

UNIVERZITET U BEOGRADU

ŠUMARSKI FAKULTET

Tanja B. Palija

**UTICAJ POLIELEKTROLITA NA
INTERAKCIJU DRVETA I
VODORAZREDIVIH PREMAZA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF FORESTY

Tanja B. Palija

**THE IMPACT OF POLYELECTROLYTE
ON INTERACTION BETWEEN WOOD
AND WATER-BORNE COATINGS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Dr Milan Jaić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Članovi komisije:

Dr Milanka Điporović-Momčilović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Dr Ksenija Radotić Hadži-Manić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

Dr Marko Petrič, redovni profesor
Univerzitet u Ljubljani, Biotehnički fakultet

Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, docent
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Datum odbrane:

KLJUČNE DOKUMENTACIONE INFORMACIJE

Redni broj (RB):	
Identifikacioni broj (IBR):	
Tip dokumentacije (TD):	Monografska publikacija
Tip zapisa (TZ):	Tekstualni štampani dokument
Vrsta rada (VR):	Doktorska disertacija
Autor (AU):	Tanja Palija, dipl.inž. šumarstva za preradu drveta
Mentor (MN):	dr Milan Jaić, redovni profesor Univerziteta u Beogradu Šumarskog fakulteta
Naslov rada (NR):	Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza
Jezik publikacije (JZ):	Srpski/latinica
Zemlja publikacije (ZP):	Srbija
Geografsko područje (UGP):	Srbija
Godina (GO):	2015
Izdavač (IZ):	Autorski reprint
Mesto i adresa (MA):	11030 Beograd, Kneza Višeslava 1
Fizički opis rada:	9 poglavlja, XXIV, 250 str., 158 literaturna navoda, 94 slike, 36 tabela
Naučna oblast (NO):	Biotehničke nauke
Naučna disciplina (DIS):	Finalna prerada drveta
Predmetna odrednica / ključne reči (PO)	bukva, vodorazredivi transparentni akrilni premaz, polielektroliti, hrapavost, jačina adhezije
UDK:	
Čuva se (ČU):	Biblioteka Šumarskog fakulteta, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija
Važna napomena (VN):	Nema
Izvod (IZ):regulativ	U radu je ispitana mogućnost uvođenja tretmana drveta pre lakiranja vodorazredivim transparentnim akrilnim premazom u cilju poboljšanja osnovnih svojstava lakirane površine koja zavise od interakcije premaza i podloge. Ispitivanja su obavljena na uzorcima bukve, a za tretman su korišćeni vodeni rastvori polielektrolita: polietilenimin (PEI) i poli(dialildimetilamonijum-hlorid) (PDADMAC). Utvrđeno je da se tretiranjem drveta rastvorom polielektrolita može umanjiti hrapavost lakirane površine uz očuvanje jačine adhezije premaza.
Datum prihvatanja teme od strane NN:	28.12.2011.
Datum odbrane (DO):	
Članovi komisije (KO):	Dr Milan Jaić, redovni profesor Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet Dr Milanka Điporović-Momčilović, redovni profesor Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet Dr Ksenija Radotić Hadži-Manić, naučni savetnik Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja Dr Marko Petrič, redovni profesor Univerzitet u Ljubljani, Biotehnički fakultet Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, docent Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza

Rezime

U radu je ispitana mogućnost uvođenja tretmana drveta pre lakiranja vodorazredivim transparentnim akrilnim (VTA) premazom u cilju poboljšanja osnovnih svojstava lakirane površine koja zavise od interakcije premaza i podloge. Ispitivanja su obavljena na uzorcima drveta bukve (*Fagus moesiaca* C.), a za tretman su korišćeni vodeni rastvori polielektrolita slabog i jakog tipa: polietilenimin (PEI) i poli(dialildimetilamonijum-hlorid) (PDADMAC), respektivno. Navedeni polielektroliti su nabavljeni u dva razreda molekulskih masa. Varirane su koncentracije rastvora polielektrolita, a promena molekulske konformacije jakih polielektrolita u rastvoru je ostvarena dodatkom soli.

Modifikacija površine drveta nakon tretmana rastvorima polielektrolita ocenjena je na osnovu stepena upijanja vode, sposobnosti kvašenja površine vodom i premazom, slobodne površinske energije, površinske hrapavosti i analize hemijskih karakteristika drveta nakon tretmana.

Interakcija VTA premaza i uzoraka bukve analizirana je sa stanovišta dubine penetracije premaza, hrapavosti lakirane površine i jačine adhezije očvrnulog filma premaza.

Poređenjem efekta rastvora polielektrolita utvrđeno je da se tretiranjem bukovog drveta 1 % rastvorom PEI visoke molekulske mase može umanjiti hrapavost lakirane površine (za 45 %, izraženo parametrom R_a) uz očuvanje jačine adhezije premaza. Uz to, primenom navedenog tretmana moguće je dvostruko umanjiti debljinu mokrog filma VTA premaza uz poboljšanje estetskog kvaliteta lakirane površine (smanjivanjem hrapavosti) i očuvanje vrednosti jačine adhezije premaza na uzorcima bukve. Na taj način se troškovi materijala i vreme obrade u proizvodnim uslovima mogu smanjiti uz poboljšanje estetskih i očuvanje adhezivnih svojstava sistema drvo-premaz.

Ključne reči: bukva, vodorazredivi transparentni akrilni premaz, polielektroliti, hrapavost površine, jačina adhezije

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number (ANO):	
Identification number (INO):	
Document type (DT):	Monograph documentation
Type of record (TR):	Textual printed document
Contains code (CC):	Doctoral dissertation
Author (AU):	Tanja Palija, graduate engineer
Menthor (MN):	PhD Milan Jaić, full professor University of Belgrade Faculty of Forestry
Title (TI):	The impact of polyelectrolyte on interaction between wood and water-borne coatings
Language of text (LT):	Serbian/ Latin alphabet
Country of publication (CP):	Serbia
Locality of publication (LP):	Belgrade
Publication year (PY):	2015
Publisher (PU):	The authors reprint
Publication place (PP):	11030 Belgrade, Kneza Višeslava 1
Physical description (PD):	9 chapters, XXIV, 250 pages, 158 references, 94 pictures, 36 tables
Scientific field (SF):	Biotechnological sciences
Scientific discipline (SD):	Final wood processing
Subject/Key words (CX):	beach wood, water-borne transparent acrylic coating, polyelectrolyte, surface roughness, adhesion strength
UC:	
Holding Data (HD):	Library of Faculty of Forestry, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade
Note (N):	None
Abstract (AB):	In this research the possibility of introducing the treatment of wood before coating with water-borne transparent acrylic coating in order to improve the basic properties of coated surfaces, that depend on the interaction between wood and coating, was investigated. Tests were performed on samples of beech wood and for the treatment aqueous solutions of polyelectrolytes: polyethyleneimine (PEI) and poly(diallyldimethylammonium-chloride) were used. It was found that the treatment of wood with polyelectrolyte solution can reduce the roughness of the coated surface while preserving the adhesion strength of the coating.
Accepted by Scientific Board on (ACB):	28.12.2011.
Defended on (DE):	
Thesis Defend Board (DB):	Dr Milan Jaić, full professor University of Belgrade, Faculty of Forestry Dr Milanka Điporović-Momčilović, full professor University of Belgrade, Faculty of Forestry Dr Ksenija Radotić Hadži-Manić, naučni savetnik University of Belgrade, Institute for Multidisciplinary Research Dr Marko Petrič, full professor Univesity of Ljubljana, Biotechnical Faculty Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, assistant professor University of Belgrade, Faculty of Forestry

The impact of polyelectrolyte on interaction between wood and water-borne coatings

Summary

In this study the possibility of introducing the treatment of wood before coating with water-borne transparent acrylic (WTA) coating in order to improve the basic properties of coated surfaces, that depend on the interaction between wood and coating, was investigated. Tests were performed on samples of beech wood (*Fagus moesiaca* C.) and for the treatment aqueous solutions of weak and strong type of the polyelectrolytes were used: polyethyleneimine (PEI) and poly(diallyldimethylammonium-chloride) (PDADMAC), respectively. Two classes of molecular weights of named polyelectrolytes were used. In addition, concentrations of polyelectrolyte solution were varied, and the change in molecular conformation of strong polyelectrolyte in solution was accomplished by the addition of salt.

