije 10, 11 in 12) med dvema polimernima radikaloma, pri čemer nastanejo neaktivni/stabilni produkti:



pri čemer je:

- $POO\cdot$ - polimerni peroksi radikal,
- $POOP$ - stabilna polimerna molekula,
- $P\cdot$ - polimerni makro radikal,
- PP - stabilna polimerna molekula.

Splošno znano je, da večina polimerov razpada oz. se degradira pod vplivom sončne svetlobe. Skoraj vsi sintetični polimeri zahtevajo neko vrsto stabilizacije pred škodljivimi učinki; z razvojem umetnih smol je bilo treba najti načine in sredstva za preprečitev ali vsaj zmanjšanje škode, ki jo povzročajo okoljski parametri, kot so

svetloba, zrak in toplota. Zato je fotostabilnost polimerov eden najpomembnejših dejavnikov pri njihovi uporabi [27, 28].

Fotostabilnost v veliki meri dosežemo z ustrezno izbiro polimera. Pomemben dejavnik, odgovoren za degradacijo premaza, je prisotnost molekul z velikim številom vodikovih atomov, vezanih na terciarne in sekundarne ogljike. Prisotnost teh v polimerni verigi povzroči več abstrakcije vodikovih atomov, kar pospeši reakcijo fotooksidacije [29]. Želimo pa se izogniti tudi prisotnosti kromofornih skupin, ki absorbirajo svetlobo in proizvajajo radikale, s čimer tudi spodbudijo fotokemično reakcijo [27]. Da bi se izognili fotodegradaciji in abstrakciji vodikovih atomov v premazih, je mogoče uporabiti več strategij, ki se osredotočajo predvsem na tip polimerne verige, sterično oviranost, izogibanje konjugaciji kromoforov in pravilno izbiro funkcionalnih skupin. Izbira polimerne verige je pri preprečevanju fotodegradacije ključnega pomena. Znano je, da so aromatski poliuretani zelo dovzetni za fotodegradacijo, zato lahko z izbiro nearomatske polimerne verige pomagamo zmanjšati proces razgradnje. Na primer, ugotovljeno je bilo, da imajo alifatski poliuretani boljšo odpornost na razgradnjo zaradi UV-žarkov v primerjavi z aromatskimi [30]. Sterične ovire lahko igrajo pomembno vlogo pri preprečevanju fotodegradacije. Z vključitvijo obsežnih skupin v polimerno strukturo je mogoče omejiti dostopnost radikalom in kisiku do kritičnih mest polimerne verige, kar zmanjša verjetnost razgradnje [31]. Konjugacija znotraj polimernega ogrodja tudi lahko vpliva na fotodegradacijo. Visoko konjugirani sistemi, kot so tisti v aromatskih polimerih, lahko učinkoviteje absorbirajo UV-sevanje, kar vodi do povečane fotodegradacije. Zato lahko zmanjšanje konjugacije v polimerni verigi pomaga zmanjšati dovzetnost za razgradnjo. Tudi izbira funkcionalnih skupin v strukturi polimera lahko vpliva na proces fotodegradacije. Na primer prisotnost vodikovih atomov v polimernem ogrodju blizu polarnih skupin je lahko dovzetna za abstrakcijo med fotodegradacijo. Z izbiro funkcionalnih skupin, ki so manj nagnjene k abstrakciji vodika, kot so alkilne skupine (skupine, kjer je C-H vez čim močnejša), je mogoče omejiti proces fotodegradacije [30].

Fotostabilnost je mogoče še dodatno izboljšati z dodajanjem posebnih kemikalij, stabilizatorjev svetlobe ali UV-stabilizatorjev, ki jih je treba prilagoditi naravi smole in obravnavani specifični uporabi. Fotostabilizacija polimerov vključuje upočasnitev ali izločitev fotokemičnega procesa v polimerih, ki nastane med obsevanjem s sončno svetlobo. Najpomembnejši metodi fotostabilizacije sta filtriranje ali absorpcija UV-sevanja s stabilizatorji in uporaba antioksidantov, ki reagirajo s polimernimi radikali in ustavijo proces razgradnje s tvorbo neaktivnih produktov [27].

Razviti so bili naslednji stabilizacijski sistemi, ki so odvisni od delovanja stabilizatorja, in sicer UV-absorberji, dušilci vzbujenega stanja, razkrojevalci peroksida in lovilci radikalov. Med bolj pogoste spadajo pigmenti za zaščito pred svetlobo, če je material seveda pigmentiran v ustrezno nianso, UV-absorberji in sterično ovirani aaminski stabilizatorji svetlobe (HALS). Poznamo pa še mnoge druge fotostabilizatorje, katerih uporaba pa v industriji premazov ni tako pogosta [27, 32].

Da bi zadovoljili pričakovanja glede učinkovite komercialne uporabe, morajo fotostabilizatorji za premaze izpolnjevati niz zahtev:

- visok izkoristek ob ustrezni koncentraciji in ekonomsko sprejemljivi ceni,
- optimalna razmerja med inherentno kemijsko učinkovitostjo, topnostjo in delitvijo v večslojnih sistemih,
- visoka inherentna termična stabilnost pri temperaturah utrjevanja, kemična in fotokemična stabilnost na okoljske onesnaževalce in produkte oksidacije, ki nastajajo v vezivu,
- odsotnost učinkov fotoiniciacije,
- odsotnost razbarvanja in madežev v prvotni obliki,
- kemijska inertnost, povezana z zaščiteno polimerno matrico in vpletenimi onesnaževalci,
- fizična odpornost na hlapnost in izpiranje,
- optimalno sodelovanje z ostalimi komponentami stabilizacijskega sistema (drugi dodatki, fotoiniciatorji, pigmenti),
- komercializacija v predelovalnih oblikah v skladu s pravili industrijske higiene,
- strupenost, ki ustreza zakonodajnim zahtevam in okoljskim pravilom [32].

Če se dotaknemo pigmentov, je njihov fotostabilizacijski učinek mogoče pripisati filtraciji oz. zmanjševanju penetracije škodljivega sevanja, selektivni absorpciji vpadne svetlobe in do neke mere deaktivaciji fotovzbujenih vrst. Na drugi strani imamo pogosto uporabljene UV-absorberje (UVA), ki so rumenkaste spojine z visokimi absorpcijskimi koeficienti v UV-delu sončnega spektra. Ščitijo premaze pred fotoinduciranimi poškodbami tako, da absorbirajo škodljivo sončno sevanje predvsem v vezivnem delu premaza. Tako je preprečeno nastajanje vzbujenih kromofornih nečistoč. UVA mora absorbirati predvsem sevanje v območju med 290 in 350 nm (ta ima največjo energijo v sončnem spektru). Območje absorpcije pa je treba razširiti do 400 nm ob upoštevanju zaščite veziv še ob prisotnosti pigmentov in barvil. UVA pretvori absorbirano energijo sevanja v manj škodljivo toplotno energijo s fotofizičnim procesom, ki vključuje molekule v osnovnem in vzbujenem stanju – v mehanizmu UVA naj bi bilo vključeno svetlobno presejanje, dušenje vzbujenih stanj in odstranjevanje alkilperoksilov. Kot zadnje izmed pogosto uporabljenih stabilizacijskih sistemov pa imamo še sterično oviraneaminske stabilizatorje svetlobe (HALS), katerih razvoj je naredil velik preboj v stabilizaciji polimerov, saj je nedavna optimizacija njihove inherentne kemične učinkovitosti in fizikalne obstojnosti znatno razširila uporabo HALS-ov v premazih. Običajen delež uporabe HALS v premazih je 1–1,5 %. Poznamo več različnih oblik HALS-ov, ampak najbolj komercialno aditiv vsebuje substituiran 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinski del, ki se od ostalih razlikuje po molekularni masi, substituciji na imino skupini in številu piperidinskih delov v molekuli. Za pretvorbo HALS-ov v ustrezen nitroksid je poznanih več mehanizmov. Pri večini teh mehanizmov se amin oksidira s produkti oksidacije polimera, kar pomeni, da se stabilizacijski učinek HALS-a začne šele po določenem kopičenju hidroperoksidov. Za to pretvorbo je bistvena odsotnost α -vodikov v aminu, saj se sicer amin pretvori v nitron. Torej, čeprav se ti stabilizatorji

imenujejo ovirani amini, funkcija štirih metilen skupin ni uvajanje steričnih ovir, ampak odstranjevanje α -vodikov [32, 33].

2.3 Krožno gospodarstvo v industriji premazov

Krožno gospodarstvo (CE) postaja vse bolj akutna tema v akademskih krogih, industriji in pri oblikovalcih politik. Čeprav ima CE veliko definicij in praktičnih uporab, se vsi trudijo preseči linearni model vzemi-izdelaj-uporabi-zavrzi k modelu, kjer so odpadki načrtovani in so materiali v uporabi čim dlje. Teorija CE si sposodi ključno načelo iz industrijske ekologije, saj so naravni sistemi (ali ekosistemi) predloga za načrtovanje novih industrijskih sistemov, ki omogočajo biološke ali tehnične surovine, ki jih je mogoče večkrat reciklirati. Regenerativne prakse poskušajo "obrniti negativni vpliv ljudi na okolje in ga obnoviti". Drugi ključni del CE je vloga, ki jo imajo akterji in njihove družbe v teh prehodih, saj omejujejo negativne učinke in zagotavljajo koristi za vse. Zato lahko z vidika materialov in oblikovanja zmanjšamo toksičnost materialov, ki jih uporabljamo, si prizadevamo za recikliranje in ponovno uporabo komponent, ki so bile že izdelane, in si prizadevamo izbrati surovine, ki jih je mogoče pridobiti z obnovljivimi metodami (primer bi bil, da bi izbrali biološko pridobljene polimerne materiale namesto tistih, ki so pridobljeni iz naftnih produktov), tako da se lahko hranila po uporabi vrnejo v tla [34].

Vendar pa je sprejetje tehnik CE v proizvodnih okoljih še posebej zapleteno in potencialno moteče. Neuskkljenost med spreminjajočim se povpraševanjem, ponudbo in vrednostjo uporabljenih komponent povzroča negotovost glede stroškov in donosnosti naložbe. Obstaja tudi pomanjkanje razumevanja na sistemski ravni o sredstvih, ki omogočajo ter podpirajo prehod na CE, in o tem, kako jih je mogoče uporabiti za uspešno implementacijo rešitev [34].

Kot vemo, je premaz plast (ali plasti materiala), ki je nanešen na površino substrata za estetske, funkcionalne ali informativne namene. Avtomobili, vlaki, ladje in celo kolesa uporabljajo premaze za zaščito površin in ohranjanje funkcionalnosti izdelkov v njihovi predvideni življenjski dobi. Medtem ko proizvajalci zdaj uporabljajo več plastičnih in z vlakni ojačenih kompozitnih delov, se povečuje tudi količina barvanih in premazanih komponent. Številni dobavitelji in proizvajalci surovin se že zavedajo, da je treba premazom nameniti dodatno pozornost, da bi zmanjšali njihov vpliv na okolje (ki ga vodi družbena odgovornost podjetij ali dejavniki trajnosti) [34].

Težava, ki se pojavlja pri premazih, je predvsem možnost njihove reciklaže, saj jih je ekstremno težko reciklirati. Sicer poznamo različne metode, kot so laserska ablacija, odstranjevanje z mikrovalovi in odstranjevanje premaza s peskanjem, vendar težava teh metod tiči v tem, da z uporabo teh metod v celoti porabimo več virov, kot jih lahko povrnemo z odstranjenim premazom. Kot posledica gredo premazi skupaj s kovinskim substratom v proces reciklaže kovine – pretaljevanje kovine [35].

Za doseg prehoda v krožno gospodarstvo v premazih je treba uporabiti naravni ogljikov cikel, kjer ob pretaljevanju premazanih kovinskih materialov izhaja ogljikov dioksid, ki ga nato v procesu fotosinteze absorbirajo rastline, na koncu pa iz teh rastlin lahko s postopkom kemijskih reakcij in transformacij pridobimo smolo iz biološko obnovljivih virov, uporabno kot vezivo v premazu. Že tradicionalno je vezivo pomembna komponenta v formulaciji premaza, zato je za okolju prijaznejše premaze torej koristno preučiti vezivne materiale. V zadnjih letih se vedno bolj raziskuje možna zamenjava fosilnih materialov za proizvodnjo ustreznih monomerov z uporabo poceni in obnovljivih izhodnih materialov, kot so celuloza, škrob, lignin, beljakovine, rastlinska olja in maščobe. Ti lahko izkazujejo izboljšano krožnost, ker so pridobljeni iz biomase („biološko pridobljeni“ in ne iz petrokemične industrije) in se lahko uporabljajo za izdelavo poliestrskih polioliolov na biološki osnovi, poliuretanskih disperzij, modificiranih akrilnih disperzij, poliakrilatnih polioliolov, poliuretanov, epoksi premazov, praškastih premazov, UV-premazov in tiskarskih barv, arhitekturnih premazov, premazov za les in plastiko, premazov za papir, kompozitov in drugih [22, 34].

V naslednji točki je poudarek predvsem na pripravi bioosnovanega poliester poliola za uporabo kot vezivno smolo v formulaciji (predvsem dvokomponentnih poliuretanskih) premazov.

2.4 Bioosnovani gradniki za uporabo v premazih

Če želimo omogočiti zamenjavo materialov na osnovi fosilnih goriv z materiali na biološki osnovi, se mora učinkovitost teh ujemati. V prvi vrsti je osredotočenost predvsem na tako imenovani »drop-in« zamenjavi sintetične komponente s kemijsko enako komponento na biološki osnovi. Takšna zamenjava ne zahteva posebnega razvojnega dela, seveda pa ni vedno mogoča. Pri sintezi poliester polioliolov na osnovi fosilnih goriv se uporabljajo komponente, kot so adipinska kislina, neopentil glikol, 1,6-heksandiol in propilen glikol. Pri sintezi bioosnovanih poliester polioliolov pa se za nekatere omenjenih komponent uporablja zamenjave, in sicer 1,3-propandiol kot zamenjava za 1,6-heksandiol in propilen glikol ter bio-osnovani sukcininska in sebacinska kislina kot zamenjava za adipinsko kislino [22, 23]. Tako nastanejo poliestri, ki so lahko podobni tistim iz fosilnih goriv, niso pa jim enaki. Posledično je treba pred potencialno zamenjavo natančno preučiti razliko v lastnostih.

V prejšnjem delu smo že obravnavali, uspešno sintetizirali in dokazali ekvivalenco bioosnovanega poliester poliola v primerjavi s poliester polioliolom, pripravljenim iz tradicionalnih virov z namenom uporabe v 2K poliuretanskih premazih z visokim deležem suhe snovi. Sintetične surovine smo nadomestili z njihovimi biološkimi alternativami, ki pa v veliki meri niso ekvivalenti. Najboljšo izmed treh sintetiziranih smol smo validirali s primerjalnim testiranjem v zamreženem premazu [22, 23].

Kislinsko število, hidroksilno število, viskoznost, barva in temperatura steklastega prehoda so zelo pomembni parametri in zahteve za formulatorje premazov. V naslednji tabeli 1 je navedenih nekaj zahtev za poliester polioliol, ki se uporablja v kombinaciji z

akrilnim poliolum za 2K poliuretanske premaze z visokim deležem suhe snovi, poleg tega pa so dodane tudi še izmerjene vrednosti obeh primerjanih poliester poliolum [22, 23].

Tabela 1: Lastnosti poliester poliolum iz tradicionalnih virov ter bioosnovanega poliester poliolum [22, 23]

Lastnost	Zahteve	Poliester poliolum iz tradicionalnih virov	Bio-osnovan poliester poliolum
Delež suhe snovi [%]	100	100	100
Kislinsko število [mgKOH/g]	7–12	8,1	10,2
Hidroksilno število [mgKOH/g]	240–290	267	280
Viskoznost [mPas]	160–200	164	179
Obarvanost [Hazen]	750–1000	890	960
Temperatura steklastega prehoda [°C]	≤ 500	43	36
Temperatura steklastega prehoda zamreženega poliolum [°C]	od –70 do –50	53,5	51,6
Lomni količnik [l]	-	1,465	1,465
Molska masa – M_w [g/mol]	1000–2000	1231	1046

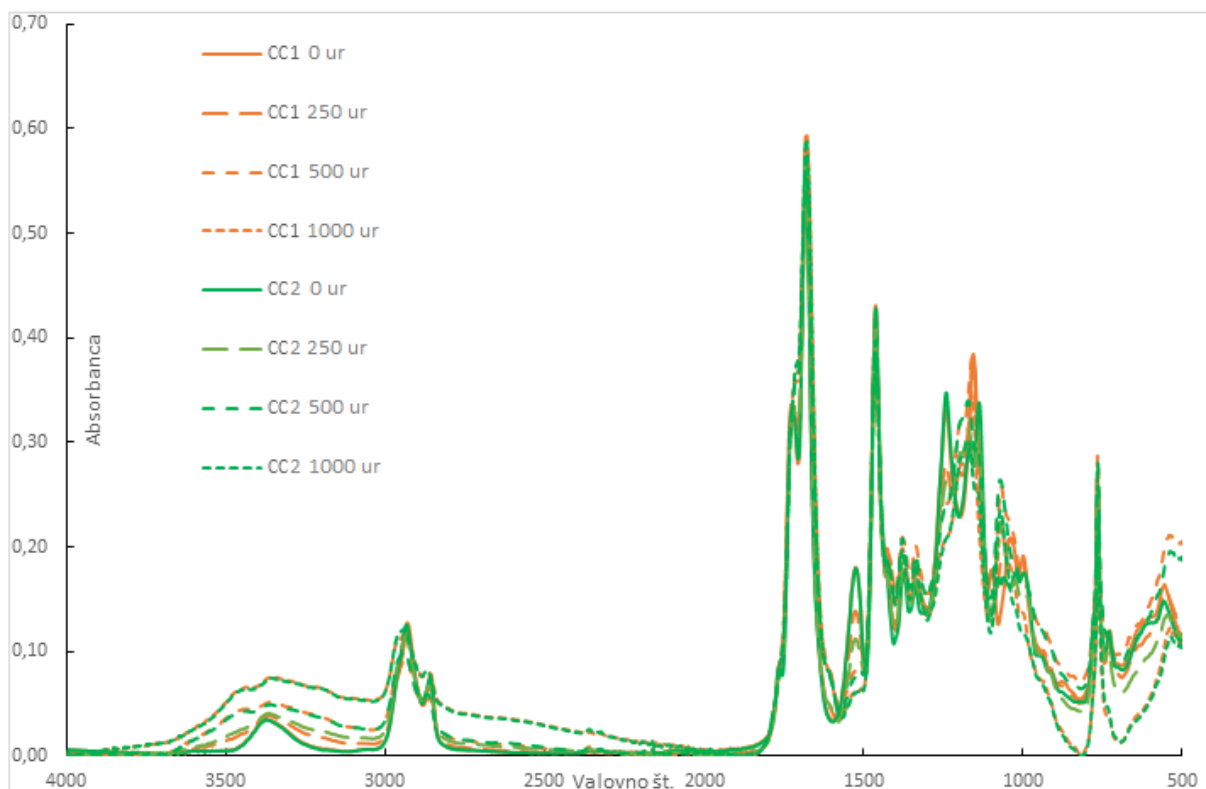
V nadaljevanju pa je predstavljenih še nekaj rezultatov, ki ekvivalenco med poliester polioluma še dodatno dokazujejo. V tabeli 2 so prikazani rezultati osnovnih mehanskih in optičnih lastnosti obeh zamreženih premazov, pripravljenih s sintetiziranimi poliester polioluma [22]. Premaz, ki je pripravljen z uporabo poliester polioluma iz tradicionalnih virov, je označen kot CC1, premaz, pripravljen z uporabo bioosnovanega poliester polioluma pa kot CC2.

Tabela 2: Mehanske lastnosti zamreženih filmov, pripravljenih iz obeh sintetiziranih poliester poliolum [22]

Lastnost	CC1	CC2
Debelina suhega filma [μm]	52,3 ± 2,1	51,7 ± 2,9
Trdota po Königu [s]	60	58
Elastičnost [mm]	> 11,0	> 11,0
Udarna žilavost [kg/cm]	> 100	> 100
Sijaj pri 60° [l]	89,1	89,5
Sijaj pri 20° [l]	82,4	82,2

Ker je pa tudi odpornost na vremenske vplive pomembna lastnost, smo primerjali tudi obstojnost obeh premazov po pospešeni izpostavi v UV-B-komori. Na sliki 1 so prikazani FT-IR spektri pred, po 250, 500 ter 1000 urah izpostave, kjer je že takoj razvidno, da se spektri zelo dobro prekrivajo, kar nam daje dobro indikacijo, da imata oba premaza zelo primerljiv delež fotodegradacije. Spektri kažejo, da je potekla predvsem fotooksidacija, kar je razvidno v izrazitem povečanju širokega OH traku in nižanju intenzitete CH trakov. Po želji kvantifikacije tega smo naknadno izračunali še

POV vrednosti obeh premazov med izpostavo, rezultati pa so zbrani in prikazani v tabeli 3.



Slika 1: Primerjava FT-IR spektrov pred, med in po izpostavi obeh premazov [22]

Tabela 3: Izračunane POV vrednosti obeh premazov [22]

Čas izpostave [ur]	CC1	CC2
0	0,00	0
250	0,53	1,2
500	2,87	2,83
1000	8,64	8,21

Tudi iz rezultatov POV vrednosti smo opazili izredno podobnost med obema premazoma. Iz vseh prikazanih rezultatov smo lahko dokazali ekvivalentnost obeh poliester poliolorov z uporabo več različnih metod, vendar pa je bilo še vedno odprto vprašanje, kako uporaba biosnovanega poliester poliola vpliva na zmogljivost 2K poliuretanskega končnega premaza. Zaradi tega vprašanja je bilo naknadno opravljeno še delo, ki je tudi predstavljeno v tem magistrskem delu.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Za primerjalno analizo dveh dvokomponentnih poliuretanskih premazov je primerjava bazirala na testih in analizah, ki so običajno primerne za premaze, ki se uporabljajo v ACE (kmetijska in gradbena mehanizacija ter oprema za zemeljska dela) segmentu premazne industrije. V tem delu sta bila prejeta dva tipa dvokomponentnih premazov, ki sta bila pripravljena po principu recepta, prikazanega v tabeli 4.

Tabela 4: Princip recepta priprave dvokomponentnega poliuretanskega premaza [36, 37]

Zaporedna št. komponente	Komponenta sistema	Funkcija	Proizvajalec	Utežni delež (%)
1	Domacryl 5485 75 Bac	Vezivo	Helios Resins	43,3
2	Disperbyk-2150	Omakalo in dispergirno sredstvo	BYK	4,8
3	n-butil acetat : metoksiopropil acetat 2:1	Topilo		1,6
4	Claytone AF	Reološki aditiv	BYK	1
5	Heliogen Blue L 7085	Pigment	Sun Chemical	0,1
6	Yellow 10C242	Pigment	Shepherd Color	1,7
7	Titanov dioksid RC 833	Pigment	Cinkarna	17,1
8	Farbruss FW 200	Pigment	Orion Engineered Carbons	0,6
9	Blanc Fixe Micro	Polnilo	Solvay	7,7
	20 minut mletja pri 17 m/s			
10	Domacryl 5485 75 Bac	Vezivo	Helios Resins	8,4
11	Poliester polioliol brez topil	Vezivo	Helios Resins	10
12	n-butil acetat : metoksiopropil acetat 2 : 1	Topilo		0,8
13	Butilglikol acetat	Topilo		2
14	BYK-320	Površinski aditiv	BYK	0,4
15	BYK-3760	Površinski aditiv	BYK	0,4
16	K-Kat XK-672	Katalizator	King	0,1
				100
17	Tolonate HDT 90	Trdilec		32,5
18	n-butil acetat	Topilo		12,8
				45,3

Pripravljene premazi so bili prejeti v tekočem stanju ter aplicirani na cink fosfatiranih ploščah z nanesenim kataforeznim temeljem. Sama izvedba testiranja je bila razdeljena na več delov, in sicer testiranje lastnosti mokrega filma premaza, testiranje aplikacijskih lastnosti premazov, testiranje mehanskih lastnosti utrjenih premaznih sistemov in na koncu še pospešena izpostava premaznih sistemov.

V sklopu rezultatov sta bila premaza obravnavana kot premaz A in premaz B, njuna klasifikacija je podana v tabeli 5.

Tabela 5: Klasifikacija obeh tipov premazov na podlagi tipa uporabljenega poliester poliola

Premaz	Tip uporabljenega poliester poliola
Premaz A	Poliester polioli iz konvencionalnih virov
Premaz B	Bioosnovan poliester polioli

3.2 Testiranje lastnosti mokrega filma premaza

V prvi fazi testiranja je bilo opravljeno določanje lastnosti mokrega filma premaza, kjer so bile izvedene meritve gostote s piknometrom, določen delež suhe snovi ter opazovana finost mletja obeh pripravljenih tekočih premazov. Vse tri meritve so bile izvedene v skladu z ustreznimi ISO standardi.

3.2.1 Določanje gostote s piknometrom

Gostota premazov je bila določena z uporabo piknometra, pri čemer je bila meritev izvedena po standardu ISO 2811-1 [38]. V osnovi je princip meritve precej enostaven, za meritev je bil uporabljen kovinski piknometar (Erichsen) volumna 50 cm³ (slika 2), v katerega je bil pri standardni temperaturi (23 ± 0,5 °C) vlit tekoč premaz in izmerjena skupna masa, glede na volumen piknometra pa je bila potem lahko izračunana gostota tekočega premaza po enačbi 13.

$$\rho = \frac{m_p - m_0}{V_p} \quad (13),$$

pri čemer je:

- ρ - gostota (g/cm³),
- m_p - masa piknometra s tekočino (g),
- m_{p0} - masa piknometra brez tekočine (g),
- V_p - volumen piknometra (cm³).



Slika 2: Uporabljen piknometar z volumnom 50 cm³ (levo: zaprt piknometar; desno: odprt piknometar)

3.2.2 Delež suhe snovi

Delež suhe snovi je bil določen po metodi, navedeni v standardu ISO 3251 [39]. Pri tej metodi je bilo na kovinsko posodico nanešen 1 g vzorca, ustrezno je bila zapisana masa in posodica z vzorcem postavljena v sušilno peč za 60 minut na 125 °C. Po preteku zastavljenega časa je bila posodica z vzorcem prenesena iz peči v eksikator z namenom, da se vzorec ohladi. Na koncu je bila posodica z vzorcem ponovno stehtana, zapisana masa in izračunan delež suhe snovi z uporabo enačbe 14:

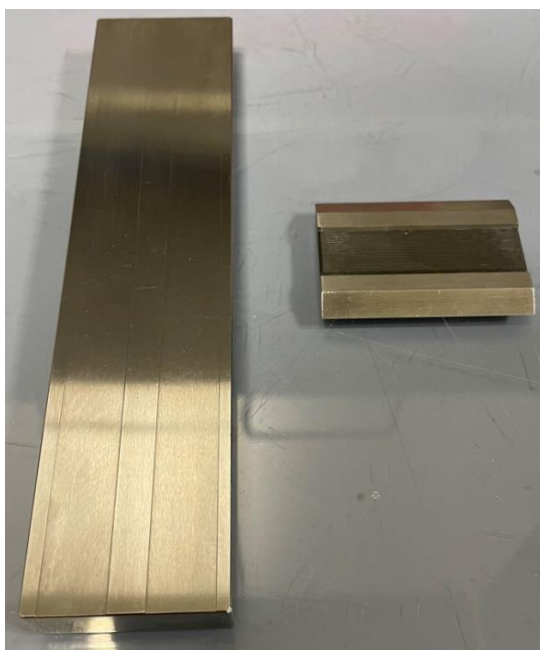
$$W_{SS} = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (14),$$

pri čemer je:

- W_{SS} - masni delež suhe snovi (%),
- m_0 - masa kovinske posodice brez vzorca (g),
- m_1 - masa kovinske posodice z vzorcem pred sušenjem (g),
- m_2 - masa kovinske posodice z vzorcem po sušenju (g).

3.2.3 Finost mletja

Finost mletja je bila določena po metodi, navedeni v standardu ISO 1524 [40]. Pri tej metodi je bil uporabljen grindometer z merilno skalo od 0 do 50 μm (slika 3). Meritev je bila izvedena tako, da je bila na konec grindometra nanešena manjša količina tekočega vzorca in z uporabo priloženega strgalom razvlečen po dolžini grindometra. Na koncu je bil razvlečeni premaz opazovan z obzirom na merilno skalo in glede na to, pri kateri vrednosti je bil opažen pojav prvih delcev odčitane finosti mletja.



Slika 3: Grindometer s strgalom

3.3 Testiranje aplikacijskih lastnosti premazov

Po opravljenem testiranju lastnosti mokrih filmov obeh premazov je bilo na vrsti testiranje aplikacijskih lastnosti. V okviru tega so bile izmerjene reološke lastnosti obeh premazov, izvedena meritev obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi («pot-life») ter na koncu še opravljena meritev časa sušenja. S temi analizami je bilo ugotovljeno, kako se bosta premaza obnašala ob nanosu na substrat (ob aplikaciji).

3.3.1 Meritev reologije premazov

Reologija se ukvarja s kvantitativnim določanjem reoloških lastnosti preiskovanega sistema na eksperimentalen način. Obstaja pet glavnih tipov reometrov, in sicer:

- rotacijski viskozimeter s koncentričnim ali koaksialnim valjem,
- rotacijski viskozimeter z valjem v »neskončnem« mediju,
- rotacijski reometer s stožcem in ploščo («cone-plate») ali ploščo in ploščo («plate-plate»),
- krilni reometer,
- reometer s kapilarno cevjo.

Prvi štirje reometri se običajno uporabljajo za pridobivanje reološki lastnosti tekočin ali precej mehkih past. Zadnji pa se po navadi uporablja za merjenje reologije trših (bolj togih) past. Teoretično bi morale biti temeljne reološke lastnosti neodvisne od instrumentov, na katerih se merijo, zato bi morali različni instrumenti dati enake rezultate. Vendar je to idealen koncept in različni instrumenti le redko dajo enake rezultate. Zato je pomembno razlikovati prave reološke lastnosti materiala od subjektivnih (empiričnih in na splošno od instrumentov odvisnih) karakterizacij materiala. Reometrijo lahko na splošno razdelimo v dve kategoriji:

- karakterizacija pri enakomernem strigu – ta nam zagotavlja podatke o viskoznosti tekočih materialov in/ali simulira strižno hitrost procesa. Zagotavlja informacije o odzivu materiala na različne režime pretoka z merjenjem njegove viskoznosti, ki je običajno odvisna od strižne hitrosti;
- dinamični ali oscilacijski strig – ta nam zagotavlja strukturne informacije, časovno odvisnost in temperaturno stabilnost/odvisnost materiala. Omogoča razlikovanje med prispevki elastičnosti in viskoznosti k izmerjeni napetosti kot funkciji frekvence z merjenjem modulov shranjevanja («storage modulus») in modulov izgub («loss modulus»). Ti testi so lahko tudi nedestruktivni za strukturo vzorcev, saj je količina obremenitve vzorca zelo majhna [41].

Meritve reoloških lastnosti obeh premazov so bile izvedene skladno z metodo, opisano v standardu ISO 3219 [42]. Meritve tečenja so bile izvedene na pigmentiranih komponentah obeh premazov kot tudi na pripravljenih mešanicah premazov (pigmentiran premaz + trdilec), na mešanicah premazov pa sta bili opravljeni tudi t. i. 3TT (tritočkovni test, sestavljen iz oscilacije, rotacije in ponovne oscilacije) meritvi za določitev regeneracije premaza po vneseni deformaciji. Mešanici sta bili pripravljene v

utežnem razmerju premaz + trdilec (2,2 : 1). Meritve so bile izvedene na reometru Anton-Paar MCR 702 (slika 4). V prvem delu so bile opravljene meritve krivulj tečenja (»flow curve«) pri 20 °C z uporabo plošče in plošče (»plate-plate«) senzorja PP25, v drugem delu pa sta bili opravljeni še predhodno omenjeni 3TT meritvi pri strižni hitrosti 2000 s⁻¹, strižni deformaciji 1 % ter frekvenci 1 Hz z uporabo enake temperature in senzorja.



Slika 4: Reometer Anton-Paar MCR 702

3.3.2 Meritev obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi (»pot-life«)

Merjenje obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi (»pot-life«) je v industriji premazov zelo pomembno, saj nam rezultat te meritve podaja informacije o tem, koliko časa bo neka mešanica premaza uporabna in primerna za aplikacijo. Običajno dvokomponentni (ali večkomponentni) premazi potrebujejo dodatek sredstva za premreževanje pred aplikacijo. Pogosto je pri dvokomponentnih premazih determinanta 50 % povečanje viskoznosti, ki onemogoča nadaljnji nanos premaza. Vendar viskoznost ni edina determinanta za določanje obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi, saj se to od tipa do tipa premaza lahko razlikuje. Za nekatere druge premaze je merilo obstojnosti sprememba oprijema premaza, v primeru epoksi premazov na vodni osnovi pa je test za določitev obstojnosti premaza baziran na meritvi spremembe sijaja [43].

V tej študiji je bila meritev obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi merjena po metodi podvojene viskoznosti, ki je opisana v standardu ISO 9514 [44]. Pri tej metodi sta bila analizirana neredčena vzorca obeh premazov na način, da sta bili pri določeni temperaturi pripravljene mešanici obeh komponent (pigmentiran premaz +

trdilec) in v specificiranih intervalih z uporabo DIN čaše (slika 5) izmerjene viskoznosti premaza. Merjenje po specificiranih intervalih je bilo končano, ko se je viskoznost v primerjavi z osnovno vrednostjo podvojila. Ob tem je bil zapisan čas, ki je potekel od priprave mešanic premazov in s tem je bil izmerjen »pot-life« pripravljenih premazov.



Slika 5: DIN čaša in štoparica za merjenje časa

3.3.3 Meritev časa sušenja

Meritev časa sušenja premaza je pomembna pri določanju, kdaj je mogoče stopiti v stik s premazano površino, brez da bi prišlo do nabiranja umazanije ali morebitne deformacije površine premaza. V tej študiji je bil čas sušenja izmerjen po metodi, opisani v standardu ISO 9117-4 [45]. Pri tej metodi je bil čas sušenja obeh premazov analiziran z uporabo naprave DTR (»Drying time recorder«). Ta naprava omogoča določanje različnih stopenj sušenja ali nastajanja suhega filma premaza s tem, da iglo vleče v ravni črti ali v krogu. V tem primeru je bila uporabljena metoda A, ki uporablja DTR napravo, ki iglo vleče v ravni črti. Za to metodo sta bila oba premaza z aplikatorjem nanešena na steklene plošče dimenzij 300 x 25 mm z debelino mokrega filma premaza 80 μm . Pripravljene steklene plošče so bile vpete v napravo DTR (TQC Sheen AC3600), čas merjenja sušenja je bil nastavljen na 12 ur (čas, ki ga bo naprava porabila, da igla pride od začetne do končne točke) in začela se je meritev, ki je potekala v prostoru s temperaturo (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ ter zračno vlago (50 ± 5) %. Po končani meritvi smo steklene plošče podrobno opazovali – glede na standard in določen čas, potreben za doseg vsake od petih stopenj sušenja za oba premaza.

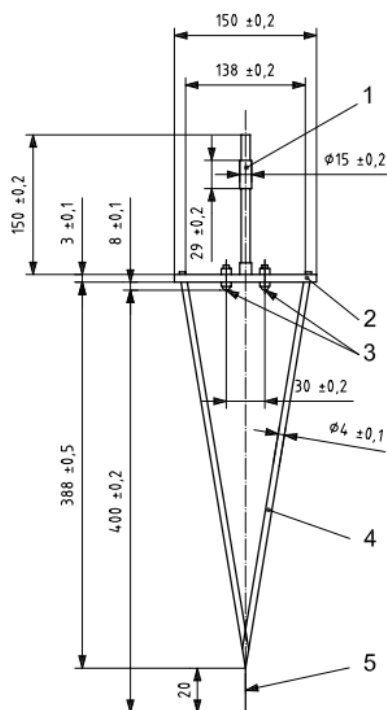
3.4 Testiranje mehanskih lastnosti premaznih sistemov pred izpostavo

Po testiranju aplikacijskih lastnosti premazov smo testirali še mehanske lastnosti obeh premazov. Premaza sta bila predhodno nanešena na cink fosfatiranih ploščah s

kataforeznim temeljem. Pred začetkom testiranja mehanskih lastnosti je bila po standardu ISO 2178 [46] določena še debelina kataforeznega temelja ter debelina celotnega sistema (premaz + kataforezni temelj). V okviru testiranja mehanskih lastnosti so bile opravljene meritve trdote po Königu, s svinčnikom in po Buccholzu, testiran oprijem premaza ter izmerjeni udarna žilavost in elastičnost premaznega sistema, na koncu pa je bil opravljen še preizkus kamenjanja.

3.4.1 Meritev trdote po Königu

Pri testiranju trdote po Königu uporabljamo nihalo, prikazano na sliki 6. Nihalo pride v stik s premazano ploščo skozi dve jekleni krogli in niha naprej in nazaj pod majhnim kotom. Rezultat preizkusa se navede kot čas (v sekundah), potreben za blaženje nihanja od višjega do nižjega kota (od navpičnice) – od 6 do 3° v primeru Königovega nihala. Običajno trši premazi dosegajo daljše čase, vendar pa lahko mehki, gumijasti premazi tudi podaljšajo čas, potreben za blaženje nihanja nihala. Na podlagi razumne predpostavke, da je glavni prispevek k dušenju nihala absorpcija mehanske energije s filmom, je te očitno nasprotujoče si rezultate mogoče pojasniti z modulom izgub. Vrednosti modula izgub so nizke v regijah pod in precej nad T_g in so najvišje v vmesnem prehodnem območju. Nizek modul izgub je lahko razlog za daljše čase blaženja tako za mehke, gumijaste filme z vrednostmi T_g pod sobno temperaturo, kot za trde filme z vrednostmi T_g precej nad sobno temperaturo [47].



Slika 6: Nihalo za meritev trdote po Königu [48]

V tej študiji so bile meritve trdote po Königu izvedene v skladu z metodo, opisano v standardu ISO 1522 [48]. Testiranje je bilo izvedeno z napravo BYK pendulum hardness tester 5858, ki je bila predhodno kalibrirana. Testiranje je bilo izvedeno tako,

da je bila plošča s premazom postavljena v napravo, nanjo spuščeno nihalo ter zamaknjeno za 6°. Nato je bilo nihalo spuščeno in začela se je meritev časa nihanja. Ko se je kot nihanja znižal s 6 na 3°, je naprava avtomatsko zabeležila končni čas nihanja. To testiranje je bilo za vsak premaz opravljeno v treh paralelkah in izračunana je bila povprečna vrednost meritev. Z metodo po Königu je bil testiran razvoj trdote obeh premazov v prvem tednu po aplikaciji, in sicer tako, da so bile meritve izvedene 24, 48, 72 in 168 ur po aplikaciji.

3.4.2 Trdota s svinčnikom

Široko uporabljen preizkus za testiranje trdote je test s svinčnikom. Pri tem testiranju se lahko uporabljajo svinčniki s trdotami od 6B (najmehkejši) do 9H (najtrši). Konica svinčnika v tem primeru ni nabrušena kot pri pisanju, ampak je izrezana s pravokotnim drgnjenjem po abrazivnem papirju. Seznam svinčnikov z ustreznimi trdotami za uporabo pri tem testu je prikazan na sliki 7.

9B - 8B - 7B - 6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H - 7H - 8H - 9H

Mehkejši

Trši

Slika 7: Seznam trdot posameznih svinčnikov za test trdote [49]

Test poteka tako, da je v ustrezno držalo vstavljen svinčnik z določeno trdoto pod kotom 45° glede na ploščo in potisnjen naprej s pritiskom tik pod tem, kar bi zlomilo svinčnik. Končna trdota je navedena kot stopnja trdote svinčnika, ki še ne poškoduje površine [47].

V tej študiji je bil test izveden po metodi, opisani v standardu ISO 15184, s pomočjo naprave BYK PH-5800 (slika 8) in potekal je po omenjenem protokolu od mehkejšega do tršega svinčnika [49]. Kot končni rezultat trdote obeh premaznih sistemov je bila zabeležena trdota svinčnika, ki še ni poškodovala površine premaznih sistemov.



Slika 8: Naprava za izvedbo meritve trdote s svinčnikom [50]

3.4.3 Trdota po Buchholzu

Meritev trdote po Buchholzu je metoda za ocenjevanje premaza in njegove odpornosti proti indentaciji. Za ta test se uporablja posebno opremo, prikazano na sliki 9.



Slika 9: Naprava za izvedbo meritve trdote po Buchholzu (levo: mikroskop s skalom za ocenjevanje; desno: naprava s kovinsko konico) [51]

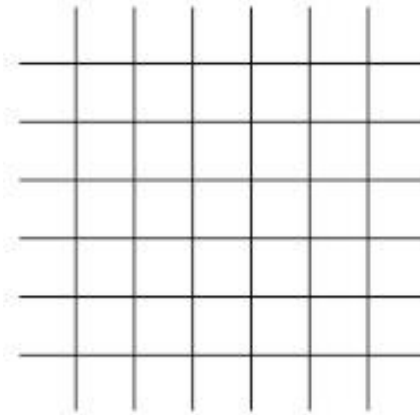
Za izvedbo tega testa se na vzorcu premaza uporabi omenjena naprava s kovinsko konico. Naprava s to konico pritiska na površino premaza določen čas, ki je merjen s pomočjo štoparice. Kombinacija te obremenitve in ostre konice ustvari vdolbino v premazu, ki se ji v naslednjem koraku z uporabo mikroskopa z dodanimi gradiacijami, prikazanimi na leči za opazovanje, izmeri velikost vdolbine, ki je nastala zaradi konice naprave. Opazovano meritev nato primerjamo z vrednostmi, ki jih lahko najdemo v tabeli, in enačimo velikost vdolbine z vrednostjo trdote [52].

V tej študiji je bila trdota po Buchholzu določena skladno z metodo, opisano v standardu ISO 2815 [53]. Za test je bila uporabljena naprava Erichsen indentation hardness tester 263 in meritev izvedena tako, da se je za vsak premazni sistem izvedlo 5 paralelnih meritev, iz katerih se je odčitala vrednost trdot in na koncu izračunala povprečna vrednost.

3.4.4 Adhezija premaza

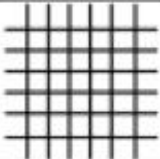
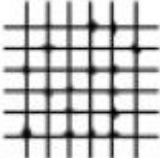
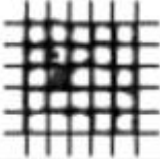
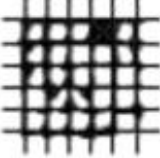
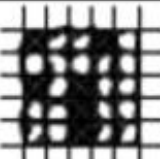

Ker je odličen oprijem eden od osrednjih temeljev, na katerih temelji vrhunski premazni sistem, obstaja velika potreba po kvantitativnih, ponovljivih testih adhezije premazov. Na žalost je oprijem premaza težko kvantificirati. Kot je dobro znano, je slab oprijem premaza lahko izmeriti, saj so sile, potrebne za razslojevanje in delaminacijo majhne. Težava nastane pri premaznih sistemih z močnim oprijemom, saj ga je zelo težko izmeriti. Ko se adhezivna moč približa kohezivni moči substrata ali premaza, postane kvantifikacija adhezije še večji izziv. Zaradi tega se je industrija premazov tradicionalno zanašala na kvalitativne meritve adhezije premazov [47].

Verjetno najpogosteje uporabljeni test za določanje adhezije je t. i. »cross-cut« test, kjer se z uporabo naprave s 6 ali 11 ostrimi rezili na vzorec naredijo zareze, ki jim sledijo zareze pravokotno na prve (slika 10) [47].



Slika 10: Prikaz zarez pri »cross-cut« testu

Nato se na površino doda trak lepilnega traku, ki je dobro pritisnjen na vzorec in nato povlečen s površine pod določenim kotom. Adhezija je nato ocenjena kvalitativno glede na skalo od 0 do 5 (slika 11) [47].

Ocena	Izgled površine vzorca kjer je bil opravljen cross-cut test
0	
1	
2	
3	
4	
5	

Slika 11: Tabela za analizo končnih rezultatov cross-cut testa [54]

V tej študiji je bil test adhezije premaza opravljen skladno z metodo, opisano v standardu ISO 2409 [54]. Za testiranje obeh premaznih sistemov je bila uporabljena naprava Erichsen Cross Hatch Cutter Model 295 na način, da so bile na plošče s premazom narejene zarezne po omenjenem postopku in premaz dodatno odstranjen s pomočjo lepilnega traku. Nato je bil opazovan delež odstranjenega premaza in glede na tabelo, podano v standardu, tudi določen končen rezultat adhezije obeh premaznih sistemov.

3.4.5 Udarna žilavost

Udarna žilavost je pomembna lastnost premazov, saj nam daje informacije o odpornosti premaza na visoke mehanske obremenitve in napetosti in je pomemben podatek, ki ga je treba upoštevati pri formulaciji in razvoju premaza. Udarna žilavost nam meri odpornost materiala na mehanske udarce, brez kakšnih fizičnih sprememb, vidnih s prostim očesom, ali ob 10-kratni povečavi. Odpornost na udarce premaznega

filma obravnavamo kot disipacijo energije zaradi vibracij ali rotacije različnih molekularnih segmentov tako, da v nobenem trenutku ni dovolj energije, ki bi lahko povzročila razpoko ali pokanje premaznega filma [55].

V principu se udarno žilavost meri z neko vrsto padajoče uteži, kjer je variabilna lahko višina, s katere je utež spuščena ali pa teža same uteži. Za testiranje udarne žilavosti imamo na voljo testiranja po več različnih standardih, in sicer:

- ASTM D2794,
- ASTM G14,
- ISO 6272-1 in -2 [47, 55].