The modification of wood surface after treatment with polyelectrolyte solutions was evaluated based on the relative water uptake, the possibility of surface wetting by water and coating, the surface free energy, surface roughness and chemical characteristics of wood after treatment.

The interaction of water-borne transparent acrylic coating and beech samples was analyzed based on the depth of coating penetration, surface roughness of coated surface and adhesion strength of the cured film coating.

Comparing the effects of different polyelectrolytes it was found that the treatment of beech wood with 1 % solution of PEI HMW can reduce the roughness of coated surfaces (for 45 %, expressed by parameter R_a) while preserving the adhesion strength of the coating. In addition, the application of the above named treatment can reduce the wet film thickness of WTA coating by double along with enhancement of aesthetic quality of coated surfaces (reduced surface roughness) and maintaining the values of the adhesion strength of coatings on beech wood samples. In this manner, the cost of materials and processing time in manufacturing conditions can be reduced with improvement of the aesthetic and conserving the adhesion properties of the wood-coating system.

Keywords: beech wood, water-borne transparent acrylic coating, polyelectrolyte, surface roughness, adhesion strength

IZJAVE ZAHVALNOSTI

Želela bih da se zahvalim mentoru prof. Milanu Jaiću na sugestijama prilikom izbora teme i izrade doktorske disertacije. Hvala na podršci i poverenju da do rešenja dođem na moj, ispostaviće se uglavnom teži način.

Veliku zahvalnost dugujem prof. Milanki Điporović-Momčilović, koja mi je pomogla da na jasniji način prikažem rezultate rada. Verujem da su usvojene primedbe doprinele kvalitetu ovoga rada.

Zahvaljujem dr Kseniji Radotić Hadži-Manić na ukazanoj mogućnosti ispitivanja primenom za mene novih metoda, kao i na sugestijama za pojedine delove rada.

Prof. Marku Petriču hvala na stručnoj podršci, mogućnosti da deo ispitivanja obavim u Ljubljani, kao i na vrlo korisnim sugestijama vezanim za tekst rada.

Hvala dr Ivani Gavrilović-Grmuši na savetima oko načina interpretacije celokupnog rada.

Dr Miodragu Miciću dugujem zahvalnost za pomoć prilikom izbora teme doktorske disertacije, kao i za nabavku hemikalija za ispitivanja.

Na putu izrade doktorske disertacije posebno sam zahvalana i ponosna na ljude koje sam tom prilikom upoznala. Oni su se našli na pravom mestu u pravo vreme. Veliko hvala dr Milici Rančić, dr Matjažu Pavliču i dr Danieli Đikanović Golubović.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. Dušanu Skakiću za sve savete i razgovore još od vremena mog studiranja. Hvala na podršci, poverenju i veri u mene.

Hvala mojoj porodici, roditeljima Bošku i Seki i sestri Danijeli na strpljenju, podršci i razumevanju.

Hvala Miši jer je bio uz mene.

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	PREDMET I CILJ ISPITIVANJA	4
2.1	Predmet ispitivanja	4
2.2	Cilj ispitivanja	6
3	TEORIJSKI DEO	9
3.1	Drvo kao podloga	9
3.1.1	Anatomska građa drveta	9
3.1.1.1	Mikroporoznost ćelijskog zida anatomskih elemenata drveta.....	13
3.1.2	Hemijski sastav drveta	14
3.1.2.1	Ekstraktivne materije.....	15
3.1.3	Geometrijsko stanje površine drveta.....	16
3.2	Premazi.....	20
3.2.1	Vodorazredivi premazi	22
3.3	Interakcija drveta i premaza.....	25
3.3.1	Kvašenje drveta premazom.....	26
3.3.2	Penetracija premaza u drvo.....	30
3.3.3	Selektivna adsorpcija rastvarača u drvo.....	34
3.3.4	Interakcija drveta i vodorazredivog premaza.....	36
3.4	Istraživanja iz oblasti adhezije premaza na površini drveta.....	38
3.5	Polielektroliti	44
3.5.1	Zeta potencijal polielektrolita	44
3.5.2	Polietilenimin (PEI)	46
3.5.3	Poli(dialildimetilamonijum-hlorid) (PDADMAC)	49
3.6	Analiza faktora koji utiču na stepen adsorpcije polielektrolita	50
3.6.1	Analiza adsorpcije polielektrolita na podloge od silicijum-dioksida i vlakana drveta	53
3.6.2	Analiza adsorpcije polielektrolita na površinu drveta.....	56
3.7	Mogućnosti primene polielektrolita u površinskoj obradi drveta	61
4	EKSPERIMENTALNI DEO	63
4.1	Izbor materijala.....	67
4.1.1	Drvena vrsta.....	67
4.1.2	Polielektroliti	68
4.1.3	Vodorazredivi premaz.....	69
4.1.4	Vodeni bajc	69
4.1.5	Pomoćni materijali.....	69
4.2	Priprema materijala.....	70

4.2.1	Priprema uzorka drveta bukve	70
4.2.1.1	Odabir sistema završne pripreme uzoraka	72
4.2.2	Priprema rastvora polielektrolita	73
4.2.2.1	Odabir parametra rastvora polielektrolita	73
4.2.2.1.1	Parametri rastvora polielektrolita koji će biti korišćeni u radu	75
4.3	Površinska obrada uzoraka	77
4.3.1	Nanošenje rastvora polielektrolita	77
4.3.2	Nanošenje premaza	77
4.3.3	Nanošenje bajca	78
4.4	Metode ispitivanja	78
4.4.1	Određivanje parametara podloge	78
4.4.1.1	Osnovna fizička svojstva drveta	78
4.4.1.1.1	Određivanje vlažnosti drveta	79
4.4.1.1.2	Određivanje gustine drveta	79
4.4.1.1.3	Određivanje zapreminske i površinske poroznosti drveta	80
4.4.1.1.4	Određivanje pH vrednosti drveta	80
4.4.1.2	Određivanje hrapavosti površine drveta	81
4.4.1.3	Određivanje kontaktnog ugla kapljice tečnosti na površini drveta	84
4.4.1.4	Određivanje površinske energije drveta	86
4.4.1.5	Određivanje stepena upijanja vode drveta	88
4.4.1.6	Određivanje hemijskih karakteristika površine drveta	89
4.4.2	Određivanje parametara tečnog premaza	90
4.4.2.1	Određivanje gustine tečnog premaza	90
4.4.2.2	Određivanje sadržaja suve supstance tečnog premaza	92
4.4.2.3	Određivanje viskoziteta tečnog premaza metodom isticanja	92
4.4.2.4	Određivanje dinamičkog viskoziteta tečnog premaza	93
4.4.2.5	Određivanje površinskog napona tečnog premaza	94
4.4.2.6	Određivanje pH vrednosti tečnog premaza	96
4.4.3	Određivanja pozicije polielektrolita nakon adsorpcije	97
4.4.3.1	Određivanje pozicije (dubine penetracije) polielektrolita u drvetu	97
4.4.3.1.1	Snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu	97
4.4.3.1.2	Snimanja na SEM mikroskopu	100
4.4.4	Određivanje parametara očvrstnalog premaza	102
4.4.4.1	Određivanje debljine suvog filma premaza	103
4.4.4.2	Određivanje hrapavosti površine očvrstnalog filma premaza	104
4.4.4.3	Određivanje dubine penetracije premaza	105
4.4.4.3.1	Snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu	105
4.4.4.3.2	Snimanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM)	108
4.4.4.4	Određivanje jačine adhezije premaza	109
4.4.4.4.1	Određivanje jačine adhezije premaza metodom rešetke	109
4.4.4.4.2	Određivanje jačine adhezije premaza metodom pečatnika	111
4.5	Statistička obrada rezultata	112
5	REZULTATI ISPITIVANJA I ANALIZA	114
5.1	Karakterizacija osnovnih materijala	114

5.1.1	Parametri podloge	114
5.1.1.1	Fizička svojstva drveta	114
5.1.1.2	Ostala svojstva drveta.....	115
5.1.2	Parametri tečnog premaza.....	115
5.2	Rezultati predispitivanja	117
5.2.1	Uticao pripreme drveta, debljine mokrog filma premaza i tretmana rastvorom polielektrolita na osnovna svojstva lakirane površine drveta	117
5.2.2	Uticao parametara rastvora polielektrolita na svojstva lakirane površine drveta	128
5.2.2.1	Uticao koncentracije rastvora polielektrolita.....	128
5.2.2.2	Uticao vremenskog intervala između tretmana rastvorom polielektrolita i lakiranja	131
5.2.2.3	Uticao pH vrednosti rastvora polielektrolita	133
5.3	Rezultati osnovnih ispitivanja	138
5.3.1	Uticao tretmana rastvorima polielektrolita na svojstva drveta	138
5.3.1.1	Kontaktni ugao kapljice tečnosti na površini drveta.....	138
5.3.1.2	Površinska energija drveta.....	146
5.3.1.3	Stepen upijanja vode drveta.....	149
5.3.1.4	Hrapavost tretirane površine drveta.....	153
5.3.1.5	Analiza hemijskih karakteristika drveta primenom FT-IR spektroskopije.....	157
5.3.1.6	Penetracija polielektrolita u drvo.....	161
5.3.2	Uticao rastvora polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza	171
5.3.2.1	Debljina suvog filma premaza.....	171
5.3.2.2	Penetracija premaza u drvo.....	173
5.3.2.3	Hrapavost lakirane površine drveta	178
5.3.2.4	Jačina adhezije premaza na površini drveta.....	187
5.3.3	Mogućnosti modifikacije bajca.....	190
6	ZAKLJUČCI.....	193
7	PREDLOZI ZA DALJA ISPITIVANJA	196
8	LITERATURA.....	198
9	PRILOZI.....	209
	I Snimci efektivnog profila i krive nošenja profila površine.....	209
	II Statistička obrada rezultata predispitivanja	224
	III Statistička obrada rezultata osnovnih ispitivanja	236
	Biografija autora	246
	Izjava o autorstvu.....	247
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	248
	Izjava o korišćenju	249

SADRŽAJ SLIKA

Slika 1. Mehanizam vezivanja sitnih čestica za vlakna u procesu proizvodnje papira.....	4
Slika 2. Položaj daske u trupcu: a) daska iz tangencijalnog reza; b) daska iz radijalnog reza (Shmulsky and Jones, 2011)	11
Slika 3. Struktura drveta na submikroskopskom nivou (Kretschmann, 2003)	12
Slika 4. SEM snimci drveta javora: a) površina obrađena rendisanjem, tangencijalni presek; b) površina obrađena brušenjem, tangencijalni presek; c) površina obrađena rendisanjem, radijalni presek; d) površina obrađena brušenjem, radijalni presek (de Moura and Hernández, 2005)	17
Slika 5. Uticaj anatomske građe zone ranog i kasnog drveta belog bora na hrapavost očvrstnalog filma premaza (Rijckaert et al, 2001a)	19
Slika 6. Uticaj različitih numeracija brusnih traka (P) na stepen deformacija ćelija u površinskom sloju drveta smrče (<i>Picea mariana</i> Mill.): a) P100, rano drvo; b) P100, kasno drvo; c) P100-P120, rano drvo; d) P100-P120, kasno drvo; e) P100-P120-P180, rano drvo; f) P100-P120-P180, kasno drvo (Cool and Hernandez, 2011)	20
Slika 7. Kontaktni ugao kapljice tečnosti na čvrstoj podlozi (prema EN 828: 2007).....	27
Slika 8. Klasifikacija kvašenja drveta kapljicom premaza u funkciji vremena (t_0 , t_1 , t_2 – početni, središnji i krajnji trenutak posmatranja, respektivno); a) I b) II slučaj; c) III slučaj	29
Slika 9. Putanje penetracije premaza (oznake 1-5) u tkivo drveta četinarara	30
Slika 10. Shematski prikaz selektivne adsorpcije vode ili organskog rastvarača iz tečnog premaza u ćelijski zid drveta tokom penetracije premaza u kapilaru (de Meijer et al., 2001a).....	35
Slika 11. Shematski prikaz rasporeda jona oko naelektrisane čestice u rastvoru (http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/zeta_potential_%28an013%29_streaming_potential.pdf)	45
Slika 12. Struktura razgranatog PEI (http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylenimine)	47
Slika 13. Reakcija formiranja amida između karboksilnih grupa i PEI (prema Fabo, 2004)	47
Slika 14. PEI (Jovanović et al, 2007): a) molekulska klupko; b) mehanizam delovanja	48
Slika 15. Strukturna formula PDADMAC (http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/409014?lang=en&region=XX)	49

Slika 16. Sinteza PDADMAC (prema http://www4.ncsu.edu/~hubbe/DADM.htm)	49
Slika 17. Mehanizam adsorpcije polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu pri dodatku soli, gde je q_m – gustina naelektrisanja jona; σ_0 – gustina naelektrisanja površine; c_s – koncentracija jona; χ_s – Flory–Huggins parametar energetske adsorpcije; χ_s –parametar kritične energetske adsorpcije (Enarsson, 2006).....	50
Slika 18. Konformacija polielektrolita: a) bez prisustva soli; b) sa prisustvom soli (Zhou, 2008)	52
Slika 19. Shematski prikaz adsorpcije polielektrolita pri: a) niskom sadržaju soli; b) visokom sadržaju soli (d – rastojanje između naelektrisanja; k^{-1} – debljina električnog difuznog dvostrukog omotača) (Horvath, 2006)	52
Slika 20. Adsorpcija poliakrilamida i dekstrana u funkciji gustine naelektrisanja.....	53
Slika 21. Adsorpcija poli(AM-ko-DADMAC) različite gustine naelektrisanja i slične molekulske mase na neosušenu kiseonikom beljenu pulpu četinara (Horvath, 2006)	54
Slika 22. Adsorpcija poli (AM-ko-DADMAC) različite molekulske mase i slične gustine naelektrisanja na neosušenu kiseonikom beljenu pulpu četinara (Horvath, 2006).....	55
Slika 23. Adsorpcija poli(AM-ko-DADMAC) na vlakna celuloze u funkciji koncentracije NaHCO_3 (Horvath, 2006).....	56
Slika 24. Zeta potencijal drveta u funkciji pH vrednosti (Zhou, 2008)	57
Slika 25. Zeta potencijal čestica drveta nakon tretmana sa PEI i PDADMAC različitih pH vrednosti (Zhou, 2008).....	58
Slika 26. Model konformacije linearnog PEI od 50 jedinica u zavisnosti od stepena protonacije: a) neprotonovano stanje; b) delimično protonovano stanje; c) visoko protonovano stanje (Choudhury and Roy, 2013).....	59
Slika 27. Prostorna orijentacija radijalnog (R) i tangencijalnog (T) bubrenja drveta daske iz radijalnog reza	64
Slika 28. Plan eksperimentalnog rada.....	66
Slika 29. Shematski prikaz izrade uzoraka	70
Slika 30. Shemski prikaz uzoraka zalepljenih na površinu ploče za: a) analizu svojstava drveta i uticaja tretmana; b) analizu svojstava drveta pre i nakon tretmana i svojstava očvrnulog filma premaza (oznake A, B i C odgovaraju dimenzijama uzoraka iz tabele 3)	71
Slika 31. Parametri pripremljenih rastvora polielektrolita.....	76
Slika 32. Četvorostrani nanosač sa fiksnom visinom procepa.....	77