Testiranje v primeru ASTM D2794 poteka tako, da je plošča z nanešenim premazom postavljena pod napravo, znotraj katere imamo krogelno utež poznane mase. To utež se nato spusti na površino premaza z različnih višin in na koncu opazujemo deformacijo, ki je nastala na površini premaza v obliki razpoke. ASTM G14 standard opisuje testiranje, ki se najpogosteje uporablja za testiranje udarne žilavosti premazov za zaščito cevovodov. V tem primeru ponovno uporabljamo utež specificirane teže, ki jo spuščamo z različnih višin, da ustvarimo defekt na površini, s to razliko, da v tem primeru rezultate in prisotnost razpok določamo z uporabo metod, ki uporabljajo visoko napetost za določanje por/razpok v premaznem filmu (npr. Elcometer 266). Ta preizkusna metoda ima velik pomen v industriji premazov za cevovode, za pregledovanje teh in ugotavljanje njihove sposobnosti odpornosti na mehanske poškodbe med transportom, rokovanjem in namestitvijo. Kot zadnji primer pa imamo testiranje, opisano znotraj standarda ISO 6272, kjer opazujemo razpoke ali luščenje premaznega filma s podlage, ko je ta izpostavljena deformaciji zaradi padajoče uteži. Standard je razdeljen na dva dela, in sicer prvi ter drugi del se razlikujeta v tipu uteži, ki ju uporabljata. Za prvi del uporabljamo utež, težko 1 kg s konico premera 20 mm, v drugem delu pa uporabljamo utež, kjer je specificiran samo premer konice, in sicer je ta lahko 12,7 mm ali 15,9 mm.ocene rezultatov se nato lahko opravi po dveh klasifikacijah, in sicer:

- preizkus uspešno/neuspešno – v tem primeru se test izvede pri določeni višini in določeni masi uteži, da se preveri skladnost premaza z določeno specifikacijo,
- preizkus klasifikacije Q – v tem primeru določimo najmanjšo maso in/ali višino padca, pri kateri premaz počni ali se odlušči od svoje podlage tako, da postopoma povečujemo višino padca in/ali maso uteži [47, 55].

V tej študiji je bil uporabljen test v skladu z metodo, opisano v standardu ISO 6272-2 [56]. Za testiranje obeh premaznih sistemov je bila uporabljena naprava BYK impact tester 5512 (slika 12). Samo testiranje je bilo izvedeno tako, da je bila utež z različnih višin spuščena na površino utrjenega premaznega filma, dokler ni bila dosežena višina spusta uteži, pri kateri je bil opazen nastanek razpok ali odstopanje premaznega filma.



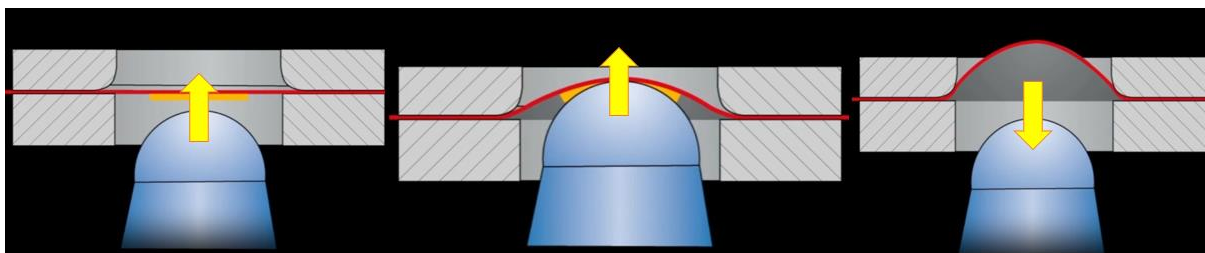
Slika 12: BYK impact tester 5512 [57]

3.4.6 Elastičnost premaznega sistema

Elastičnost premaznega sistema je lastnost materiala, ki jo opisujemo z upogibnim elastičnim modulom. Upogibni elastični modul označuje sposobnost premaznega sistema, da se upogne ob dodatku neke sile pravokotno na dolgi rob vzorčne površine. Mednarodna standardna enota za upogibni elastični modul je paskal (Pa ali N/m^2) [58].

Kadar se premazi nanašajo na substrate, ki so lahko podvrženi deformacijam (npr. plastika, kovina ali les), je nujno, da je premaz sposoben brezhibno prenesti deformacijo materiala. Preizkušanje elastičnosti premaza je lahko v pomoč pri preprečevanju težav v življenjski dobi premaza. Pogost način za testiranje elastičnosti premaza je nanos tega na substrat. Pustimo, da se premaz v celoti zamreži in posuši, nato pa se substrat s premazom upogne na upogibnem testu, opravi test udarne žilavosti ali pa se opravi test elastičnosti s prodorom sferičnega trna [58].

V tej študiji je bil opravljen test elastičnosti premaznega sistema po standardu ISO 1520 z metodo testiranja elastičnosti s prodorom sferičnega trna in z uporabo naprave Erichsen Modell 202 EM. Test s prodorom sferičnega trna je namenjen testiranju raztezka in deformabilnosti premaza, nanešenega na kovinsko podlago. Pri tem preizkusu je kovinski substrat s premazom izpostavljen postopni deformaciji s prodorom sferičnega trna. Test je izveden tako, da se premazni sistem položi med dva obroča, kjer se ploščica fiksira na mestu. Na ploščo nato pritisne sferični trn z enakomerno hitrostjo, tako da se oblikuje kupolasta oblika s premazom na zunanji strani (slika 13). Deformacijo se povečuje do globine, dogovorjene med zainteresiranimi stranmi (doseganje normativov), ali dokler premaz ne počni in/ali se loči od podlage [58, 59].



Slika 13: Princip meritve elastičnosti z metodo prodora sferičnega trna; na desni strani je prikazana omenjena kupolasta oblika, ki nastane ob deformaciji [58]

3.4.7 Preizkus kamenjanja

Preizkus kamenjanja oz. odpornost premazov proti udarcem kamenja je test, ki nam pomaga razumeti, kako odporni so premazi na zunanjih komponentah avtomobilov ali transportnih vozil, ko vanje pri visokih hitrostih priletijo drobni delci, kot so gramoz in kamenje. Preizkus odpornosti proti udarcem kamenja se izvaja na premazanih kovinskih in plastičnih substratih [60].

V tej študiji je bil preizkus kamenjanja premaznega sistema opravljen po metodi, opisani v standardu ISO 20567-1 [61]. V standardu so opisane tri možne metode za izvedbo testa, razlike med njimi pa so opisane v tabeli 6.

Tabela 6: Zbrane metode za izvedbo testa kamenjanja po standardu ISO 20567-1 [61]

Metoda	Pritisk [kPa ^a]	Masa kamenja [g]	Čas potreben za projekcijo kamenja [s]
A	100 ± 5	2 x 500 ± 20	2 x (10 ± 2)
B	200 ± 10	2 x 500 ± 20	2 x (10 ± 2)
C	200 ± 10	1 x 500 ± 20	10 ± 2
	200 ± 10	1 x 500 ± 20	10 ± 2
Temu sledi pospešena izpostava (npr. korozijsko testiranje), nato			
	200 ± 10	1 x 500 ± 20	10 ± 2

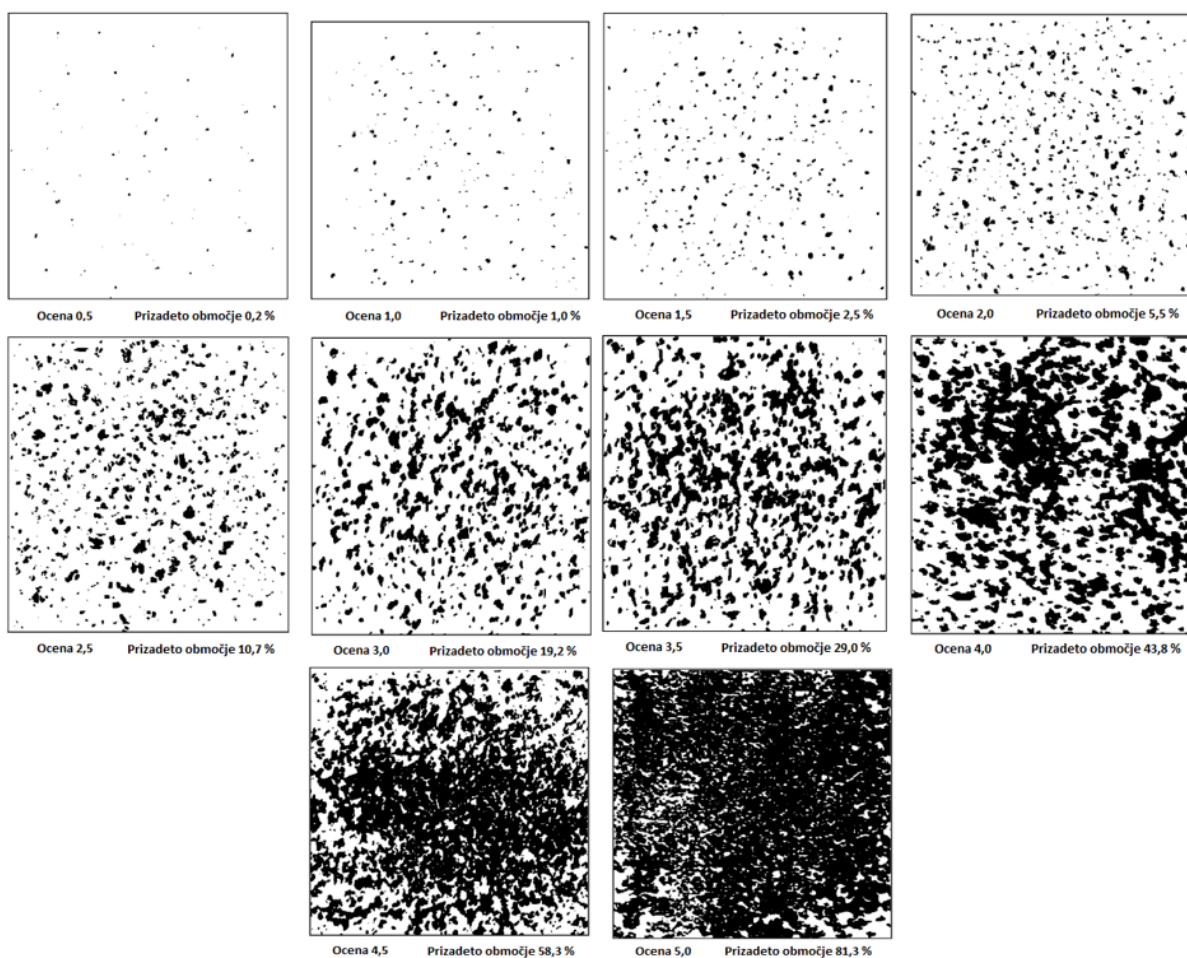
^a 100 kPa = 1 bar

V tem primeru je bila za test uporabljena metoda B. Za samo izvedbo je bila uporabljena naprava proizvajalca Erichsena, prikazana na sliki 14, ter kovinski delci za simulacijo drobnih delcev kamenja. Preizkus je potekal tako, da je bila najprej določena debelina suhega filma obeh premaznih sistemov. Nato je bila ploščica s premazom vpeta v napravo, v katero je bila natresena po standardu zahtevana in natehtana količina kovinskih delcev (500 ± 20 g). Nato je bila ploščica dvakrat obstreljena s kamenjem pri tlaku 200 kPa, zatem pa je bil na poškodovano površino dodan še lepilni trak, ki je bil pod kotom 90°, nato na hitro odlepljen, da so s tem bili odstranjeni še preostali delci premaza, ki se med testiranjem niso popolnoma odstranili s substrata. Škoda, ki je nastala na površini premaznega sistema, je bila nato opazovana vizualno

in ocena dana od 0 do 5 glede na odstotni delež poškodovane površine. Za pomoč pri oceni so bili uporabljeni slikovni standardi, prikazani na sliki 15.



Slika 14: Uporabljena Erichsenova naprava za kamenjanje



Slika 15: Slikovni standardi za pomoč pri oceni škode, nastale pri testu kamenjanja [61]

3.5 Pospešena izpostava premaznih sistemov

Ena najpomembnejših lastnosti premaza je njegova zmožnost ohranjanja učinkovitosti v daljšem časovnem obdobju v predvidenem delovnem okolju. To okolje je lahko notranja stena v enodružinski hiši, zunanost podzemnega cevovoda ali zunanost vozila. Okolje izpostave v vseh treh primerih je drugačno, vendar je še vedno potrebna sposobnost ohranjanja funkcij premaza – estetika, oprijem, zaščita pred korozijo in mehanska učinkovitost. Objekti, ki so večinoma na prostem, so izpostavljeni enemu najzahtevnejših servisnih okolij za premaze. Izpostavljenost sončnemu sevanju, temperaturnim nihanjem, dežju, snegu ter padavinam, kot je kisel dež, vse to ogroža učinkovitost in delovanje večine premazov. Primeri predmetov, ki so izpostavljeni takšnim okoljem, vključujejo avtomobile, letala, kmetijsko opremo, infrastrukturo (mostove in ceste), hiše in zgradbe. Da bi dosegli dolgoročno učinkovitost, zunanji premazi zahtevajo odpornost proti degradaciji zaradi UV-sevanja, odpornost proti hidrolizi in odpornost proti eroziji zaradi dežja in snega [47, 62].

Trajnost premaza se običajno oceni tako, da se ga izpostavi na izbranih zunanjih lokacijah, da se kvantificira učinkovitost premaza v realnem okolju. Čeprav je naravna izpostava na prostem zanesljiva metoda ocenjevanja učinkovitosti premaza, težavo predstavlja predvsem čas, ki je potreben za izvedbo takšne izpostave. Premaz, ki deluje sprejemljivo po petih letih izpostavljenosti testu Florida, nam ne pove nič o njegovi učinkovitosti po petih letih in pol ali 10 letih. Zaradi tega časa trajanja testa je razvijanje premazov samo z uporabo naravne izpostave nepraktično, saj časovni cikli razvoja izdelka niso združljivi s preskusnimi metodami, ki trajajo več kot pet let [62].

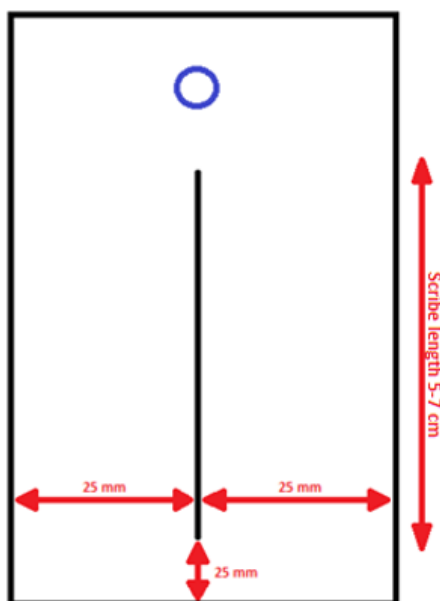
Zato se izdelovalci formulacij premazov močno zanašajo na pospešene teste oz. pospešene izpostave za razvoj in optimizacijo formulacij premazov. Namen pospešenih izpostav je razgraditi premaz s hitrostjo, ki je mnogo hitrejša od tiste, ki se pojavi med naravno izpostavo. Je pa res, da povečana stopnja razgradnje premaza ne sme žrtvovati točnosti rezultatov, kar pomeni, da mora biti korelacija med rezultati pospešene izpostave in naravne izpostave precej visoka. Z različnimi metodami pospešenih izpostav lahko simuliramo različne pogoje, kot so visoka vlaga, slano okolje, nizke in visoke temperature, visoka raven UV-sevanja itd. [47, 62].

3.5.1 Pospešena izpostava v slani komori

Testiranje s pospešeno izpostavo v slani komori se pogosto uporablja kot primerjalno tehniko, nadzor kakovosti materialov in za hiter test zaščite pred korozijo (iskanje napak, por ali poškodb) pri organskih in anorganskih premazih. Za nadzor kakovosti je možna primerjava med vzorci, ki so prevlečeni z enakim premazom. Za primerjalne preizkuse pa je pospešena izpostava v slani komori primerna le, če so si premazi po naravi dovolj podobni. Ta metoda se še vedno uporablja v standardu ISO 12944-6 kot pomoč pri izbiri premaznih sistemov za konstrukcije iz ogljikovega jekla v okoljih s korozivnostjo C2–C5. Vendar pa zaradi slabe korelacije z učinkovitostjo na terenu ter proizvodnje drugih mehanizmov razgradnje, kot jih opazimo na terenu, rezultatov

izpostave v slani komori pogosto ni mogoče uporabiti kot primerjalni vodnik za dolgoročno obnašanje različnih premaznih sistemov, saj se stres med testiranjem v slani komori bistveno razlikuje od tipov stresa, ki se pojavljajo v praksi [63, 64].

V tej študiji je bilo izvedeno primerjalno testiranje v slani komori med obema premaznima sistemoma, in sicer v skladu s standardom ISO 9227 [64]. Oba premazna sistema sta bila testirana v dveh paralelkah, in sicer tako, da je bila najprej vsem pripravljenim ploščicam s premazom pomerjena debelina suhega filma premaza v skladu s standardom ISO 2178 [46]. Zatem je bil na ploščicah napravljen enojni rez dolžine 50–70 mm z orodjem, ki je skladno z Van Laarom in s standardom ISO 17872 [65], ki je prikazan na sliki 16.



Slika 16: Navodila za pripravo reza skladno s standardom ISO 17872

Test pospešenega staranja v slani komori je bil izveden s pomočjo naprave Q-FOG SSP-600, prikazane na sliki 17. Kot elektrolit je bila uporabljena raztopina natrijevega klorida s koncentracijo 50 g/L in pH vrednostjo med 6,5–7,2. Testiranje je trajalo 2016 ur, s tem, da so bile ploščice na vsakih 168 ur (1-krat na teden) fotografirane ter vizualno ocenjene za morebiten pojav defektov na površini. Po preteku zastavljenega časa testiranja so bile ploščice nemudoma ocenjene v skladu s standardi ISO 4628-2 (mehurjenje), ISO 4628-3 (rjavenje), ISO 4628-4 (razpokanje), ISO 4628-5 (luščenje), ISO 4628-8 (delaminacija ter pojav korozije ob rezu) ter ISO 2409 («cross-cut» testiranje) [54, 66-70].



Slika 17: Slana komora Q-FOG SSP-600

3.5.2 Pospešena izpostava v vlažni komori

Testiranje s pospešeno izpostavo v vlažni komori je preizkušen postopek testiranja v industriji premazov, saj je namenjeno za določanje obnašanja premazov v okolju z visokim odstotkom vlage. V tej študiji se je testiranje opravilo v skladu z metodo, opisano v standardu ISO 6270-2 [71]. V tem standardu so navedeni trije tipi testiranja, ki so prikazani ter razloženi v tabeli 7.

Tabela 7: Zbrane metode za izpostave v vlažni komori po standardu ISO 6270-2 [71]

Testna atmosfera		Čas cikla		Pogoji v vlažni komori po dosegu nastavljenih pogojev	
Tip	Kratica	Testno obdobje	Skupno	Temperatura zraka	Zračna vlaga
Atmosfera s konstantno vlažnostjo		Od gretja komore do konca testiranja	/	$(40 \pm 3) ^\circ\text{C}$	Približno 100 %
Atmosfera z izmenjujočim deležem vlage	Izmenjavanje vlage in temperature zraka	8 ur, vključno z gretjem komore	24 ur	$(40 \pm 3) ^\circ\text{C}$	Približno 100 %
		16 ur, vključno s hlajenjem komore		18 do $28 ^\circ\text{C}$	Približno temperatura okolice
	Izmenjavanje temperature zraka	8 ur, vključno z gretjem komore	24 ur	$(40 \pm 3) ^\circ\text{C}$	Približno 100 %
		16 ur, vključno s hlajenjem komore		18 do $28 ^\circ\text{C}$	Približno 100 %

Pri tem testiranju je bila uporabljena metoda CH, pri kateri je prisotna konstantna raven vlage pri konstantni temperaturi. Testiranje je bilo izvedeno s pomočjo naprave Erichsen Hythrotherm 519 (slika 18) in je trajalo 2016 ur, s tem, da so bile ploščice na vsakih 168 ur (1-krat na teden) fotografirane ter vizualno ocenjene za morebiten pojav poškodb na površini. Po preteku zastavljenega časa testiranja so bile ploščice nemudoma ocenjene v skladu s standardi ISO 4628-2 (mehurjenje), ISO 4628-3 (rjavenje), ISO 4628-4 (razpokanje), ISO 4628-5 (luščenje) ter ISO 2409 («cross-cut» testiranje) [54, 66-69].



Slika 18: Vlažna komora Erichsen Hythrotherm 519

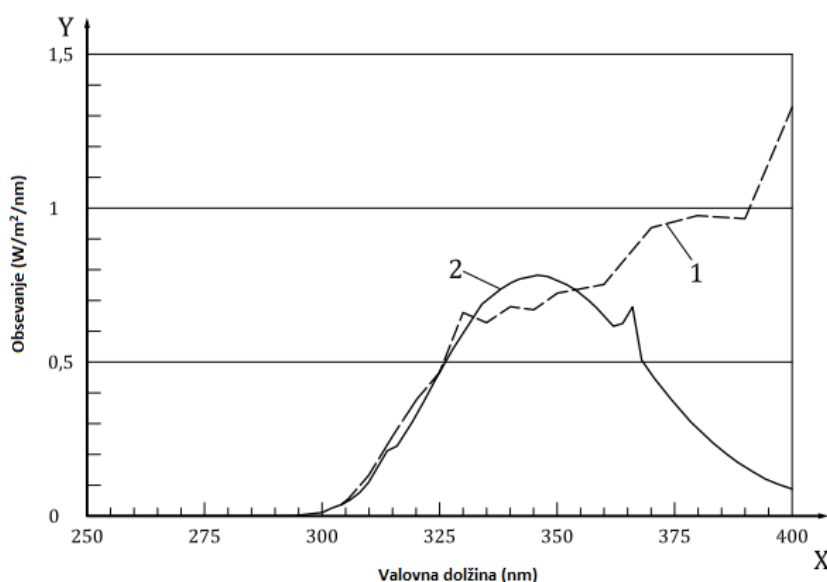
3.5.3 Pospešene izpostave v UV-A-komori

V tej študiji je bilo izvedeno primerjalno testiranje v UV-A-komori med obema premaznima sistemoma, in sicer v skladu s standardom ISO 16474-3 [72]. Znotraj standarda je navedenih več različnih metod, za to testiranje pa je bila izvedena metoda A s ciklom št. 1. Znotraj tega cikla se na 4 ure izmenjujeta cikel obsevanja z UV-svetilkami (z intenziteto $0,83 \text{ W/m}^2/\text{nm}$) ter kondenzacijski cikel brez obsevanja z UV-svetilkami. Oba premazna sistema sta bila testirana v dveh paralelkah, in sicer tako, da smo vsem ploščicam s premazom najprej pomerili sijaj in barvno metriko.

Testiranje je bilo izvedeno s pomočjo naprave QUV Accelerated Weathering Tester, prikazane na sliki 19, v napravi pa so bile uporabljene fluorescentne UV-svetilke z maksimumom sevanja pri valovni dolžini 340 nm (UVA-340), katerih spektralno območje v primerjavi s sončno svetlobo je prikazano na sliki 20. Testiranje je trajalo skupno 2016 ur s tem, da sta bila ploščicam na vsakih 168 ur (1-krat na teden) pomerjena sprememba sijaja ter barvne metrike, na vsakih 504 ur izpostave pa se je opravilo še analizo površine z uporabo metod FTIR-ATR in SEM/EDS.



Slika 19: UV-komora QUV Accelerated Weathering Tester

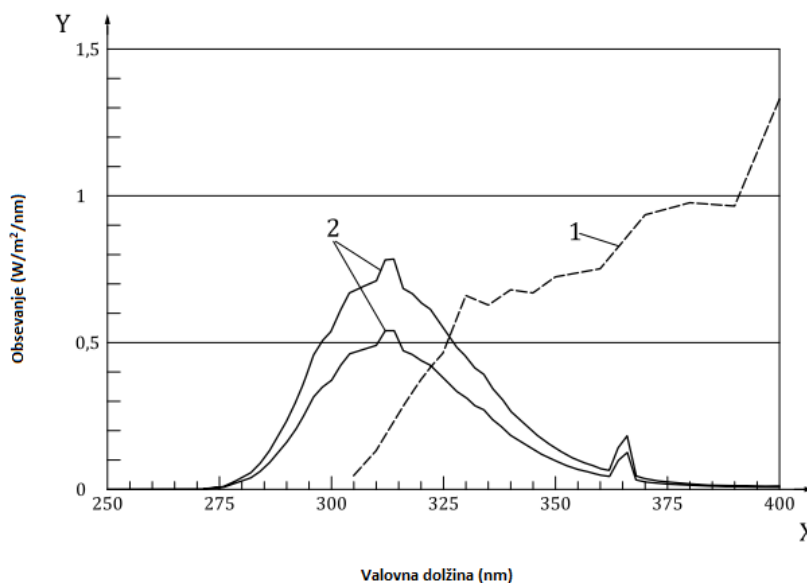


Slika 20: Spektralno območje UVA-340-svetilke (neprekinjena črta, označena s št. 2) v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe (prekinjena črta, označena s št. 1) [72]

3.5.4 Pospešene izpostave v UV-B-komori

V tej študiji je bilo izvedeno primerjalno testiranje v UV-B-komori med obema premaznima sistemoma, in sicer v skladu s standardom ISO 16474-3 [72]. Znotraj standarda je navedenih več različnih metod, za to testiranje pa je bila izvedena metoda C s ciklom št. 4. V tem ciklu se na 4 ure izmenjujeta cikel obsevanja z UV-svetilkami (z intenziteto $0,71 \text{ W/m}^2/\text{nm}$) ter kondenzacijski cikel brez obsevanja z UV-svetilkami. Oba premazna sistema sta bila testirana v dveh paralelkah, in sicer tako, da sta bila najprej vsem ploščicam s premazom pomejena sijaj ter barvna metrika.

Testiranje je bilo prav tako kot v primeru UV-A testiranja izvedeno s pomočjo naprave QUV Accelerated Weathering Tester, prikazane na sliki 19. V napravi pa so bile uporabljene fluorescentne UV-svetilke z maksimumom sevanja pri valovni dolžini 313 nm (UVB-313), njihovo spektralno območje v primerjavi s sončno svetlobo pa je prikazano na sliki 21. Testiranje je trajalo skupno 1008 ur, s tem, da sta bila ploščicam na vsakih 504 ur (1-krat na teden) pomerjena sprememba sijaja ter barvne metrike, prav tako pa se je na 504 ur izpostave opravilo še analizo površine z uporabo metod FTIR-ATR in SEM/EDS.



Slika 21: Spektralno območje UVB-313-svetilke (neprekinjena črta, označena s št. 2) v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe (prekinjena črta, označena s št. 1) [72]

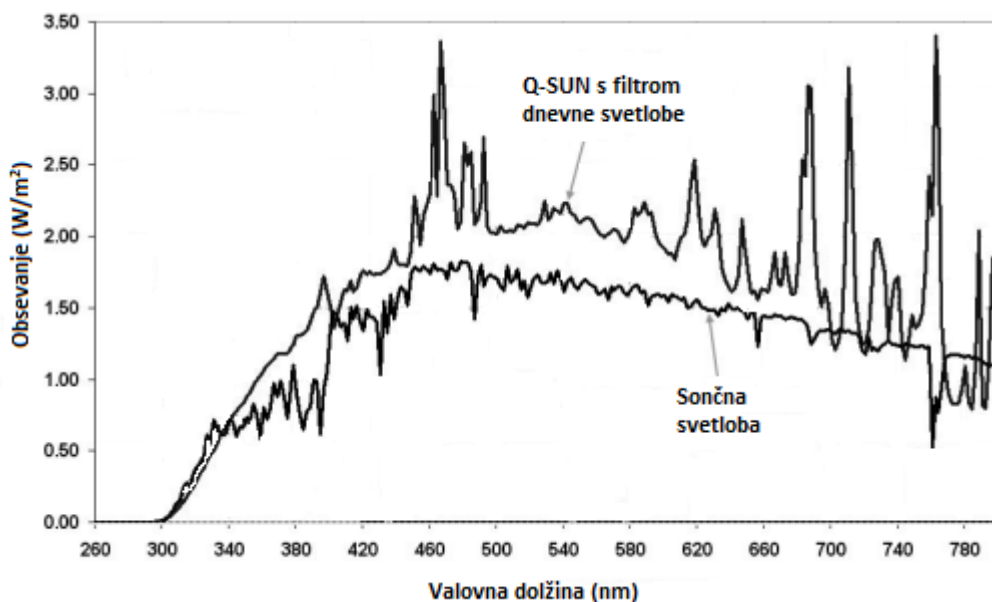
3.5.5 Pospešene izpostave v ksenon komori

V tej študiji je bilo izvedeno primerjalno testiranje v ksenon komori med obema premaznima sistemoma, in sicer v skladu s standardom ISO 16474-2 [73]. Znotraj standarda je navedenih več različnih metod, za to testiranje pa je bila izvedena metoda A s ciklom št. 1. Oba premazna sistema sta bila testirana v dveh paralelkah, in sicer tako, da sta bila najprej vsem ploščicam s premazom pomerjena sijaj ter barvna metrika.

Testiranje je bilo izvedeno s pomočjo naprave Q-SUN XE-3 Xenon Test Chamber prikazane na sliki 22, v napravi pa so bile uporabljene ksenon svetilke z dodanim filtrom sončne svetlobe, katerih spektralno območje v primerjavi s sončno svetlobo je prikazano na sliki 23. Testiranje je trajalo skupno 2016 ur s tem, da sta bila ploščicam na vsakih 168 ur (1-krat na teden) pomerjena sprememba sijaja ter barvne metrike, na vsakih 504 ur izpostave pa se je opravilo še analizo površine z uporabo metod FTIR-ATR ter SEM/EDS.



Slika 22: Ksenon komora Q-SUN XE-3 Xenon Test Chamber



Slika 23: Spektralno območje ksenon svetilk z dodanim filtrom dnevne svetlobe v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe [74]

3.5.6 Kemijska odpornost premazov

Glede na to, da je opazovan premaz ciljan za uporabo v ACE segmentu premazov, je treba izvesti tudi analizo odpornosti premazov na določene snovi, s katerimi lahko ta premaz pride v stik med dejansko uporabo. Po navadi gre to za razne alkohole, pogonska goriva, masti in olja. V tej študiji je bilo testiranje izvedeno po metodi, opisani v standardu ISO 2812-4 [75]. Uporabljene kemikalije pa so bile bencin, dizelsko gorivo, sredstvo proti zmrzovanju (ang. antifreeze), izopropilni alkohol, mast ter motorno olje (10W30). Časi izpostav za posamezne kemikalije so prikazani v tabeli 8.

Tabela 8: Zbrani časi izpostav za posamezne kemikalije

Kemikalija	Čas izpostave
Bencin	1 ura
dizelsko gorivo	1 ura
Sredstvo proti zmrzovanju (ang. antifreeze)	6 ur
Izopropilni alkohol	1 ura
Mast	24 ur
Motorno olje (10W30)	24 ur

Testiranje je potekalo tako, da so bile na plošče z obravnavanim premazom dodane manjše količine omenjenih kemikalij. Te kemikalije so bile nato pokrite s steklenim pokrovom, ki je do večje mere preprečil dostop zraka do izpostavljene površine. Kemikalije so bile po določenem času odstranjene in izpostavljena površina je bila pred opazovanjem dobro sprana in osušena. Na izpostavljenih površinah se je nato opazovalo morebiten pojav degradacije v obliki mehurjev, pokanja površine ali morebitne spremembe barve in sijaja.

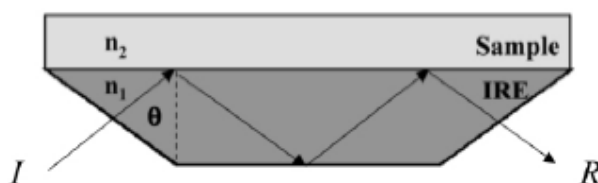
3.6 Metode preiskav pospešene fotokemijske izpostave (UV-A, UV-B ter ksenon izpostava)

Ker je v tej študiji opravljena preiskava premaza, ki bi se uporabljal kot pokrivni premaz, je bil največji del preiskav ter sprotih analiz posvečen predvsem spremembam, ki nastanejo na površini v času fotokemijskih izpostav v različnih komorah. V takšnem primeru pogosto uporabljamo metode, kot so FT-IR (infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo), SEM/EDS (vrstična elektronska mikroskopija z energijskim spektrometrom), meritev proste površinske energije z metodo kontaktnega kota, meritev spremembe sijaja ter barvne metrike in še mnoge druge metode, s katerimi lahko analiziramo kemijsko ali fizikalno spremembo površine premaza.

V okviru te študije so bile glede na razpolago metod uporabljene prav metode, omenjene v prejšnjem odstavku.

3.6.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR) je spektroskopska metoda, ki temelji na interakciji med funkcionalnimi skupinami z elektromagnetnimi sevanji, kar ima za posledico različne nivoje vibracijske energije. Ta tehnika je sposobna kakovostno in količinsko razlikovati vzorce na podlagi njihovih FT-IR karakteristik. Infrardeče (IR) območje elektromagnetnega sevanja zajema valovna števila ($1/\lambda$) v območju od $14000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$, ki jih lahko razdelimo na tri področja, in sicer »near IR«, ki ustreza območju $1/\lambda$ $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, »mid IR« območje, ki pokriva $1/\lambda$ $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, in »far IR« območje pri $1/\lambda$ $400\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ [76]. ATR je vrsta spektroskopije oslabiljenega notranjega odboja svetlobe, pri kateri je vzorec v stiku z notranjim odbojnim elementom (IRE) z visokim lomnim količnikom. Infrardeči žarek se fokusira na rob IRE, odbije skozi IRE in nato usmeri na ustrezen detektor (glej sliko 24) [77].



Slika 24: Shematski prikaz delovanja horizontalnega ATR, kjer je: I = vpadni žarek; R = odbiti žarek; n_1 = notranji odbojni element (IRE); n_2 = opazovani vzorec [77]

Ko vzorec izpostavimo žarku infrardeče svetlobe, bo vzorec del svetlobe absorbiral in emitiral prej omenjeni oslabiljeni žarek (oslabiljeni notranji odboj svetlobe). Absorpcija organskih funkcionalnih vezi je specifična, saj funkcionalne skupine absorbirajo točno določene valovne dolžine, kar nam tudi omogoča njihovo identifikacijo. Točen položaj absorpcijskega maksimuma v infrardečem spektru je poleg same funkcionalne skupine, ki absorbira, odvisen tudi od njene okolice. V splošnem, vez z višjo energijo absorbira svetlobo pri višjem valovnem številu, kar ustreza nižji valovni dolžini, tako so na primer alkeni v infrardečem spektru pri višjem valovnem številu kakor alkani. Pri identifikaciji nam pomaga tudi intenziteta in oblika absorpcijskega vrha [78]. FT-IR spektroskopija je široko uporabljena tudi za karakterizacijo površin trdnih snovi. Na ta način se je veliko uporabljala na področjih, kot so kataliza in karakterizacija polimernih materialov. ATR zagotavlja tudi izvedljivo sredstvo za raziskovanje površine vzorca, ne da bi kakorkoli spremenili njegove značilnosti – gre za nedestruktivno metodo [77].

V tej študiji so bile s pomočjo metode FTIR-ATR analizirane površine vzorčnih ploščic dveh različnih premazov, ki so bile izpostavljene v različnih komorah za pospešeno staranje. Meritve so bile izvedene s pomočjo naprave Thermo Nicolet 6700 FTIR (slika 25) z diamantnim ATR kristalom v območju snemanja med 4000 in 400 cm^{-1} z ločljivostjo 4 cm^{-1} . Meritve so bile opravljene pred izpostavo, po vsakih 504 urah izpostave in po koncu vseh pospešenih izpostav.



Slika 25: FTIR-ATR Thermo Nicolet 6700

Na koncu vseh izpostav pa se je pridobljene spektre uredilo in opravilo integracije površin posameznih vrhov vezi, ki se med pospešeno izpostavo spreminjajo in nam dajejo zadostne podatke o stopnji degradacije premazov. Integrirani sta bili površini NH + OH + CH v regiji $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ ter CH absorpcijskih vrhov. Na podlagi pridobljenih integriranih površin je bila nato izračunana fotooksidacijska vrednost (POV) za oba premazna sistema. Z metodo izračuna fotooksidacijske vrednosti je mogoča zelo dobra primerjava med različnimi premaznimi sistemi, saj nam ta izračun kompenzira izgubo premaznega filma med izpostavo in omogoča količinsko določiti raven degradacije. Fotooksidacijska vrednost je izračunana z uporabo enačbe 15:

$$POV = \frac{(-OH, -NH)_t}{-CH_t} \quad (15),$$

pri čemer je:

- POV - fotooksidacijska vrednost (I),
- $(-OH, -NH)_t$ - integrirana površina -OH in -NH absorpcijskih vrhov z odšteto vrednostjo -CH absorpcijskega vrha pri določenem času izpostave (I),
- $-CH_t$ - integrirana površina -CH absorpcijskega vrha pri določenem času izpostave (I) [79].

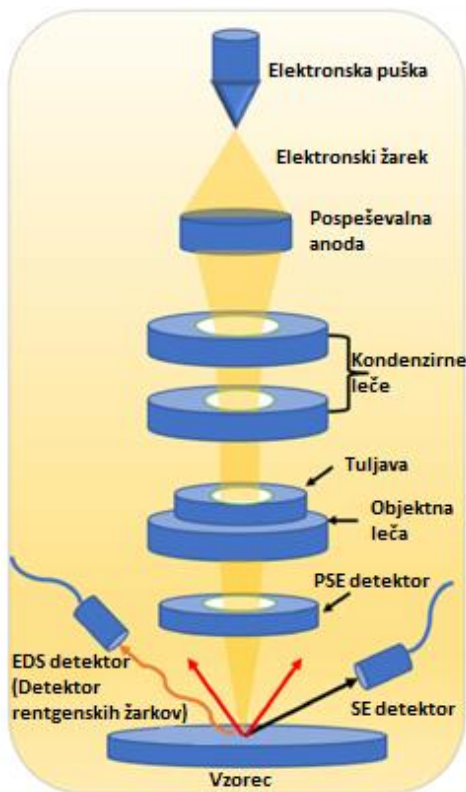
3.6.2 Vrstična elektronska mikroskopija z energijskim spektrometrom (SEM/EDS)

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je zelo uporabna nedestruktivna analitska tehnika, ki omogoča veliko večje povečave v primerjavi z navadnimi svetlobnimi mikroskopi. Pri tej tehniki se kot vir uporablja elektronski žarek, elektromagnetne leče pa se uporabljajo za povečavo slik vzorca. S to metodo lahko pridobivamo slike visoke ločljivosti s približno 100.000-kratno povečavo in s tem nam omogoča raziskovanje precej majhnih delcev in predmetov [80]. Med SEM analizo se površina vzorca opazuje s pomočjo omenjenega elektronskega žarka. Atomi na površini vzorca medsebojno delujejo in oddajajo sekundarne elektrone (SE) iz lastne ovojnice ter povratno sipane elektrone (PSE) iz samega žarka. SE- in PSE- detektorji zbirajo in obdelujejo elektronske signale ter omogočajo vizualizacijo površine vzorca do nanometrskemu merila. SEM običajno deluje pri visokem vakuumu in z visoko napetostjo elektronskega žarka, da se doseže največja ločljivost. To zahteva, da je vzorec prevoden. Če ni tako, je treba vzorec prevleči s prevodnim materialom, npr. z naprševanjem kovin (krom, srebro, zlato itd.), pogosto pa je uporabljeno tudi naprševanje z ogljikom [81].

V primeru premazov ali bioloških vzorcev, ki niso prevodni, je vseeno mogoče opravljati analizo površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom, in sicer z uporabo nizkega vakuumu. V tem primeru se v komoro SEM naprave dodaja majhna količina vodne pare in ob tem molekule vode poskrbijo za odvajanje elektronov od opazovane površine. Čeprav to rahlo zmanjša ločljivost slike, lahko s tem izpustimo morebitno spreminjanje vzorca med analizo [81].

Napredek v SEM tehnologiji je uvedel dodatek tako imenovanega energijsko-disperzijskega spektrometra (EDS), ki nam omogoča hitro zaznavanje elementov, prisotnih v vzorcih, in hkrati zagotavlja kvalitativno in kvantitativno določanje elementov, prisotnih v vzorcih [80]. Ko se sekundarni elektroni oddajo iz vzorca ob interakciji z elektronskim žarkom, bodo elektroni z višjo energijo zapolnili njihov položaj in oddali energijo v obliki rentgenskih žarkov. Vsak element ima svoje specifične rentgenske žarke, ki jih oddaja, in zato je mogoče z uporabo EDS pretvoriti te v preslikavo elementarne sestave na površini vzorca. Te informacije so zelo dragocene za določanje elementarne sestave vzorca, analizo delcev na površini, prav tako pa tudi za določanje elementarne sestave zelo majhnih delcev, ki bi jih bilo težko analizirati npr. s FT-IR [81].

Shematski diagram delovanja SEM/EDS je prikazan na sliki 26.



Slika 26: Sistematski diagram vrstičnega elektronskega mikroskopa, sklopljenega z energijskim spektrometrom (SEM/EDS) [80]

V tej študiji so bile s pomočjo metode SEM/EDS analizirane površine vzorčnih ploščic dveh različnih premazov, ki so bile izpostavljene v različnih komorah za pospešeno staranje. Meritve so bile izvedene s pomočjo naprave ThermoFisher Scientific Axia ChemiSEM, prikazane na sliki 27.

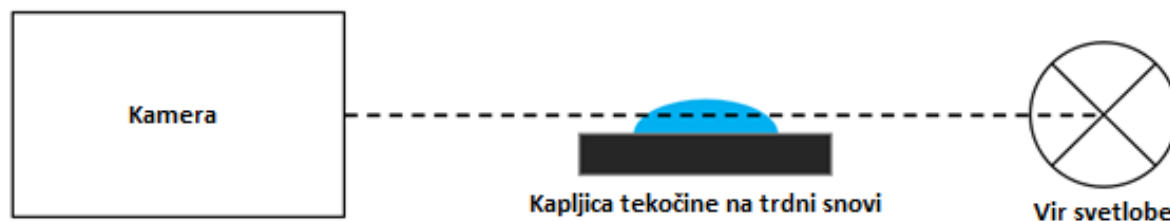


Slika 27: Vrstični elektronski mikroskop ThermoFisher Scientific Axia ChemiSEM

Površine ploščic so bile opazovane in slikane pri 600-kratni ter 2400-kratni povečavi, hkrati pa je bilo opravljena tudi EDS analiza opazovanega območja pri 600-kratni povečavi. Meritve so bile opravljene pred izpostavo, po 1008, 1512 ter 2016 urah izpostave v UV-A-komori v korelaciji z meritvami FTIR-ATR.

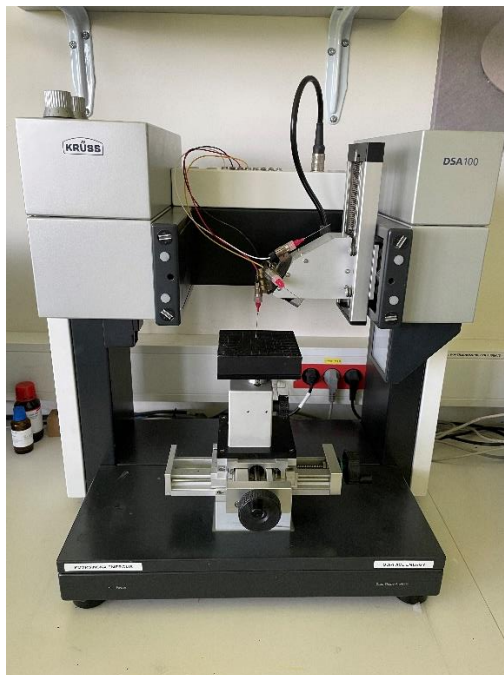
3.6.3 Meritev proste površinske energije z metodo kontaktnega kota

Z meritvijo kontaktnega kota lahko določimo, kako dobro ali slabo bo neka tekočina omakala opazovano trdno snov. Za merjenje kontaktnega kota je bilo razvitih veliko pristopov, vendar je najpogosteje uporabljena metoda sedeče kapljice. Ta je sestavljena iz nanosa kapljice destilirane vode (ali druge testne tekočine) na površino vzorca in merjenja kontaktnega kota, ki nastane na trifazni meji (trdna snov–tekočina–plin). V primeru popolnega omakanja je kontaktni kot 0° . Med 0° in 90° je trdna snov omočljiva, nad 90° pa kaže hidrofobne lastnosti. Teoretična meja kontaktnega kota je 180° , kjer se pojavi tako imenovani učinek lotusa, takšni materiali pa so navedeni kot ultrahidrofobni. Metoda sedeče kapljice je zelo razširjena zaradi enostavnosti merilne postavitve in merilnega protokola, majhnega volumna testne tekočine in velikosti vzorca, potrebnega za meritve [82]. Metoda vključuje svetlobni vir, ploščad, kamor se vzorec namesti, in kamero za zajemanje oblike kapljice in izračun kontaktnega kota. Shema meritve je prikazana na sliki 28.



Slika 28: Princip sistema za merjenje kontaktnega kota, sestavljen iz kamere, srednje ploščadi z vzorcem in virom svetlobe

V tej študiji so bile meritve kontaktnega kota izvedene s pomočjo naprave Krüss DSA 100, prikazane na sliki 29.



Slika 29: Naprava za merjenje kontaktnega kota Krüss DSA 100

Meritve so bile izvedene tako, da se je na vzorec vertikalno dodalo kapljice deionizirane vode, diiodometana (Thermo Scientific, 99 %) ter etilenglikola (Thermo Scientific, ≥ 99 %). Meritve so bile opravljene pred izpostavo in po 1000 urah izpostave v UV-B-komori za pospešeno staranje. Rezultati so izraženi kot povprečje petih meritev kontaktnega kota skupaj s standardno deviacijo, izračunana pa je bila tudi vrednost celotne proste površinske energije. Izračuni so bili opravljeni po metodi Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), opisani v standardu ISO 19403-2 [83].