Slika 33. Određivanje pH vrednosti drvnog ekstrakta: a) ekstrakcija; b) merenje pH vrednosti filtriranog ekstrakta	81
Slika 34. Merenje parametra hrapavosti površine nakon brušenja	82
Slika 35. Šablon za pozicioniranje instrumenata za merenje hrapavosti i jačine adhezije	84
Slika 36. Princip merenja kontaktnog ugla: a) mikroskop; b) nakapavanje kapljica premaza na površinu uzorka; c) snimak kapljice premaza	84
Slika 37. Postupak određivanja gustine tečnog premaza: a) piknometar po Hubbard-u (http://www.hofmann-glas.de/kat-shop/30645E.HTM); b) određivanje temperature premaza; c) merenje mase piknometra sa premazom	91
Slika 38. Određivanje viskoziteta premaza metodom isticanja: a) početak merenja; b) isticanje premaza iz čaše	93
Slika 39. Viskozimetar po Brookfield-u: a) dimenzije vretena S02; b) očitavanje dinamičkog viskoziteta	94
Slika 40. Postupak određivanja površinskog napona tečnog premaza: a) faze pozicije prstena tokom merenja (http://www.biolinscientific.com/attension/applications/?card=AA17); b) izgled instrumenta sa postavljenim uzorkom	95
Slika 41. Merenje pH vrednosti VTA premaza	97
Slika 42. Shematski prikaz postupka dijalize: a) sastavni delovi uređaja za dijalizu; b) punjenje uređaja rastvorom; c) dijaliza rastvora; d) vađenje rastvora iz uređaja (http://www.spectrumlabs.com/dialysis/FloatALyzer.html)	98
Slika 43. Dijaliza PEI male molekulske mase u dejonizovanoj vodi: a) uređaj za dijalizu; b) početak dijalize; c) 24 h nakon početka dijalize	98
Slika 44. Odvajanje viška nevezanog rodamina B postupkom dijalize: a) izgled uređaja za dijalizu sa uzorkom pre početka dijalize; b) početak procesa dijalize; c) izgled uzorka po završenoj fazi dijalize	99
Slika 45. Radno mesto epi-fluorescentnog mikroskopa	100
Slika 46. SEM i oprema: a) radno mesto skenirajućeg elektronskog mikroskopa; b) postolje sa nosačima i nalepljenim uzorcima	101
Slika 47. Merenje debljine suvog filma premaza metodom ultrazvučnog merača	104
Slika 48. Određivanje parametra hrapavosti lakirane površine	105
Slika 49. Primer proračuna parametra penetracije premaza: a) snimak mikrotomskog preparata; b) ukupna površina penetracije premaza (<i>UPPP</i>); c) površina filma premaza (<i>PFPP</i>); d) površina zapunjenih lumena ćelija (<i>P_Z</i>); e) površina	

dostupnih lumena ćelija (P_{dl}); f) dubina penetracije premaza na 30 pozicija i maksimalna dubina penetracije premaza (D_{max})	106
Slika 50. Prikaz penetracije VTA premaza u zonu ranog i kasnog netretiranog drveta bukve	108
Slika 51. Shematski prikaz postupka određivanja jačine adhezije premaza metodom rešetke (Elcometer 121/4/Paint inspection Gauge/ Operating Instructions): a) zasecanje podloge; b) vizuelna inspekcija stanja rešetke c) primer formirane rešetke na filmu premaza uzorka	109
Slika 52. Određivanje jačine adhezije metodom pečatnika: a) nanošenje lepka na pečatnike; b) učvršćivanje pečatnika na lakiranu površinu; c) zasecanje žljeba oko pečatnika i d) kidanje pečatnika	112
Slika 53. Korelaciona zavisnost između parametra hrapavosti: R_a i R_z	119
Slika 54. Korelaciona zavisnost između parametara hrapavosti: R_z i R_t	119
Slika 55. Promena parametra R_a nakon tretmana površine drveta 1 % rastvorom PEI HMW	124
Slika 56. Porast hrapavosti R_a površine drveta nakon tretmana rastvorom PEI HMW različitih koncentracija	128
Slika 57. Uticaj koncentracije rastvora PEI HMW na hrapavost R_a , R_z i R_t lakirane površine	129
Slika 58. Uticaj vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW na porast hrapavosti R_a površine drveta	131
Slika 59. Hrapavost površine lakirane VTA premazom nakon određenog vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW nanetog na površinu drveta	132
Slika 60. Promena R_a hrapavosti drveta nakon tretmana 1 % rastvorom polielektrolita različite vrste (PEI ili PDADMAC), molekulske mase (LMW ili HMW) i različite pH vrednosti	134
Slika 61. Adsorpcija polielektrolita na površinu podloge (Hubbe, 2006b): a) inicijalna adsorpcija katjonskih polielektrolita u površinske slojeve drveta, b) penetracija u pore u unutrašnjosti drveta nakon određenog vremena	135
Slika 62. Kontaktni ugao kapljice vode na površini netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih 1 % rastvorom polielektrolita male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa i bez dodatka 0,1 M NaCl tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	139

Slika 63. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih rastvorom PEI-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	140
Slika 64. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	140
Slika 65. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa dodatkom NaCl u različitoj količini, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	141
Slika 66. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i 1 % rastvorom polielektrolita male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), bez i sa dodatkom 0,1 M NaCl tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	142
Slika 67. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja rastvorom PEI-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	143
Slika 68. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja rastvorom PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	144
Slika 69. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja 1 % rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa dodatkom NaCl u različitoj količini, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s	145
Slika 70. Stepen upijanja vode nakon 1 min; 2 min i 5 minuta kontrolnih (netretiranih uzoraka), uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI ili PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) bez i sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M	149
Slika 71. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PEI male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase različite koncentracije nakon 1min, 2 min i 5 min	151
Slika 72. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase različite koncentracije nakon 1min, 2 min i 5 min	151

Slika 73. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase sa dodatkom NaCl u različitim količinama nakon 1 min, 2 min i 5 min.....	152
Slika 74. Hrapavost R_a nakon brušenja i nakon tretmana drveta različitim rastvorima polielektrolita (crvenom bojom je označen procentualni porast hrapavosti R_a nakon tretmana).....	157
Slika 75. Preklapljeni FT-IR spektri netretiranog uzorka i uzoraka tretiranih rastvorom PEI i rastvorom PDADMAC u intervalu od 4000 do 2000 cm^{-1}	158
Slika 76. Preklapljeni FT-IR spektri netretiranog uzorka i uzoraka tretiranih rastvorom PEI i rastvorom PDADMAC u region od 2000 do 600 cm^{-1}	160
Slika 77. Epi-fluorescentni snimci penetracije rastvora polielektrolita PEI male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) različite koncentracije, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera: a) 0,5 % PEI LMW; b) 1 % PEI LMW; c) 2 % PEI LMW; d) 0,5 % PEI HMW; e) 1 % PEI HMW; f) 2 % PEI HMW	162
Slika 78. Epi-fluorescentni snimci penetracije rastvora polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) različite koncentracije, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera: a) 0,5 % PDADMAC LMW; b) 1 % PDADMAC LMW; c) 2 % PDADMAC LMW; d) 0,5 % PDADMAC HMW; e) 1 % PDADMAC HMW; f) 2 % PDADMAC HMW	162
Slika 79. Epi-fluorescentni snimci penetracije 1 % rastvora polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) sa dodatkom NaCl u različitoj količini, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera: a) 1 % PDADMAC LMW + 0,01 M NaCl; b) 1 % PDADMAC LMW + 0,1 M NaCl; c) 1 % PDADMAC LMW + 0,5 M NaCl; d) 1 % PDADMAC HMW + 0,01 M NaCl; e) 1 % PDADMAC HMW + 0,1 M NaCl; f) 1 % PDADMAC HMW + 0,5 M NaCl.....	163
Slika 80. SEM snimci poprečnog preseka netretiranih lakiranih uzoraka: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje.....	164
Slika 81. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI LMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje.....	164
Slika 82. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje	164

Slika 83. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje.....	165
Slika 84. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje	165
Slika 85. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom 0,1 M NaCl: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje.....	165
Slika 86. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom 0,1 M NaCl: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje.....	166
Slika 87. Primer pozicija tačaka merenja sadržaja ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) na uzorku tretiranom 1 % rastvorom PDADMAC LMW: a) u površinskom sloju; b) u unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)	167
Slika 88. Pozicije merenja sadržaja ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) na uzorku tretiranom 1 % rastvorom PDADMAC HMW: a) u površinskom sloju; b) u unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)	169
Slika 89. Debljina suvog filma premaza različitih podgrupa uzoraka	172
Slika 90. Nepopunjenost lumena traheja VTA premazom uzorka kod kojeg su prisutni sržni zraci u kontaktnoj zoni premaza i drveta.....	173
Slika 91. Hrapavost R_a površine nakon tretmana rastvorima polielektrolita i nakon lakiranja.....	180
Slika 92. Jačina adhezije VTA premaza na netretiranim uzorcima i uzorcima tretiranim rastvorom polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije sa i bez dodatka soli.....	188
Slika 93. Hrapavost lakirane površine nebajcovanih uzoraka i uzoraka bajcovanih kontrolnim i modifikovanim bajcem.....	191
Slika 94. Jačina adhezije VTA premaza nebajcovanih uzoraka i uzoraka bajcovanih kontrolnim i modifikovanim bajcem.....	192