3.6.4 Meritev spremembe sijaja

Stopnja sijaja premaza je izbrana predvsem zaradi estetike. Premazi lahko variirajo od mat, satenastih, plosijajnih do sijajnih. Sijaj zaščitnega premaza se sčasoma spreminja in te spremembe so lahko posledica staranja premaza in/ali izpostavljenosti sončnemu sevanju (ultravijolični svetlobi). Kot je bilo omenjeno že v prejšnjih odstavkih, so končni premazi, namenjeni za zunanjo uporabo, običajno formulirani s stabilizatorji svetlobe za čim boljšo ohranitev sijaja. Sistemi poliuretanskih, polisiloksanskih in fluoruretanskih smol po navadi ohranijo svoj sijaj dlje kot vinilne, alkidne, akril lateks, epoksi in druge vrste smol. Spremembo sijaja za več kot približno 5 sijajnih enot (GU) človeško oko lahko zazna, manjše spremembe in potrebo po kvantitativni opredelitvi sijaja pa je mogoče določiti samo z merilniki sijaja. Merilniki sijaja delujejo na principu projekcije žarka svetlobe pod določenim kotom (20° , 60° ali 85°) in merjenjem intenzitete direktno odbite svetlobe. Razlog, zakaj se sijaj meri s tremi različnimi geometrijami, 20° , 60° in 85° , je želja, da bi zagotovili jasno razlikovanje med nizkim sijajem in visokim sijajem. V standardni praksi se meritve sijaja opravljajo pri kotu 60° , meritve pri kotu 20° izvajamo v primeru, ko je sijaj, pomerjen pri 60° , višji od 70 sijajnih enot, meritve pri kotu 85° pa izvajamo v primeru, ko je sijaj, pomerjen pri 60° , nižji od 10 sijajnih enot [84].

V primeru, ko spremembo sijaja spremljamo v času izpostave nekega premaza v komori za pospešeno staranje, lahko po koncu opravljenega testiranja opravimo izračun deleža ohranitve sijaja, ki je izražen v %, izračuna pa se ga z uporabo enačbe 16:

$$DOS = 100 \times S_{končni}/S_{začetni} \quad (16),$$

pri čemer je:

- DOS - delež ohranitve sijaja (%),
- $S_{končni}$ - končni sijaj (I),
- $S_{začetni}$ - začetni sijaj (I) [84].

V tej študiji je bil sijaj premazov merjen s pomočjo naprave BYK-, merilcem meglice in sijaja, prikazanim na sliki 30. Meritve so bile izvedene pod kotom 60° v skladu s standardom ISO 2813 [85]. Meritve sijaja so bile izvedene vsakih 168 ur izpostave v UV-A ter ksenon komori, UV-B pa na 504 ur izpostave in vsi rezultati so izraženi kot povprečje petih meritev, izračunan pa je bil tudi delež ohranitve sijaja.



Slika 30: Merilec meglice in sijaja BYK-Gardner

3.6.5 Meritev barvne metrike

Nianse premazov in spremembo teh lahko v industriji premazov merimo s kolorimetri ali spektrofotometri. S temi napravami lahko kvantificiramo in točno določimo barvno nianso našega premaza, s tem pa lahko tudi spremljamo spremembo nianse opazovanega premaza v času izpostave bodisi v komorah za pospešeno staranje ali pa naravni izpostavi. Kolorimetri so bili razviti v skladu s standardizacijo mednarodne organizacije za svetlobo in barve (CIE) kot objektivno orodje za kvantifikacijo barv, ki predstavljajo človeški barvni vid. Kvantifikacijo barv je mogoče izvesti in predstaviti v množici barvnih prostorov in sistemov, od katerih ima vsak svojo aplikacijo. Barvna sistema CIE (1931) RGB (rdeča, zelena, modra) in XYZ opisujeta komponente barve glede na standardizirane referenčne valovne dolžine monokromatskih rdečih, zelenih

in modrih luči. Ta lastnost je izražena v treh ali tristimulusnih vrednostih. Barvni prostor CIELAB iz leta 1976 je trenutno najpogosteje uporabljen barvni prostor [86].

Sistem CIELAB ali CIE $L^* a^* b^*$ je tridimenzionalni barvni prostor, sestavljen iz treh osi, kot je prikazano na sliki 31. Os L^* je siva lestvica z vrednostmi od 0 (črna) do 100 (bela). A^* predstavlja prisotnost rdeče oziroma zelene vrednosti, b^* pa predstavlja prisotnost rumene oziroma modre vrednosti. Enote CIELAB so vsebovale zvezdico (*) za razlikovanje sistema CIELAB od enot drugih barvnih sistemov. Nasičenost (C^*) in numerično vrednost nianse (h^*) je mogoče izluščiti iz vrednosti a^* in b^* z uporabo naslednjih enačb 17 in 18:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (17),$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (18),$$

pri čemer je:

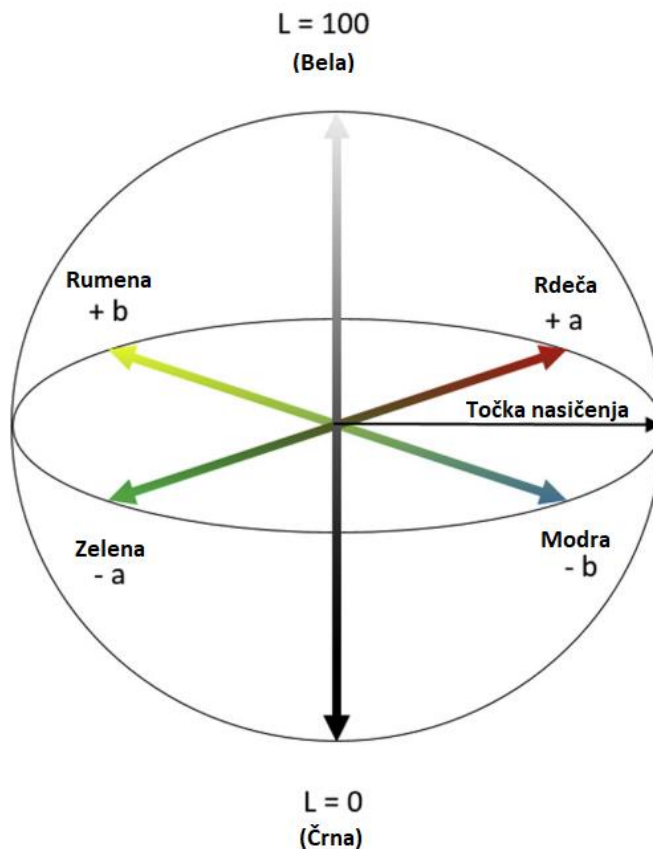
- C^* - nasičenost (l),
- a^* - rdečo/zelena os (l),
- b^* - rumeno/modra os (l),
- h^* - niansa (l).

Skupna razlika v barvni niansi je označena z ΔE , ki upošteva spremembe komponent L^* , a^* in b^* in jih je mogoče izračunati z uporabo enačbe 19:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (19),$$

pri čemer je:

- ΔE - skupna razlika barvne nianse (l),
- ΔL^* - siva lestvica (l),
- Δa^* - rdečo/zelena os (l),
- Δb^* - rumeno/modra os (l) [86].



Slika 31: Diagram CIELAB barvnega prostora [86]

V tej študiji je bila barvna metrika premazov merjena s pomočjo spektrofotometra Datacolor 650. Koordinate barvnega prostora CIE 1976 L^* a^* b^* so bile izračunane v skladu s standardom ISO 11664-4 za ustrezno kvantifikacijo razlike v barvni metriki med premazoma. Meritve so bile izvedene vsakih 168 ur izpostave v UV-A ter ksenon komori, UV-B pa na 504 ur izpostave in vsi rezultati so izraženi kot ΔE [87].

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati testiranja mokrega filma premazov

V naslednji tabeli 9 so zbrane meritve testiranja lastnosti mokrega filma pigmentiranih premazov.

Tabela 9: Zbrane meritve lastnosti mokrih filmov pigmentiranih premazov

Lastnost	Standard	Premaz A	Premaz B
Gostota [g/cm ³]	ISO 2811-1	1,30	1,30
Delež suhe snovi [%]	ISO 3251	79,90	80,00
Finost mletja [μm]	ISO 1524	10	10

Iz zbranih meritev je razvidno, da sta mokra filma obeh premazov skladna po lastnostih, kar nam daje dobro podlago za nadaljnje delo.

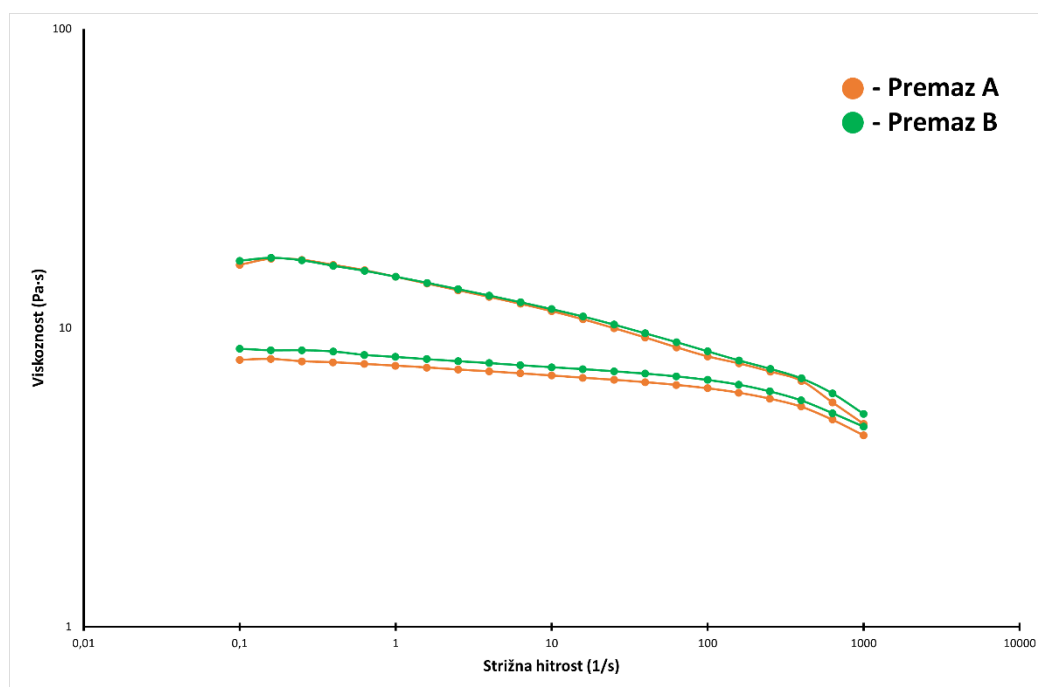
4.2 Rezultati testiranj aplikacijskih lastnosti premazov

4.2.1 Rezultati meritev reologije premazov

V prvem delu testiranja aplikacijskih lastnosti obeh premazov so bile opravljene meritve tečenja (ang. flow) za pigmentirane komponente obeh premazov. V tabeli 10 so prikazane zbrane meritve strižne napetosti ter viskoznosti pri štirih različnih strižnih hitrostih, na sliki 32 pa je še grafično prikazana krivulja tečenja (ang. flow curve) pigmentiranih komponent obeh premazov.

Tabela 10: Meritve strižnih napetosti ter viskoznosti pri določeni strižni hitrosti

Vzorec	Standard	Strižna hitrost [1/s]	Strižna napetost [Pa]	Viskoznost [mPas]
Pigmentirane komponente – premaz A	ISO 3219	0,1	1,63	16259
		1	14,84	14826
		10	113,88	11379
		1000	4778,00	4772,80
Pigmentirane komponente – premaz B		0,1	1,68	16778
		1	14,84	14833
		10	115,67	11559
		1000	5166,30	5160,80



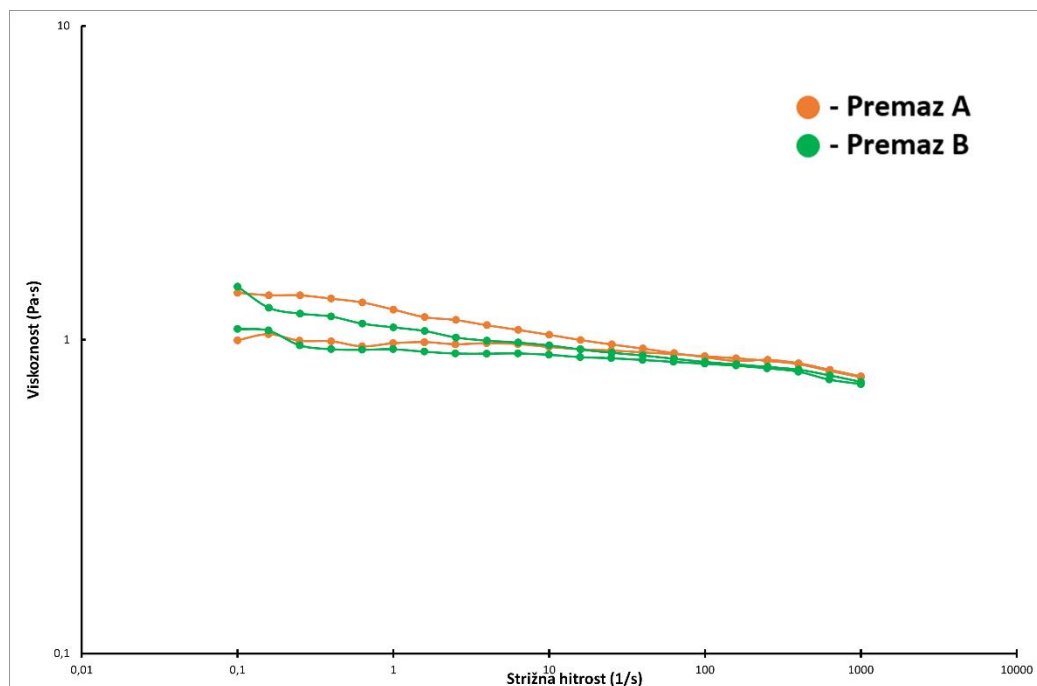
Slika 32: Krivulja tečenja za pigmentirane komponente

Iz prikazanih meritev je opazno, da imajo pigmentirane komponente obeh premazov zelo podobne lastnosti tečenja pri tako nizkih kot tudi visokih strižnih hitrostih, manjše odstopanje je opazno samo pri začetni ter končni strižni hitrosti.

Nato so bile izvedene meritve tečenja za mešanice komponent, ki so bile pripravljene v utežnem razmerju premaz + trdilec (2,2 : 1). V tabeli 11 so prikazane zbrane meritve strižne napetosti ter viskoznosti pri štirih različnih strižnih hitrostih, na sliki 33 pa je še grafično prikazana krivulja tečenja (ang. flow curve) mešanic komponent obeh premazov.

Tabela 11: Meritve strižnih napetosti ter viskoznosti pri določeni strižni hitrosti

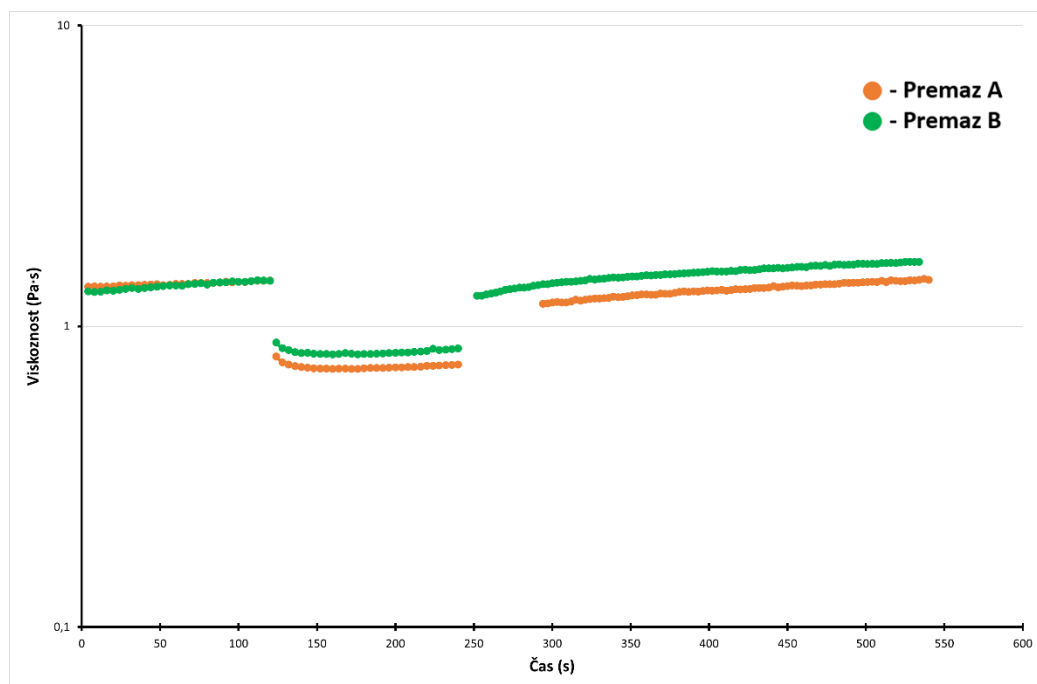
Vzorec	Standard	Strižna hitrost [1/s]	Strižna napetost [Pa]	Viskoznost [mPas]
Mešanica komponent – premaz A	ISO 3219	0,1	0,14	1412,00
		1	1,25	1248,70
		10	10,39	1037,10
		1000	766,87	764,97
Mešanica komponent – premaz B		0,1	0,15	1477,20
		1	1,10	1095,80
		10	9,62	960,17
		1000	736,65	734,82



Slika 33: Krivulja tečenja za mešanice komponent

Iz prikazanih meritev je opazno, da tudi pripravljene mešanice obeh premazov izkazujejo zelo podobne lastnosti tečenja pri tako nizkih kot tudi visokih strižnih hitrostih.

V zadnjem delu je bila na mešanicah komponent za oba premaza opravljena 3TT meritev, s katero so bile pridobljene informacije o regeneraciji premaza po vneseni deformaciji. Na sliki 34 je grafično prikazana krivulja 3TT meritve obeh mešanic premazov.



Slika 34: 3TT krivulja za mešanice komponent

Začetna viskoznost mešanice komponent premaza A pri 3TT meritvi je bila 1353,8 mPas, premaza B pa 1307,1 mPas. Prva stopnja oscilacije je potekala 120 sekund, v tem času pa se je premazu A viskoznost povišala na 1419,8 mPas, premazu B pa na 1418,0 mPas. V drugi stopnji rotacije se je viskoznost obema premazoma znižala, večji padec viskoznosti je bil opažen pri premazu A, kjer je viskoznost padla na 746,1 mPas, v primeru premaza B pa je viskoznost padla na 844,9 mPas. V tretji stopnji ponovne oscilacije pa je bil spremljan čas, ki je potreben, da premaz doseže svojo prvotno viskoznost. Premaz A je svojo prvotno viskoznost dosegel po 525 sekundah od začetka meritve, premaz B pa je svojo prvotno viskoznost dosegel po 318 sekundah. Na podlagi teh rezultatov ocenjujemo, da so razlike med premazoma lepo merljive, saj premaz B rahlo bolje ohranja višjo viskoznost ob vnosu deformacije, prav tako pa ima tudi hitrejšo regeneracijo viskoznosti ob sprostitvi deformacije v primerjavi s premazom A, ampak te razlike s praktičnega vidika niso signifikantne.

4.2.2 Rezultati meritve obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi

V tabeli 12 sta prikazani meritvi obstojnosti komponent premazov v posodi za pripravljene mešanici komponent premaza A in B.

Tabela 12: Zbrane meritve časa obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi

Vzorec	Standard	Čas obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi [min]
Premaz A	ISO 9514	120
Premaz B		120

Na podlagi rezultatov je razvidno, da imata oba premaza uporabno dobo 120 minut od trenutka, ko sta bila zmešana premaz in trdilec.

4.2.3 Rezultati meritve časa sušenja

Čas sušenja je bil od nanosa premaza dalje merjen v 5 stopnjah. Zbrani rezultati s časi, potrebnimi za doseg vsake od 5 stopenj, so prikazani v tabeli 13.

Tabela 13: Zbrane meritve časa sušenja

Vzorec	Standard	Stopnja 1 – čas	Stopnja 2 – čas	Stopnja 3 – čas	Stopnja 4 – čas	Stopnja 5 – čas
Premaz A	ISO 9117-4	12 s	5 ur 14 min	6 ur 8 min	9 ur 11 min	> 12 ur
Premaz B		12 s	5 ur 10 min	6 ur 3 min	9 ur 46 min	> 12 ur

Na podlagi zbranih rezultatov lahko opazimo, da imata oba premaza zelo podoben, če ne skoraj identičen čas sušenja, kar gre v veliki meri najverjetneje pripisati zelo podobnemu receptu obeh premazov – uporaba različnih poliester poliolov očitno nima večjega vpliva na čas začetnega sušenja premaza, nadaljnje utrjevanje pa je spremljano z meritvami trdot, katerih rezultati so prikazani v točki 4.3.1.

4.3 Rezultati testov mehanskih lastnosti premaznih sistemov pred izpostavo

4.3.1 Rezultati meritev trdote po Königu, Buchholzu in s svinčnikom

V tabelah 14, 15 in 16 so prikazani rezultati meritev trdote po različnih metodah za oba premazna sistema.

Tabela 14: Zbrani rezultati meritev trdote po Königu

Metoda	Standard	Čas sušenja	Premaz A	Premaz B
Trdota po Königu [s]	ISO 1522	24 ur	77	77
		48 ur	110	107
		72 ur	131	121
		168 ur	150	141

Tabela 15: Zbrani rezultati meritev trdote po Buchholzu

Metoda	Standard	Čas sušenja	Premaz A	Premaz B
Trdota po Buchholzu [mm]	ISO 2815	168 ur	1,20	1,30

Tabela 16: Zbrani rezultati meritev trdote s svinčnikom

Metoda	Standard	Čas sušenja	Premaz A	Premaz B
Trdota s svinčnikom	ISO 15184	> 168 ur	F	F

Iz zbranih rezultatov je razvidno, da imata oba premaza zelo podobni vrednosti trdot po vseh opravljenih metodah. Manjše razlike so opazne pri meritvah trdote po Königu, kjer lahko vidimo, da ima premaz B v primerjavi s premazom A rahlo nižjo trdoto oz. je mehkejši – to je opazno po nižji vrednosti trdote, izražene v sekundah nihanja nihala. Prav tako je opazna tudi minimalna razlika v trdoti po Buchholzu, kjer ima premaz B za 0,1 mm višjo izmerjeno vrednost kot premaz A. Iz rezultatov trdote po Königu in Buchholzu lahko torej sklepamo, da ima premaz B, ki vsebuje bioosnovan poliester polioliol, rahlo nižjo končno trdoto v primerjavi s premazom A. Kljub tem rahlim razlikam pa tako premaz A kot tudi premaz B dosegata spodobne vrednosti trdot za trženje v ACE segmentu premazov.

4.3.2 Rezultati testa adhezije premazov

V tabeli 17 so prikazani rezultati testiranja adhezije obeh premaznih sistemov.

Tabela 17: Zbrani rezultati testa adhezije premazov

Metoda	Standard	Premaz A	Premaz B
Test adhezije	ISO 2409	Gt 0	Gt 0

Iz zbranih rezultatov je razvidno, da imata oba premazna sistema odlično adhezijo na substrat, saj sta dosegla najboljšo vrednost adhezije – Gt 0.

4.3.3 Rezultati meritev udarne žilavosti

V tabeli 18 so prikazani rezultati meritev udarne žilavosti za oba premazna sistema.

Tabela 18: Zbrani rezultati meritev udarne žilavosti

Metoda	Standard	Čas sušenja	Premaz A	Premaz B
Udarne žilavost [kg/cm]	ISO 6272-2	168 ur	71	73

Iz zbranih rezultatov je razvidno, da imata oba premaza zelo podobno udarno žilavost, kaže pa se le malo višja udarna žilavost pri premazu B. Ta rezultat ima smisel, saj je bilo že pri meritvah trdot ugotovljeno, da je premaz B rahlo mehkejši v primerjavi s premazom A. Tako da na podlagi tega lahko premaz B absorbira rahlo višjo energijo udarca, preden se premaz deformira.

4.3.4 Rezultati meritve elastičnosti

V tabeli 19 so prikazani rezultati meritve elastičnosti, in sicer so bile pomejane elastičnosti tako samega kataforeznega (KTL) temelja kot tudi celotnega premaznega sistema.

Tabela 19: Zbrani rezultati meritev elastičnosti

Metoda	Standard	Čas sušenja	Premaz A – samo KTL	Premaz B – samo KTL	Premaz A	Premaz B
Elastičnost [mm]	ISO 1520	168 ur	8,30	8,30	8,80	8,70

Iz zbranih rezultatov smo opazili, da sta elastičnosti kataforeznih temeljev pri obeh ploščah enaki, med celotnima premaznima sistemoma pa v elastičnosti ni zaznati večjih razlik ($\pm 0,1$ mm). Tukaj je treba omeniti, da sta oba pokrivna premaza sama po sebi bolj elastična, vendar je elastičnost celotnega premaznega sistema omejena kot posledica prisotnosti kataforeznega temelja – zaradi tega med elastičnostjo premaznih sistemov ne moremo razlikovati.

4.3.5 Rezultati testa kamenjanja

V tabeli 20 so prikazani rezultati ocen kamenjanja obeh premaznih sistemov. Fotografiji obeh premaznih sistemov po opravljenem testu kamenjanja sta prikazani v prilogi 1.

Tabela 20: Zbrani rezultati testa kamenjanja

Metoda	Standard	Premaz A	Premaz B
Kamenjanje	ISO 20567-1	1,5	1,5

Iz rezultatov kamenjanja je opazno, da med premazoma ni razlik v odpornosti na kamenjanje, kar je bilo do neke mere pričakovano, saj je bilo že iz prejšnjih meritev mehanskih lastnosti razvidno, da imata oba premaza zelo podobne lastnosti trdote, žilavosti in oprijema na substrat.

4.4 Rezultati pospešenih korozijskih izpostav

4.4.1 Pospešena izpostava v slani komori

Kot je bilo omenjeno v točki 3.5.1, je testiranje v slani komori trajalo 2016 ur s spremljanjem in fotografiranjem vzorčnih plošč vsakih 168 ur oz. 1-krat na teden. Fotografije vzorcev pred izpostavo, po 1008 urah izpostave, po 2016 urah izpostave ter po opravljeni delaminaciji premaza so prikazane v prilogi 2. V naslednji tabeli 21 so prikazani rezultati končne ocene vzorcev po 2016 urah izpostave.

Tabela 21: Zbrane ocene premazov po izpostavi v slani komori

Metoda ocenjevanja	Standard	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Delaminacija [mm]	ISO 4628-8	12,06	13,95	15,51	15,89
Korozija ob rezu [mm]	ISO 4628-8	2,17	1,62	1,78	1,56
Mehurjenje [/]	ISO 4628-2	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Rjavenje [/]	ISO 4628-3	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Razpokanje [/]	ISO 4628-4	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Luščenje [/]	ISO 4628-5	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Adhezija [/]	ISO 2409	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Iz zbranih rezultatov in fotografij spremljanja izpostave je opazno to, da imata oba premazna sistema zelo podobno in dobro odpornost na korozijsko izpostavo, saj v celotnem času izpostave na površini obeh premaznih sistemov ni bilo opaziti nastanka defektov v obliki mehurjev, rjavenja, razpokanja ali luščenja. Je pa treba poudariti, da sta rezultata delaminacije in korozije ob rezu pri obeh premaznih sistemih slabša zaradi zelo dolge izpostave v slani komori oz. že predolge izpostave glede na uporabljen premazni sistem in njegovo debelino. Videti je, da po tako dolgi izpostavi

temeljni sloj že degradira – kataforezni temelj je primeren za izpostave do 1008 ur, vendar po tem času med premaznima sistemoma ni bilo opaznih razlik, zato je bilo testiranje podaljšano še za nadaljnjih 1008 ur. Končna opažanja so ta, da med premaznima sistemoma ni bilo večjih razlik, oba pa brez težav dosegata zahteve ACE segmenta premazov za takšne premazne sisteme.

4.4.2 Pospešena izpostava v vlažni komori

Prav tako kot v primeru slane komore je tudi testiranje v vlažni komori trajalo 2016 ur z rednim fotografiranjem vzorčnih plošč vsakih 168 ur. V prilogi 3 so prikazane fotografije vzorcev pred izpostavo, po 1008 urah izpostave ter po 2016 urah izpostave in opravljenem testu adhezije premazov. V naslednji tabeli 22 so prikazani končni rezultati ocen premazov po opravljenem testu v vlažni komori.

Tabela 22: Zbrane ocene premazov po izpostavi v vlažni komori

Metoda ocenjevanja	Standard	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Mehurjenje [1]	ISO 4628-2	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Rjavenje [1]	ISO 4628-3	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Razpokanje [1]	ISO 4628-4	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Luščenje [1]	ISO 4628-5	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
Adhezija [1]	ISO 2409	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Iz zbranih rezultatov in fotografij je opazno, da pri premazih ni bilo nobene degradacije v kakršnikoli obliki. Glede na metodo testiranja, kjer je v komori prisoten zelo visok delež vlage, lahko rečemo, da imata oba premazna sistema zelo dobre barierne lastnosti in ne prepuščata vlage.

4.5 Rezultati kemijskih izpostav

Kot je omenjeno v točki 3.5.6, je bil test kemijske odpornosti premaznih sistemov opravljen v skladu z metodo s kapljanjem, kot je opisano v ISO 2812-4. Rezultati opravljenih ocen po izpostavi obeh premaznih sistemov so zbrani v tabeli 23, fotografiji obeh vzorcev po opravljenem testu pa sta prikazani v prilogi 4.

Tabela 23: Zbrane ocene premazov po opravljenem testu kemijske odpornosti

Kemikalija	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
Bencin	1 ura	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini
Dizelsko gorivo	1 ura	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini
Sredstvo proti zmrzovanju	6 ur	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini
Izopropilni alkohol	1 ura	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini
Mast	24 ur	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini
Motorno olje (10W30)	24 ur	Brez sprememb na površini	Brez sprememb na površini

Kot je prikazano v tabeli 23, na površini obeh premaznih sistemov ni bilo opaznih sprememb po izpostavi različnim kemikalijam. Tako pri premazu A kot tudi premazu B se niso pojavili kakršnikoli mehurji, ni bilo pokanja ali pa morebitne spremembe barve ali sijaja izpostavljene površine. Verjetno gre velik del teh zaslug lahko pripisati zelo dobrim bariernim lastnostim obeh premaznih sistemov, kot je bilo opaženo že pri testiranju premazov v vlažni komori.

4.6 Rezultati pospešenih fotokemijskih izpostav in analize izpostavljenih vzorcev s FTIR-ATR, SEM/EDS in meritvijo kontaktnega kota

4.6.1 Meritve spremembe sijaja ter barvne metrike za izpostavo v UV-A, UV-B ter ksenon komori

Kot je bilo omenjeno že v točkah 3.6.4 ter 3.6.5, so bile meritve metrike izvajane vsakih 168 ur izpostave v UV-A ter ksenon komori, za UV-B pa so bile meritve opravljene na vsakih 504 ur izpostave. V naslednjih tabelah 24-32 so prikazane meritve spremembe sijaja (pri 20° ter 60°) ter barvne metrike izpostavljenih vzorcev premazov, preračunani pa so tudi deleži ohranitve sijaja. Prikazane so samo meritve, opravljene vsakih 504 ur, zaradi boljše preglednosti v tabelah. Vsi izmerjeni podatki v tabelaričnih in grafičnih oblikah so prikazani v prilogi 5.

Tabela 24: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	86,4	92,4	88,9	92,4	85,3	92,0	88,8	92,3
	504 ur	82,4	91,2	82,9	91,0	79,7	90,4	81,5	90,7
	1008 ur	77,1	90,7	77,5	90,6	73,6	89,6	75,4	89,8
	1512 ur	71,9	90,1	72,6	90,3	66,8	89,0	68,1	89,1
	2016 ur	65,7	89,8	67,2	90,0	60,9	88,2	61,6	88,7

Tabela 25: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Barvna metrika [ΔE]	504 ur	0,1	0,09	0,08	0,11
	1008 ur	0,1	0,14	0,11	0,18
	1512 ur	0,14	0,14	0,15	0,20
	2016 ur	0,20	0,17	0,12	0,20

Tabela 26: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	504 ur	95,4	98,7	93,3	98,5	93,4	98,3	91,8	98,3
	1008 ur	89,2	98,2	87,7	98,1	86,3	97,4	84,9	97,3
	1512 ur	83,2	97,5	81,7	97,7	78,3	96,7	76,7	96,5
	2016 ur	76,0	97,2	75,6	97,4	71,4	95,9	69,4	96,1

Tabela 27: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A		Premaz B	
		20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	87,2	91,1	89,1	92,4
	504 ur	78,7	87,0	79,6	88,8
	1008 ur	62,9	84,0	63,7	84,3

Tabela 28: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
Barvna metrika [ΔE]	504 ur	0,14	0,12
	1008 ur	0,27	0,20

Tabela 29: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A		Premaz B	
		20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	504 ur	90,3	95,5	89,3	96,1
	1008 ur	72,2	92,2	71,5	91,3

Tabela 30: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v ksenon komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	86,2	92,3	87,9	92,2	85,5	92,3	88,1	92,0
	504 ur	80,8	88,6	82,2	88,3	79,9	88,8	80,9	89,0
	1008 ur	74,1	84,6	76,9	87,9	74,8	88,2	73,2	88,5
	1512 ur	68,5	82,7	70,1	84,0	67,0	84,9	68,5	85,1
	2016 ur	63,6	79,6	64,3	79,4	60,9	80,5	61,5	79,9

Tabela 31: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v ksenon komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Barvna metrika [ΔE]	504 ur	0,12	0,13	0,14	0,09
	1008 ur	0,14	0,15	0,16	0,19
	1512 ur	0,16	0,18	0,18	0,21
	2016 ur	0,18	0,26	0,23	0,21

Tabela 32: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v ksenon komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	504 ur	93,7	96,0	93,5	95,8	93,5	96,2	91,8	96,7
	1008 ur	86,0	91,7	87,5	95,3	87,5	95,6	83,1	96,2
	1512 ur	79,5	89,6	79,7	91,1	78,4	92,0	77,8	92,5
	2016 ur	73,8	86,2	73,2	86,1	71,2	87,2	69,8	86,8

Iz zbranih rezultatov spremembe sijaja ter barvne metrike je razvidno, da tako kot pri prejšnjih metodah med premazoma ni večjih razlik. Če se v prvi fazi osredotočimo na izračunane deleže ohranitve sijaja po izpostavi v vseh komorah, opazimo, da imata oba premaza zelo dober delež ohranitve sijaja glede na dolžino izpostav, ki so bile opravljene, poleg tega pa je treba ponovno omeniti dejstvo, da noben od premazov ni vseboval HALS-ov in UV-absorberjev, katerih dodatek bi obstojnost premazov lahko še drastično izboljšal. Najhitrejša degradacija premazov je bila prisotna pri izpostavi v UV-B-komori, kar pa je bilo tudi pričakovano, saj gre izmed treh opravljenih izpostav za najbolj agresivno oz. za premaz zahtevno izpostavo. V primeru izpostave v UV-A-komori je premaz A imel povprečno vrednost deleža ohranitve sijaja pri 20° kotu 75,8 %, medtem ko je premaz B imel vrednost 70,4 % po 2016 urah izpostave. Pri izpostavi v UV-B-komori je premaz A imel vrednost deleža ohranitve sijaja pri 20° kotu 72,2 %, medtem ko je premaz B imel vrednost 71,5 % po 1008 urah izpostave. Kot zadnje pa je pri izpostavi v ksenon komori premaz A imel povprečno vrednost deleža ohranitve sijaja pri 20° kotu 63,9 %, medtem ko je premaz B imel vrednost 61,3 %.

Pri spremembi barvne metrike pa so prav tako razlike med premazoma minimalne. V primeru izpostave v UV-A-komori je premaz A imel povprečno vrednost spremembe barvne metrike 0,19, premaz B pa 0,16 po 2016 urah izpostave. Pri izpostavi v UV-B-komori je premaz A imel vrednost spremembe barvne metrike 0,27, premaz B pa 0,20 po 1008 urah izpostave. In kot zadnje: pri ksenon komori je premaz A imel povprečno vrednost spremembe barvne metrike 0,22, premaz B pa prav tako 0,22 po 2016 urah izpostave. Iz zbranih rezultatov in primerjav lahko sklepamo, da premaz A rahlo bolje ohranja sijaj, premaz B pa ima rahlo boljše rezultate pri spremembi barvne metrike. So pa te spremembe in razlike med premazoma praktično zanemarljivo majhne, oba premaza brez težav dosegata zahteve ACE segmenta premazov.

Zaradi izredne primerljivosti obeh premazov na podlagi makroskopskih rezultatov (sprememba sijaja in barvne metrike) je bila v nadaljevanju študije opravljena bolj podrobna analiza spremembe površine na molekularnem nivoju med izpostavo z uporabo treh različnih metod. Z meritvami proste površinske energije je bila opazovana

sprememba vrhnjega sloja premaza. S FT-IR analizo je bila opazovana sprememba kemijske sestave do globine nekaj mikronov, medtem ko je SEM/EDS analiza prodrla še globlje v premaz (do 10 μm , odvisno od pogojev snemanja).

4.6.2 Rezultati meritev proste površinske energije z metodo kontaktnega kota

V tabeli 33 so prikazane meritve kontaktnega kota za oba premaza, poleg tega pa so dodane tudi vrednosti proste površinske energije nepolarnega ($\sigma_s^{\text{nepolarni}}$), polarnega dela ($\sigma_s^{\text{polarni}}$) in celotne proste površinske energije (σ_s), ki so bile izračunane po metodi OWRK, omenjeni v točki 3.6.3.

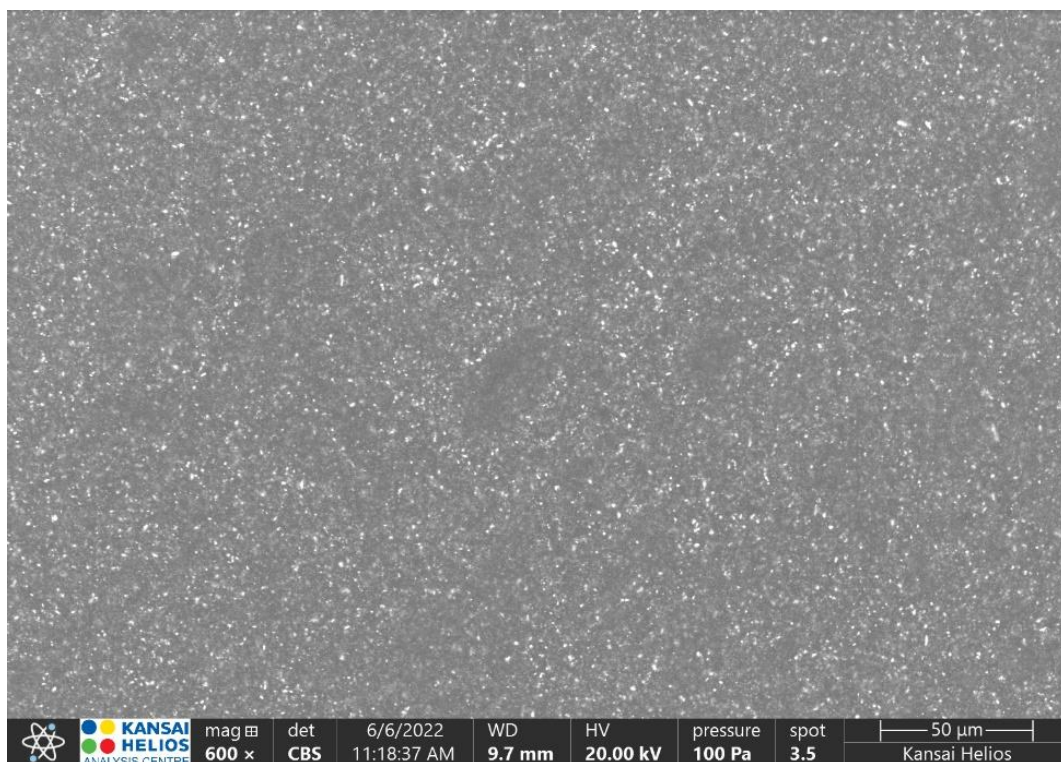
Tabela 33: Zbrane meritve kontaktnega kota ter izračunane vrednosti proste površinske energije

Vzorec	Čas izpostave	Kontaktne kot ($^\circ$)			Prosta površinska energija (mN/m)		
		Voda	Dijodometan	Etilen glikol	$\sigma_s^{\text{nepolarni}}$	$\sigma_s^{\text{polarni}}$	σ_s
Premaz A	0 ur	76,7 \pm 1,7	37,2 \pm 3,9	71,5 \pm 3,1	17,01	12,75	29,76
Premaz B	0 ur	76,5 \pm 1,4	40,4 \pm 2,9	74,4 \pm 1,0	14,61	14,36	28,97
Premaz A	1008 ur	64,8 \pm 0,8	35,9 \pm 2,9	67,7 \pm 1,7	12,15	23,53	35,68
Premaz B	1008 ur	64,5 \pm 1,5	36,2 \pm 3,9	64,0 \pm 1,0	12,95	23,45	36,40

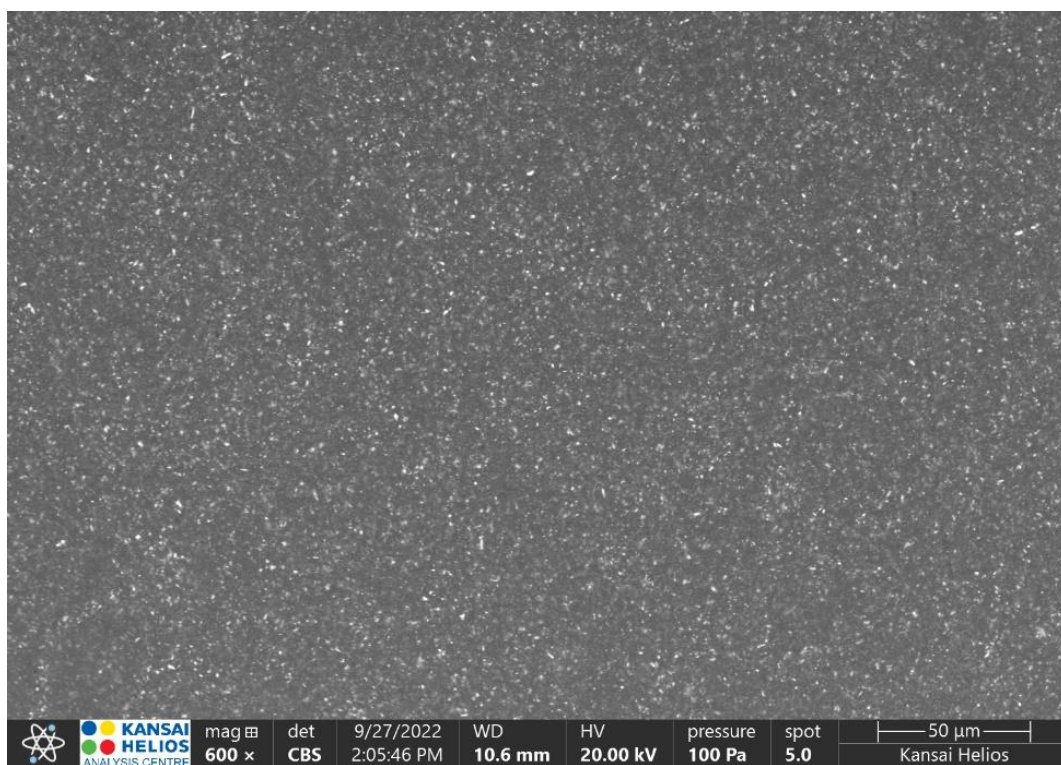
Iz zbranih rezultatov v tabeli 33 je prvo razvidno to, da se obema premazoma celotna površinska energija po izpostavi poviša. V primeru premaza A se ta poviša z 29,76 na 35,68, pri premazu B pa z 28,97 na 36,40. To lahko najverjetneje pripišemo močnemu povišanju polarnega dela proste površinske energije, katerega povišanje je lahko pripisano spremembi kontaktnega kota vode in etilen glikola. Vidimo lahko tudi, da se je po izpostavi znižal kontaktni kot pri vseh topilih, iz česar lahko sklepamo, da imata oba premaza po izpostavi boljšo omočljivost površine. To gre najverjetneje pripisati določeni stopnji degradacije površine, saj že manjše spremembe v topografiji površine premaza ali nastanek por lahko vplivajo na njegovo omočljivost.

4.6.3 Rezultati analize površine obeh premazov s SEM/EDS

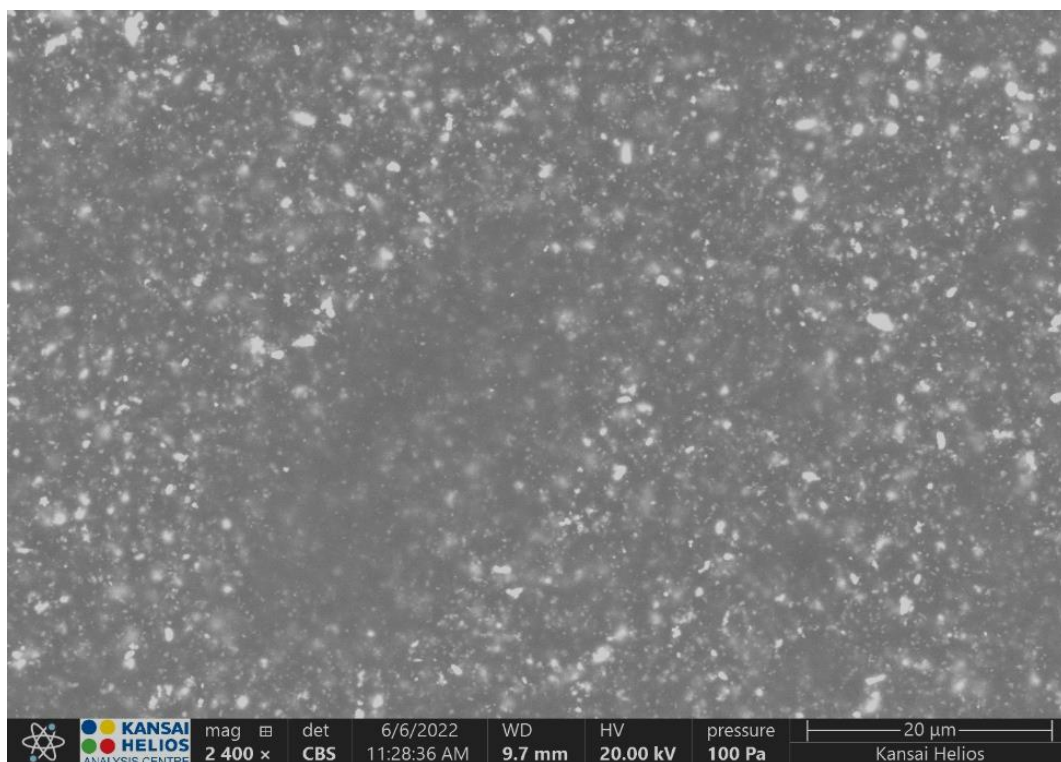
V nadaljevanju so prikazane fotografije premazov A in B pred izpostavo ter po 2016 urah izpostave v UV-A-komori pri 600-kratni ter 2400-kratni povečavi. EDS spektri premazov so bili posneti pri 600-kratni povečavi s pospeševalno napetostjo 20,00 kV. Vse ostale fotografije ter EDS spektri so prikazani v prilogi 6.



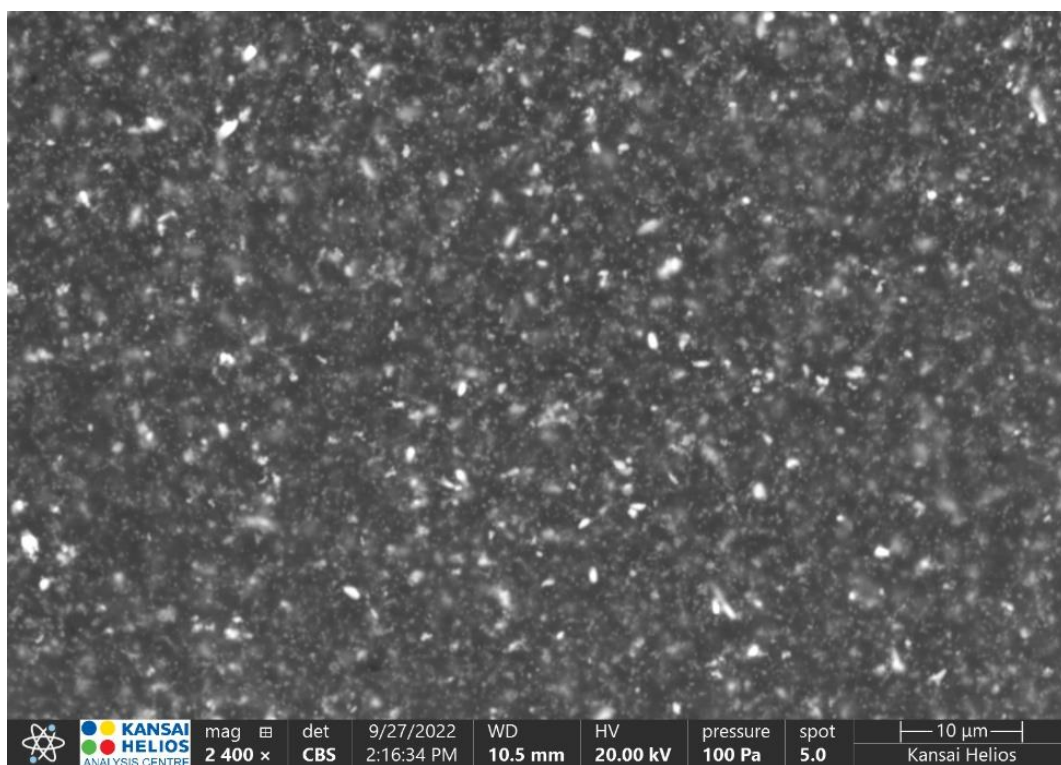
Slika 35: Površina premaza A pred izpostavo – 600-kratna povečava



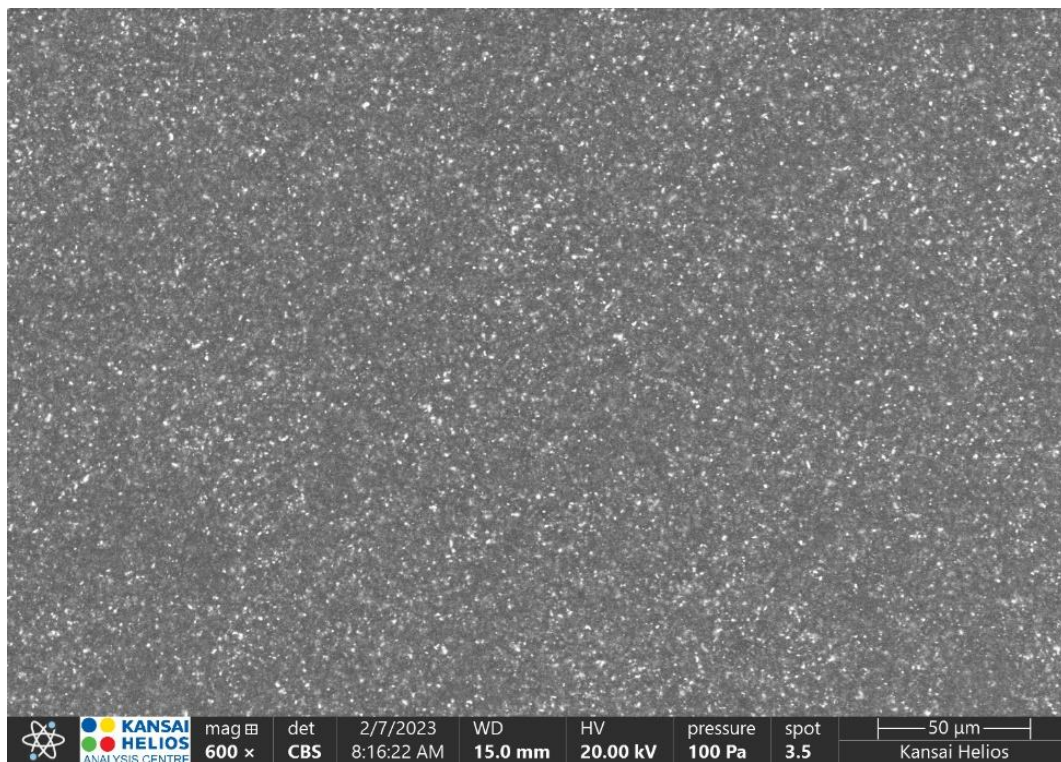
Slika 36: Površina premaza A po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



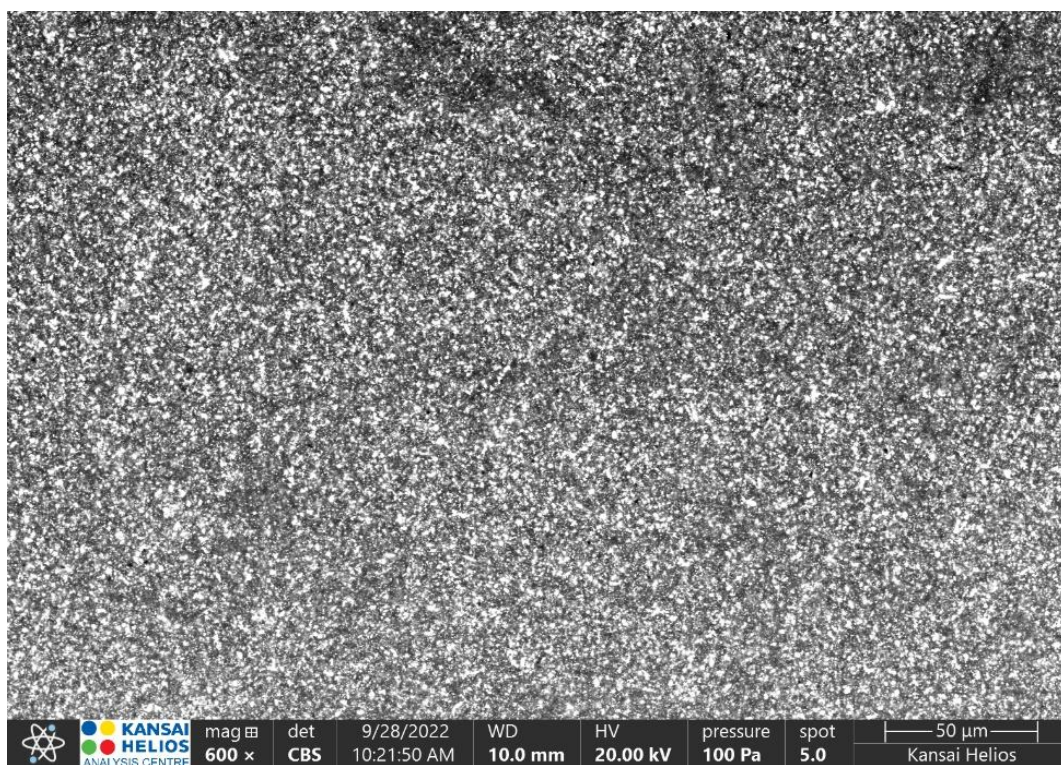
Slika 37: Površina premaza A pred izpostavo – 2400-kratna povečava



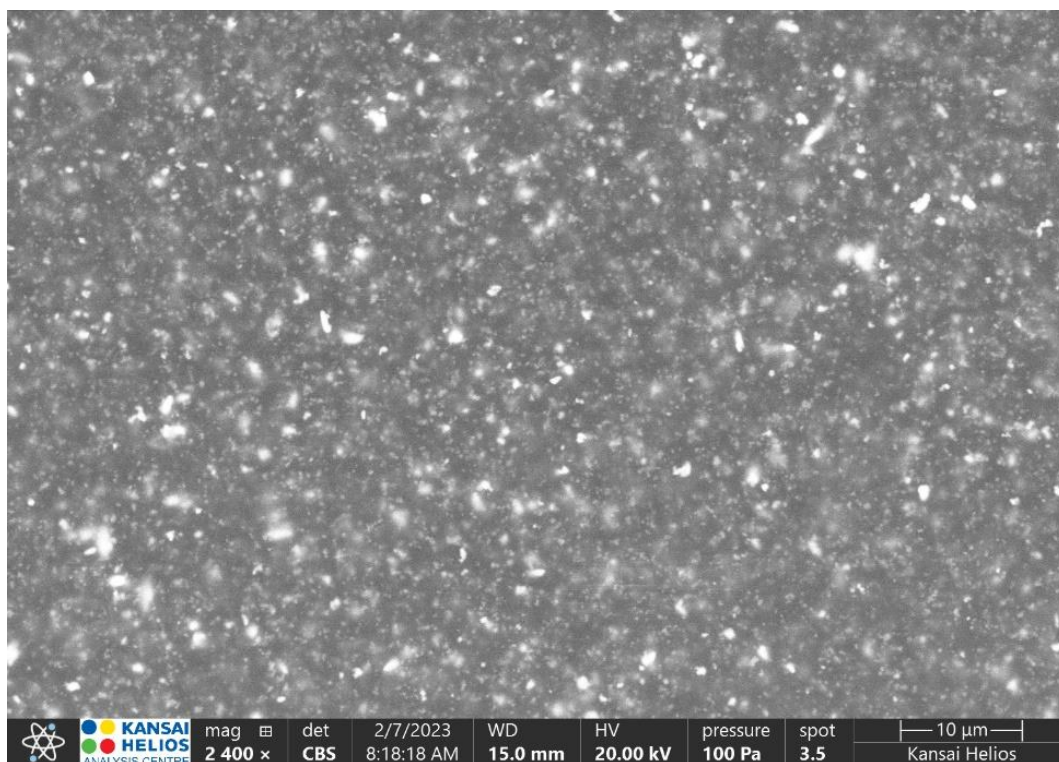
Slika 38: Površina premaza A po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



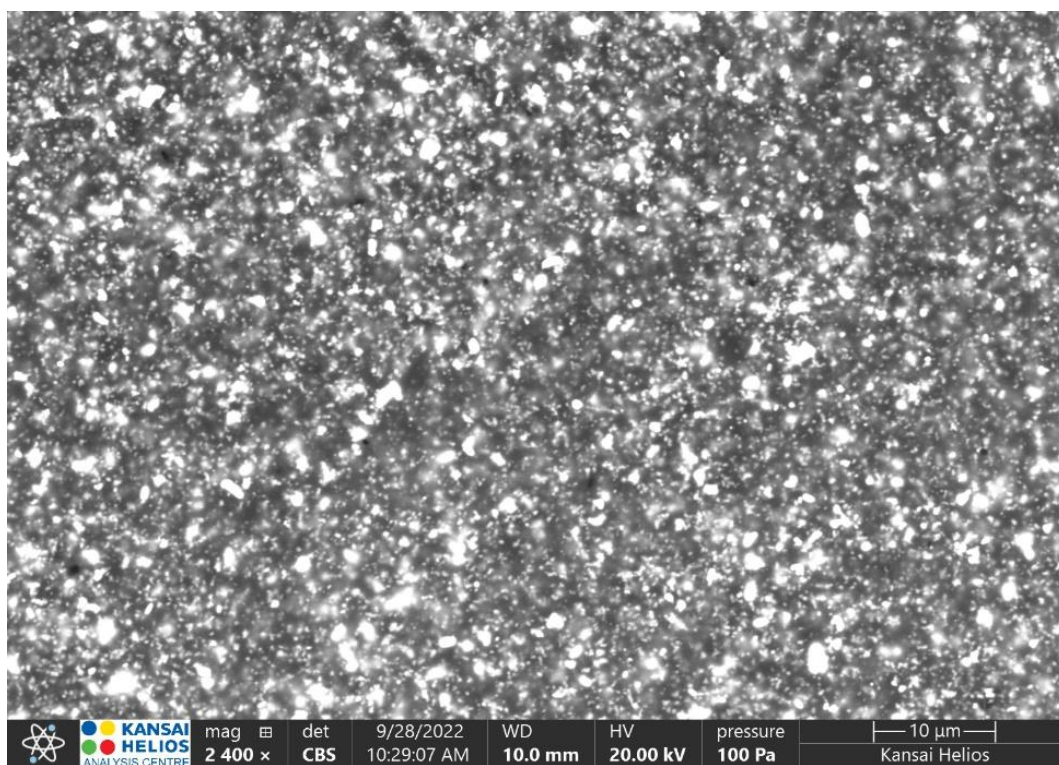
Slika 39: Površina premaza B pred izpostavo – 600-kratna povečava



Slika 40: Površina premaza B po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



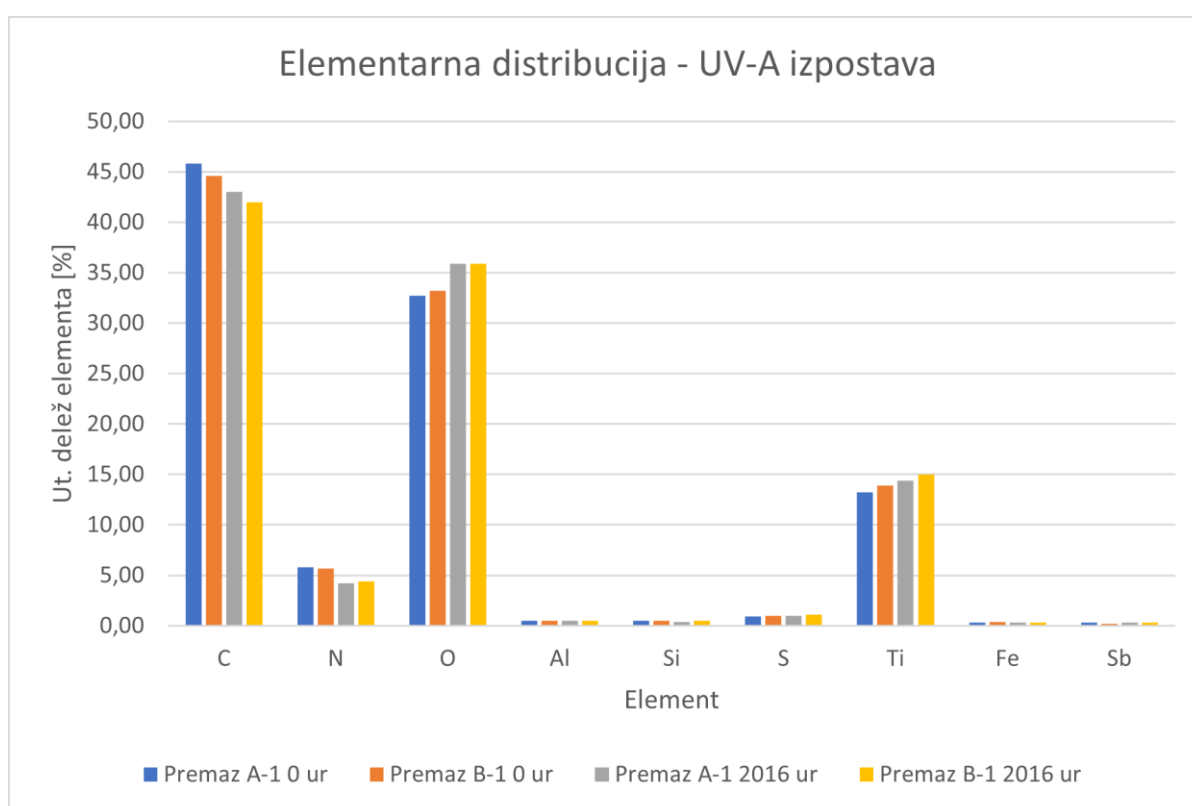
Slika 41: Površina premaza B pred izpostavo – 2400-kratna povečava



Slika 42: Površina premaza B po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava

Tabela 34: Zbrani EDS podatki pred izpostavo ter po 2016 urah izpostave za oba premaza

Lastnost	Element	Premaz A 0 ur	Premaz B 0 ur	Premaz A 2016 ur	Premaz B 2016 ur
Utežni delež elementa [%]	C	45,80	44,60	43,00	42,00
	N	5,80	5,7	4,20	4,40
	O	32,70	33,20	35,90	35,90
	Al	0,50	0,50	0,50	0,50
	Si	0,50	0,50	0,40	0,50
	S	0,90	1,00	1,00	1,10
	Ti	13,20	13,90	14,40	15,00
	Fe	0,30	0,40	0,30	0,30
	Sb	0,30	0,20	0,30	0,30

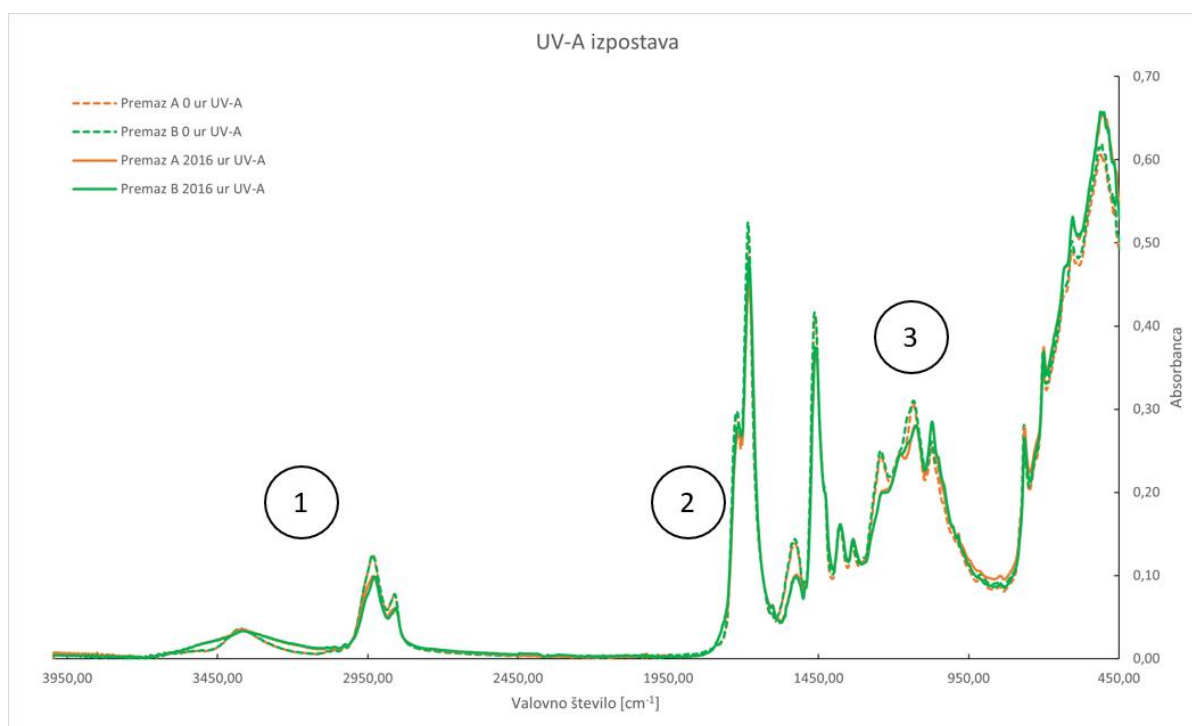


Slika 43: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 2016 urah izpostave za oba premaza

Iz zbranih fotografij od 35 do 43 kjer so prikazane površine obeh premazov pred in po izpostavi ne gre opaziti večjih razlik. Opazno je le to, da je po izpostavi na površini obeh premazov prisotnih malo več belih delcev, ki predstavljajo delce TiO_2 polnila. Če se ob tem osredotočimo še na zbrane rezultate EDS meritev v tabeli 34, vidimo, da se po izpostavi rahlo poviša delež titana (Ti) ter kisika (O) ter zniža delež ogljika (C), kar je pričakovano, saj ob izpostavi premazov površina degradira in ob tem razpada organski del premaza (vezivo), s tem pa pride bolj do izraza anorganski del (polnila).

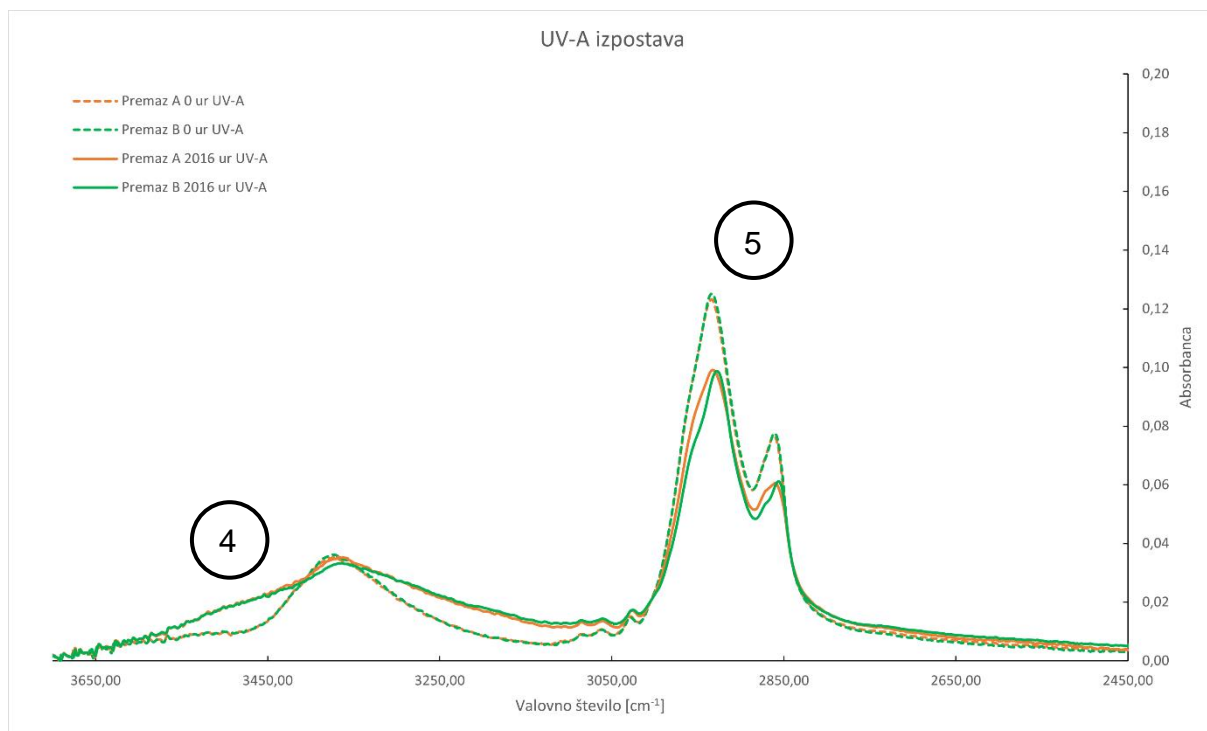
4.6.4 Rezultati Infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

Zaradi podobnosti med premazoma so za lažjo preglednost v nadaljevanju prikazani samo FT-IR spektri obeh premazov pred in po izpostavi v UV-A-komori. Spektri so bili pripravljene tako, da so bili posneti spektri izvoženi v numerični obliki ter nato oblikovani v grafe z orodjem Microsoft Excel. Poleg spektrov so v tabelah prikazani še izračuni POV vrednosti za izpostave v vseh treh komorah. Vsi ostali spektri so zbrani in prikazani v prilogi 7.

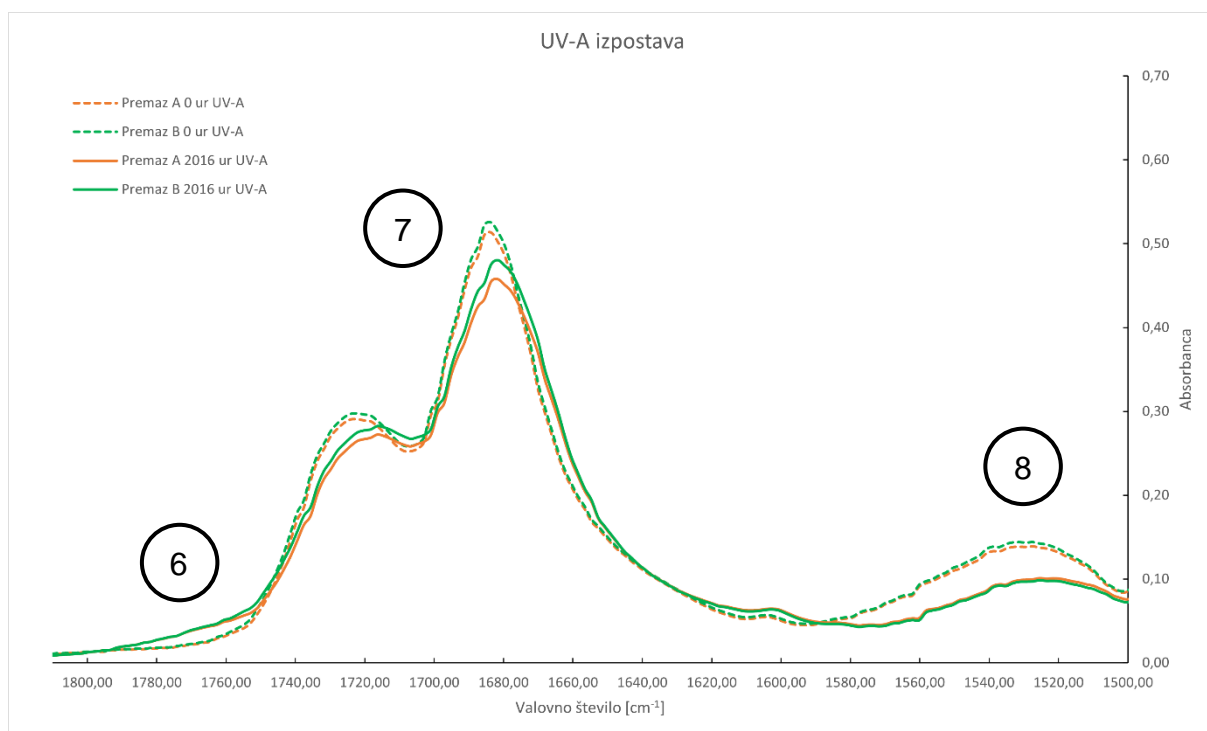


Slika 44: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm⁻¹)

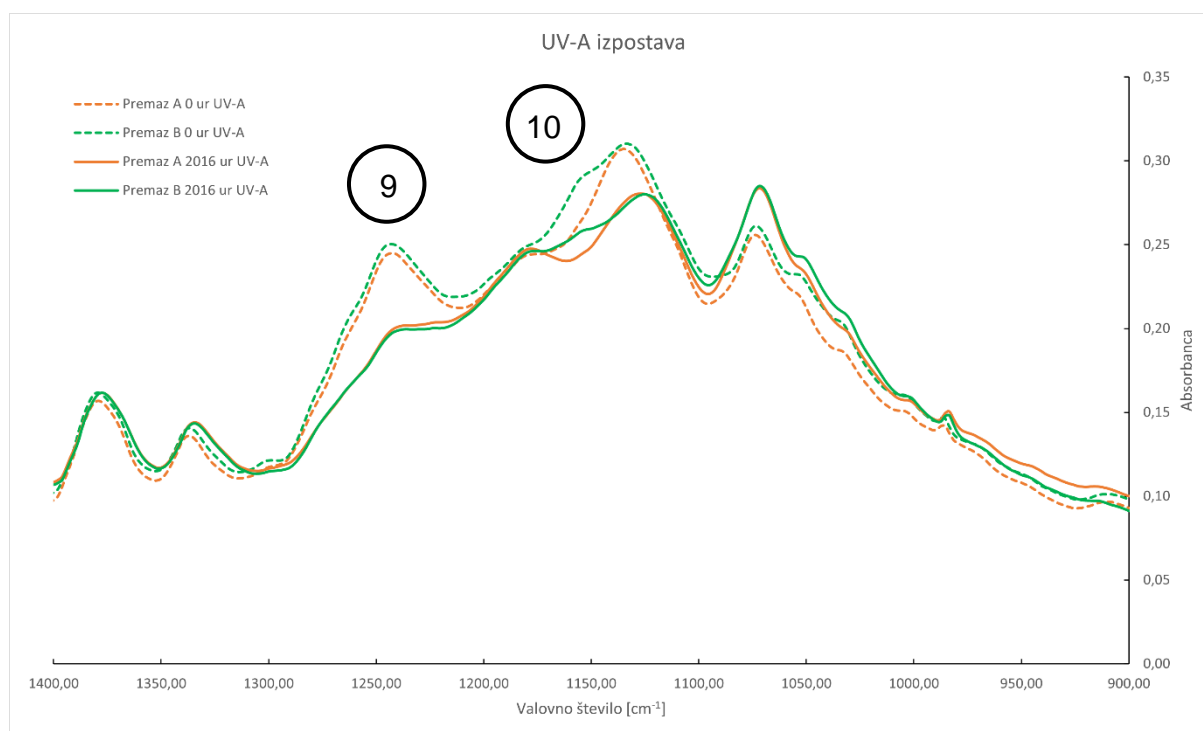
Po pregledu absorpcijskih spektrov obeh premazov pri vseh izpostavah smo opazili, da se največje spremembe med izpostavo dogajajo na treh območjih, ki so označena na sliki 44, in sicer območje 3700–2450 cm⁻¹, 1850–1500 cm⁻¹ ter 1400–900 cm⁻¹. Na naslednjih treh slikah so prikazani absorpcijski spektri v prej omenjenih regijah.



Slika 45: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})



Slika 46: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



Slika 47: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})

Med premazoma pred izpostavo v celotnem spektru ni večjih razlik, manjša razlika se pojavi le v absorpcijskem vrhu v območju 1150 cm^{-1} , označenem s št. 10 na sliki 47. Razlika je posledica uporabe različnih tipov veziv v preiskovanih premazih.

Za spremembe v obeh premazih med izpostavo se lahko najprej osredotočimo na absorpcijski spekter, prikazan na sliki 45, kjer je razvidno, da se po izpostavi pri obeh premazih močno poviša absorpcijski vrh v območju 3450 cm^{-1} , označenem s št. 4, kot posledica nastajanja OH skupin zaradi fotooksidacije premazov. Poleg tega se zniža absorpcijski vrh na območju 2950 cm^{-1} , označenem s št. 5, zaradi razpada CH vezi med izpostavo. Na sliki 46 imamo tri točke, na katere se je vredno osredotočiti, in sicer kot prvo je na območju 1800–1750 cm^{-1} , označenem s št. 6, videti, da med izpostavo zaradi nastajanja peroksidnih skupin raste absorpcijski vrh. Na območju 1740–1650 cm^{-1} , označenem s št. 7, prihaja med izpostavo do nižanja absorpcijskih vrhov karbonilnih skupin kot posledico razpada poliester poliola. V regiji 1580–1500 cm^{-1} , označeni s št. 8, je prikazan absorpcijski vrh amidnih skupin, ki se pri obeh premazih med izpostavo niža kot posledica razpada uretanskih vezi. Zadnji večji spremembi med izpostavo sta prikazani na sliki 47 kot št. 9 in 10. S št. 9 je označen absorpcijski vrh pri 1250 cm^{-1} , ki je značilen za eterske vezi, in v primeru obeh premazov pride do nižanja tega, kot posledico razpada poliester poliola. Prav tako pa je posledica razpada poliester poliola nižanje absorpcijskega vrha, označenega s št. 10.

Kot je razvidno že iz prikazanih absorpcijskih spektrov, imata oba premaza tako pred kot tudi po izpostavi zelo dobro prekrivanje, kar nakazuje na zelo podobno, če ne skoraj

enako raven degradacije po izpostavi. Po želji kvantifikacije te so bile izračunane še POV vrednosti, ki so prikazane v tabelah 35-37.

Tabela 35: POV vrednosti – UV-A-komora

Lastnost	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
POV	0 ur	0,00	0,00
	1008 ur	0,301	0,372
	1512 ur	0,341	0,418
	2016 ur	0,465	0,517

Tabela 36: POV vrednosti – UV-B-komora

Lastnost	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
POV	0 ur	0,00	0,00
	1008 ur	2,523	2,542

Tabela 37: POV vrednosti – ksenon komora

Lastnost	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
POV	0 ur	0,00	0,00
	504 ur	0,265	0,139
	1008 ur	0,438	0,387
	2016 ur	0,667	0,459

Iz prikazanih tabel je kot prvo razvidno, da je najvišja POV vrednost prisotna pri izpostavi obeh premazov v UV-B-komori, kar je pričakovano, saj je bila tam prisotna največja raven degradacije obeh premazov. Kot drugo pa je razvidno, da so vrednosti POV pri vsaki od izpostav med premazoma zelo primerljive. Iz teh rezultatov gre sklepati, da menjava poliester poliola nima resnega vpliva na obstojnost premaza. Upoštevati pa je treba, da bi v primeru komercialnih premazov ti vsebovali še HALS in UV-absorberje, ki bi dodatno izboljšali fotokemijsko stabilnost in povsem zakrili morebitne malenkostne razlike med obema premazoma.

5 SKLEP

Zaradi težnje po trajnostnem razvoju, krožnemu gospodarstvu ter zmanjšanju onesnaženja in deleža odpadkov v industriji premazov je bil med to študijo preučevan vpliv zamenjave konvencionalnega poliester poliola s 100 % bio-osnovanim poliester poliolum. V namen te študije sta bila primerjalno analizirana dva premaza, pripravljena po formulaciji, namenjeni trgu ACE.

Med študijo je bila opravljena primerjava mokrih filmov premazov, aplikacijskih lastnosti, mehanskih lastnosti in odpornost premazov na različne tipe pospešenih staranj v skladu z metodami, ki so pogoste v ACE segmentu premazov.

Iz rezultatov meritev lastnosti mokrih filmov premazov, aplikacijskih lastnosti in mehanskih lastnosti je bilo ugotovljeno, da zamenjava poliester poliola na te lastnosti nima signifikantnega vpliva. V nadaljevanju so bila opravljena korozijska testiranja obeh premazov, kjer je bilo ugotovljeno, da oba premaza izkazujeta zelo dobre barijerne lastnosti – to je prišlo do izraza predvsem pri testiranju v vlažni komori.

Za natančnejšo opredelitev vremenske odpornosti obeh premazov so bile s tem namenom v nadaljevanju študije izvedene še meritve proste površinske energije, meritve spremembe barvne metrike in sijaja, SEM/EDS analize površine ter FT-IR analize pred, med in po pospešenih staranjih. Na podlagi FT-IR analiz so bile na koncu preračunane še fotooksidacijske vrednosti (POV) z namenom kvantifikacije ravni degradacije obeh premazov med in po pospešenem staranju.

Iz rezultatov meritev proste površinske energije je bilo ugotovljeno, da so že pred izpostavo prisotne manjše razlike med premazoma, najverjetneje kot posledica razlike v kemijski sestavi premazov, enake razlike pa so pričakovano prisotne tudi pri meritvah po izpostavi. Raven spremembe med neizpostavljenima ter izpostavljenima premazoma je zelo primerljiva.

Iz zbranih rezultatov spremljanja sprememb barvne metrike in sijaja obeh premazov med pospešenimi staranji je bilo ugotovljeno, da premaz, ki vsebuje bioosnovan poliester poliolum rahlo bolje vzdržuje barvno metriko, premaz s konvencionalnim poliester poliolum pa rahlo bolje vzdržuje delež sijaja. V glavnem pa so spremembe tako barvne metrike kot sijaja med pospešenimi staranji pri obeh premazih zelo primerljive.

Z uporabo SEM/EDS je bila najprej opazovana površina obeh premazov, kjer pred, med in po pospešenih staranjih ni bilo opaznih večjih razlik. Osredotočili smo se predvsem na pojav morebitnih por na površini premaza, ki bi lahko nastale med degradacijo premaza, ampak se to ni zgodilo. Med trajanjem pospešenih staranj so na površini premazov bolj prišli do izraza delci polnila, kar je nakazovalo na določen delež degradacije organskega dela obeh premazov. Iz EDS meritev površine je bilo opazno prav to, saj se je med pospešenim staranjem znižal utežni delež ogljika, povišala pa

sta se utežna deleža titana ter kisika. Spremembe pa so bile pri obeh premazih zelo primerljive.

Iz FT-IR analiz obeh premazov med pospešenim staranjem je bilo ugotovljeno, da imata oba premaza zelo podobno raven degradacije, saj se absorpcijski spektri obeh premazov zelo dobro prekrivajo. Ob primerjavi absorpcijskih spektrov pred pospešenimi staranji so razlike med premazoma minimalne, razlika je prisotna samo v območju valovnega števila vpadne svetlobe 1150 cm^{-1} zaradi tipa poliester poliola. Med pospešenimi staranji so bile večje spremembe zaznane pri obeh premazih na naslednjih območjih:

- območju 3450 cm^{-1} , kjer so nastala OH skupine kot posledica fotooksidacije,
- območju 2950 cm^{-1} zaradi razpada CH vezi,
- območju 1750 cm^{-1} zaradi nastanka peroksidnih skupin,
- območju 1700 cm^{-1} , kjer se zniža delež karbonilnih skupin kot posledica razpada poliester poliola,
- območju 1500 cm^{-1} , kjer se zniža delež amidnih skupin kot posledica razpada uretanskih vezi,
- območju 1250 cm^{-1} ter 1150 cm^{-1} , kjer se znižajo absorpcijski vrhovi kot posledica razpada poliester poliola.

Glede na ugotovitve ter prekrivanja absorpcijskih spektrov obeh premazov pred, med in po pospešenih staranjih so bile preračunane še POV vrednosti obeh premazov z namenom kvantitativne določitve degradacije. Iz zbranih rezultatov POV vrednosti je bilo ugotovljeno, da oba premaza izkazujeta zelo primerljivo raven degradacije pri vseh treh tipih pospešenih staranj.

Iz zbranih rezultatov celotne študije je bilo ugotovljeno, da imata oba premaza odlične lastnosti ter vzdržljivost, predvsem z obzirom na to, da v premazih ni bilo dodanih HALS-ov, ki bi njune lastnosti lahko še signifikantno izboljšali. Na podlagi tega se 100-% bio-osnovan poliester polioliol lahko uporablja kot ustrezno zamenjavo za konvencionalno poznan poliester polioliol brez signifikantnega vpliva na lastnosti ter življenjsko dobo premaza.

Delo predstavljeno v tej magistrski nalogi je oz. bo publicirano v patentni prijavi, dveh predavanjih na konferenci, v dveh znanstvenih in dveh strokovnih člankih [22, 23, 36, 37, 88, 89].

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] U. Glatzel, R. Völkl, Metals, in: Technology Guide, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009: pp. 8–13. https://doi.org/10.1007/978-3-540-88546-7_2.
- [2] S. Esmailzadeh, M. Aliofkhazraei, H. Sarlak, Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 54 (2018) 976–989. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
- [3] A.M. Motlatle, S.S. Ray, V. Ojijo, M.R. Scriba, Polyester-Based Coatings for Corrosion Protection, Polymers (Basel). 14 (2022) 3413. <https://doi.org/10.3390/polym14163413>.
- [4] R.A. Sheldon, Chemicals from renewable biomass: A renaissance in carbohydrate chemistry, Curr Opin Green Sustain Chem. 14 (2018) 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.08.003>.
- [5] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, Polym Chem. 6 (2015) 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>.
- [6] L. Wu, T. Moteki, A.A. Gokhale, D.W. Flaherty, F.D. Toste, Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond, Chem. 1 (2016) 32–58. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.05.002>.
- [7] H. Nakajima, P. Dijkstra, K. Loos, The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed, Polymers (Basel). 9 (2017) 523. <https://doi.org/10.3390/polym9100523>.
- [8] A. Gandini, T. M. Lacerda, Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives, Molecules. 27 (2021) 159. <https://doi.org/10.3390/molecules27010159>.
- [9] M. Lomelí-Rodríguez, J. Corpas-Martínez, S. Willis, R. Mulholland, J. Lopez-Sanchez, Synthesis and Characterization of Renewable Polyester Coil Coatings from Biomass-Derived Isosorbide, FDCA, 1,5-Pentanediol, Succinic Acid, and 1,3-Propanediol, Polymers (Basel). 10 (2018) 600. <https://doi.org/10.3390/polym10060600>.
- [10] J. Lu, J. Li, H. Gao, D. Zhou, H. Xu, Y. Cong, W. Zhang, F. Xin, M. Jiang, Recent progress on bio-succinic acid production from lignocellulosic biomass, World J Microbiol Biotechnol. 37 (2021) 16. <https://doi.org/10.1007/s11274-020-02979-z>.
- [11] S. Feng, Z. Jiang, Z. Qiu, Synthesis, Thermal Behavior, and Mechanical Properties of Fully Biobased Poly(Hexamethylene 2,5-Furandicarboxylate-Co-

- Sebacate) Copolyesters, *Polymers* (Basel). 15 (2022) 85. <https://doi.org/10.3390/polym15010085>.
- [12] L. Cabrales, K. Calderon, I. Hinojosa, F. Valencia, N. Abidi, Synthesis and characterization of polyesters derived from sebacic acid, hexanediol, and hydroquinone, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 21 (2016) 718–727. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2016.1217456>.
- [13] E. Skoog, J.H. Shin, V. Saez-Jimenez, V. Mapelli, L. Olsson, Biobased adipic acid – The challenge of developing the production host, *Biotechnol Adv*. 36 (2018) 2248–2263. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.10.012>.
- [14] J. Bahú, A. Bonon, M. Ingrid Rocha Barbosa, J. Otavia Bahú, N. Gagliardi Khouri, V. Oswaldo Cárdenas Concha, A. de Jesus Bonon, M. Ingrid Rocha Barbosa Schiavon, R. Maciel Filho, Levulinic Acid as a Chemical Platform to Polymers, *Materials International*. 3 (2021) 7. <https://doi.org/10.33263/Materials31.007>.
- [15] G. Wang, Y. Dong, X. Hao, L. Zhang, X. Chi, Bio-based poly(decylene terephthalate-co-decylene furandicarboxylate)s derived from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA): Synthesis and properties, *React Funct Polym*. 181 (2022) 105446. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105446>.
- [16] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, R.D. Kulkarni, Synthesis and characterizations of air-cured polyurethane coatings from vegetable oils and itaconic acid, *React Funct Polym*. 156 (2020) 104734. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104734>.
- [17] Z. Wei, C. Zhou, Y. Yu, Y. Li, Biobased copolyesters from renewable resources: synthesis and crystallization behavior of poly(decamethylene sebacate-co-isosorbide sebacate), *RSC Adv*. 5 (2015) 42777–42788. <https://doi.org/10.1039/C5RA04761G>.
- [18] M. Lomelí-Rodríguez, M. Martín-Molina, M. Jiménez-Pardo, Z. Nasim-Afzal, S.I. Cauët, T.E. Davies, M. Rivera-Toledo, J.A. Lopez-Sanchez, Synthesis and kinetic modeling of biomass-derived renewable polyesters, *J Polym Sci A Polym Chem*. 54 (2016) 2876–2887. <https://doi.org/10.1002/pola.28173>.
- [19] N. Jacquél, R. Saint-Loup, J.-P. Pascault, A. Rousseau, F. Fenouillot, Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic–aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications, *Polymer (Guildf)*. 59 (2015) 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.021>.
- [20] X. Fei, J. Wang, X. Zhang, Z. Jia, Y. Jiang, X. Liu, Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA), *Polymers* (Basel). 14 (2022) 625. <https://doi.org/10.3390/polym14030625>.
- [21] M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, E. Jürgens, Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings, *Prog Org Coat*. 40 (2000) 99–109. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00123-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00123-5).