SADRŽAJ TABELA

Tabela 1. Specifikacija rastvora polielektrolita prema podacima proizvođača	68
Tabela 2. Formulacija VTA premaza	69
Tabela 3. Dimenzije uzoraka i epruveta koji su korišćeni u radu	71
Tabela 4. Sistemi ručnog brušenja	72
Tabela 5. Izbor referentnih dužina na osnovu vrednosti parametra R_a prema ISO 4288: 1996.....	83
Tabela 6. Površinski napon korišćenih tečnosti za određivanje površinske energije drveta.....	87
Tabela 7. Određivanje rastojanja između rezova rešetke na osnovu debljine filma premaza	110
Tabela 8. Klasifikacija ocena jačine adhezije prema metodi rešetke	110
Tabela 9. Vrednosti osnovnih fizičkih svojstava drveta.....	114
Tabela 10. Vrednosti osnovnih svojstava tečnog VTA premaza.....	116
Tabela 11. Hrapavost površine drveta u funkciji sistema brušenja	118
Tabela 12. Hrapavost površine očvrstnalog filma premaza u funkciji sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma premaza	120
Tabela 13. Jačina adhezije VTA premaza za različite teorijske debljine mokrog filma premaza i različite sisteme brušenja, određena metodom pečatnika	122
Tabela 14. Hrapavost površine drveta uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW u funkciji sistema brušenja.....	123
Tabela 15. Hrapavosti površine očvrstnalog filma premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW u funkciji sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma premaza.....	125
Tabela 16. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW za različite teorijske debljine mokrog filma premaza i različite sisteme brušenja, određena metodom pečatnika	126
Tabela 17. Statistički značajne razlike u hrapavosti R_a , R_z i R_t lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW različitih koncentracija	130
Tabela 18. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim rastvorom PEI HMW različitih koncentracija	130
Tabela 19. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW pre lakiranja u funkciji vremena sušenja rastvora polielektrolita	133

Tabela 20. Uporedni prikaz vrednosti ukupne površinske energije i pojedinih komponenti površinske energije drveta bukve dobijenih u različitim istraživanjima	146
Tabela 21. Rezultati nepolarne (γ^{LW}) i polarne (γ^{AB}) komponente; elektron-akceptorski deo polarne komponente (γ^+) i elektron-donorski polarne komponente (γ^-) i ukupne površinske energije (γ) netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka NaCl	147
Tabela 22. R_a hrapavost nakon tretmana uzoraka rastvorima polielektrolita	154
Tabela 23. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_a tretirane površine drveta	155
Tabela 24. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na R_a hrapavost tretirane površine drveta.....	156
Tabela 25. Sadržaj ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW prema pozicijama merenja u površinskom i dubljem, unutrašnjem sloju uzorka (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)	168
Tabela 26. Sadržaj ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) uzorka tretiranog 1 % rastvorom PDADMAC HMW prema pozicijama merenja u površinskom i dubljem, unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)	170
Tabela 27. Parametri penetracije premaza: ukupna površina penetracije premaza ($UPPP$), učešće filma premaza (U_1) i ispunjenih lumena ćelija u ukupnoj površini premaza (U_2) i zapunjenost lumena ćelija netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita (U_3).....	174
Tabela 28. Maksimalna (D_{max}) i srednja dubina penetracije (D_s) VTA premaza netretiranih i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita.....	176
Tabela 29. R_a , R_z i R_t lakirane površine u funkciji tretmana podloge rastvorima polielektrolita	179
Tabela 30. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_a lakirane površine drveta	182
Tabela 31. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_a lakirane površine drveta.....	183
Tabela 32. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_z lakirane površine drveta	184

Tabela 33. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_z lakirane površine drveta.....	185
Tabela 34. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_t lakirane površine drveta	186
Tabela 35. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_t lakirane površine drveta.....	186
Tabela 36. Jačina adhezije određene metodom pečatnika uzoraka lakiranih VTA premazom sa i bez tretmana rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije sa i bez dodatka soli	189

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

2K	Dvokomponentni premaz
AM-ko-DADMAC	Kopolimer akrilamida i dialildimetilamonijum-hlorida
ANOVA	Analiza varijanse
BPEI	Razgranati PEI
BSE	Povratno-rasuti elektroni (<i>Back-scattered electrons</i>)
CML	Složena srednja lamela (<i>Compound Middle lamella</i>)
CNS	Analizator sadržaja ugljenika, azota i sumpora (<i>Carbon-Nitrogen-Sulfur Analyzer</i>)
c_s	Koncentracija jona
d	Širina kapljice tečnosti [mm]; Debljina suvog filma premaza [μm]
DADMAC	Dimetildialilamonijum-hlorid
D_{max}	Maksimalna dubina penetracije premaza [μm]
D_s	Srednja dubina penetracije premaza [μm]
EDS	Sistem za analizu hemijskog sastava površine na osnovu energije X-zraka (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
f	Faktor korekcije
F_{max}	Maksimalna sila koja deluje na prsten [mn]
FT-IR	Infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom
h	Visina kapljice tečnosti [mm]
HCl	Hlorovodonična kiselina
HMW	Visoka molekulska masa (<i>High Mocolucar Weight</i>)
k^{-1}	Debljina električnog difuznog dvostrukog omotača
KLSM	Konfokalni laserski skenirajući mikroskop (<i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>)
L	Dubina penetracije [m]
LMW	Niska molekulska masa (<i>Low Mocolucar Weight</i>)
LPEI	Linearni PEI
min	Minimalna vrednost
max	Maksimalna vrednost
m_0	Masa epruvete u apsolutno suvom stanju vlažnosti [g]; Masa drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti [g]; Masa prazne posude [g]
m_1	Masa piknometra [g]; Masa posude sa uzorkom [g]
m_2	Masa piknometra ispunjenog premazom na temperaturi ispitivanja [g]; Masa posude sa ostatkom nakon sušenja [g]
MFA	Ugao nagiba mikrofibrila (<i>Microfibrilar angle</i>)
m_{kv}	Masa vode koja je naneta na površinu epruvete [g]
ML	Srednja lamela (<i>Middle lamella</i>)
m_{uv}	Masa vode koju je upila epruveta [g]
m_v	Masa vlažne epruvete [g]
m_v	Masa drveta nakon perioda klimatizacije [g]
MW	Molekulska masa
MWCO	Granična vrednost molekulske mase membrane za dijalizu (<i>Molecular Weight Cut Off</i>)
n	Ukupan broj mernih tačaka efektivnog profila, u granicama referentne dužine