- [22] Čuk Nataša, Steinbücher Miha, Vidmar Nejc, Ocepek Martin, Venturini Peter, Fully bio-based solvent-free polyester polyol for 2K PUR coatings, *Polymers* (Basel). (2023).
- [23] Čuk Nataša, Steinbücher Miha, Vidmar Nejc, Ocepek Martin, Venturini Peter, Patentna prijava P-202200210, 2022.
- [24] Welcome to the NIST WebBook, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/> (accessed July 26, 2023).
- [25] Waterborne Industrial Coatings: Regulatory Changes Slowly Driving Shift to Waterborne - American Coatings Association, (n.d.). <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/waterborne-industrial-coatings-regulatory-changes-slowly-driving-shift-waterborne/> (accessed July 24, 2023).
- [26] J. Qin, J. Jiang, Y. Tao, S. Zhao, W. Zeng, Y. Shi, T. Lu, L. Guo, S. Wang, X. Zhang, G. Jie, J. Wang, M. Xiao, Sunlight tracking and concentrating accelerated weathering test applied in weatherability evaluation and service life prediction of polymeric materials: A review, *Polym Test.* 93 (2021) 106940. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106940>.
- [27] E. Yousif, R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review, *Springerplus.* 2 (2013) 398. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>.
- [28] Jan.F. Rabek, *Polymer Photodegradation*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>.
- [29] M.A.J. Batista, R.P. Moraes, J.C.S. Barbosa, P.C. Oliveira, A.M. Santos, Effect of the polyester chemical structure on the stability of polyester–melamine coatings when exposed to accelerated weathering, *Prog Org Coat.* 71 (2011) 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.03.009>.
- [30] H. Cao, J.-P. Yuan, R. Zhang, C.-M. Huang, Y. He, T.C. Sandreczki, Y.C. Jean, B. Nielsen, R. Suzuki, T. Ohdaira, Degradation of Polymer Coating Systems Studied by Positron Annihilation Spectroscopy. 3. Wavelength Dependence of UV Irradiation Effect, *Macromolecules.* 32 (1999) 5925–5933. <https://doi.org/10.1021/ma990513u>.
- [31] K. Hervé, L. Douziech-Eyrolles, E. Munnier, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, H. Marchais, P. Limelette, F. Warmont, M.L. Saboungi, P. Dubois, I. Chourpa, The development of stable aqueous suspensions of PEGylated SPIONs for biomedical applications, *Nanotechnology.* 19 (2008) 465608. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/46/465608>.
- [32] J. Pospíšil, S. Nešpurek, Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance, *Prog Polym Sci.* 25 (2000) 1261–1335. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00029-0).

- [33] P. Gijsman, A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers, *Polym Degrad Stab.* 145 (2017) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.012>.
- [34] R. Cherrington, J. Marshall, A.T. Alexander, V. Goodship, Exploring the circular economy through coatings in transport, *Sustain Prod Consum.* 32 (2022) 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.04.016>.
- [35] E. Van Westing, V. Savran, J. Hofman, Materials innovation institute M2i Recycling of metals from coatings A desk study, (2013).
- [36] Steinbücher Miha, Vidmar Nejc, Čuk Nataša, Ocepek Martin, Venturini Peter, Biobasiertes, lösemittelfreies und niederviskoses Polyesterpolyol für 2K PUR-Systeme, *Farbe Und Lack.* (2023).
- [37] Steinbücher Miha, Vidmar Nejc, Čuk Nataša, Ocepek Martin, Venturini Peter, Bio-based, solvent-free and low-viscosity polyester polyol for 2K PUR systems, *European Coatings Journal.* (2023).
- [38] SIST EN ISO 2811-1:2016. Paints and varnishes - Determination of density - Part 1: Pycnometer method, Slovenian Institute for Standardization. (2016).
- [39] SIST EN ISO 3251:2019. Paints, varnishes and plastics - Determination of non-volatile-matter content, Slovenian Institute for Standardization. (2019).
- [40] SIST EN ISO 1524:2020. Paints, varnishes and printing inks — Determination of fineness of grind, Slovenian Institute for Standardization. (2020).
- [41] T. Miri, Viscosity and Oscillatory Rheology, in: *Practical Food Rheology*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 2010: pp. 7–28. <https://doi.org/10.1002/9781444391060.ch2>.
- [42] SIST ISO 3219:1996. Plastics - Polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate, Slovenian Institute for Standardization. (1996).
- [43] Determination of pot-life of 2K WB epoxy paints according to ISO 9514 – Waterborne Paint Formulations Blog, (n.d.). <https://paintlaboratory.wordpress.com/2021/01/03/determination-of-pot-life-of-2k-wb-epoxy-paints-according-to-iso-9514/> (accessed May 11, 2023).
- [44] SIST EN ISO 9514:2005. Paints and varnishes - Determination of the pot life of multicomponent coating systems - Preparation and conditioning of samples and guidelines for testing, Slovenian Institute for Standardization. (2005).
- [45] SIST EN ISO 9117-4:2012. Paints and varnishes - Drying tests - Part 4: Test using a mechanical recorder, Slovenian Institute for Standardization . (2012).
- [46] SIST EN ISO 2178:2016. Non-magnetic coatings on magnetic substrates - Measurement of coating thickness - Magnetic method, Slovenian Institute for Standardization. (2016).

-
- [47] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470079072>.
- [48] SIST EN ISO 1522:2023. *Paints and varnishes — Pendulum damping test*, Slovenian Institute for Standardization . (2023).
- [49] SIST EN ISO 15184:2020 - *Paints and varnishes - Determination of film hardness by pencil test*, Slovenian Institute for Standardization . (2020).
- [50] Wolff-Wilborn Pencil Hardness | Pencil Hardness Tester | Hardness Testers | Physical Properties | BYK Instruments, (n.d.). <https://www.byk-instruments.com/en/Physical-Properties/Hardness-Testers/Pencil-Hardness-Tester/c/p-15891> (accessed July 23, 2023).
- [51] *Measuring and Testing Equipment for Coatings Technology testing equipment for quality management*, (n.d.).
- [52] *What is a Buchholz Indentation Test? - Definition from Corrosionpedia*, (n.d.). <https://www.corrosionpedia.com/definition/6774/buchholz-indentation-test> (accessed May 11, 2023).
- [53] SIST EN ISO 2815:2003 - *Paints and varnishes - Buchholz indentation test*, Slovenian Institute for Standardization . (2003).
- [54] SIST EN ISO 2409:2020. *Paints and varnishes - Cross-cut test*, Slovenian Institute for Standardization. (2020).
- [55] *Impact Resistance of Paint & Coatings: Mechanical Properties & Test Methods*, (n.d.). <https://coatings.specialchem.com/coatings-properties/impact-resistance> (accessed May 17, 2023).
- [56] SIST EN ISO 6272-2:2011. *Rapid-deformation (impact resistance) tests — Part 2: Falling-weight test, small-area indenter*, Slovenian Institute for Standardization. (2011).
- [57] ISO Impact Tester | ISO Impact Tester | Impact Test | Impact & Bend Testers | Physical Properties | BYK Instruments, (n.d.). <https://www.byk-instruments.com/en/Physical-Properties/Impact-%26-Bend-Testers/Impact-Test/ISO-Impact-Tester/c/p-15911> (accessed July 11, 2023).
- [58] *Flexibility of Paints and Coatings: Factors and Test Methods*, (n.d.). <https://coatings.specialchem.com/coatings-properties/flexibility#Flexibility%20Basics> (accessed May 30, 2023).
- [59] SIST EN ISO 1520:2007. *Paints and varnishes – Cupping test*, Slovenian Institute for Standardization. (2007).
- [60] *Stone Chip Resistance Test*, (n.d.). <https://www.absinstruments.com/product/stone-chip-tester-erichsen/#1626678238512-b4c2b33a-e973> (accessed May 30, 2023).

-
- [61] SIST EN ISO 20567-1:2017. Paints and varnishes — Determination of stone-chip resistance of coatings — Part 1: Multi-impact testing, Slovenian Institute for Standardization. (2017).
- [62] M. Nichols, F. Research, A. Engineering, Principles of Accelerated Weathering: Evaluations of Coatings, (2020).
- [63] O.Ø. Knudsen, A.W.B. Skilbred, A. Løken, B. Daneshian, D. Höche, Correlations between standard accelerated tests for protective organic coatings and field performance, Mater Today Commun. 31 (2022) 2352–4928. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103729>.
- [64] SIST EN ISO 9227:2023. Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests, Slovenian Institute for Standardization . (2023).
- [65] SIST EN ISO 17872:2019 - Paints and varnishes - Guidelines for the introduction of scribe marks through coatings on metallic panels for corrosion testing, Slovenian Institute for Standardization. (2019).
- [66] SIST EN ISO 4628-2:2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 2: Assessment of degree of blistering, Slovenian Institute for Standardization . (2016).
- [67] SIST EN ISO 4628-3:2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 3: Assessment of degree of rusting, Slovenian Institute for Standardization . (2016).
- [68] SIST EN ISO 4628-4:2016, Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 4: Assessment of degree of cracking, Slovenian Institute for Standardization . (2016).
- [69] SIST EN ISO 4628-5:2023. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 5: Assessment of degree of flaking, Slovenian Institute for Standardization . (2023).
- [70] SIST EN ISO 4628-8:2014. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe or other artificial defect, Slovenian Institute for Standardization . (2014).
- [71] SIST EN ISO 6270-2:2018. Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity - Part 2: Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir), Slovenian Institute for Standardization . (2018).

- [72] SIST EN ISO 16474-3:2013. Paints and varnishes - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3: Fluorescent UV lamps, Slovenian Institute for Standardization. (2013).
- [73] SIST EN ISO 16474-2:2013. Paints and varnishes - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 2: Xenon-arc lamps, Slovenian Institute for Standardization. (2013).
- [74] J. Quill, S. Fowler, THE ESSENTIALS OF LABORATORY WEATHERING, (n.d.).
- [75] SIST EN ISO 2812-4:2007. Paints and varnishes - Determination of resistance to liquids - Part 4: Spotting methods, Slovenian Institute for Standardization . (2007).
- [76] A. Windarsih, A. Rohman, Irnawati, S. Riyanto, The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Analysis of Milk Products Adulteration, *Int J Food Sci.* 2021 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1155/2021/8853358>.
- [77] A.R. Hind, S.K. Bhargava, A. McKinnon, At the solid/liquid interface: FTIR/ATR — the tool of choice, *Adv Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 91–114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8).
- [78] Matej Ogorevc, Vpliv matirnih sredstev na fotodegradacijo poliuretanskih premazov z visoko suho snovjo, *Fakulteta Za Tehnologijo Polimerov.* (2023).
- [79] J.L. Gerlock, C.A. Smith, V.A. Cooper, T.G. Dusbiber, W.H. Weber, On the use of Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy to assess the weathering performance of isolated clearcoats from different chemical families, *Polym Degrad Stab.* 62 (1998) 225–234. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00279-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00279-6).
- [80] V. Bali, Y. Khajuria, J. Sharma, P.K. Rai, M.A. Gondal, U. Kumar, V.K. Singh, Compositional and Morphological Studies of Kidney and Gallbladder Stones from Fundamentals to Advanced Level using SEM–EDS Technique: A Short Review, *Arab J Sci Eng.* 48 (2023) 13–29. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07324-0>.
- [81] Scanning electron microscopy coupled energy-dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS) | Coriolis Pharma, (n.d.). <https://www.coriolis-pharma.com/analytical-services/particle-identification/scanning-electron-microscopy-coupled-energy-dispersive> (accessed July 1, 2023).
- [82] M. Ponomar, E. Krasnyuk, D. Butylskii, V. Nikonenko, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, N. Pismenskaya, Sessile Drop Method: Critical Analysis and Optimization for Measuring the Contact Angle of an Ion-Exchange Membrane Surface, *Membranes* (Basel). 12 (2022) 765. <https://doi.org/10.3390/membranes12080765>.

-
- [83] Slovenian institute for standardization, SIST EN ISO 19403-2:2020. Paints and varnishes - Wettability - Part 2: Determination of the surface free energy of solid surfaces by measuring the contact angle, (2017).
- [84] Cheryl Roberts, Measuring Gloss Retention in the Coatings Industry, (n.d.). <https://kta.com/kta-university/gloss-retention-coatings-industry/> (accessed July 2, 2023).
- [85] SIST EN ISO 2813:2015. Paints and varnishes - Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees, Slovenian Institute for Standardization. (2015).
- [86] B.C.K. Ly, E.B. Dyer, J.L. Feig, A.L. Chien, S. Del Bino, Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement, *Journal of Investigative Dermatology*. 140 (2020) 3-12.e1. <https://doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.003>.
- [87] Slovenian institute for standardization, SIST EN ISO 11664-4:2011. Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space, (2011).
- [88] Steinbücher Miha, Vidmar Nejc, Čuk Nataša, Ocepek Martin, Venturini Peter, Bio-based, solvent-free and low-viscosity polyester polyol for 2K PUR systems, in: *European Coatings Show*, Nurnberg, 2023.
- [89] Vidmar Nejc, Steinbücher Miha, Čuk Nataša, Ocepek Martin, Venturini Peter, Comparative study of bio-based, solvent-free and low-viscosity polyester polyol for 2K PUR systems, in: *SCS Annual Meeting*, Portorož, 2023.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Primerjava FT-IR spektrov pred, med in po izpostavi obeh premazov [22]...	14
Slika 2: Uporabljen piknometer z volumnom 50 cm ³ (levo: zaprt piknometer; desno: odprt piknometer)	16
Slika 3: Grindometer s strgalom	17
Slika 4: Reometer Anton-Paar MCR 702.....	19
Slika 5: DIN čaša in štoparica za merjenje časa.....	20
Slika 6: Nihalo za meritve trdote po Königu [48].....	21
Slika 7: Seznam trdot posameznih svinčnikov za test trdote [49].....	22
Slika 8: Naprava za izvedbo meritve trdote s svinčnikom [50].....	22
Slika 9: Naprava za izvedbo meritve trdote po Buchholzu (levo: mikroskop s skalo za ocenjevanje; desno: naprava s kovinsko konico) [51]	23
Slika 10: Prikaz zarez pri »cross-cut« testu.....	24
Slika 11: Tabela za analizo končnih rezultatov cross-cut testa [54].....	25
Slika 12: BYK impact tester 5512 [57]	27
Slika 13: Princip meritve elastičnosti z metodo prodora sferičnega trna; na desni strani je prikazana omenjena kupolasta oblika, ki nastane ob deformaciji [58]	28
Slika 14: Uporabljena Erichsenova naprava za kamenjanje.....	29
Slika 15: Slikovni standardi za pomoč pri oceni škode, nastale pri testu kamenjanja [61]	29
Slika 16: Navodila za pripravo reza skladno s standardom ISO 17872	31
Slika 17: Slana komora Q-FOG SSP-600	32
Slika 18: Vlažna komora Erichsen Hyhrotherm 519	33
Slika 19: UV-komora QUV Accelerated Weathering Tester	34
Slika 20: Spektralno območje UVA-340-svetilke (neprekinjena črta, označena s št. 2) v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe (prekinjena črta, označena s št. 1) [72].....	34
Slika 21: Spektralno območje UVB-313-svetilke (neprekinjena črta, označena s št. 2) v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe (prekinjena črta, označena s št. 1) [72].....	35
Slika 22: Ksenon komora Q-SUN XE-3 Xenon Test Chamber	36
Slika 23: Spektralno območje ksenon svetilk z dodanim filtrom dnevne svetlobe v primerjavi s spektralnim območjem sončne svetlobe [74]	36

Slika 24: Shematski prikaz delovanja horizontalnega ATR, kjer je: I = vpadni žarek; R = odbiti žarek; n_1 = notranji odbojni element (IRE); n_2 = opazovani vzorec [77]	38
Slika 25: FTIR-ATR Thermo Nicolet 6700	39
Slika 26: Sistematski diagram vrstičnega elektronskega mikroskopa, sklopljenega z energijskim spektrometrom (SEM/EDS) [80]	41
Slika 27: Vrstični elektronski mikroskop ThermoFisher Scientific Axia ChemiSEM ...	41
Slika 28: Princip sistema za merjenje kontaktnega kota, sestavljen iz kamere, srednje ploščadi z vzorcem in virom svetlobe	42
Slika 29: Naprava za merjenje kontaktnega kota Krüss DSA 100	43
Slika 30: Merilec meglice in sijaja BYK-Gardner	44
Slika 31: Diagram CIELAB barvnega prostora [86]	46
Slika 32: Krivulja tečenja za pigmentirane komponente	48
Slika 33: Krivulja tečenja za mešanice komponent.....	49
Slika 34: 3TT krivulja za mešanice komponent	49
Slika 35: Površina premaza A pred izpostavo – 600-kratna povečava.....	59
Slika 36: Površina premaza A po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	59
Slika 37: Površina premaza A pred izpostavo – 2400-kratna povečava	60
Slika 38: Površina premaza A po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	60
Slika 39: Površina premaza B pred izpostavo – 600-kratna povečava.....	61
Slika 40: Površina premaza B po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	61
Slika 41: Površina premaza B pred izpostavo – 2400-kratna povečava.....	62
Slika 42: Površina premaza B po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	62
Slika 43: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 2016 urah izpostave za oba premaza	63
Slika 44: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1}).....	64
Slika 45: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	65
Slika 46: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	65

Slika 47: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm ⁻¹)	66
Slika 48: Premaz A po opravljenem testu kamenjanja	90
Slika 49: Premaz A po opravljenem testu kamenjanja	90
Slika 50: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) pred izpostavo v slani komori ...	91
Slika 51: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) pred izpostavo v slani komori ...	91
Slika 52: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 1008 urah izpostave v slani komori	92
Slika 53: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 1008 urah izpostave v slani komori	92
Slika 54: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 2016 urah izpostave v slani komori	93
Slika 55: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 2016 urah izpostave v slani komori	93
Slika 56: Premaz A po 2016 urah izpostave v slani komori ter opravljeni delaminaciji premaza	94
Slika 57: Premaz B po 2016 urah izpostave v slani komori in opravljeni delaminaciji premaza	95
Slika 58: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) pred izpostavo v vlažni komori..	96
Slika 59: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) pred izpostavo v vlažni komori..	96
Slika 60: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 1008 urah izpostave v vlažni komori	97
Slika 61: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 1008 urah izpostave v vlažni komori	97
Slika 62: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 2016 urah izpostave v vlažni komori in opravljenem testu adhezije premaza	98
Slika 63: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 2016 urah izpostave v vlažni komori in opravljenem testu adhezije premaza	98
Slika 64: Premaz A po opravljenem testu kemijske odpornosti	99
Slika 65: Premaz B po opravljenem testu kemijske odpornosti	99
Slika 66: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 20° kotu v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori	103
Slika 67: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 60° kotu v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori	103
Slika 68: Graf spremljanja barvne metrike v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori	104

Slika 69: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 20° kotu v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori	104
Slika 70: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 60° kotu v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori	105
Slika 71: Graf spremljanja barvne metrike v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori	105
Slika 72: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 1008 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki).....	106
Slika 73: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 1512 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki).....	107
Slika 74: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo in po 2016 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki).....	108
Slika 75: Površina premaza A-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	109
Slika 76: Površina premaza A-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	109
Slika 77: Površina premaza A-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	110
Slika 78: Površina premaza A-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	110
Slika 79: Površina premaza B-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	111
Slika 80: Površina premaza B-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	111
Slika 81: Površina premaza B-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	112
Slika 82: Površina premaza B-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	112
Slika 83: Površina premaza A-1 po 1512 urah izpostave v UV-Akomori – 600-kratna povečava.....	113
Slika 84: Površina premaza A-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	113
Slika 85: Površina premaza A-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava.....	114
Slika 86: Površina premaza A-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava.....	114

Slika 87: Površina premaza B-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava	115
Slika 88: Površina premaza B-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava	115
Slika 89: Površina premaza B-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava	116
Slika 90: Površina premaza B-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava	116
Slika 91: Površina premaza A-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava	117
Slika 92: Površina premaza A-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava	117
Slika 93: Površina premaza A-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava	118
<i>Slika 94: Površina premaza A-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava</i>	<i>118</i>
<i>Slika 95: Površina premaza B-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava</i>	<i>119</i>
<i>Slika 96: Površina premaza B-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava</i>	<i>119</i>
<i>Slika 97: Površina premaza B-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava</i>	<i>120</i>
<i>Slika 98: Površina premaza B-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava</i>	<i>120</i>
Slika 99: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})	121
Slika 100: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	121
Slika 101: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	122
Slika 102: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})	122
Slika 103: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})	123
Slika 104: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	123

Slika 105: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	124
Slika 106: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})	124
Slika 107: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})	125
Slika 108: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	125
Slika 109: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	126
Slika 110: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})	126
Slika 111: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})	127
Slika 112: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	127
Slika 113: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	128
Slika 114: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})	128
Slika 115: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})	129
Slika 116: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})	129
Slika 117: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})	130
Slika 118: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})	130

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Lastnosti poliester poliolorov iz tradicionalnih virov ter bioosnovanega poliester poliola [22, 23].....	13
Tabela 2: Mehanske lastnosti zamreženih filmov, pripravljenih iz obeh sintetiziranih poliester poliolorov [22].....	13
Tabela 3: Izračunane POV vrednosti obeh premazov [22]	14
Tabela 4: Princip recepta priprave dvokomponentnega poliuretanskega premaza [36, 37]	15
Tabela 5: Klasifikacija obeh tipov premazov na podlagi tipa uporabljenega poliester poliola.....	16
Tabela 6: Zbrane metode za izvedbo testa kamenjanja po standardu ISO 20567-1 [61]	28
Tabela 7: Zbrane metode za izpostave v vlažni komori po standardu ISO 6270-2 [71]	32
Tabela 8: Zbrani časi izpostav za posamezne kemikalije	37
Tabela 9: Zbrane meritve lastnosti mokrih filmov pigmentiranih premazov	47
Tabela 10: Meritve strižnih napetosti ter viskoznosti pri določeni strižni hitrosti	47
Tabela 11: Meritve strižnih napetosti ter viskoznosti pri določeni strižni hitrosti	48
Tabela 12: Zbrane meritve časa obstojnosti zmesi komponent premazov v posodi ..	50
Tabela 13: Zbrane meritve časa sušenja	50
Tabela 14: Zbrani rezultati meritev trdote po Königu	51
Tabela 15: Zbrani rezultati meritev trdote po Buchholzu	51
Tabela 16: Zbrani rezultati meritev trdote s svinčnikom	51
Tabela 17: Zbrani rezultati testa adhezije premazov	51
Tabela 18: Zbrani rezultati meritev udarne žilavosti	52
Tabela 19: Zbrani rezultati meritev elastičnosti	52
Tabela 20: Zbrani rezultati testa kamenjanja.....	53
Tabela 21: Zbrane ocene premazov po izpostavi v slani komori.....	53
Tabela 22: Zbrane ocene premazov po izpostavi v vlažni komori	54
Tabela 23: Zbrane ocene premazov po opravljenem testu kemijske odpornosti	55
Tabela 24: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-A-komori	55
Tabela 25: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-A-komori.....	56
Tabela 26: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-A-komori	56

Tabela 27: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-B-komori	56
Tabela 28: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-B-komori.....	56
Tabela 29: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-B-komori	56
Tabela 30: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v ksenon komori.....	56
Tabela 31: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v ksenon komori	57
Tabela 32: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v ksenon komori.....	57
Tabela 33: Zbrane meritve kontaktnega kota ter izračunane vrednosti proste površinske energije	58
Tabela 34: Zbrani EDS podatki pred izpostavo ter po 2016 urah izpostave za oba premaza	63
Tabela 35: POV vrednosti – UV-A-komora.....	67
Tabela 36: POV vrednosti – UV-B-komora.....	67
Tabela 37: POV vrednosti – ksenon komora.....	67
Tabela 38: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-A-komori	100
Tabela 39: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-A-komori.....	100
Tabela 40: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-A-komori	100
Tabela 41: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-B-komori	101
Tabela 42: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-B-komori.....	101
Tabela 43: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-B-komori	101
Tabela 44: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v ksenon komori.....	101
Tabela 45: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v ksenon komori ...	102
Tabela 46: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v ksenon komori.....	102
Tabela 47: Zbrani EDS podatki pred in po 1008 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza (obe paralelki).....	106
Tabela 48: Zbrani EDS podatki pred ter po 1512 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza (obe paralelki).....	107
Tabela 49: Zbrani EDS podatki pred in po 2016 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza	108

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

T_g - temperatura steklastega prehoda
 nm - nanometer
 PH - polimerna makromolekula
 $P\cdot$ - polimerni makro radikal
 $H\cdot$ - vodikov radikal
 $POOH$ - hidro peroksid
 $PO\cdot$ - polimerni alkiloksi radikal
 $OH\cdot$ - hidroksilni radikal
 $R\cdot$ - alkilni radikal
 $\cdot PH$ - radikal polimerne makromolekule
 $POO\cdot$ - polimerni peroksi radikal
 POH - polimerna molekula s hidroksilno funkcionalno skupino
 CH_2CH_2O - polimerni alkoksi radikal
 OCH - aldehydna končna skupina
 $\cdot CH_2$ - polimerni alkilni radikal
 $POOP$ - stabilna polimerna molekula
 PP - stabilna polimerna molekula
 $mPas$ - milipaskal sekunda
 mg - miligram
 g - gram
 $^{\circ}C$ - stopinja celzija
 cm^3 - kubični centimeter
 ρ - gostota
 m_p - masa piknometra s tekočino
 m_{p0} - masa piknometra brez tekočine
 V_p - volumen piknometra
 \pm - znak plus-minus
 $\%$ - odstotek
 W_{ss} - masni delež suhe snovi
 m_0 - masa kovinske posodice brez vzorca
 m_1 - masa kovinske posodice z vzorcem pred sušenjem
 m_2 - masa kovinske posodice z vzorcem po sušenju
 μm - mikrometer
 Hz - Herz (oznaka frekvence)
 s^{-1} - strižna hitrost
 mm - milimeter
 $^{\circ}$ - kotna stopinja
 kg - kilogram
 Pa - paskal
 N/m^2 - newton na kvadratni meter
 kPa - kilopaskal
 g/L - gram na liter

W - vat

$1/\lambda$ - valovno število

cm^{-1} - absorbanca

$(-OH, -NH)_t$ - integrirana površina -OH in -NH absorpcijskih vrhov z odšteto vrednostjo

-CH absorpcijskega vrha pri določenem času izpostave

$-CH_t$ - integrirana površina -CH absorpcijskega vrha pri določenem času izpostave

DOS - delež ohranitve sijaja

$S_{končni}$ - končni sijaj

$S_{začetni}$ - začetni sijaj

C^* - nasičenost

a^* - rdečo/zelena os

b^* - rumeno/modra os

h^* - niansa

ΔE - skupna razlika barvne nianse

ΔL^* - siva lestvica

$\sigma_s^{nepolarni}$ - površinska energija nepolarnega dela

$\sigma_s^{polarni}$ - površinska energija polarnega dela

σ_s - celotna površinska energija

kV - kilovolt

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FDCA - 2,5-furandikarboksilna kislina
SEM/EDS - vrstični elektronski mikroskop z energijskim spektrometrom
FT-IR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
UV - ultravijolična
HALS - sterično oviran amin
FDCA - 2,5-furandikarboksilna kislina
NCO - izocianatna skupina
2K-PUR - dvokomponentni poliuretanski premaz
VOC - hlapna organska spojina
UVA - UV-absorber
CE - krožno gospodarstvo
KOH - kalijev hidroksid
ACE - kmetijska in gradbena mehanizacija ter oprema za zemeljska dela
ISO - International Organization for Standardization (Mednarodna organizacija za standardizacijo)
O₂ - molekula kisika
H₂O - molekula vode
3TT - tritočkovni test, sestavljen iz oscilacije, rotacije in ponovne oscilacije
DTR - Drying time recorder
ASTM - American Society for Testing and Materials (Ameriško združenje za testiranje in materiale)
CH - constant humidity (atmosfera s konstantno vlažnostjo)
FTIR-ATR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo z metodo oslabiljenega notranjega odboja svetlobe
IR - infrardeče
IRE - notranji odbojni element
NH - amidna skupina
OH - hidroksilna skupina
CH - alkilna skupina
POV - fotooksidacijska vrednost
SEM - vrstična elektronska mikroskopija
SE - sekundarni elektron
PSE - povratno sipan elektron
EDS - energijsko disperzijski spektrometer
OWRK - Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
GU - sijajna enota
CIE - mednarodna organizacija za svetlobo in barve
RGB - rdeča, zelena, modra
KTL - kataforezni temelj
TiO₂ - titanov dioksid
Ti - titan
O - kisik

C - ogljik

PRILOGE

Priloga 1: Fotografije premaznih sistemov po opravljenem kamenjanju

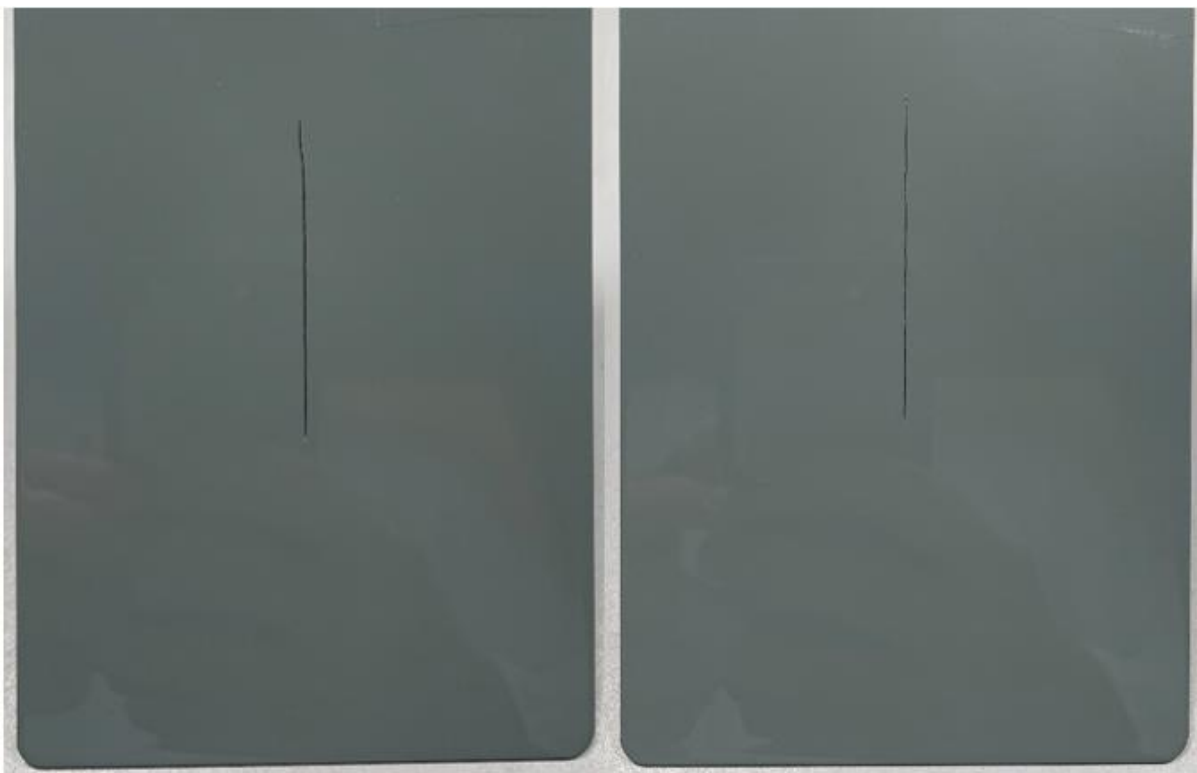


Slika 48: Premaz A po opravljenem testu kamenjanja



Slika 49: Premaz A po opravljenem testu kamenjanja

Priloga 2: Fotografije premaznih sistemov med izpostavo v slani komori



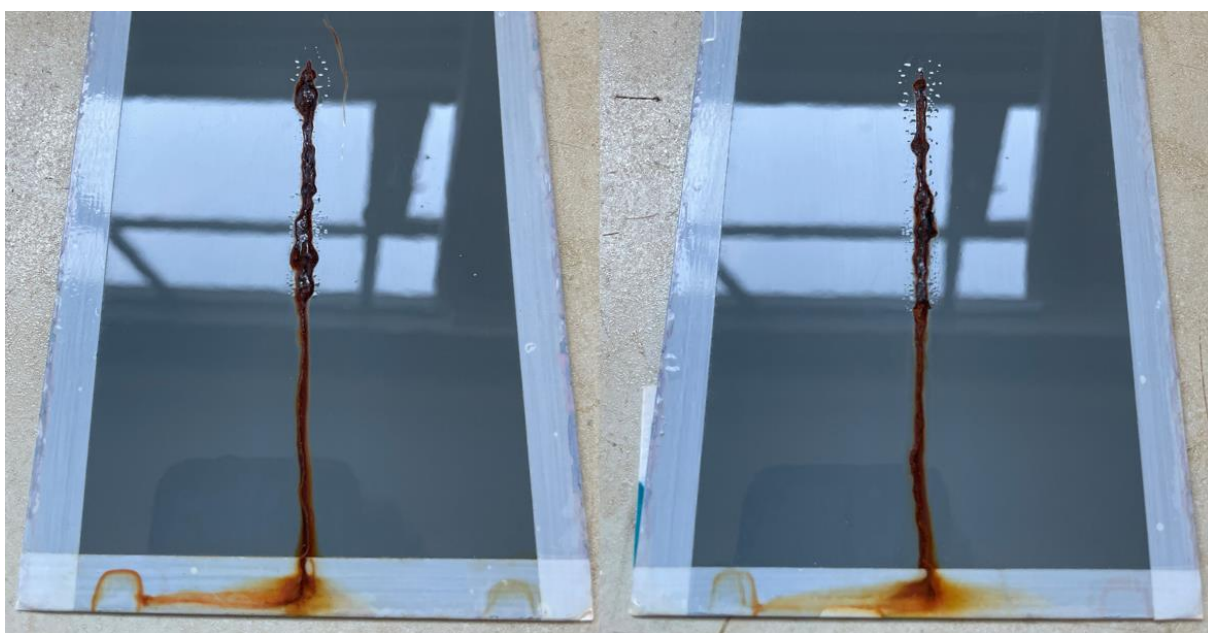
Slika 50: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) pred izpostavo v slani komori



Slika 51: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) pred izpostavo v slani komori



Slika 52: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 1008 urah izpostave v slani komori



Slika 53: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 1008 urah izpostave v slani komori



Slika 54: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 2016 urah izpostave v slani komori



Slika 55: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 2016 urah izpostave v slani komori



Slika 56: Premaz A po 2016 urah izpostave v slani komori ter opravljeni delaminaciji premaza



Slika 57: Premaz B po 2016 urah izpostave v slani komori in opravljeni delaminaciji premaza

Priloga 3: Fotografije premaznih sistemov med izpostavo v vlažni komori



Slika 58: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) pred izpostavo v vlažni komori



Slika 59: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) pred izpostavo v vlažni komori



Slika 60: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 1008 urah izpostave v vlažni komori



Slika 61: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 1008 urah izpostave v vlažni komori



Slika 62: Premaz A-1 (levo) in premaz A-2 (desno) po 2016 urah izpostave v vlažni komori in opravljenem testu adhezije premaza



Slika 63: Premaz B-1 (levo) in premaz B-2 (desno) po 2016 urah izpostave v vlažni komori in opravljenem testu adhezije premaza

Priloga 4: Fotografije premaznih sistemov po opravljenem testu kemijske izpostave

Slika 64: Premaz A po opravljenem testu kemijske odpornosti



Slika 65: Premaz B po opravljenem testu kemijske odpornosti

Priloga 5: Zbrane meritve spremembe sijaja ter barvne metrike in preračunani deleži ohranitve sijaja

Tabela 38: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	86,4	92,4	88,9	92,4	85,3	92,0	88,8	92,3
	168 ur	84,7	91,9	86,8	91,7	82,5	91,1	85,1	91,0
	336 ur	83,3	91,5	82,8	90,8	81,2	90,7	83,6	90,9
	504 ur	82,4	91,2	82,9	91,0	79,7	90,4	81,5	90,7
	672 ur	80,6	91,0	80,2	90,9	77,1	90,3	78,6	90,4
	840 ur	78,9	90,9	79,6	90,8	75,2	89,9	77,6	90,0
	1008 ur	77,1	90,7	78,0	90,6	73,6	89,6	75,4	89,8
	1176 ur	75,2	90,4	75,4	90,5	71,9	89,3	73,1	89,6
	1344 ur	73,4	90,3	73,9	90,5	69,2	89,2	70,6	89,4
	1512 ur	71,9	90,1	72,6	90,3	66,8	89,0	68,1	89,1
	1680 ur	70,0	89,9	71,0	90,0	65,2	88,7	65,5	88,9
	1848 ur	67,9	89,9	69,6	90,1	61,8	88,3	63,4	88,8
2016 ur	65,7	89,8	67,2	90,0	60,9	88,2	61,6	88,7	

Tabela 39: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Barvna metrika [dE]	168 ur	0,04	0,07	0,05	0,05
	336 ur	0,06	0,07	0,07	0,08
	504 ur	0,10	0,09	0,08	0,11
	672 ur	0,09	0,08	0,09	0,10
	840 ur	0,09	0,08	0,08	0,09
	1008 ur	0,10	0,14	0,11	0,18
	1176 ur	0,17	0,12	0,10	0,16
	1344 ur	0,15	0,13	0,13	0,15
	1512 ur	0,14	0,14	0,15	0,20
	1680 ur	0,2	0,14	0,15	0,19
	1848 ur	0,21	0,17	0,13	0,18
2016 ur	0,20	0,17	0,12	0,20	

Tabela 40: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-A-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	168 ur	98,0	99,5	97,6	99,2	96,7	99,0	95,8	98,6
	336 ur	96,4	99,0	93,1	98,3	95,2	98,6	94,1	98,5
	504 ur	95,4	98,7	93,3	98,5	93,4	98,3	91,8	98,3
	672 ur	93,3	98,5	90,2	98,4	90,4	98,2	88,5	97,9
	840 ur	91,3	98,4	89,5	98,3	88,2	97,7	87,4	97,5
	1008 ur	89,2	98,2	87,7	98,1	86,3	97,4	84,9	97,3

Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
	1176 ur	87,0	97,8	84,8	97,9	84,3	97,1	82,3	97,1
	1344 ur	85,0	97,7	83,1	97,9	81,1	97,0	79,5	96,9
	1512 ur	83,2	97,5	81,7	97,7	78,3	96,7	76,7	96,5
	1680 ur	81,0	97,3	79,9	97,4	76,4	96,4	73,8	96,3
	1848 ur	78,6	97,3	78,3	97,5	72,5	96,0	71,4	96,2
	2016 ur	76,0	97,2	75,6	97,4	71,4	95,9	69,4	96,1

Tabela 41: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A		Premaz B	
		20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	87,2	91,1	89,1	92,4
	504 ur	78,7	87,0	79,6	88,8
	1008 ur	62,9	84,0	63,7	84,3

Tabela 42: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A	Premaz B
Barvna metrika [dE]	504 ur	0,14	0,12
	1008 ur	0,27	0,20

Tabela 43: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v UV-B-komori

Metoda	Čas izpostave	Premaz A		Premaz B	
		20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	504 ur	90,3	95,5	89,3	96,1
	1008 ur	72,2	92,2	71,5	91,3

Tabela 44: Meritve spremembe sijaja med izpostavo v ksenon komori

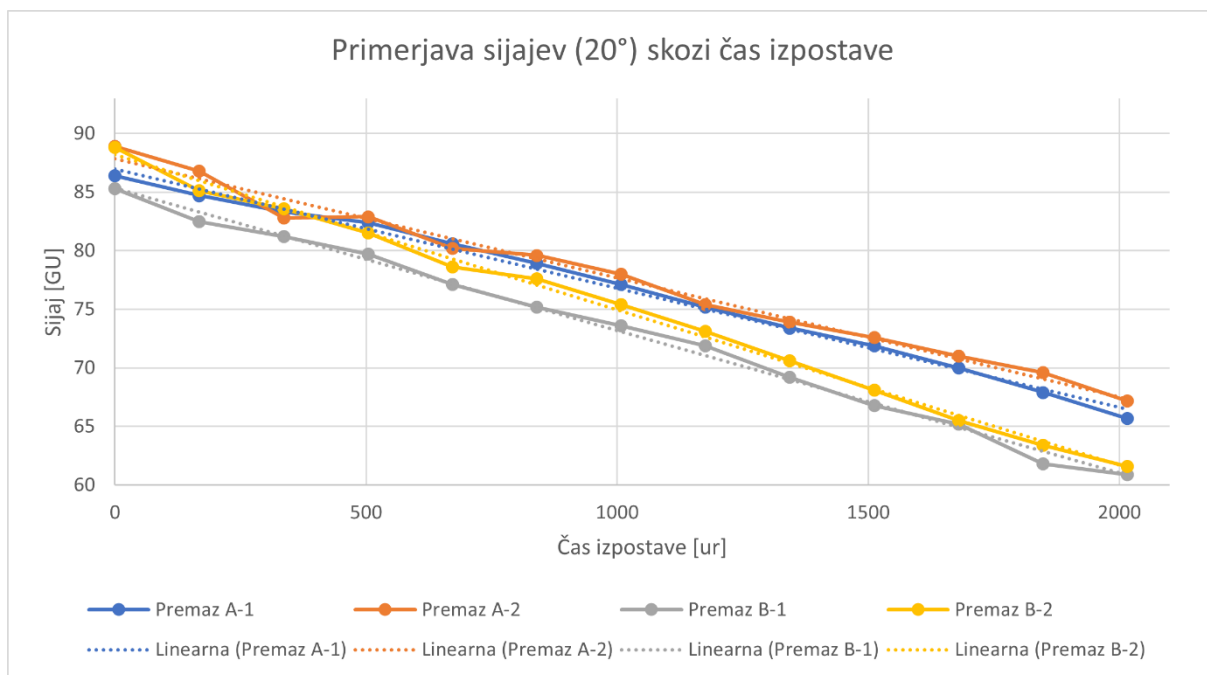
Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Sijaj [GU]	0 ur	86,2	92,3	87,9	92,2	85,5	92,3	88,1	92,0
	168 ur	85,5	92,0	87,1	91,9	83,2	91,1	84,1	91,4
	336 ur	84,3	91,4	86,2	91,4	81,5	90,3	84,0	91,2
	504 ur	80,8	88,6	82,2	88,3	79,9	88,8	80,9	89,0
	672 ur	77,1	86,6	81,2	88,5	78,4	86,2	77,5	86,4
	840 ur	75,2	85,2	78,5	89,1	76,8	88,6	76,2	88,8
	1008 ur	74,1	84,6	76,9	87,9	74,8	88,2	73,2	88,5
	1176 ur	71,9	84,1	73,2	86,5	71,8	87,9	72,1	88,1
	1344 ur	70,1	83,4	72,6	85,1	69,1	86,6	68,9	87,0
	1512 ur	68,5	82,7	70,1	84,0	67,0	84,9	68,5	85,1
	1680 ur	66,9	81,2	67,7	82,7	65,1	83,7	66,1	83,5
	1848 ur	65,1	80,6	67,0	81,4	63,2	82,1	64,3	81,6
	2016 ur	63,6	79,6	64,3	79,4	60,9	80,5	61,5	79,9

Tabela 45: Meritve spremembe barvne metrike med izpostavo v ksenon komori

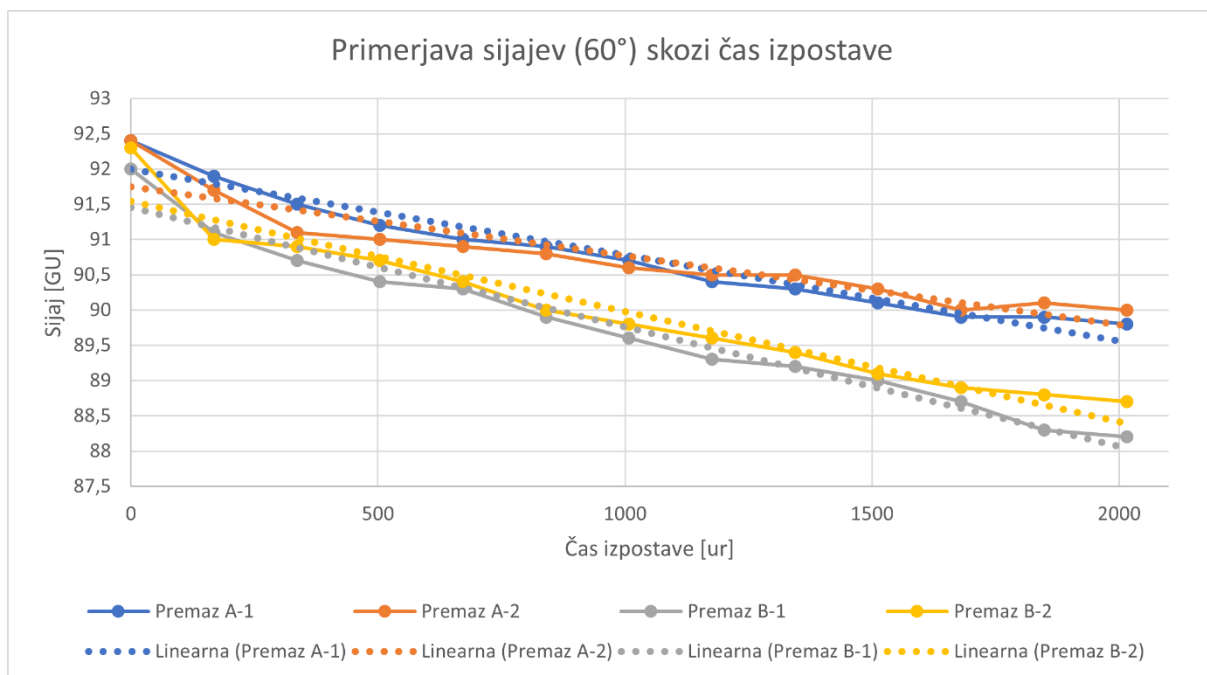
Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1	Premaz A-2	Premaz B-1	Premaz B-2
Barvna metrika [dE]	168 ur	0,11	0,14	0,16	0,04
	336 ur	0,12	0,15	0,18	0,05
	504 ur	0,12	0,13	0,14	0,09
	672 ur	0,14	0,1	0,15	0,13
	840 ur	0,15	0,16	0,18	0,17
	1008 ur	0,14	0,15	0,16	0,19
	1176 ur	0,15	0,12	0,15	0,20
	1344 ur	0,16	0,15	0,17	0,19
	1512 ur	0,16	0,18	0,18	0,21
	1680 ur	0,17	0,20	0,21	0,20
	1848 ur	0,17	0,22	0,21	0,21
	2016 ur	0,18	0,26	0,23	0,21

Tabela 46: Izračunani deleži ohranitve sijaja med izpostavo v ksenon komori

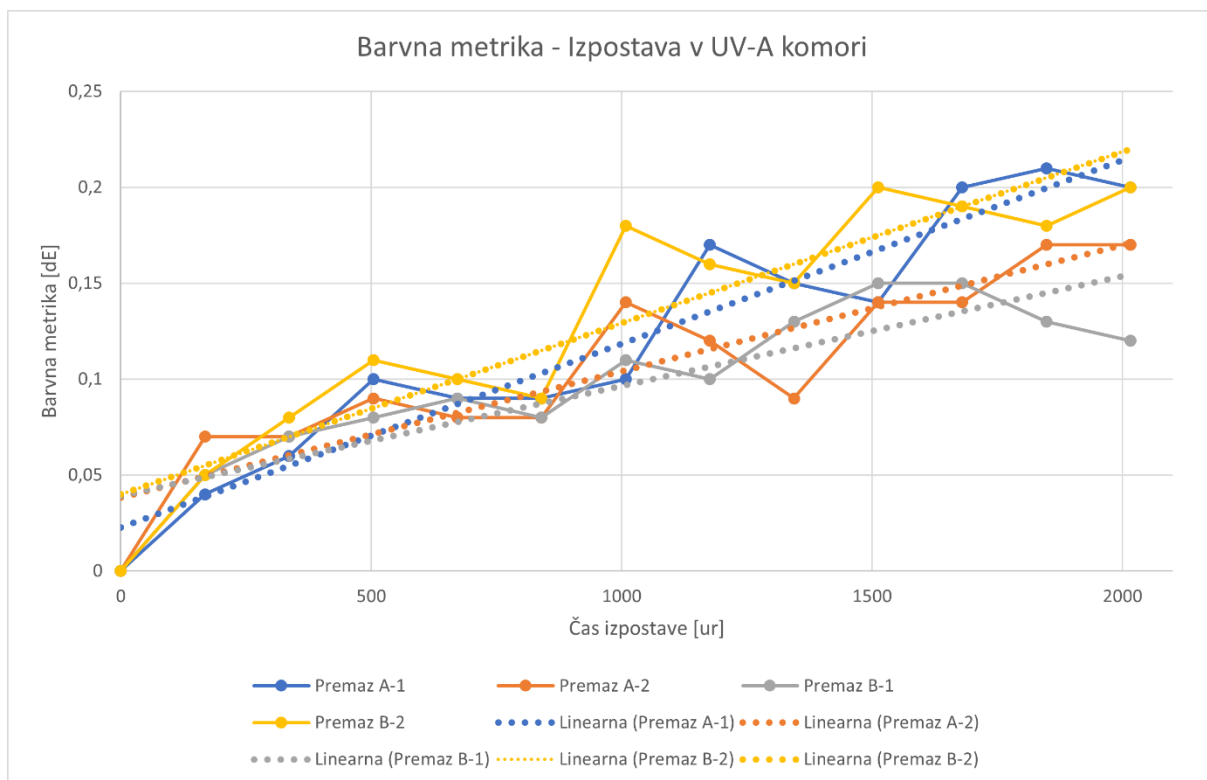
Metoda	Čas izpostave	Premaz A-1		Premaz A-2		Premaz B-1		Premaz B-2	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°	20°	60°
Ohranitev sijaja [%]	168 ur	99,2	99,7	99,1	99,7	97,3	98,7	95,5	99,3
	336 ur	97,8	99,0	98,1	99,1	95,3	97,8	95,3	99,1
	504 ur	93,7	96,0	93,5	95,8	93,5	96,2	91,8	96,7
	672 ur	89,4	93,8	92,4	96,0	91,7	93,4	88,0	93,9
	840 ur	87,2	92,3	89,3	96,6	89,8	96,0	86,5	96,5
	1008 ur	86,0	91,7	87,5	95,3	87,5	95,6	83,1	96,2
	1176 ur	83,4	91,1	83,3	93,8	84,0	95,2	81,8	95,8
	1344 ur	81,3	90,4	82,6	92,3	80,8	93,8	78,2	94,6
	1512 ur	79,5	89,6	79,7	91,1	78,4	92,0	77,8	92,5
	1680 ur	77,6	88,0	77,0	89,7	76,1	90,7	75,0	90,8
	1848 ur	75,5	87,3	76,2	88,3	73,9	88,9	73,0	88,7
	2016 ur	73,8	86,2	73,2	86,1	71,2	87,2	69,8	86,8



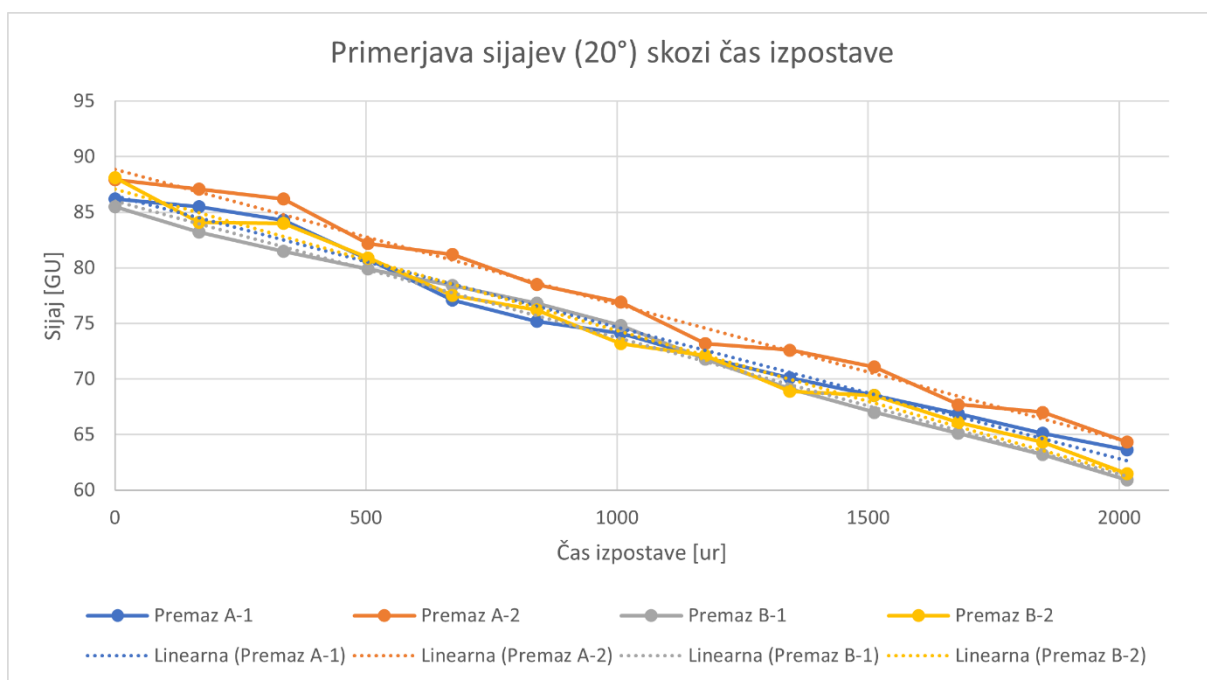
Slika 66: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 20° kotu v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori



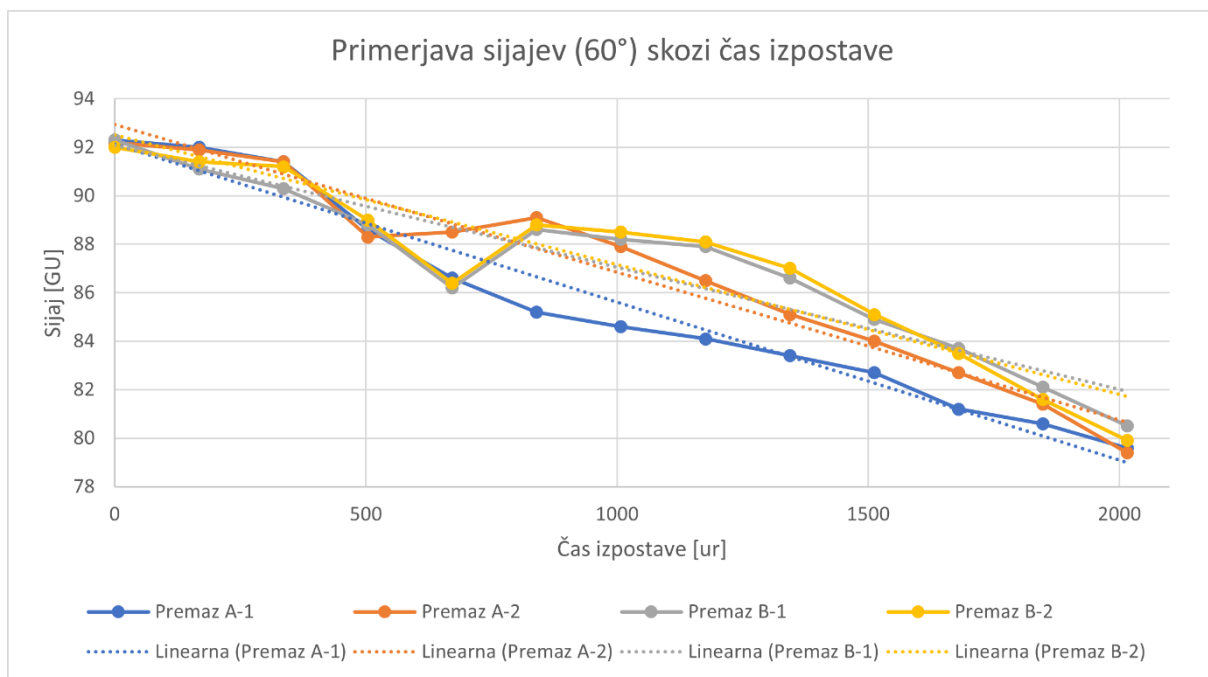
Slika 67: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 60° kotu v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori



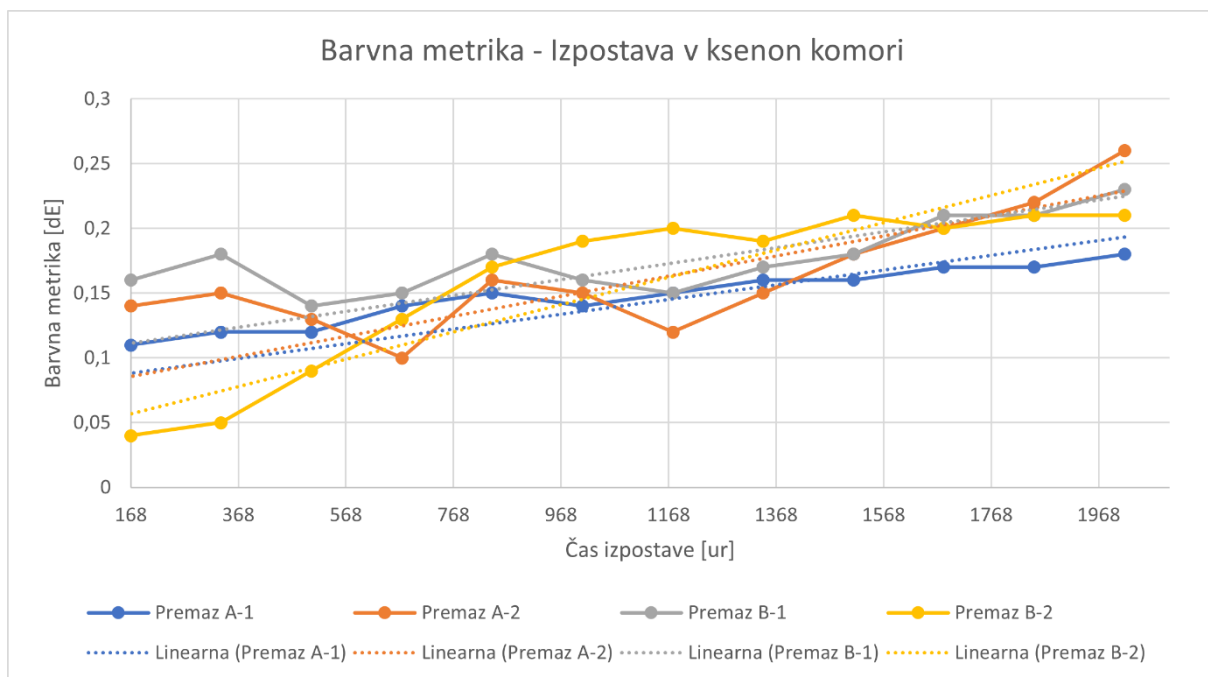
Slika 68: Graf spremljanja barvne metrike v odvisnosti od časa izpostave v UV-A-komori



Slika 69: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 20° kotu v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori



Slika 70: Graf spremljanja spremembe sijaja pri 60° kotu v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori

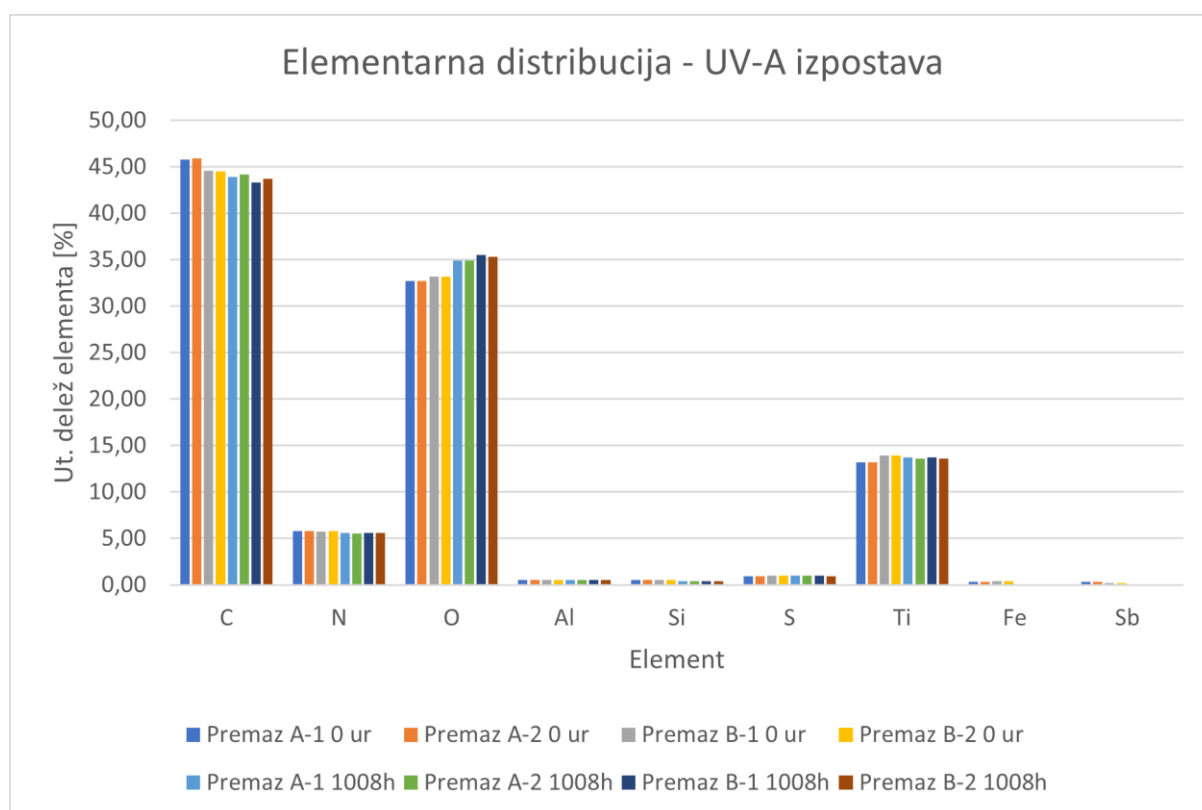


Slika 71: Graf spremljanja barvne metrike v odvisnosti od časa izpostave v ksenon komori

Priloga 6: Zbrane fotografije ter EDS spektri analize površine obeh premazov z SEM/EDS

Tabela 47: Zbrani EDS podatki pred in po 1008 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza (obe paralelki)

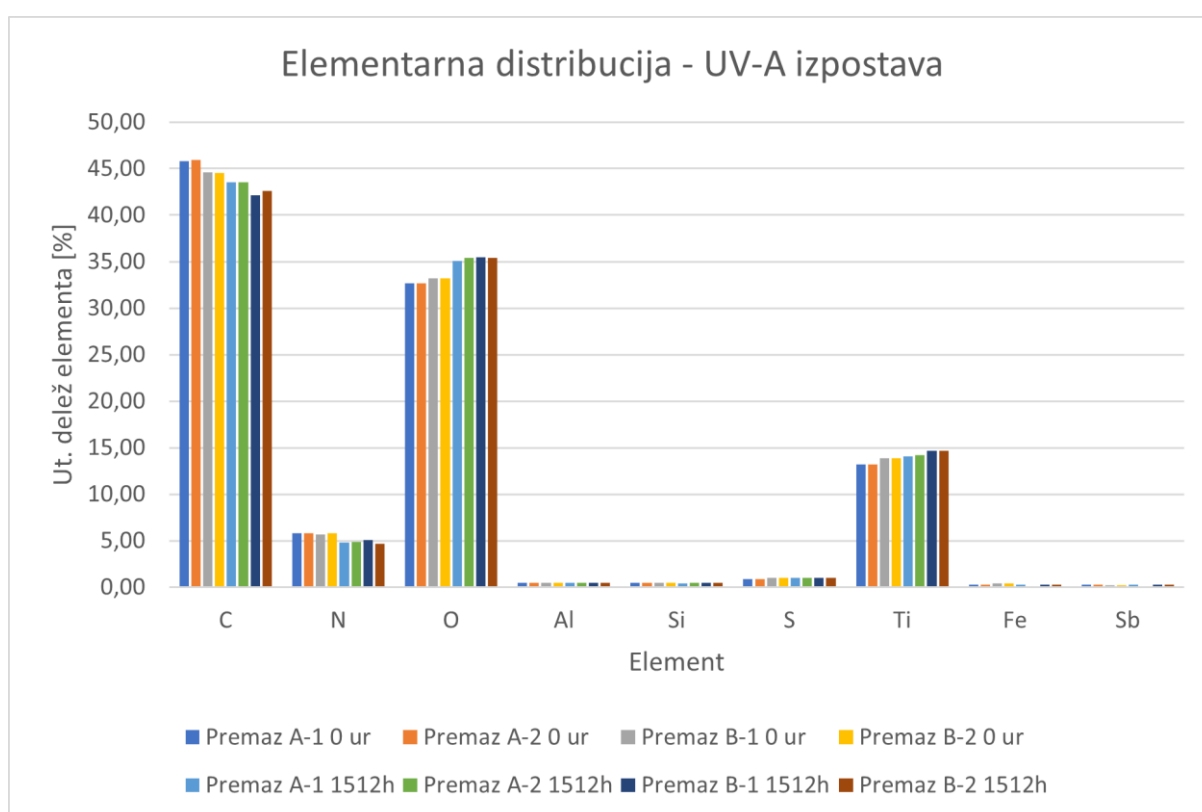
Metoda	Element	Premaz A-1 0 ur	Premaz A-2 0 ur	Premaz B-1 0 ur	Premaz B-2 0 ur	Premaz A-1 1008 ur	Premaz A-2 1008 ur	Premaz B-1 1008 ur	Premaz B-2 1008 ur
EDS	C	45,80	45,90	44,60	44,50	43,90	44,20	43,30	43,70
	N	5,80	5,80	5,7	5,8	5,60	5,50	5,60	5,60
	O	32,70	32,70	33,20	33,20	34,90	34,90	35,50	35,30
	Al	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	Si	0,50	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40
	S	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90
	Ti	13,20	13,20	13,90	13,90	13,70	13,60	13,70	13,60
	Fe	0,30	0,30	0,40	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sb	0,30	0,30	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00



Slika 72: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 1008 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki)

Tabela 48: Zbrani EDS podatki pred ter po 1512 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza (obe paralelki)

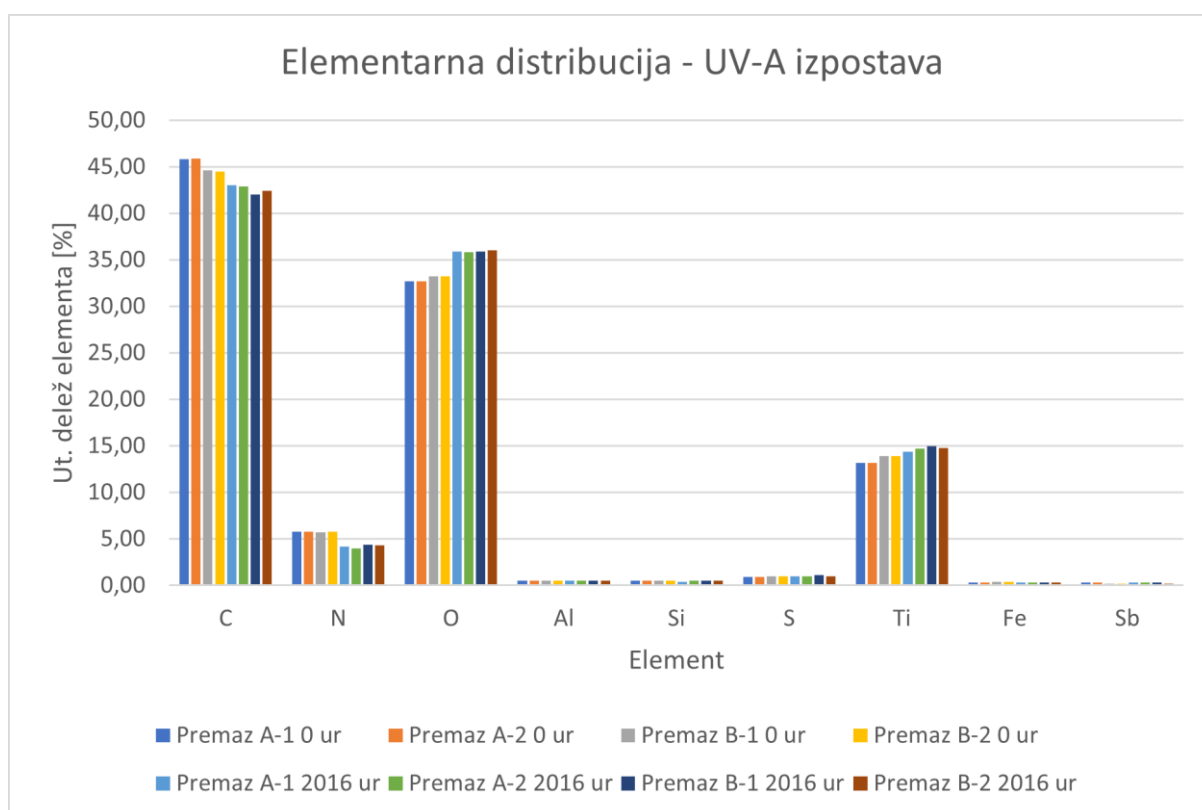
Metoda	Element	Premaz A-1 0 ur	Premaz A-2 0 ur	Premaz B-1 0 ur	Premaz B-2 0 ur	Premaz A-1 1008 ur	Premaz A-2 1008 ur	Premaz B-1 1008 ur	Premaz B-2 1008 ur
EDS	C	45,80	45,90	44,60	44,50	43,90	44,20	43,30	43,70
	N	5,80	5,80	5,7	5,8	5,60	5,50	5,60	5,60
	O	32,70	32,70	33,20	33,20	34,90	34,90	35,50	35,30
	Al	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	Si	0,50	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40
	S	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90
	Ti	13,20	13,20	13,90	13,90	13,70	13,60	13,70	13,60
	Fe	0,30	0,30	0,40	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,30	0,30	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	



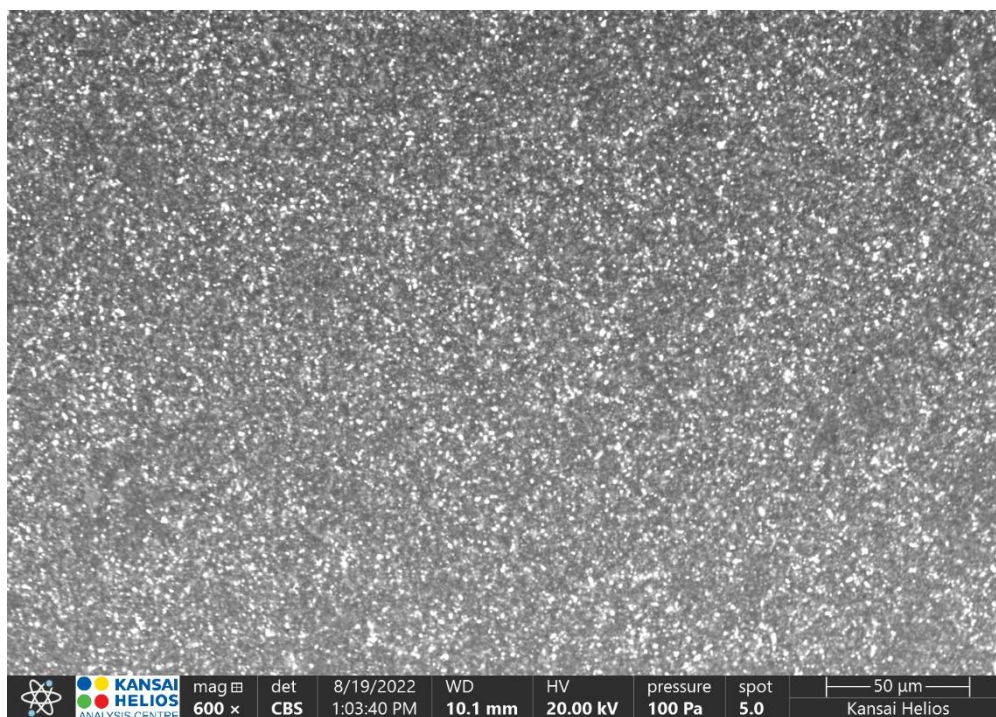
Slika 73: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo ter po 1512 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki)

Tabela 49: Zbrani EDS podatki pred in po 2016 urah izpostave v UV-A-komori za oba premaza

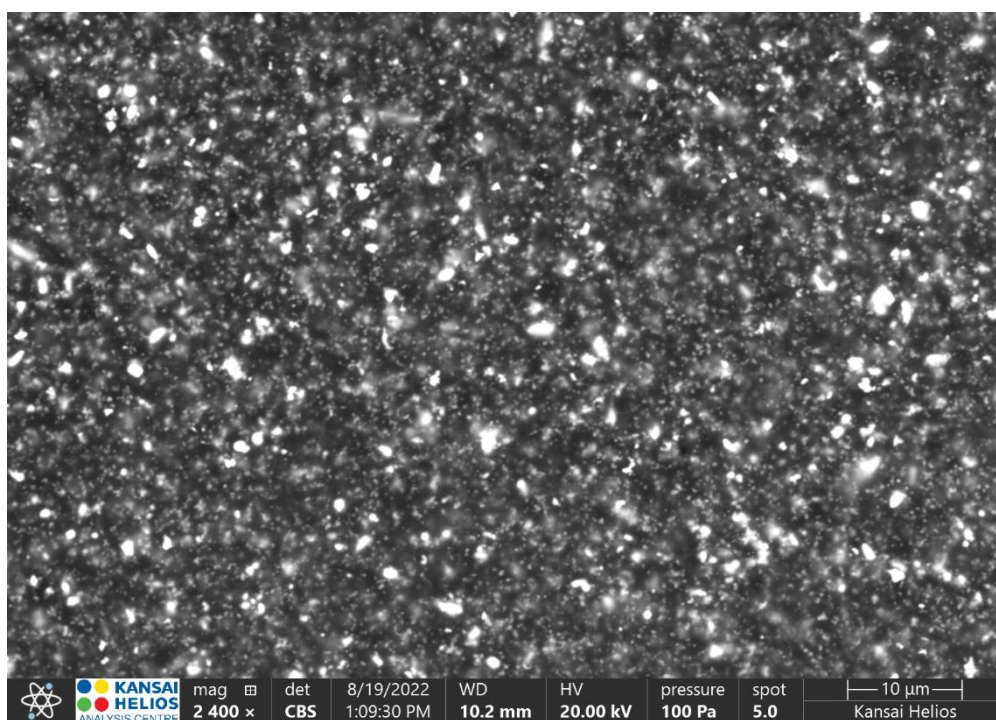
Metoda	Element	Premaz A-1 0 ur	Premaz A-2 0 ur	Premaz B-1 0 ur	Premaz B-2 0 ur	Premaz A-1 2016 ur	Premaz A-2 2016 ur	Premaz B-1 2016 ur	Premaz B-2 2016 ur
EDS	C	45,80	45,90	44,60	44,50	43,00	42,90	42,00	42,40
	N	5,80	5,80	5,7	5,8	4,20	4,00	4,40	4,30
	O	32,70	32,70	33,20	33,20	35,90	35,80	35,90	36,00
	Al	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	Si	0,50	0,50	0,50	0,50	0,40	0,50	0,50	0,50
	S	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,10	1,00
	Ti	13,20	13,20	13,90	13,90	14,40	14,70	15,00	14,80
	Fe	0,30	0,30	0,40	0,40	0,30	0,30	0,30	0,30
Sb	0,30	0,30	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	0,20	



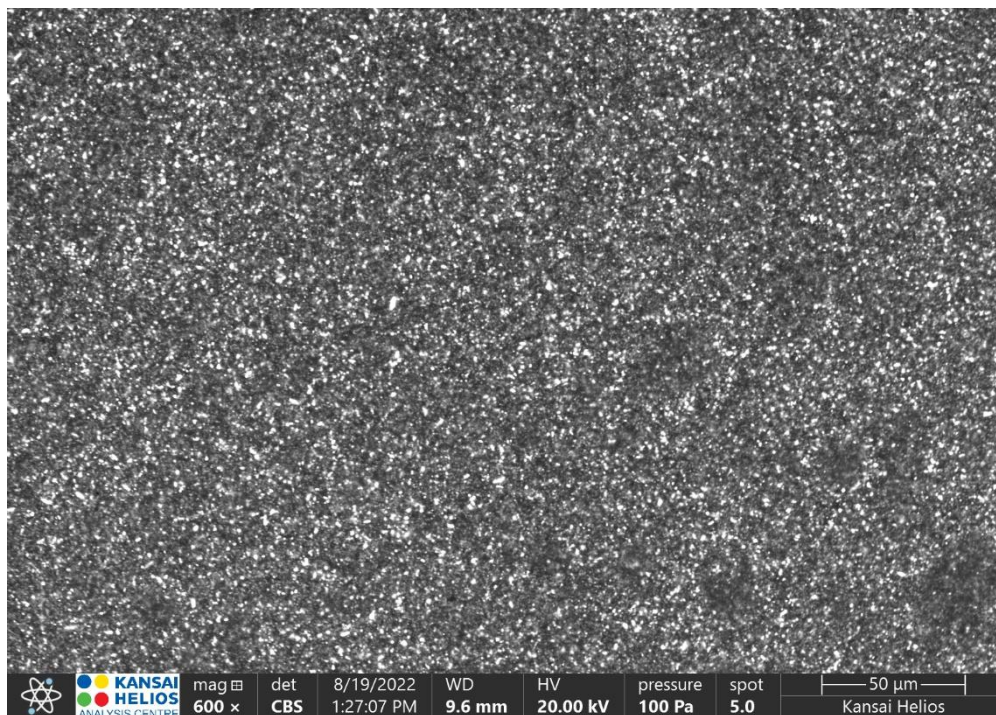
Slika 74: Grafičen prikaz EDS podatkov pred izpostavo in po 2016 urah izpostave za oba premaza (obe paralelki)



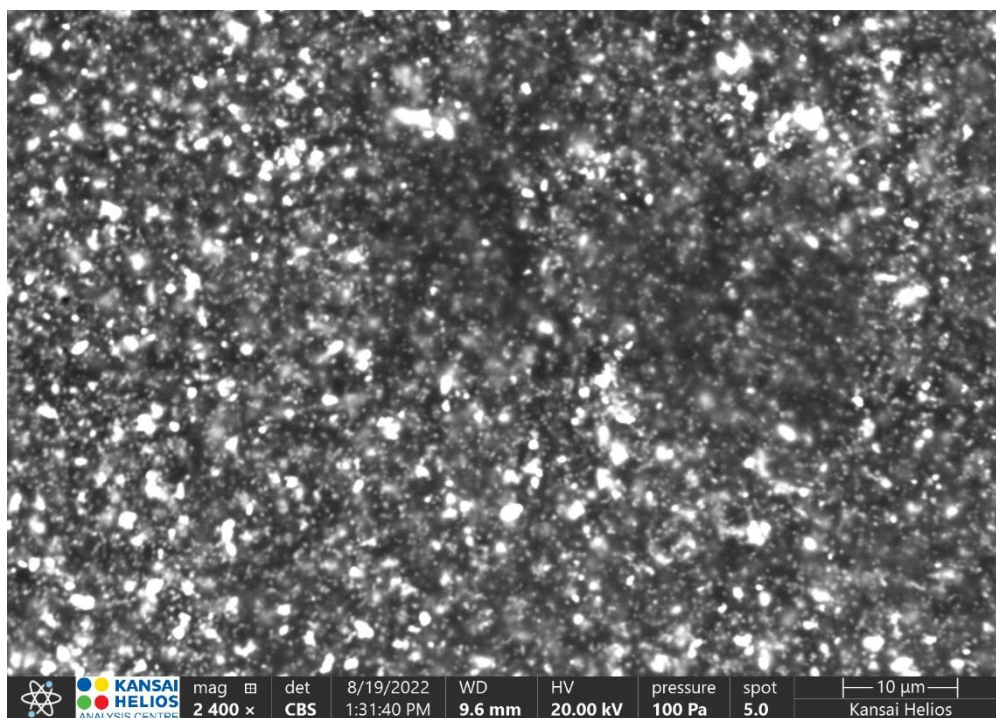
Slika 75: Površina premaza A-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



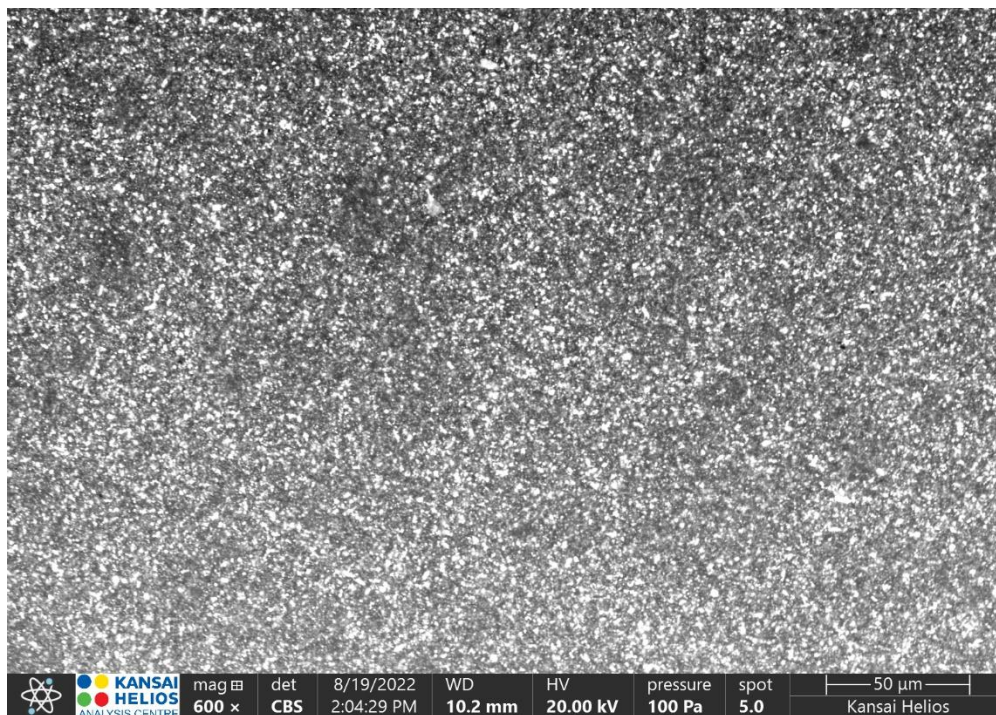
Slika 76: Površina premaza A-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



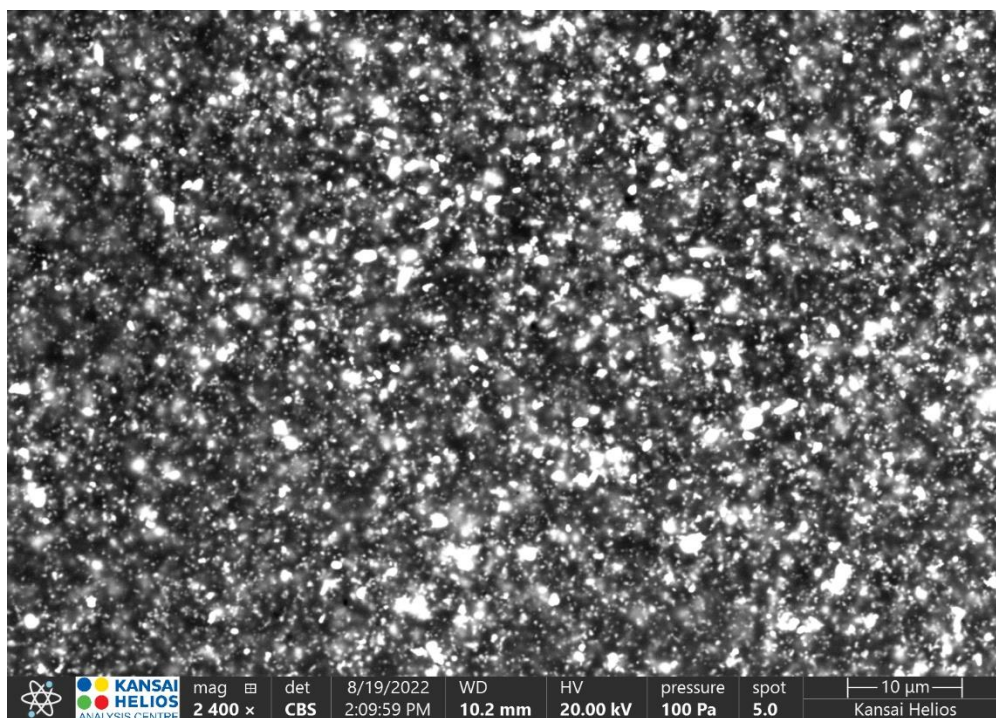
Slika 77: Površina premaza A-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



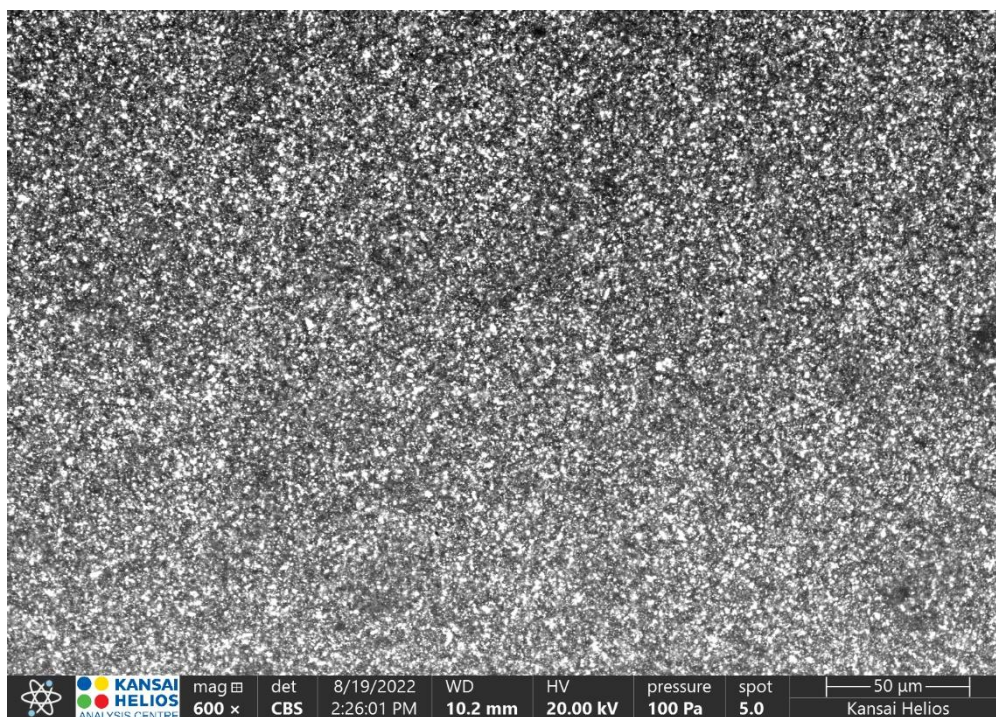
Slika 78: Površina premaza A-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



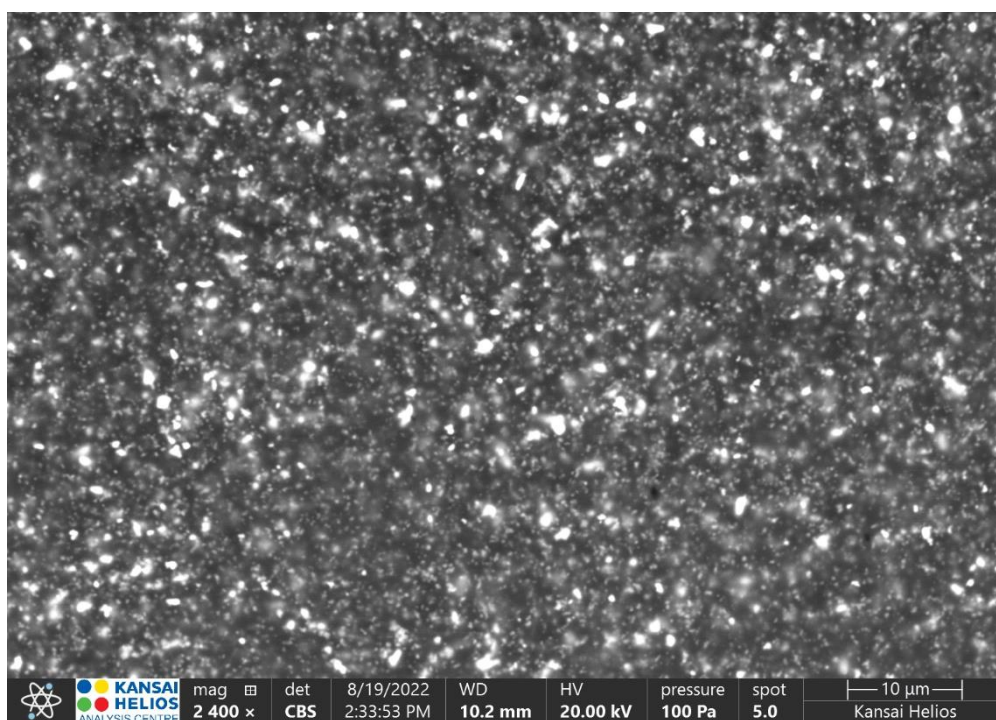
Slika 79: Površina premaza B-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



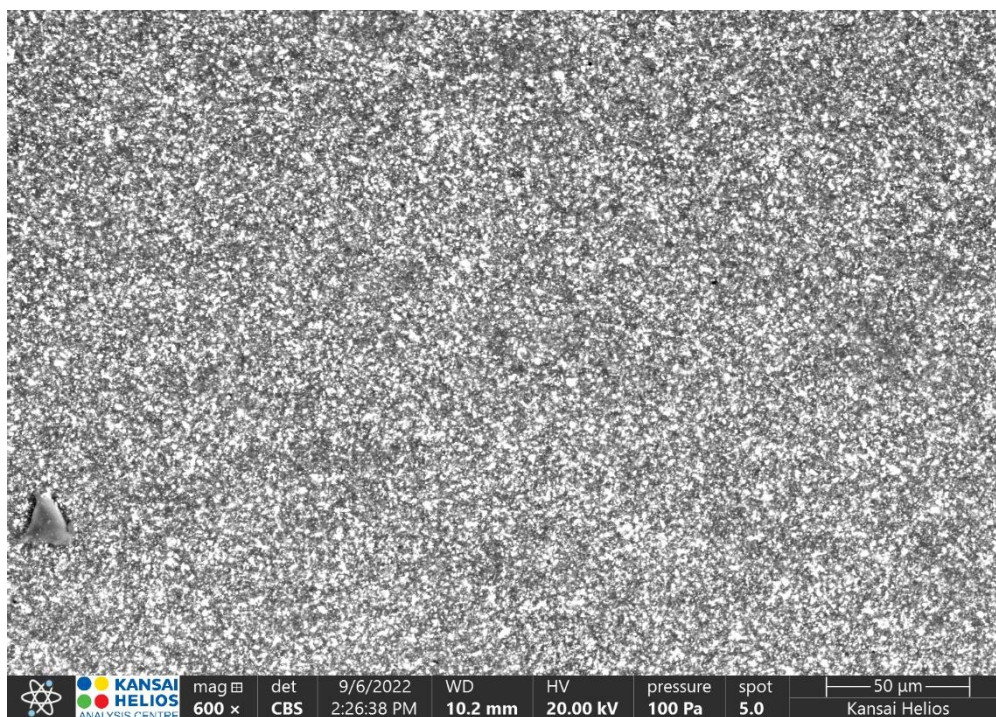
Slika 80: Površina premaza B-1 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