NaCl	Natrijum-hlorid
NaOH	Natrijum-hidroksid
NC	Premaz na bazi nitrata celuloze
NV	Sadržaj neisparljivih komponenti premaza [%]
-OH	Hidroksilna grupa
P	Primarni ćelijski zid
PDADMAC	Poli(dialildimetilamonijum-hlorid)
P_{dl}	Površina dostupnih lumena ćelija [μm^2]
PEI	Polietilenimin
PFP	Površina filma premaza [μm^2]
P_p	Površinska poroznost drveta [%]
PU	Poliuretanski premaz
P_z	Zapreminska poroznost drveta [%]
P_{zI}	Površina zapunjenih lumena ćelija [μm^2]
q_m	Gustina naelektrisanja jona
r	Prečnik kapilare [m]
R	Radijalan pravac posmatranja
R	Prečnik prstena [mm]
R_a	Srednje odstupanje profila [μm]
$R_t; R_{max}$	Totalna (maksimalna) visina neravnina [μm]
R_z	Maksimalna visina profila [μm]
S	Sekundarni ćelijski zid
S1	Spoljašnji sloj sekundarnog ćelijskog zida
S2	Srednji sloj sekundarnog ćelijskog zida
S3	Unutrašnji sloj sekundarnog ćelijskog zida
Sd	Standardna devijacija
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop (Scanning Electronic Microscopy)
SPSS	Statistical Package for Social Sciences
T	Tangencijalni pravac posmatranja
t	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
	Polovina vremena potrebnog za prelazak rastojanja od površine sonde do prve prepreke [s]
	Vreme [s]
t_0	Početni trenutak posmatranja
t_1	Središnji trenutak posmatranja
t_2	Krajnji trenutak posmatranja
u	Stepen upijanja vode [%]
U_1	udeo površine filma premaza u ukupnoj površini penetracije premaza [%]
U_2	udeo zapunjenih lumena ćelija u ukupnoj površini penetracije premaza [%]
U_3	Zapunjenost dostupnih lumena ćelija premazom [%]
$UPPP$	Ukupna površina penetracije premaza [mm^2]
v	Brzina prostiranja ultrazvučnih talasa [m/s]
V_0	Zapremina drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti [cm^3]
v_a	Apsolutna vlažnost drveta (vlažnosti nakon perioda klimatizacije) [%]
VOC	Isparljive organske komponente (<i>Volatile Organic Compound</i>)
VTA	Vodorazredivi transparentni akrilni premaz
V_t	Zapremina piknometra na temperaturi ispitivanja [ml]
V_v	Zapremina drveta nakon perioda klimatizacije [cm^3]
WB	Vodorazredivi premaz
W_a	Rad adhezije [mJ/m^2]

\bar{X}	Srednja vrednost
XPS	Spektroskopija rentgenskim fotoelektronima (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
y_i	Rastojanje pojedine tačke efektivnog profila od srednje linije [μm]
Z_m	Rastojanja najniže tačke udubljenja u odnosu na srednju liniju profila [μm]
Z_p	Rastojanja najviše tačke (vrha) u odnosu na srednju liniju profila [μm]
γ_i^{LW}	Disperziona (nepolarna) Lifshitz-van der Waals-ova komponenta slobodne površinske energije [mJ/m^2]
θ	Kontaktni ugao kapljice na podlozi [$^\circ$]; Kontaktni ugao između tečnosti i zida kapilare [$^\circ$]
ρ	Gustina premaza [g/ml]
ρ_0	Gustina drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti [g/cm^3]
ρ_{ds}	Gustina drvene supstance [g/cm^3]
ρ_v	Gustina drveta nakon perioda klimatizacije [g/cm^3]
σ	Površinski napon tečnosti [mJ/m^2]
σ_0	Gustina naelektrisanja površine
φ	Vlažnost vazduha [%]
χ_s	<i>Flory–Huggins</i> parametar energetske adsorpcije
χ_{sc}	Parametar kritične energetske adsorpcije
γ_{lv}	Površinski napon na granici faza tečno-čvrsto [mJ/m^2]
γ_{sl}	Površinski napon tečnosti na granici faza tečno-gasovito [mJ/m^2]
γ_{sv}	Površinski napon podloge na granici faza čvrsto-gasovito [mJ/m^2]
γ_{lv}	Površinski napon na granici faza tečno-čvrsto [mJ/m^2]
γ^-	Elektron-donorski deo polarne komponente slobodne površinske energije [mJ/m^2]
γ^+	Elektron-akceptorski deo polarne komponente slobodne površinske energije [mJ/m^2]
γ_i	Slobodna površinska energija (površinsko naprezanje) [mJ/m^2]
γ_i^{AB}	Polarna Lewis-ova kiselo-bazna komponenta slobodne površinske energije [mJ/m^2]
η	Viskozitet tečnosti [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

1 UVOD

Da bi se produžio „životni vek“ finalnih proizvoda od drveta neophodno je zaštititi drvo od negativnih faktora okoline (promene vlažnosti; dejstva toplote; udara; paranja ostrim predmetima; habanja itd.). Zaštita gotovih proizvoda od drveta najčešće se vrši izborom odgovarajućeg premaza. Pored zaštitne funkcije premazi mogu izmeniti izgled površine drveta i na taj način uticati na upotrebnu vrednost gotovog proizvoda od drveta. S toga se može reći da premazi zapravo imaju dvostruku funkciju, a to su zaštita površine uz očuvanje i/ili unapređenje vizuelnog doživljaja same površine.

Premazi koji se koriste za površinsku obradu drveta namenjenog upotrebi u unutrašnjim uslovima (enterijeru), najčešće se dele na konvencionalne premaze na bazi organskih rastvarača i ekološki podobne premaze. Osnovni nedostatak konvencionalnih premaza na bazi organskih rastvarača je emisija organskih komponenti (*eng. – VOC: Volatile Organic Compound*) u vazduh koja negativno utiče na zdravlje i bezbednost ljudi koji koriste ove materijale u svom radnom okruženju, ali i na zdravlje svih ljudi globalno, usled porasta nivoa ozona u nižim slojevima atmosfere. Kako bi se sprečile posledice emisije organskih komponenti u vazduh zemlje Evropske Unije i SAD-a uvele su zakonske regulative koje nameću smanjenje učešća organskih rastvarača u formulaciji premaza. Usled navedenog, povećanje upotrebe ekološki prihvatljivih vrsta premaza u površinskoj obradi drveta se nameće kao neophodnost.

Na svetskom tržištu premaza 2012. godine, premazi za drvo činili su 6 % ukupnog tržišta (izvor: Orr&Boss (Gagro, 2014)). Od toga, u pogledu formulacije premaza za drvo najveće učešće imali su konvencionalni premazi na bazi organskih rastvarača (približno 50 %), dok su ekološki podobni premazi činili ostatak i to: „high-solids“ premazi (približno 20 %), vodorazredivi premazi (približno 15 %), zračenjem-očvršćavajući premazi (približno 15 %) i premazi u prahu (ispod 1 %). Prema predviđanjima za 2016. godinu učešće konvencionalnih premaza na bazi organskih rastvarača će se smanjiti za 15 %, dok će učešće pojedinih ekološki prihvatljivijih premaza porasti za 5 %, ponaosob, izuzev premaza u prahu, za koje se ne predviđa promena učešća.

U vodorazredivim premazima najveći udeo organskih rastvarača zamenjen je vodom, usled čega je smanjena emisija organskih komponenti u vazduh. Jedan od osnovnih razloga nedovoljne zastupljenosti vodorazredivih premaza jeste generalno niži kvalitet lakirane površine drveta u odnosu na kvalitet koji se postiže primenom premaza na bazi organskih rastvarača (slabija otpornost prema: vodenoj pari (Williams, 2010), diskoloraciji (Burke *et al.*, 2010; Feola and Gobec, 2005), toploti i nekim rastvaračima (Budakçı *et al.*, 2012), abraziji (Keskin and Tekin, 2011), kao i slabija jačina adhezije (Sonmez *et al.*, 2009) itd.). Posebno se kod lakiranja drveta vodorazredivim premazima ističu nedostaci koji se odnose na bubrenje drveta u kontaktu sa vodom iz premaza.

Poboljšanje kvaliteta lakirane površine drveta uz primenu vodorazredivih premaza odvija se u dva pravca: razvojem formulacija vodorazredivih premaza i razvojem postupaka i tretmana pripreme podloge (drveta). Različiti tretmani i postupci pripreme drveta pre nanošenja premaza uglavnom su ograničeni na površinski sloj drveta. Iz toga proizilazi da je moguće poboljšati kvalitet lakirane površine drveta primenom vodorazredivih premaza modifikacijom površinskog sloja drveta. Kako se svojstva površine odražavaju na ukupna svojstva materijala, osnovna prednost postupaka modifikacije površine ogleda se u mogućnosti poboljšanja svojstva materijala tretiranjem samo malog dela ukupne mase materijala (Utsel, 2010).

Osnovni konstituenti drvnog tkiva su zapravo polimeri koji poseduju veliki broj jonizujućih funkcionalnih grupa (Sjostrom, 1993). Disocijacijom funkcionalnih grupa, nastaju jonske grupe koje drvetu daju naboj (naelektrisanje). Upravo je naboj uzrok električnih svojstava drveta. Naime, poznato je da drvo pokazuje električna svojstva pri vlažnosti u oblasti higroskopnosti. Sposobnost drveta da provodi električnu struju objašnjava se prisustvom slobodno naelektrisanih čestica, u obliku slobodnih elektrona ili jona, koji se mogu kretati pod uticajem električnog polja (Šoškić i Popović, 2002). Pri tome, električna provodnost drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti je vrlo mala, ali se porastom vlažnosti do tačke zasićenosti električna provodnost drveta raste od 10^{10} do 10^{13} puta (Simpson and TenWolde, 2007). Ova pojava se objašnjava time da je voda dobar provodnik i što u vodi dolazi do jonizacije funkcionalnih grupa drveta.

Iako drvo sadrži malo jonizujućih grupa (Horvath, 2006), površinski naboj drveta je moguće povećati adekvatnim tretmanom odnosno porastom vlažnosti i/ili tretiranjem

odgovarajućim rastvorom. Prethodna istraživanja su pokazala da potencijal površine može imati ključnu ulogu u međusobnoj interakciji lignoceluloznih materijala (Hubbe, 2006a). Mogućnost iskorišćenja elektrostatičkog potencijala drveta za u površinskoj obradi drveta do sada nije detaljnije ispitana.

U ovom radu ispitana je mogućnost tretiranja površine drveta rastvorima polielektrolita pre lakiranja vodorazredivim premazom. Kako drvo poseduje negativan naboj usled disocijacije pre svega karboksilnih grupa (Zhou, 2008), materijal koji dolazi sa njim u kontakt mora posedovati pozitivni naboj da bi se elektrostatičko vezivanje ostvarilo. Katjonski karakter polielektrolita upotrebljen je kao osnova za elektrostatičko vezivanje materijala za negativno naelektrisanu površinu drveta. Uvođenje hemijskog tretmana vodenim rastvorom polielektrolita imalo je zadatak dobijanja uniformnog površinskog sloja drveta koji će predstavljati „bolju“ podlogu sa stanovišta kvaliteta površine lakirane vodorazredivim premazom.

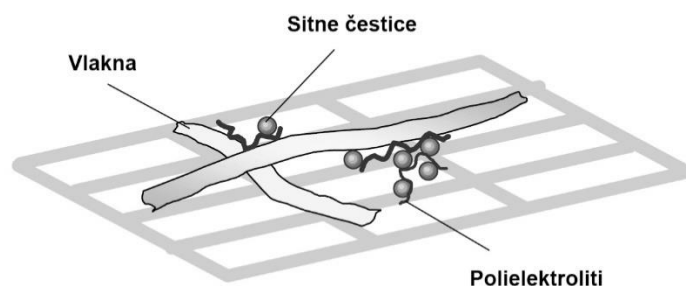
U poslednjih par godina na tržištu premaza za drvo pojavile su se formulacije vodorazredivih premaza na bazi katjonskih smola (Feola and Gobec, 2005), koje su upravo bazirane na principima elektrostatičkog vezivanja. Iako su ovakvom izmenom formulacije premaza postignuta određena poboljšanja (pre svega otpornosti na diskoloraciju), ispitivanja su pokazala da sâm dodatak katjonskih aditiva u formulaciju premaza nije dovoljan faktor unapređenja kvaliteta lakiranih površina (Scheerder *et al.*, 2011). Utvrđivanje mehanizma interakcije drveta i polielektrolita određenog tipa i hemijske formulacije, može dati smernice za razvoj tehnološkog postupka proizvodnje vodorazredivih premaza sa dodatkom katjonskih aditiva.

Imajući u vidu da se polielektroliti koriste u velikom broju oblasti (proizvodnja papira (Hubbe, 2006a; Hubbe *et al.*, 2009; Jovanović *et al.*, 2007, 2008; Roberts, 2006); tretiranje drvnih vlakana (Deng and Abazeri, 1998; Lingström *et al.*, 2006); prečišćavanje vode; kozmetika i farmacija; prehrambena industrija (Koetz and Kosmella, 2007); proizvodnji tekstila (Wang and Hauser, 2009) itd.), za ispitivanja primene polielektrolita na podlozi od drveta korišćena su saznanja, pre svega iz oblasti modifikacije vlakana celuloze i listova furnira. Imajući u vidu specifičnosti drveta kao materijala, primena saznanja iz drugih naučnih oblasti na jedinstvenoj podlozi kakvo je drvo može doprineti daljem razvoju oblasti primene polielektrolita.

2 PREDMET I CILJ ISPITIVANJA

2.1 Predmet ispitivanja

Mehanizam adsorpcije polielektrolita na podloge od masivnog drveta nije u potpunosti razjašnjen. U proizvodnji papira polielektroliti se koriste u funkciji sredstava za retenciju (zadržavanje), koagulacionih i flokulacionih sredstava, kao i sredstava za fiksiranje štetnih supstanci (Enarsson, 2006; Gimåker, 2007; Hubbe, 2006c; Jovanović *et al.*, 2007, 2008). Prilikom ocedivanja vlakna celuloze u proizvodnji papira sitne čestice koje nisu vezane za vlakna celuloze, voda povlači i odvaja od mase vlakana. U cilju sprečavanja ovog efekta koriste se rastvori polielektrolita koji formiraju “mrežu polimernih lanaca” na površini vlakana celuloze (slika 1). Rastvaranjem polielektrolita u vodi nastaju jonske grupe koje omogućavaju vezivanje finih čestica za vlakna. Sitne čestice se elektrostatičkim silama vezuju za jonske grupe polimernih lanaca ili kovalentnim vezama sa neutralnim grupama polimernih lanaca i na taj način se zadržavaju u masi vlakana.



Slika 1. Mehanizam vezivanja sitnih čestica za vlakna u procesu proizvodnje papira (Enarsson, 2006)

Ideja ovog ispitivanja jeste da se efekat „zadržavanja” koji se koristi u proizvodnji papira iskoristi u procesu lakiranja drveta vodorazredivim premazima. Pretpostavka je da bi se tretiranjem drveta rastvorom polielektrolita formirala mreža polimernih lanaca na površini drveta koja bi vezivala molekule vode i na taj način umanjila prodiranje molekula vode u unutrašnjost podloge. Smanjenim upijanjem vode umanjilo bi se bubrenje drveta. Bubrenje drveta u površinskom sloju drveta je neophodno sprečiti iz nekoliko razloga. U kontaktu sa vodom drvena vlakna u površinskom sloju bubre što se manifestuje

podizanjem drvnih vlakana, usled čega se povećava hrapavost površine drveta. Povećana hrapavost površine drveta umanjuje estetski kvalitet finalnog proizvoda narušavanjem glatkoće drveta i smanjenjem sjaja. Sa druge strane, bubrenje drveta dovodi do sužavanja putanja kretanja premaza u unutrašnjost drveta. Uz to, upijanjem vode od strane drveta viskozitet premaza raste, pa se kod vodorazredivih premaza generalno očekuje manja dubina penetracije u poređenju sa premazima na bazi organskih rastvarača (de Meijer *et al.*, 1998; Rijckaert *et al.*, 2001; Van den Bulcke *et al.*, 2003). *de Meijer* i saradnici (1998) su u svojim ispitivanjima pokazali da dubina penetracije premaza ima uticaja na jačinu adhezije. Ukoliko bi se omogućila dublja penetracija vodorazredivog premaza u unutrašnjost drveta mogla bi se očekivati veća jačina adhezija premaza.

Posledice podizanja drvnih vlakana u kontaktu drveta i vodorazredivog premaza se u praksi rešavaju nanošenjem dodatnog sloja premaza uz brušenje prethodnog sloja (Franco and Graystone, 2009). Na ovaj način se produžava vreme obrade, jer je neophodno sušenje i brušenje prvog sloja premaza, i povećavaju se troškovi materijala za obradu. Drugi način za umanjenje efekta podizanja drvnih vlakana predstavlja vlaženje površine drveta, uz eventualan dodatak smole, i kasnije brušenje podignutih drvnih vlakana nakon sušenja. Uvođenje dodatnih faza brušenja rezultuje višim troškovima obrade, uključujući troškove materijala i troškove radne snage. Takođe, još jedna alternativa jeste nanošenje prvog sloja premaza na bazi organskih rastvarača. Iako se primenom ovog postupka može umanjiti hrapavost lakirane površine, ovaj postupak je u suprotnosti sa zakonskim regulativama o smanjenju emisije organskih komponenti u vazduh.