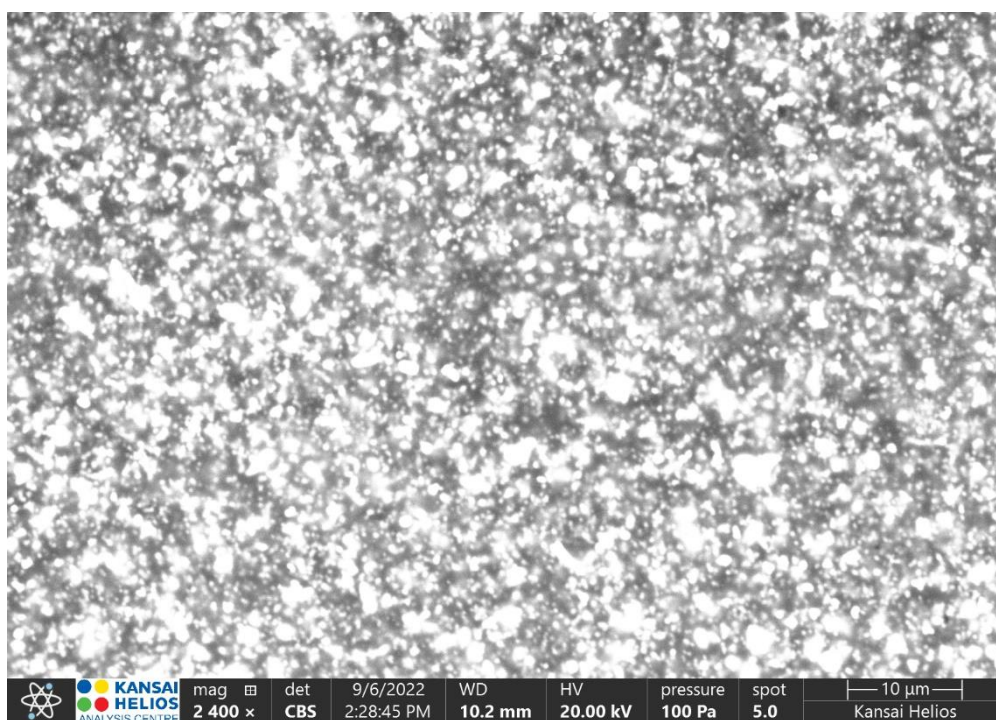
Slika 81: Površina premaza B-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



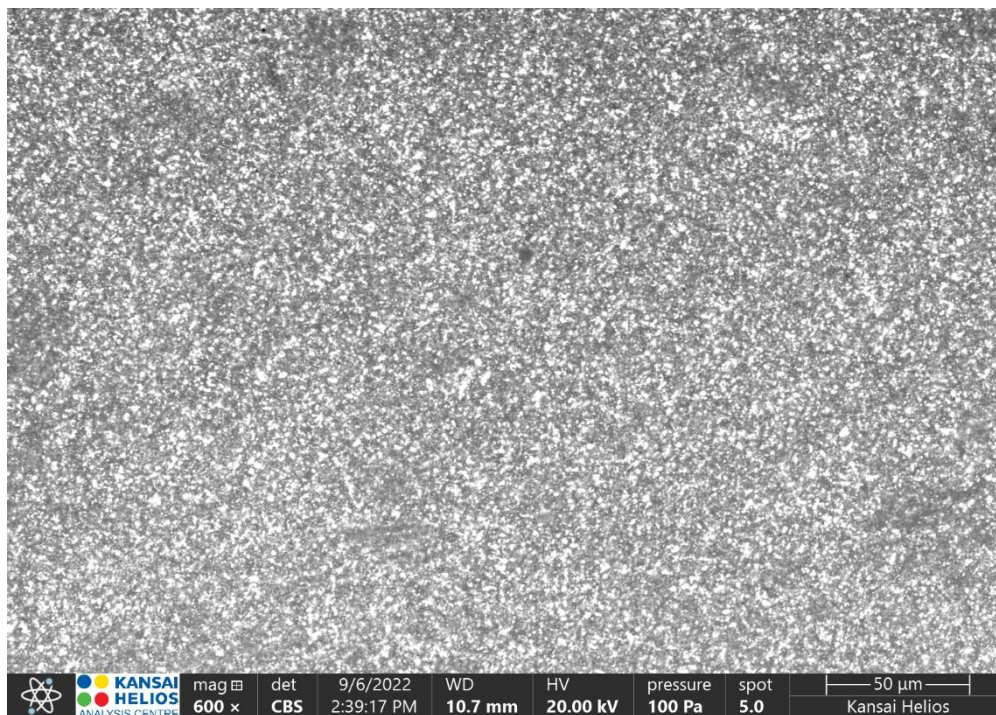
Slika 82: Površina premaza B-2 po 1008 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



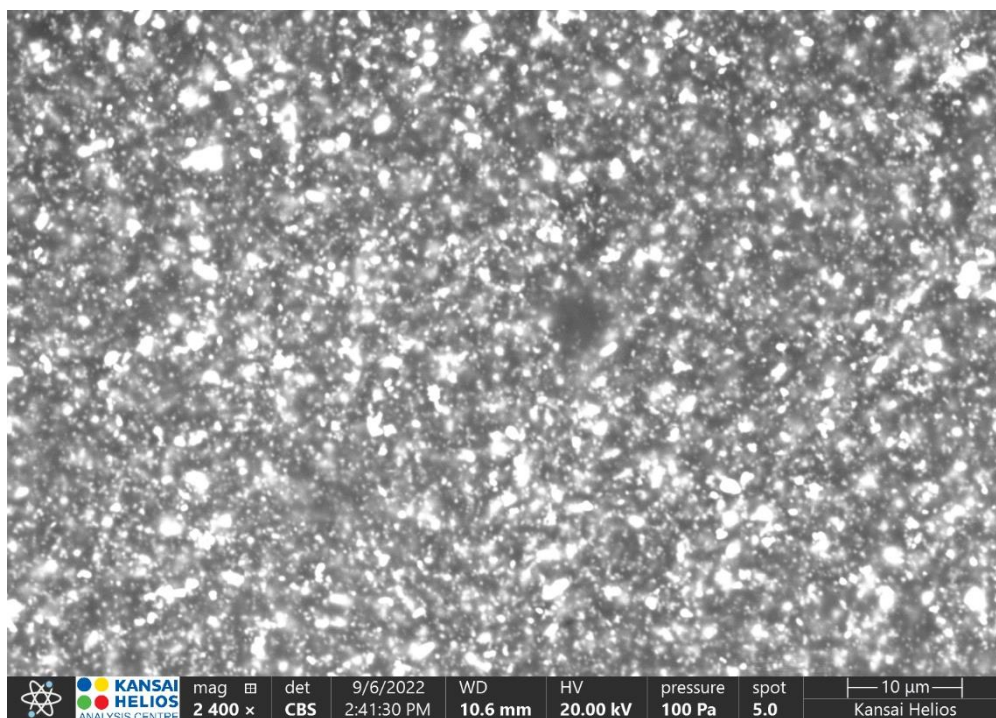
Slika 83: Površina premaza A-1 po 1512 urah izpostave v UV-Akomori – 600-kratna povečava



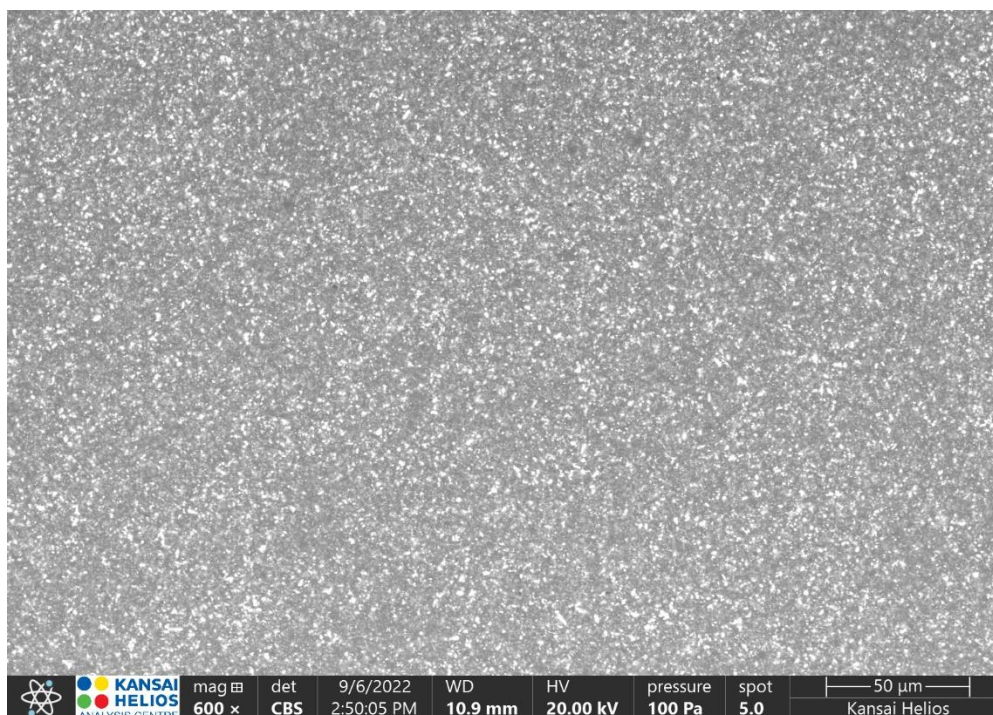
Slika 84: Površina premaza A-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



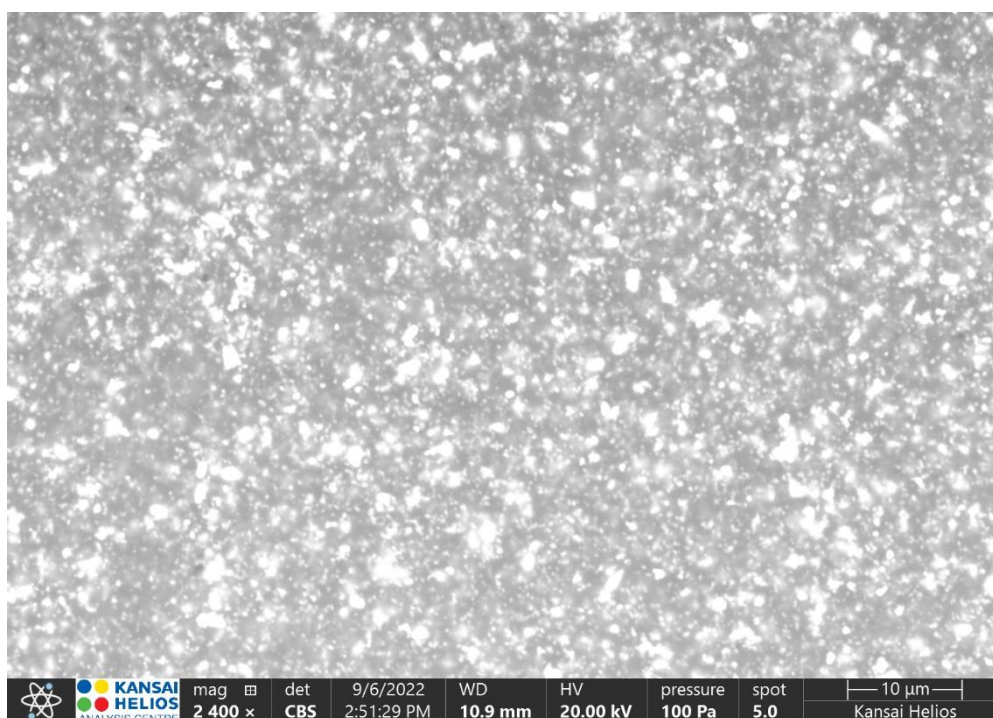
Slika 85: Površina premaza A-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



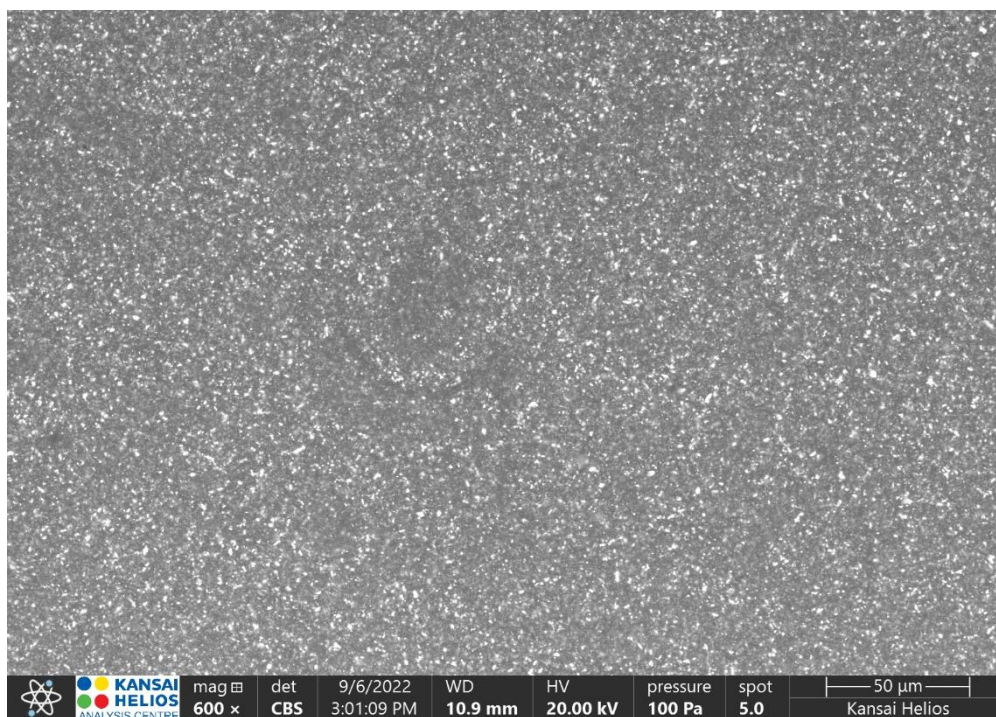
Slika 86: Površina premaza A-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



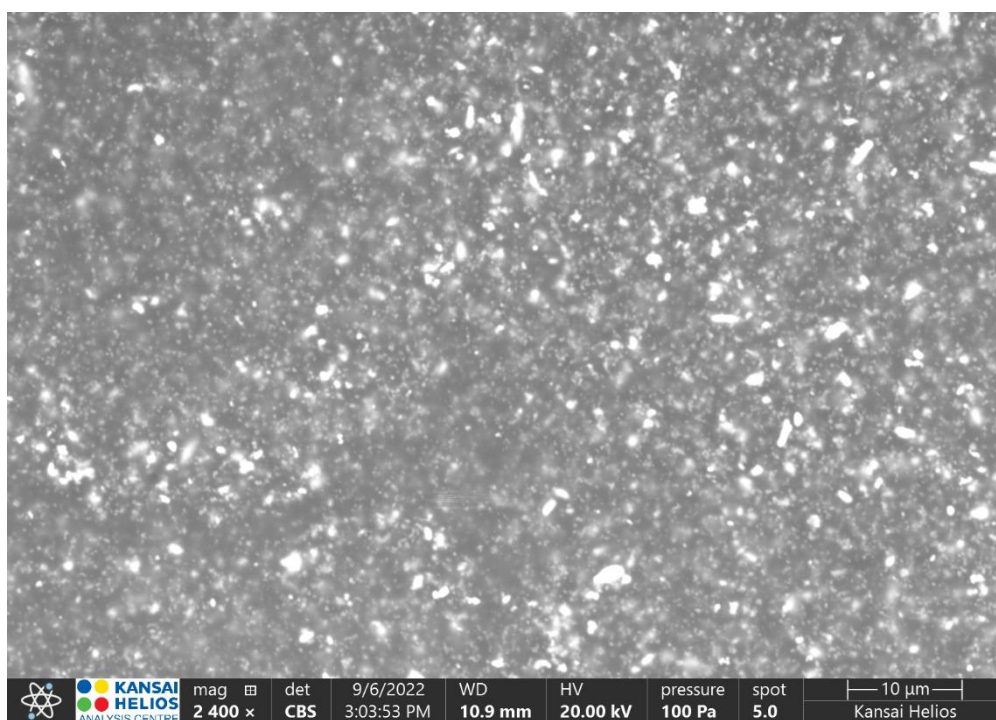
Slika 87: Površina premaza B-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



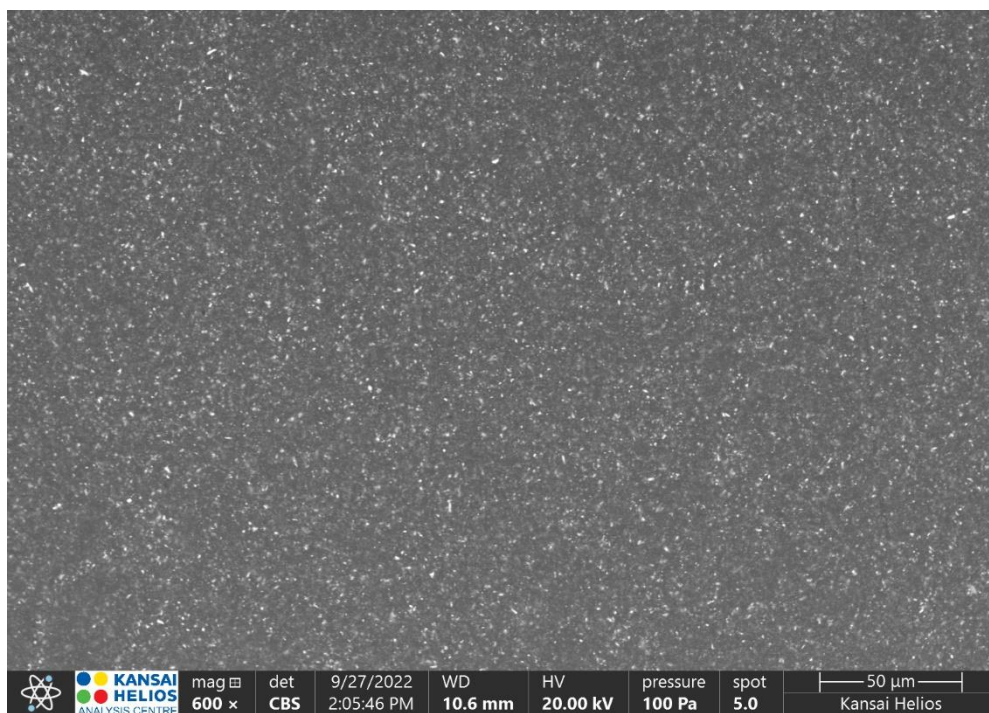
Slika 88: Površina premaza B-1 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



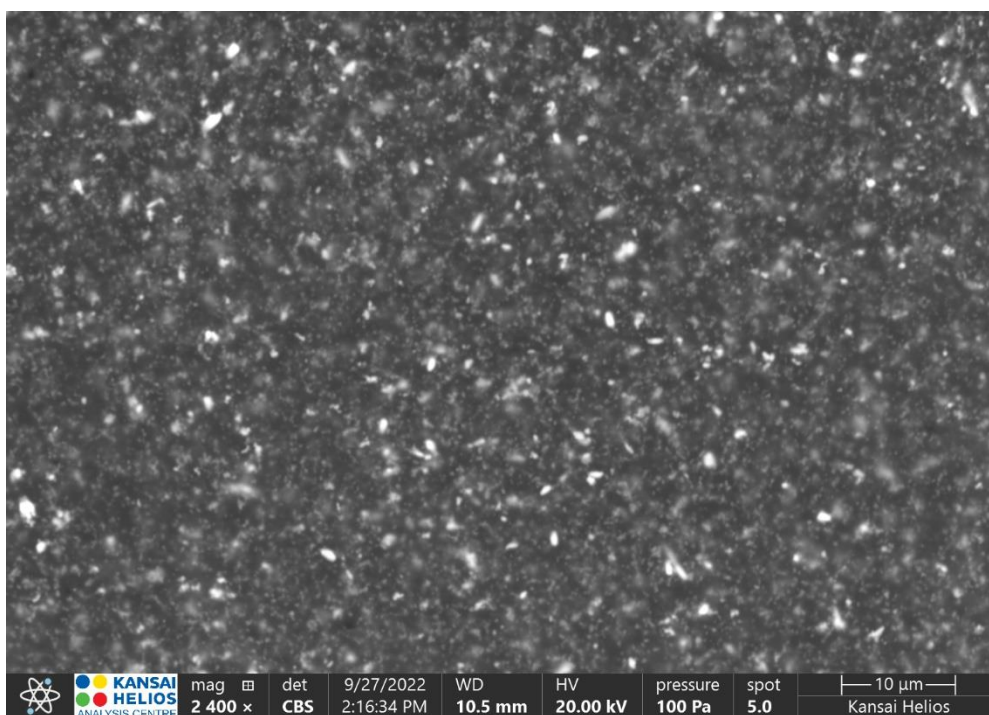
Slika 89: Površina premaza B-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



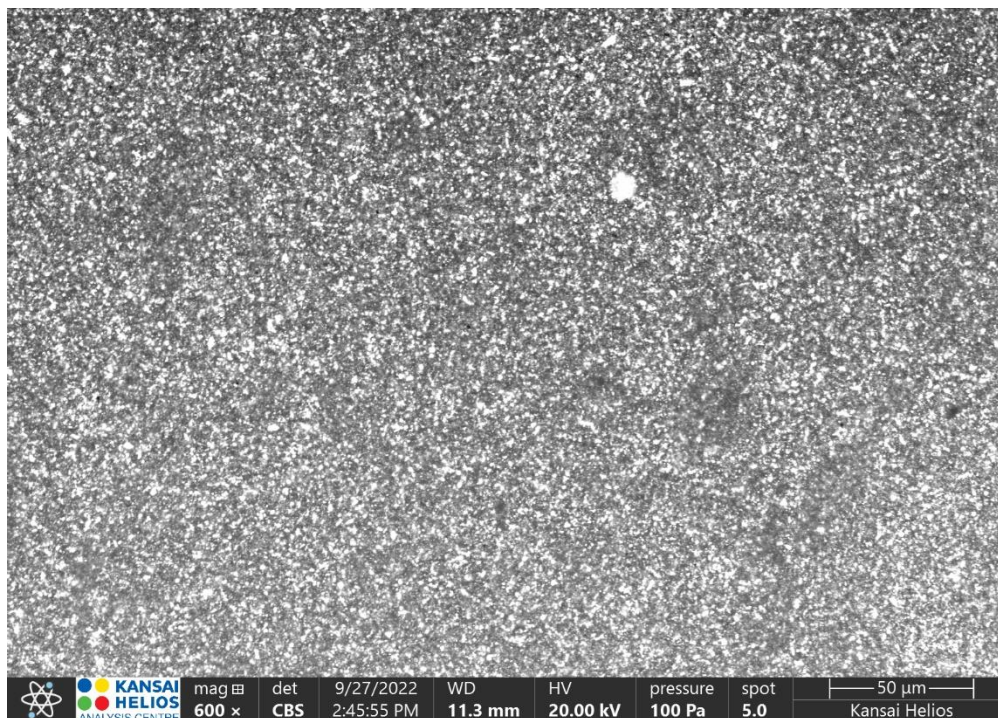
Slika 90: Površina premaza B-2 po 1512 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



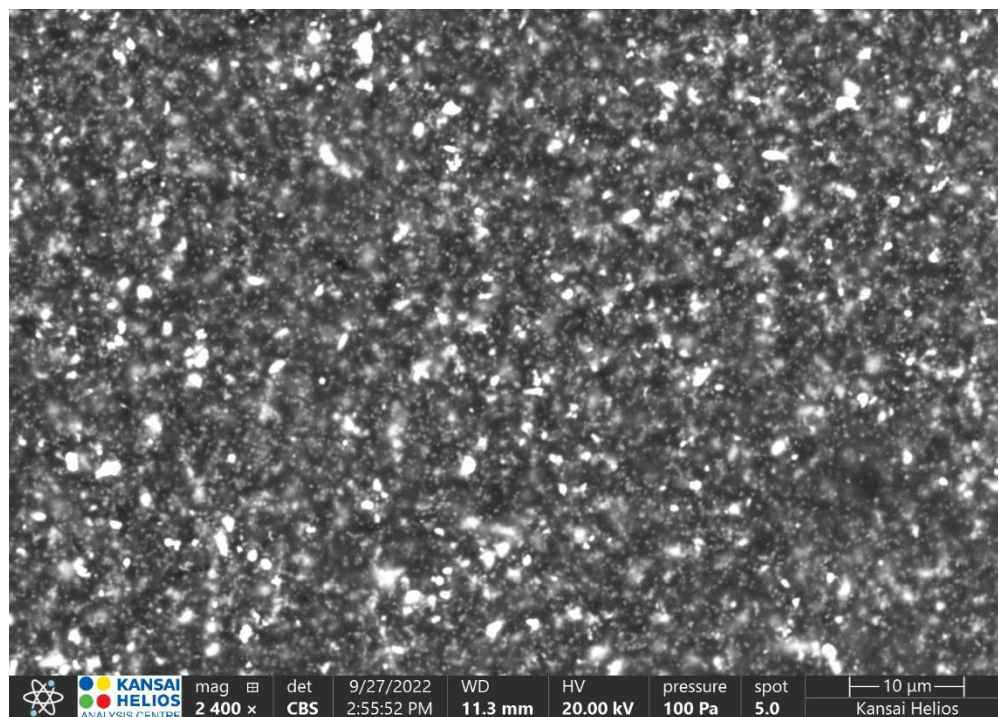
Slika 91: Površina premaza A-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



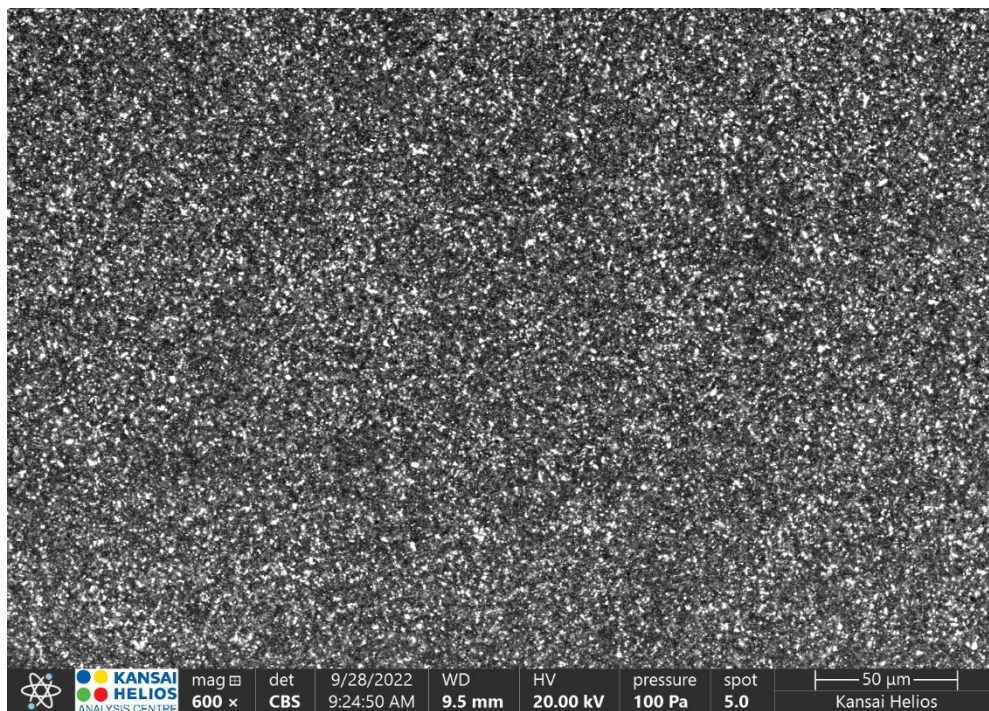
Slika 92: Površina premaza A-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



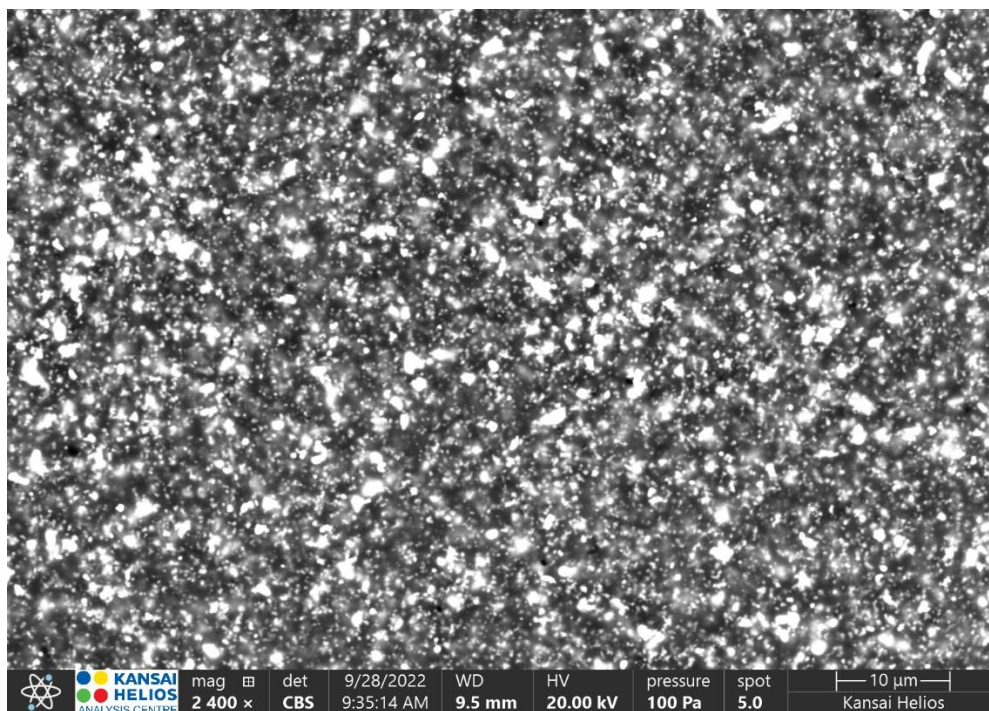
Slika 93: Površina premaza A-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



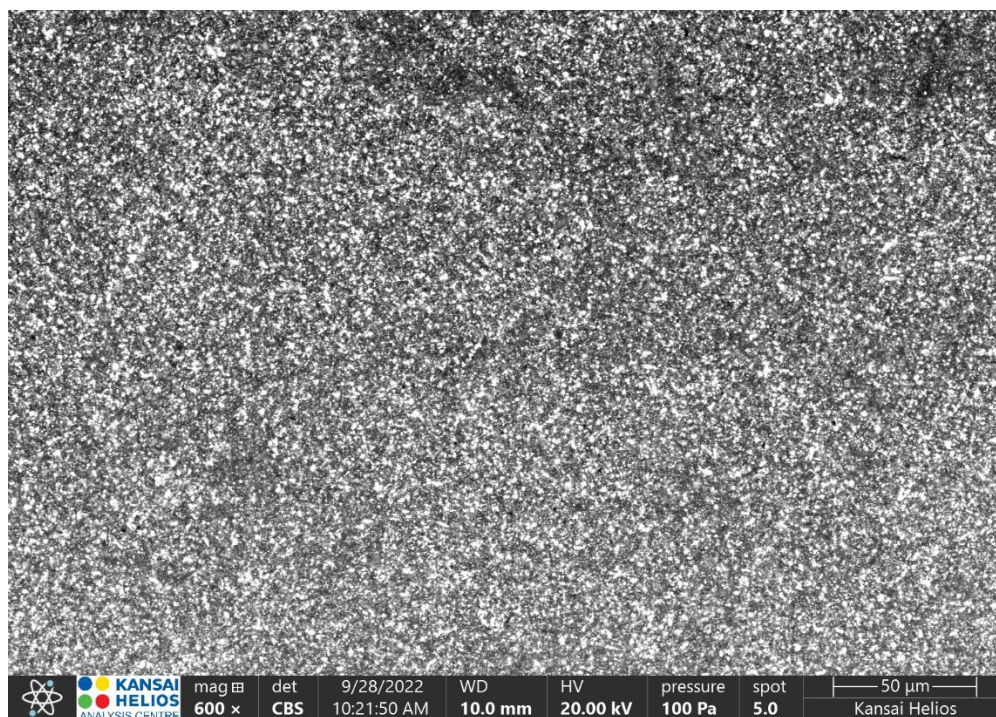
Slika 94: Površina premaza A-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava



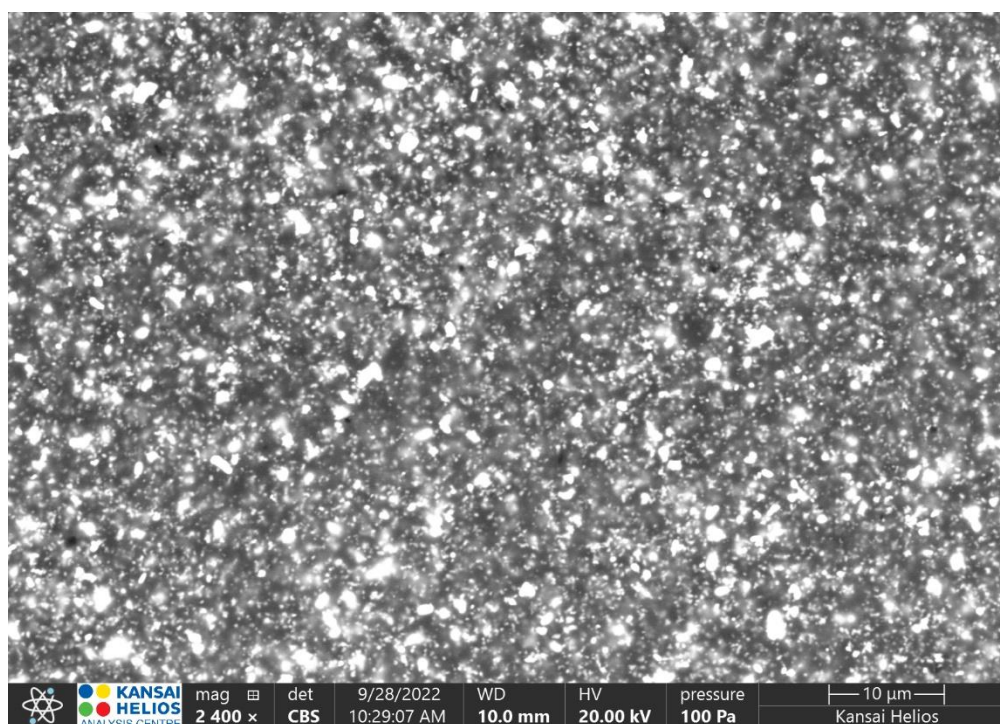
Slika 95: Površina premaza B-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava



Slika 96: Površina premaza B-1 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava

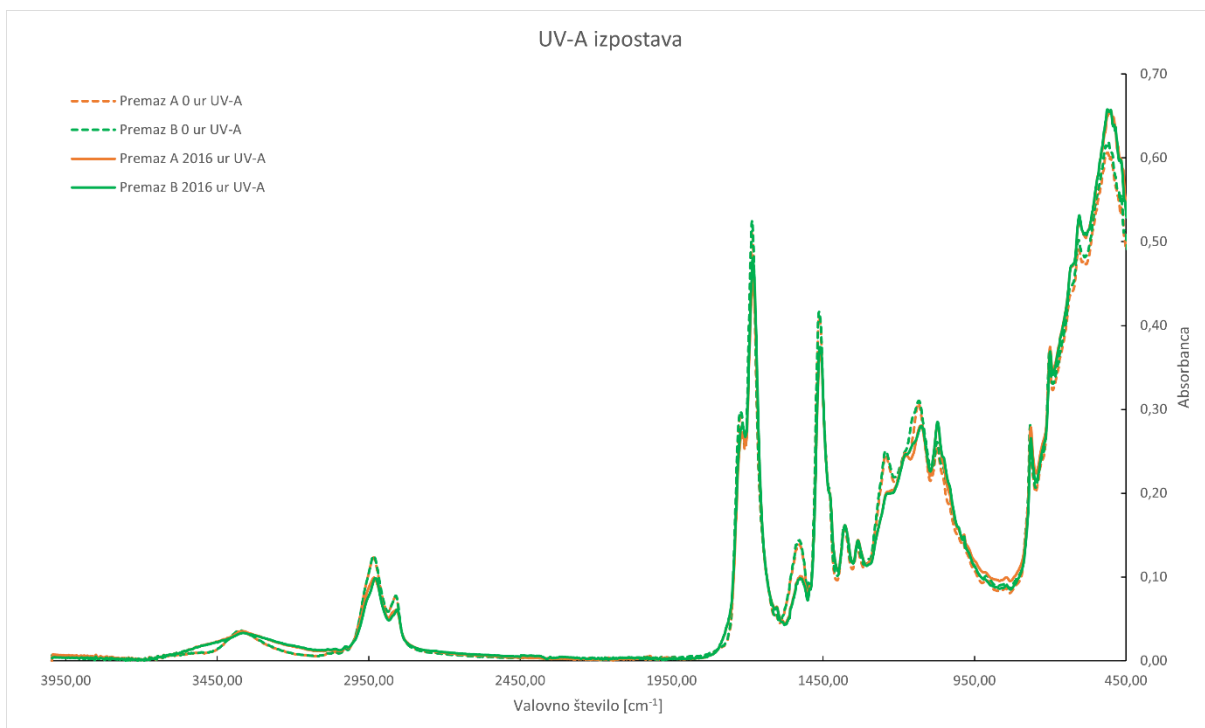


Slika 97: Površina premaza B-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 600-kratna povečava

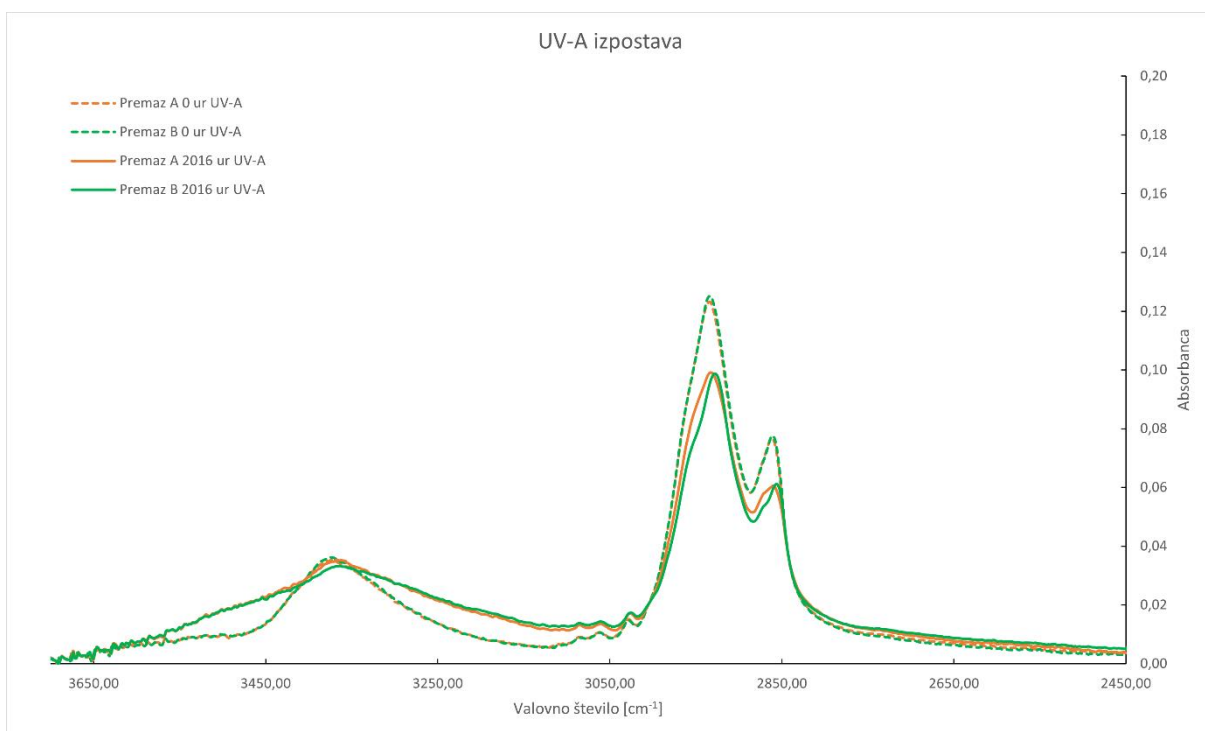


Slika 98: Površina premaza B-2 po 2016 urah izpostave v UV-A-komori – 2400-kratna povečava

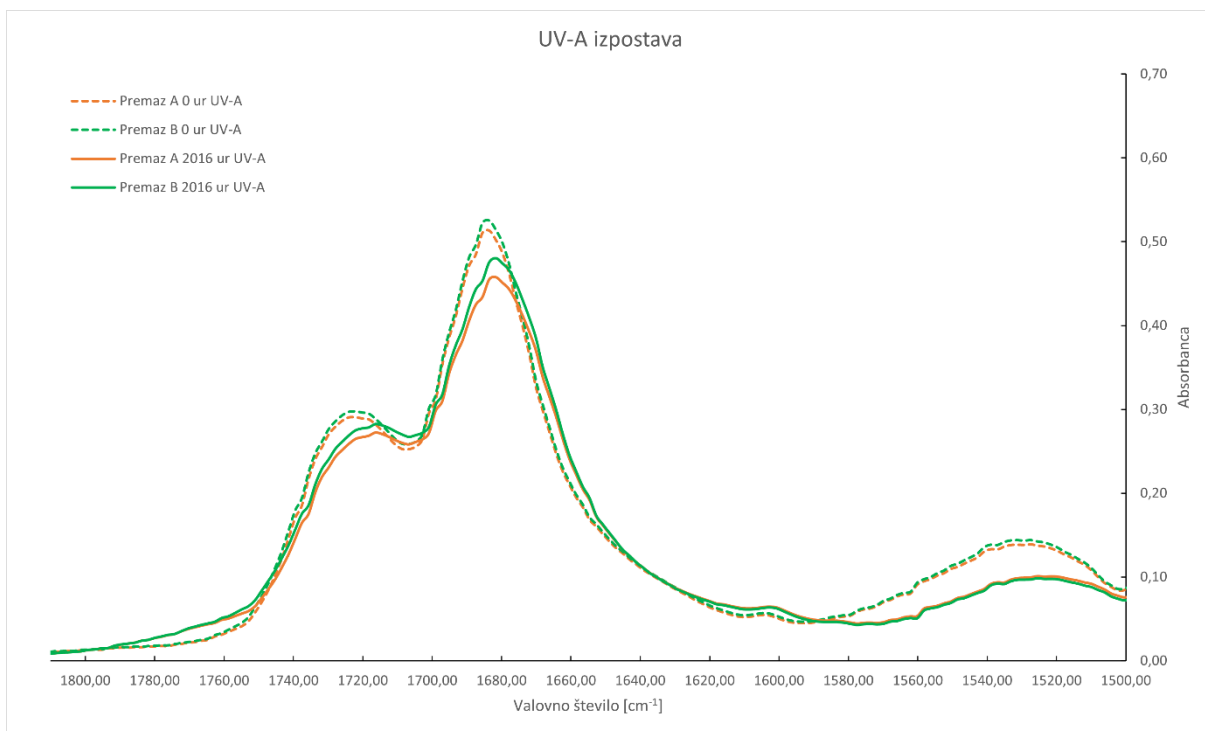
Priloga 7: Zbrani spektri FT-IR analize



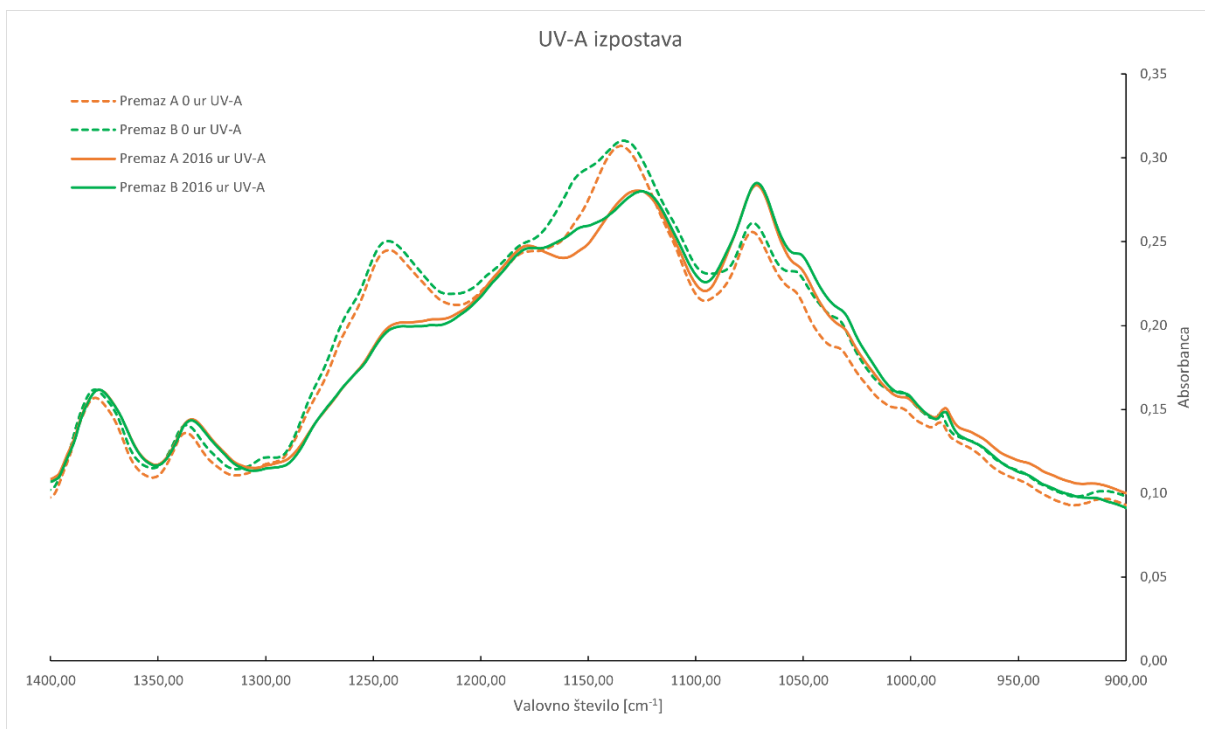
Slika 99: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})



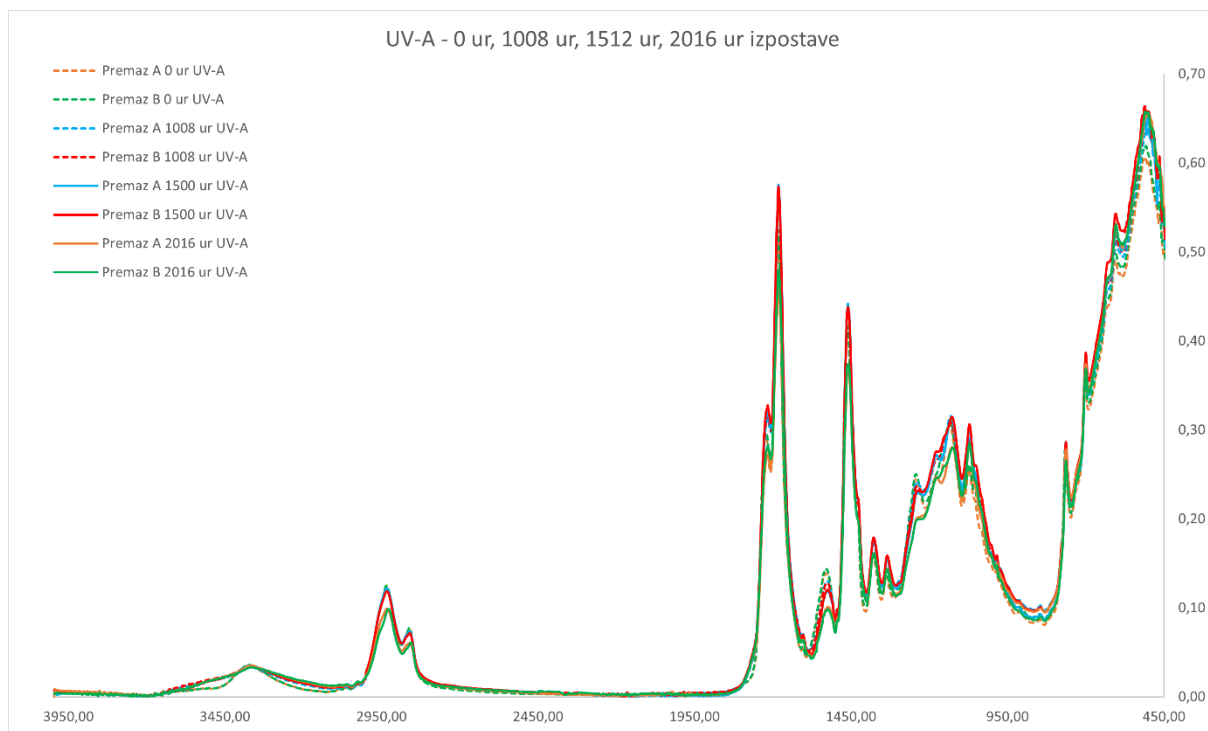
Slika 100: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})



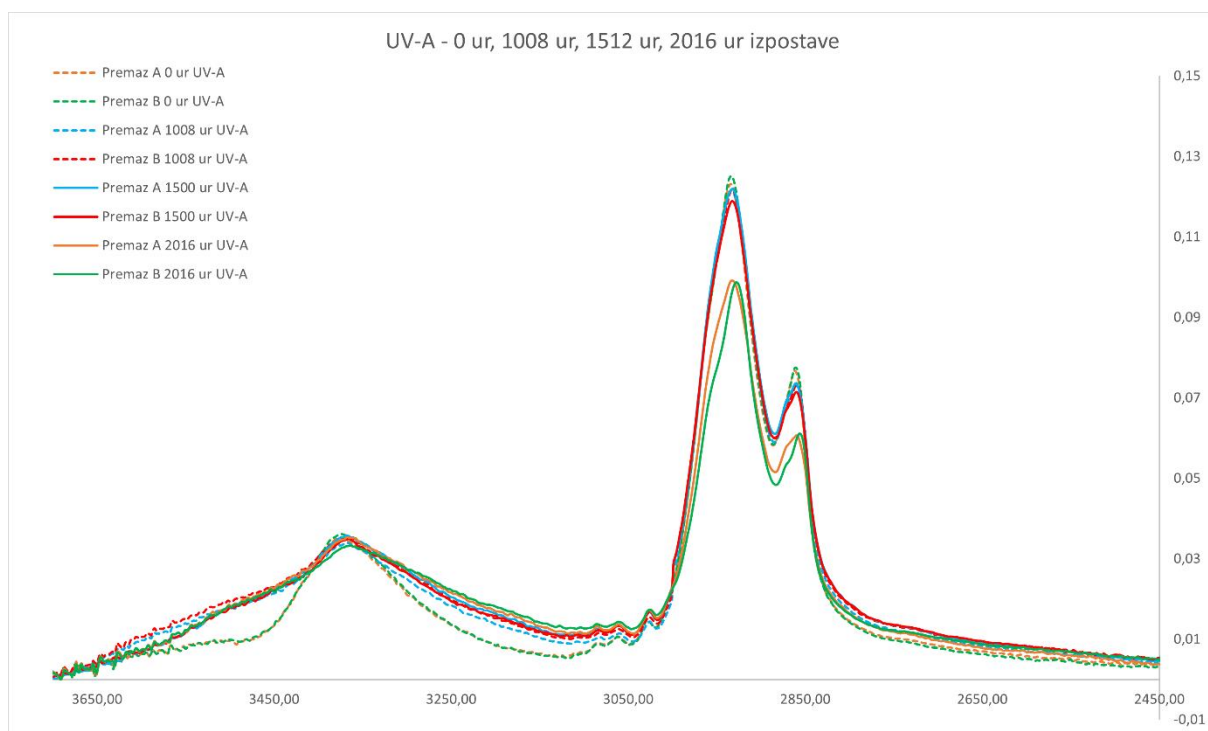
Slika 101: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



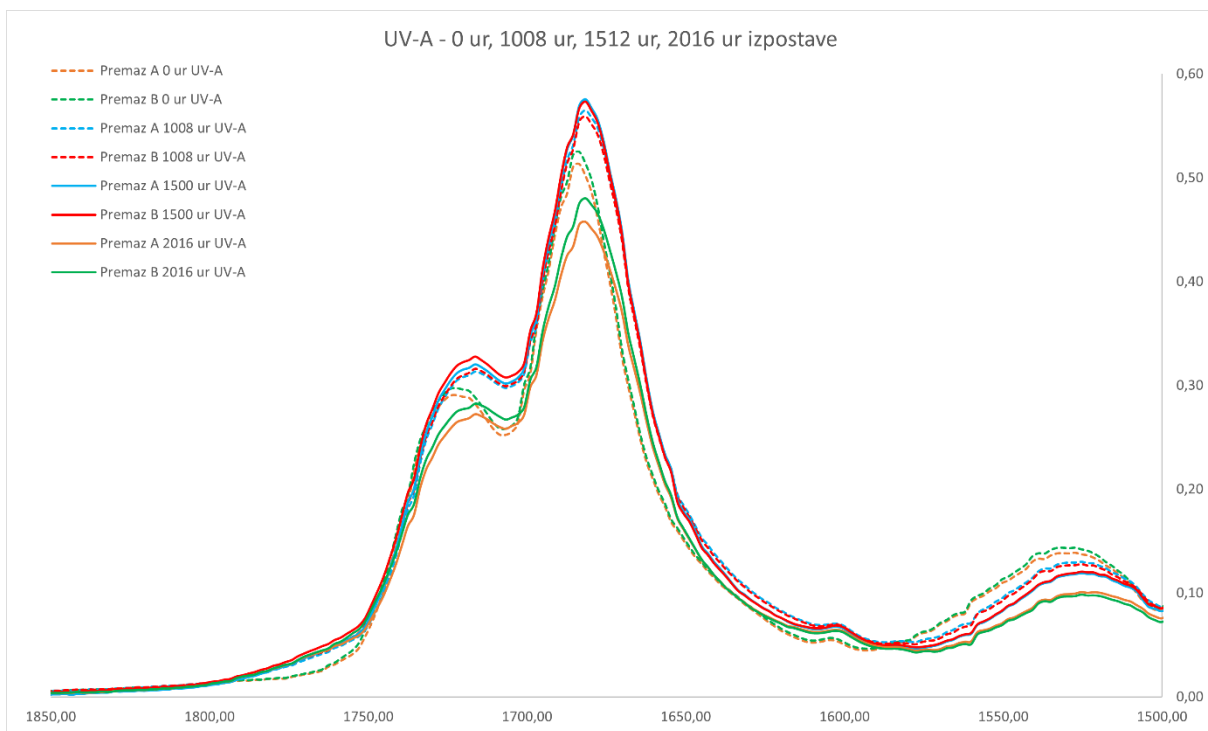
Slika 102: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})



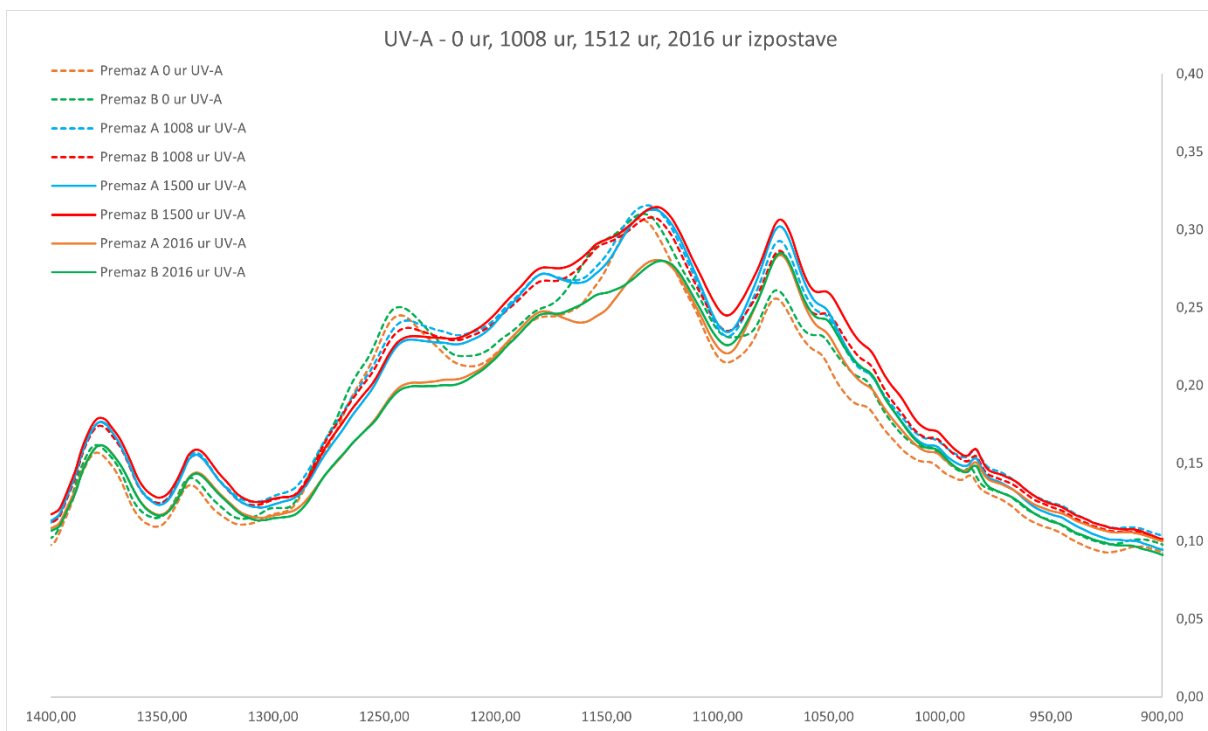
Slika 103: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})



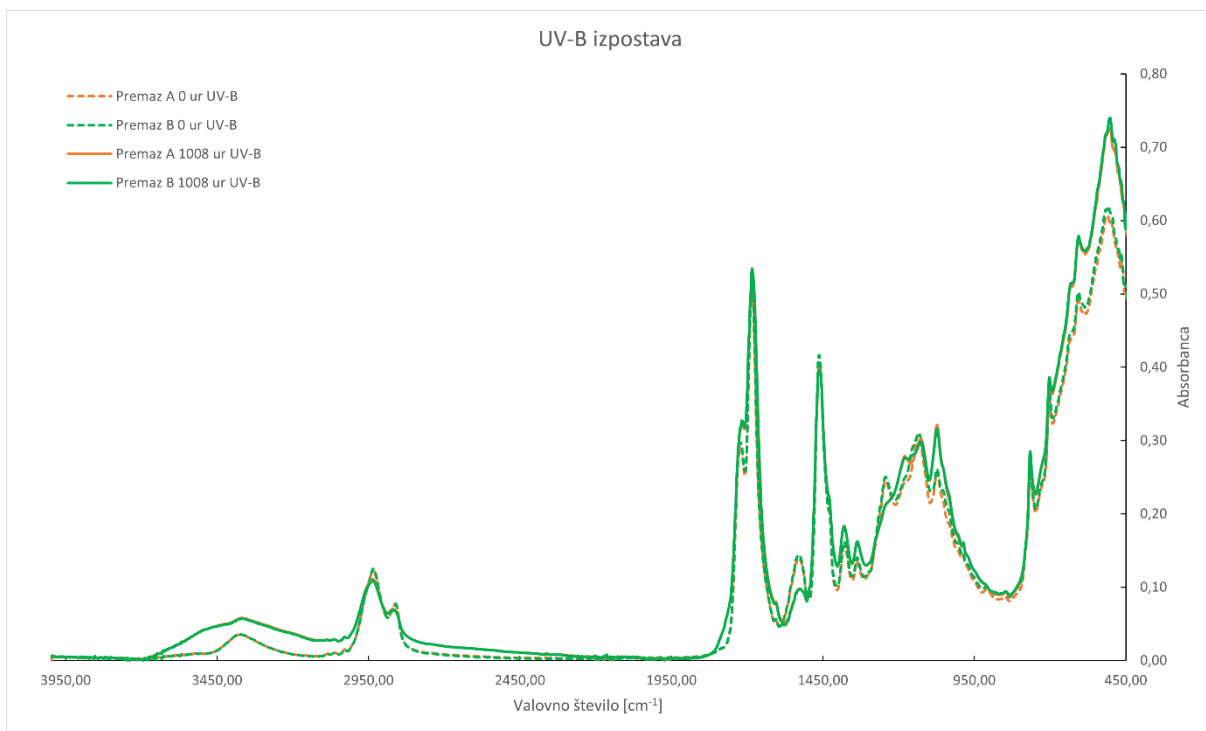
Slika 104: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})



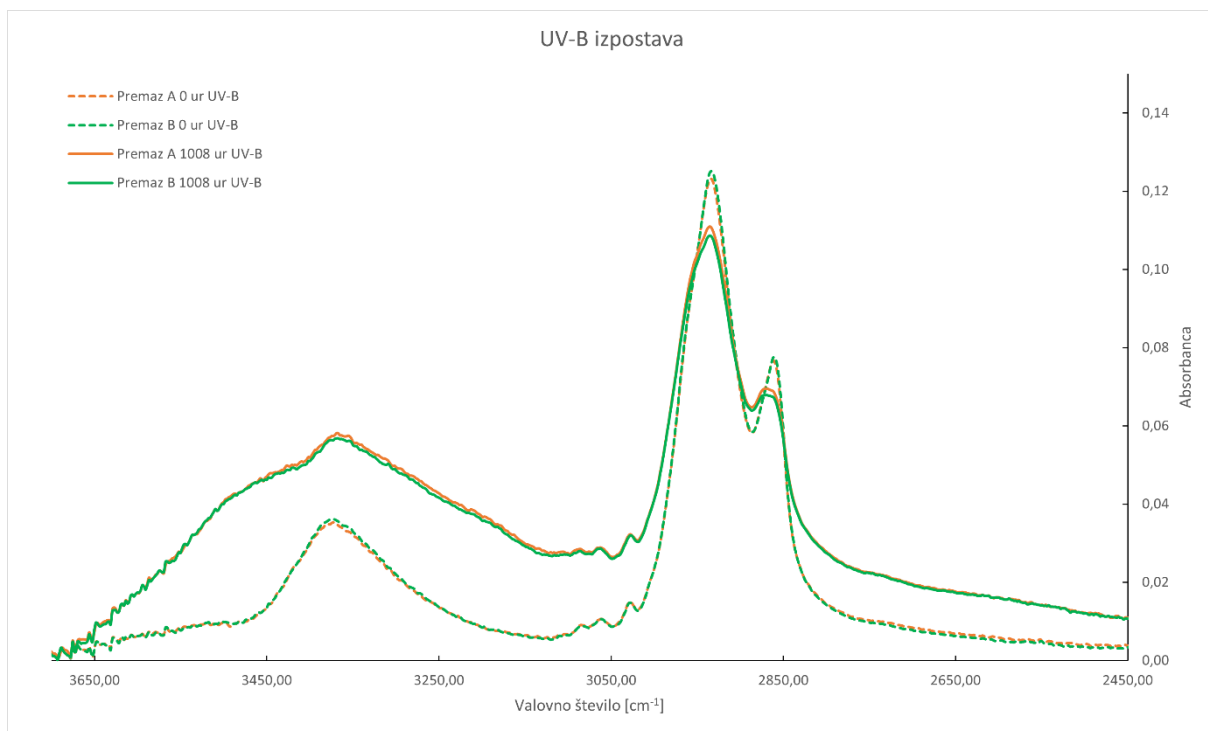
Slika 105: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



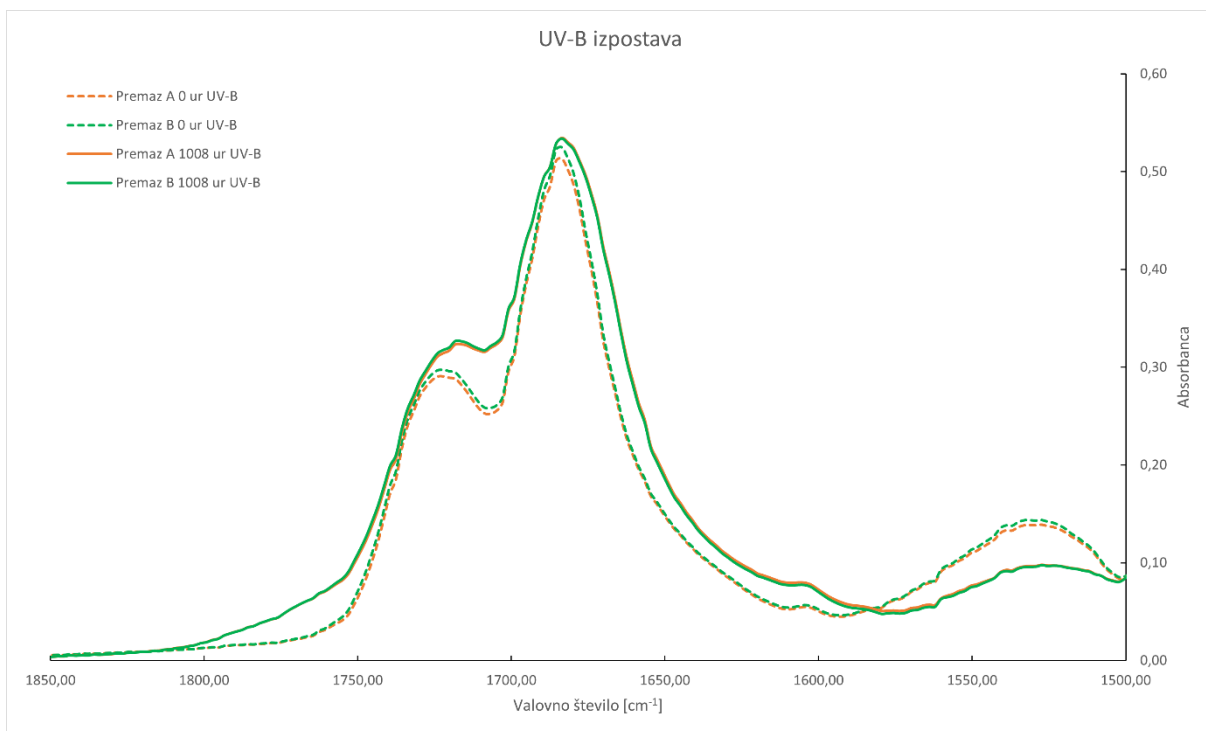
Slika 106: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 1008, 1512 in 2016 urah izpostave v UV-A-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})



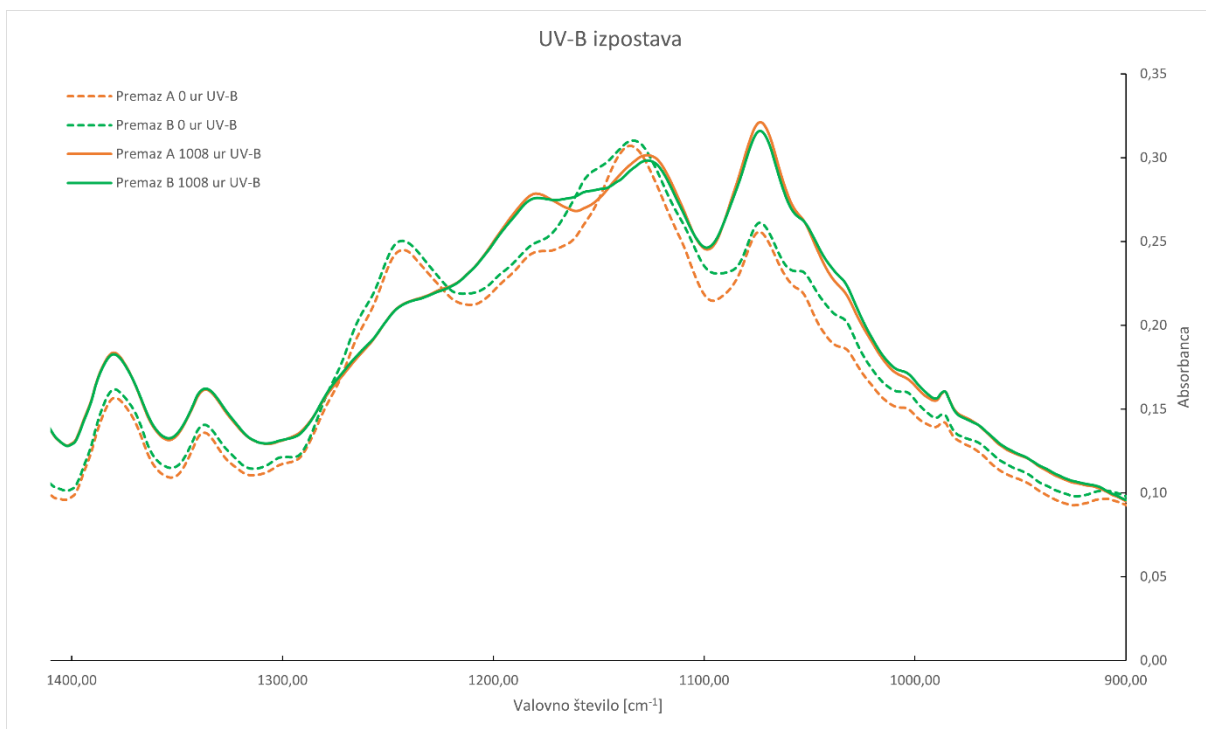
Slika 107: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (celotno območje od 4000 do 450 cm⁻¹)



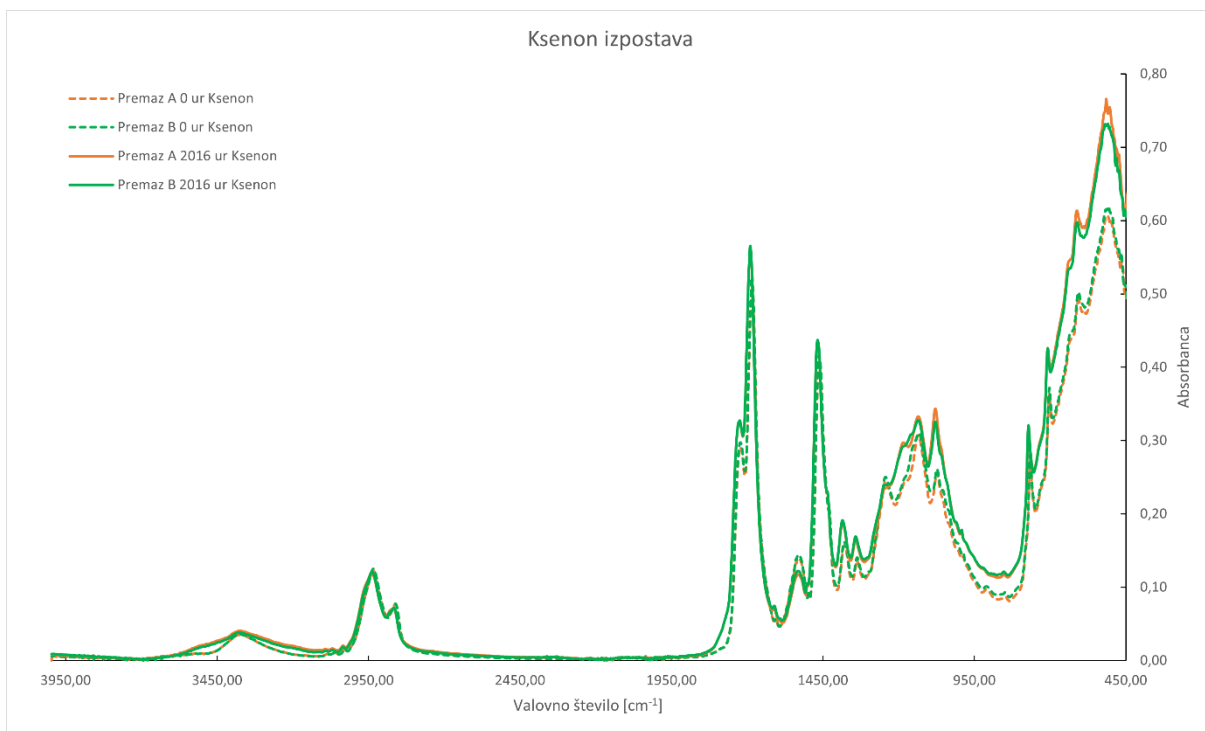
Slika 108: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 3700 do 2450 cm⁻¹)



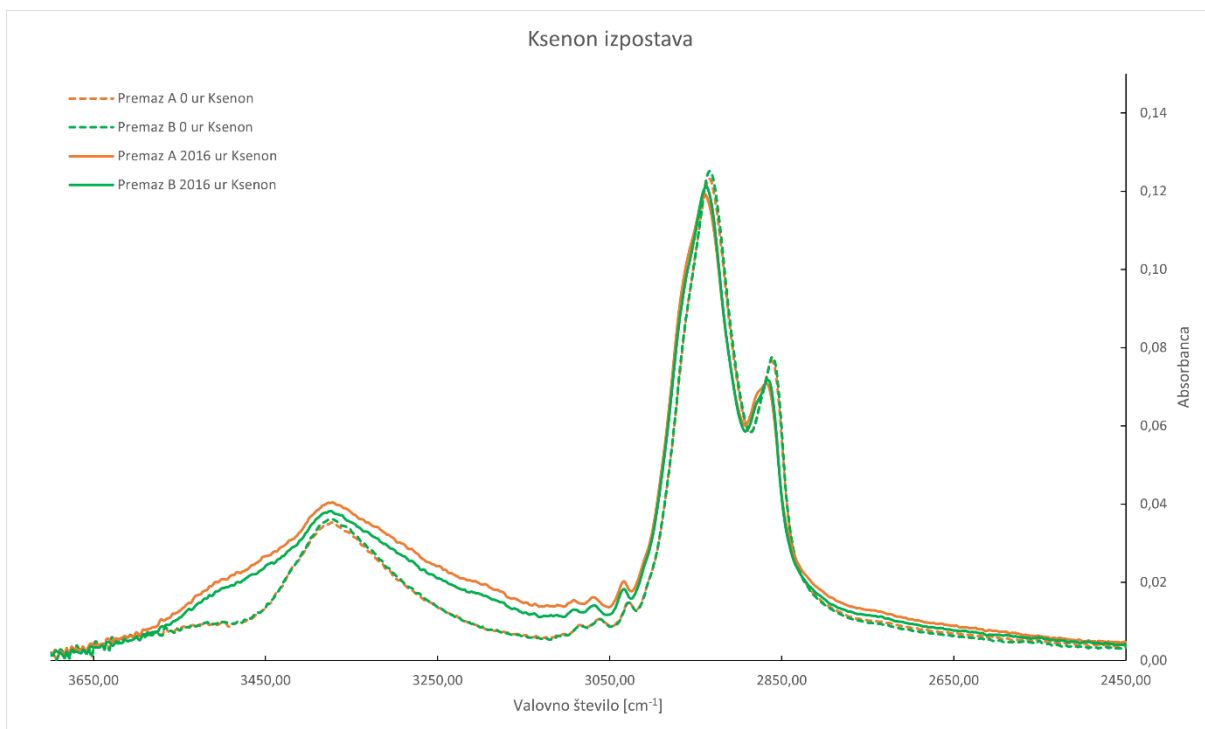
Slika 109: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



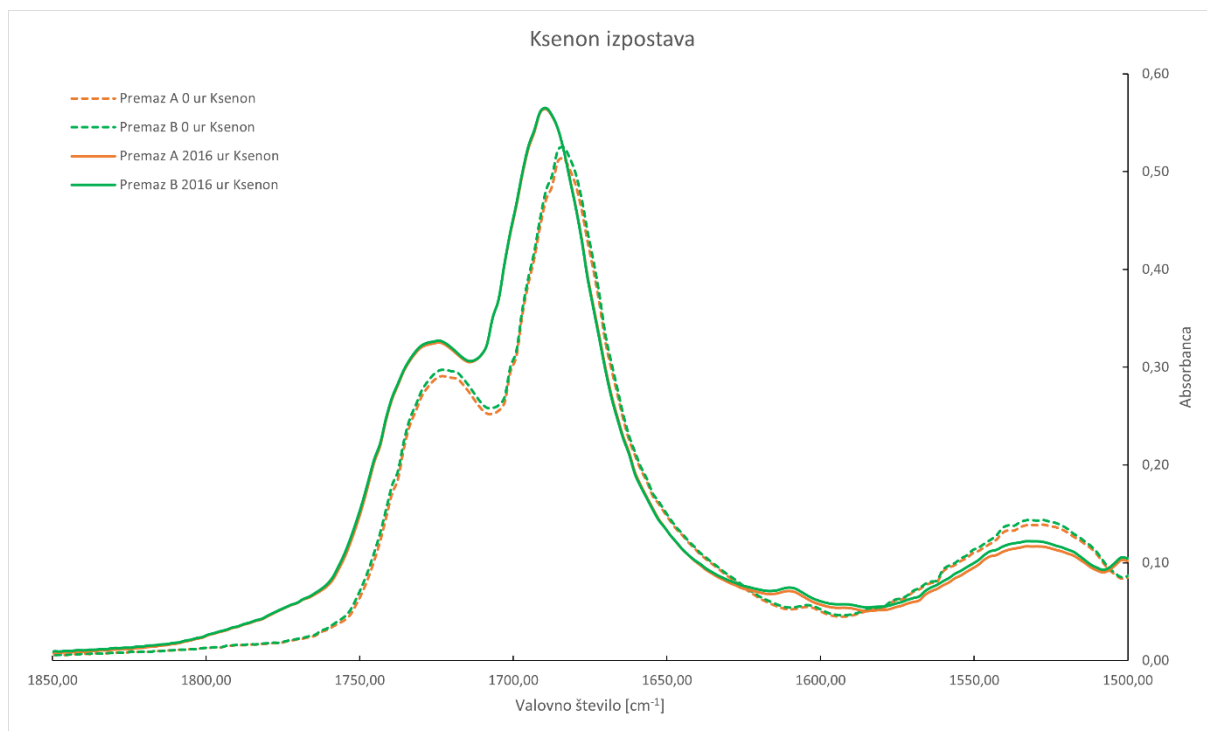
Slika 110: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v UV-B-komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})



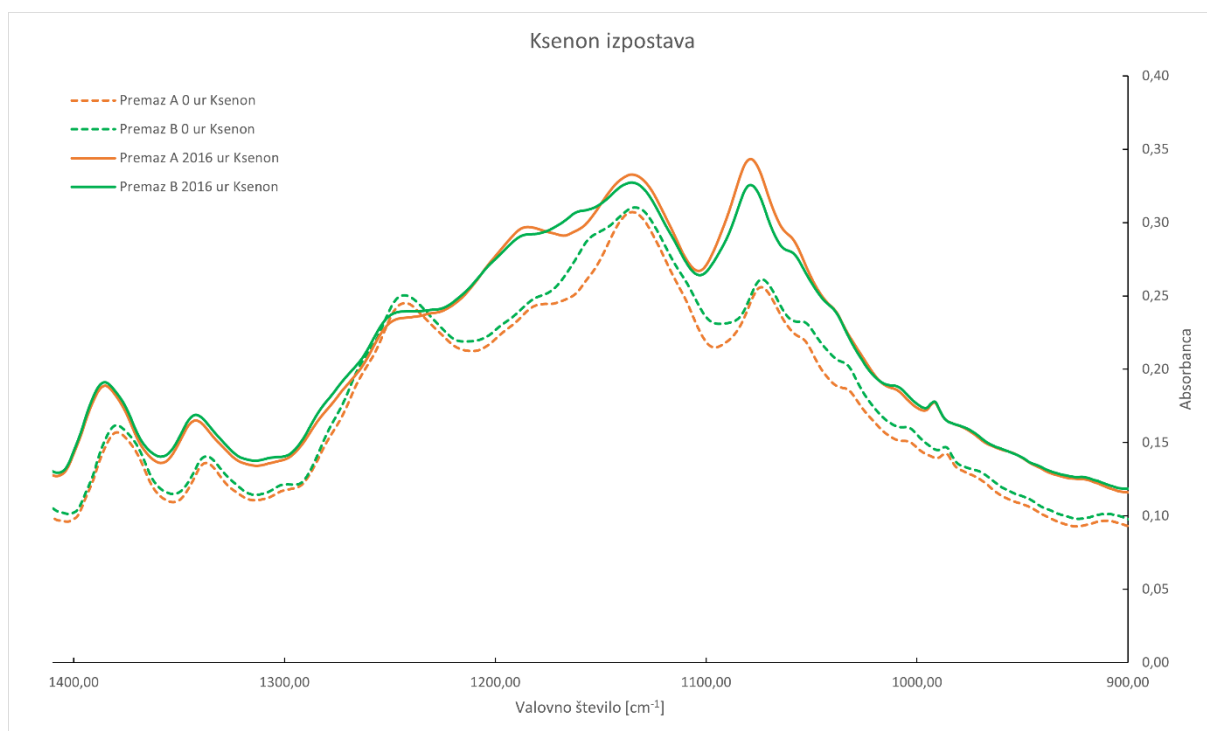
Slika 111: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})



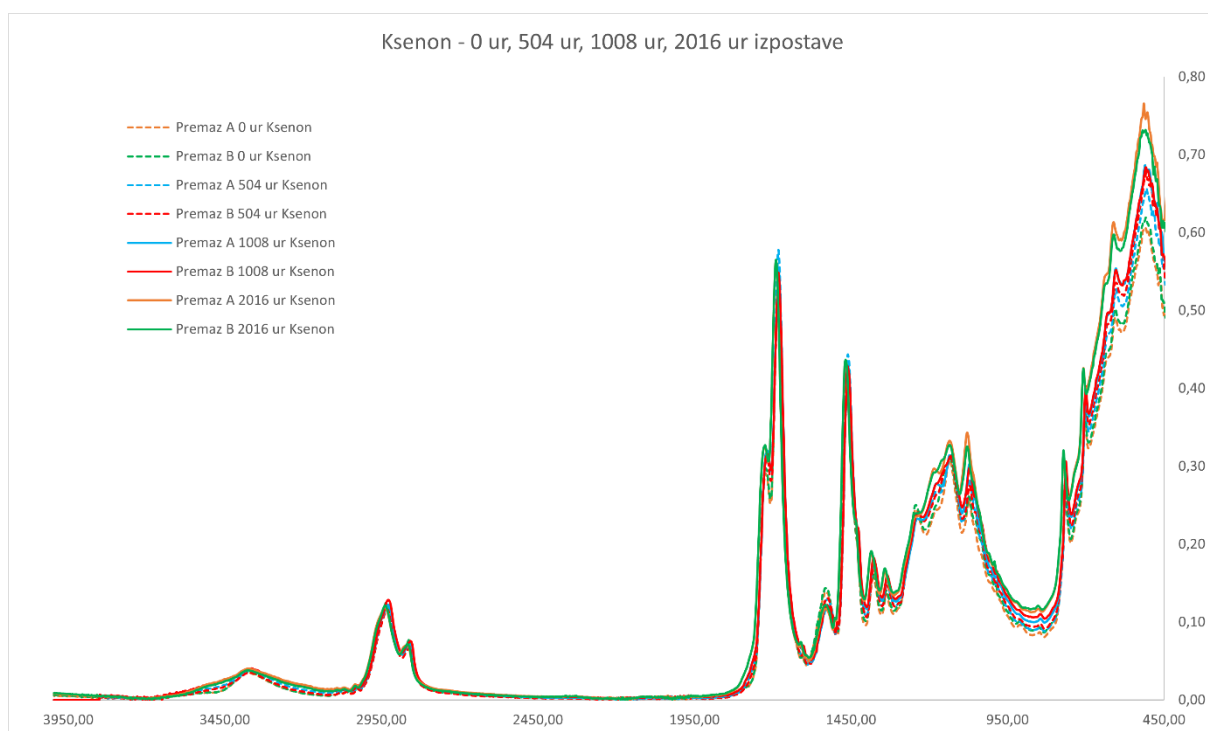
Slika 112: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})



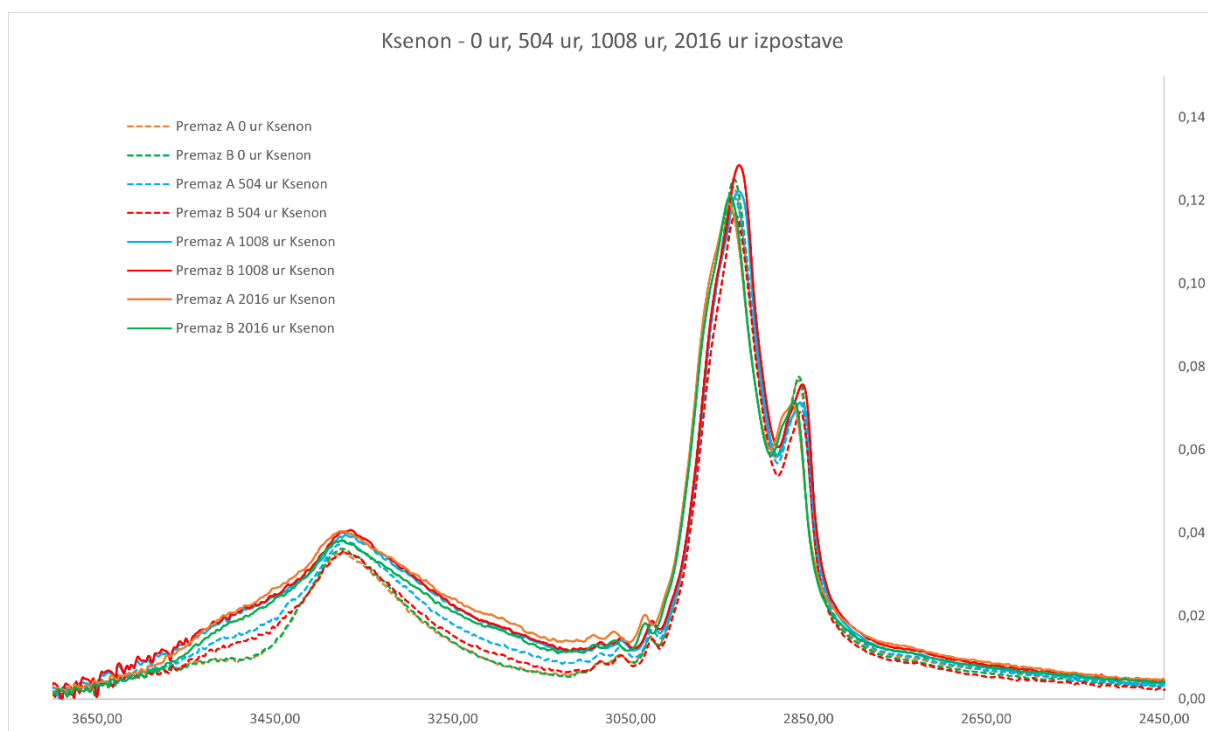
Slika 113: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



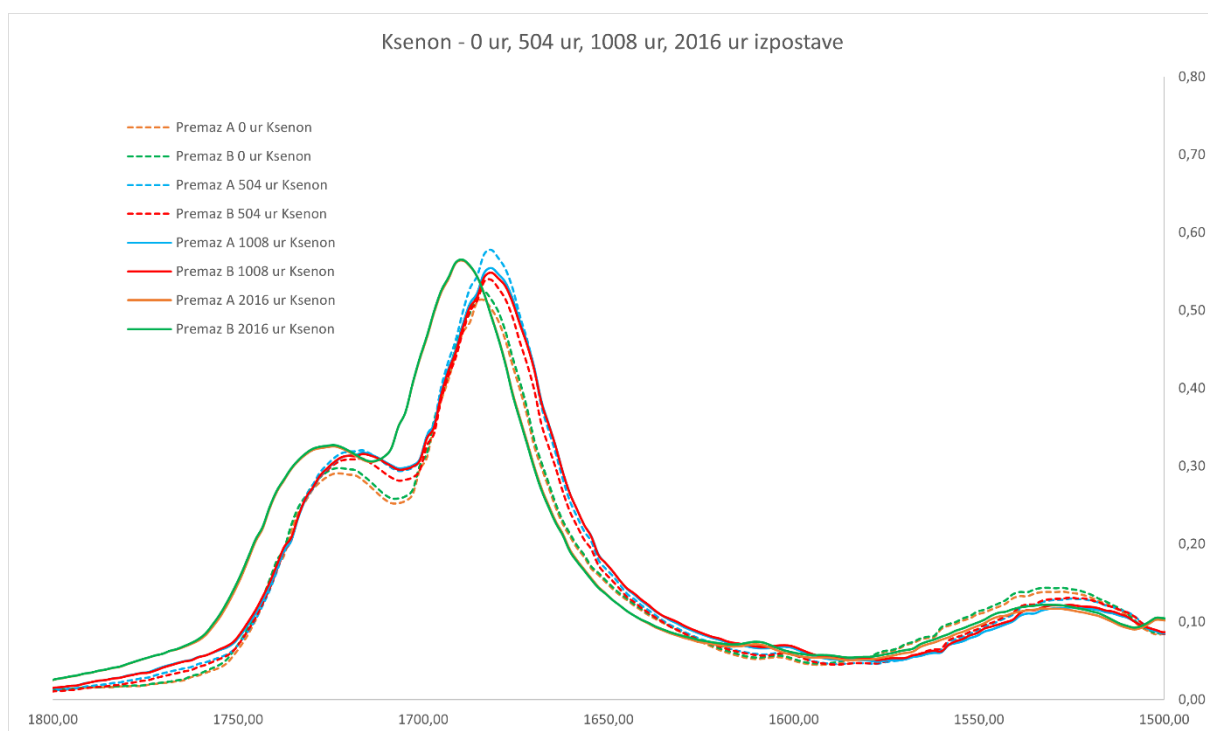
Slika 114: FT-IR spekter premaza A in B pred in po izpostavi v ksenon komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})



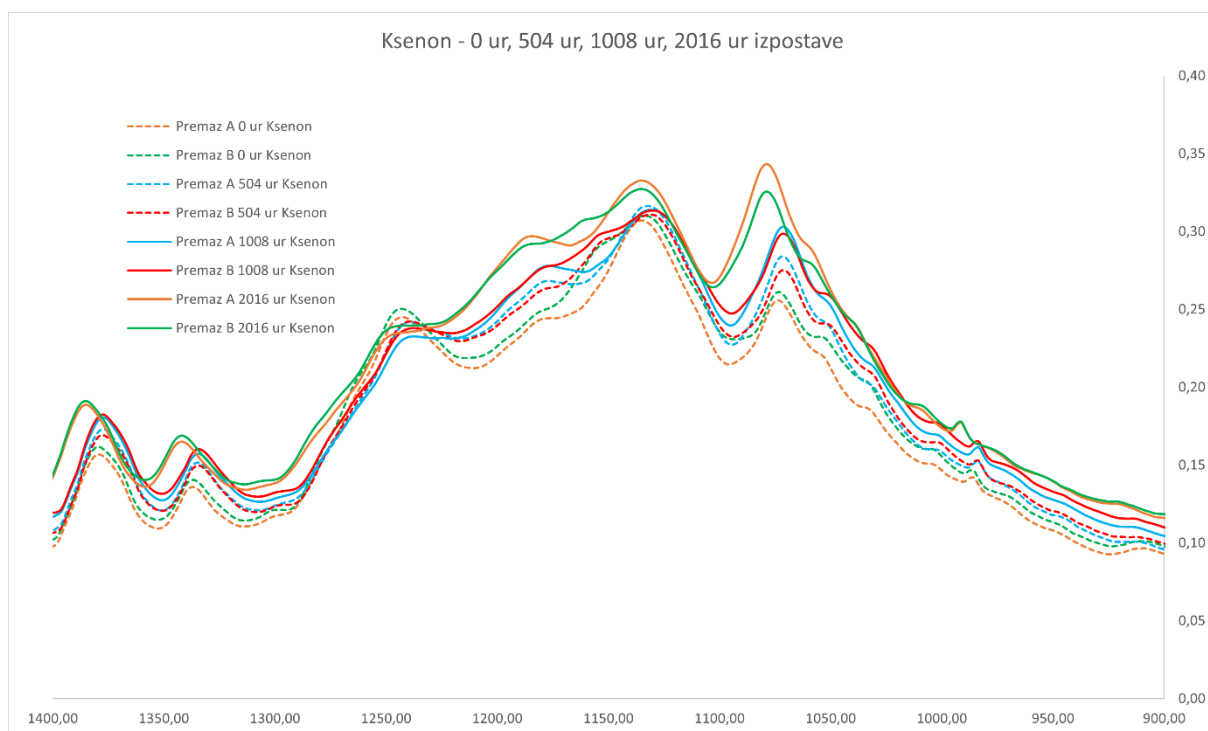
Slika 115: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (celotno območje od 4000 do 450 cm^{-1})



Slika 116: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 3700 do 2450 cm^{-1})



Slika 117: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 1850 do 1500 cm^{-1})



Slika 118: FT-IR spekter premaza A in B pred, po 504, 1008 in 2016 urah izpostave v ksenon komori (območje od 1400 do 900 cm^{-1})