Uvođenje tretmana površine drveta rastvorima polielektrolita podrazumeva uključivanje dodatne faze u proces površinske obrade drveta. Ipak, imajući u vidu dosadašnje postupke koji se koriste u praksi u cilju smanjenja uticaja vode iz vodorazredivog premaza na bubrenje drveta u površinskom sloju, tretiranjem drveta rastvorima polielektrolita zapravo bi se smanjio broj operacija u tehnološkom procesu površinske obrade (isključivanje operacije nanošenja sloja premaza ili vode sa dodatkom smole i postupka brušenja nakon očvršćavanja nanetog sloja).

Voda se u funkciji rastvarača sreće i kod drugih materijala za površinsku obradu drveta, pre svega bajceva. Osnovna prednost vodenih bajceva jeste ekološka podobnost

materijala. Kao i kod vodorazredivog premaza nedostatak primene vodenih bajceva jeste bubrenje drveta pod dejstvom vode. Uklanjanje podignutih drvnih vlakana brušenjem najčešće ne daje zadovoljavajuće rezultate. Imajući u vidu malu dubinu penetracije pigmentata ili bojnih materija u površinsku strukturu drveta, postupak brušenja vrlo često dovodi do uklanjanja boje sa površine i „otkrivanja podloge“. Ovaj estetski nedostatak se dalje rešava naknadnim bajcovanjem pri čemu je jako teško postići ujednačen ton boje po celoj površini predmeta obrade. Iz tog razloga potrebno je umanjiti hrapavost drveta nakon bajcovanja primenom vodenog bajca, kako bi se izbeglo brušenje bajcovanog drveta i rizik od narušavanja obojene površine.

Predmet ovog ispitivanja je interakcija drveta i vodorazredivog premaza. Područje ispitivanja je površinski sloj drveta koji predstavlja zonu kontakta premaza i podloge. Samo ispitivanje je usmereno ka poboljšanju interakcije drveta i vodorazredivog premaza putem modifikacije površine primenom rastvora polielektrolita. Ocena poboljšanja interakcije drveta i vodorazredivih premaza data je na osnovu svojstava očvrstnalog filma premaza.

Za ispitivanje su korišćeni uzorci bukve (*Fagus moesiaca* C.), koji su lakirani vodorazredivim transparentnim akrilnim (VTA) premazom. Površina uzoraka drveta je pre lakiranja tretirana nanošenjem rastvora polielektrolita sa ciljem modifikovanja površine drveta na način koji pogoduje interakciji VTA premaza i drveta. Imajući u vidu da je osnovno obeležje lakiranja drveta vodorazredivim premazom kontakt higroskopnog materijala kakvo je drvo i vode iz vodorazredivog premaza, modifikacija je zapravo usmerena neposredno na poboljšanje interakcije drveta i vode, a posredno na poboljšanje interakcije modifikovane površine i VTA premaza.

2.2 Cilj ispitivanja

Cilj ovog ispitivanja je bio da se utvrde optimalni parametri vodenog rastvora polielektrolita koji izaziva najmanje bubrenje drveta, odnosno koji daje najnižu hrapavost površine uz očuvanje ili poboljšanje adhezije VTA premaza. Parametri koji su varirani odnose se na tip polielektrolita (jedan predstavnik jakih i jedan predstavnik slabih polielektrolita). Kod jakih polielektrolita pH vrednost ne utiče na stepen naelektrisanja, dok kod slabih polielektrolita stepen jonizacije zavisi od pH vrednosti. Variranje tipa

polielektrolita odnosi se na utvrđivanje optimalnog načina vezivanja polielektrolita tj. utvrđivanja da li se bolji efekti postižu kada je vezivanje bazirano isključivo na dejstvu elektrostatičkih sila ili uz potporu drugih mehanizama interakcije (Van der Waalsove sile, vodonične veze itd.). Molekulska masa je varirana kako bi se ispitaio uticaj penetracije polielektrolita u unutrašnjost ćelijskog zida na upijanje vode. U cilju postizanja veće adsorpcije polielektrolita u površinskom sloju drveta korišćene su tri koncentracije vodenog rastvora polielektrolita. Kako dodatak soli ima uticaja na stepen adsorpcije polielektrolita na podlogu, analiziran je i ovaj parametar.

Izbor polielektrolita je u skladu sa dosadašnjim ispitivanjima iz oblasti modifikacije drvnih vlakana i furnira. S obzirom da se radi o sintetičkim polielektrolitima pri izboru koncentracije polielektrolita vodilo se računa o štetnosti. Koncentracije polielektrolita su usklađene sa zakonskom regulativom Evropske Unije (REGULATION (EC) No 1272/2008). U radu su korišćeni sintetički katjonski polielektroliti u koncentraciji koja ne zahteva proračun štetnosti, odnosno toksičnosti.

Ispitivanje je koncipirano tako da da odgovore na sledeća pitanja:

- Kako parametri vodenog rastvora polielektrolita (molekulska masa, koncentracija i/ili pH vrednost rastvora) utiču na stepen upijanja vode, kvašenje i hrapavost površine drveta;
- Kakav je uticaj molekulske mase, koncentracije i/ili pH vrednosti vodenog rastvora polielektrolita na adheziju vodorazredivog premaza;
- Kakav je odnos između upijanja vode i jačine adhezije vodorazredivog premaza;
- Da li postoji zavisnost između dubine penetracije i jačine adhezije vodorazredivih premaza.

Na osnovu podataka iz literature, a u skladu sa ciljevima ispitivanja postavljene su sledeće **hipoteze**:

- Tretiranjem površine drveta bukve rastvorima polielektrolita doći će do modifikacije površine u pogledu hrapavosti, sposobnosti kvašenja i upijanja vode.

- Parametri rastvora polielektrolita utiču na upijanje vode iz rastvora u drvo, što se odražava na hrapavost površine drveta bukve nakon tretmana. Imajući u vidu različite mogućnosti vezivanja polielektrolita jakog i slabog tipa za površinu drvnih vlakana, očekuje se da će se efekat vezivanja odnosno tip korišćenih polielektrolita odraziti na hrapavost drveta nakon tretmana. Sa porastom molekulske mase polielektrolita u rastvoru očekuje se manje bubrenje drveta u kontaktu sa vodom, a time i manja hrapavost površine nakon tretmana. Variranjem koncentracije rastvora polielektrolita očekuje se pojačavanje efekta zadržavanja vode od strane polielektrolita, odnosno manja hrapavost tretirane površine drveta.
- Hrapavost lakirane površine drveta koje je pre lakiranja tretirano rastvorom polielektrolita biće manja u odnosu na hrapavost lakirane površine netretiranog drveta.
- Usled pretpostavljenog smanjenog upijanja vode u drvo nakon tretmana rastvorima polielektrolita očekuje se veća dubina penetracije VTA premaza u drvo bukve, pre svega kod uzoraka koji su tretirani rastvorima polielektrolita velike molekulske mase.
- Tretman drveta bukve rastvorom polielektrolita daće ujednačene ili veće vrednosti jačine adhezije VTA premaza tretiranih uzoraka u odnosu na netretirane uzorke.
- Modifikacijom bajca pomoću rastvora polielektrolita moguće je poboljšati interakciju drveta i vodorazredivih premaza, pre svega u pogledu hrapavosti lakirane površine drveta.

Praktičan cilj uvođenja tretmana drveta rastvorima polielektrolita odnosi se na isključivanje povratnih tokova u tehnološkom procesu proizvodnje finalnih proizvoda od drveta, čime se može uticati na skraćivanje potrebnog vremena obrade.

3 TEORIJSKI DEO

Za proučavanje sistema drvo-premaz neophodno je poznavanje svojstava oba materijala koja grade ovaj sistem, naročito u graničnom sloju tj. u zoni kontakta.

3.1 Drvo kao podloga

Osnovna svojstva koja karakterišu drvo kao materijal i njegovu pogodnost za obradu su: heterogenost, anizotropnost, poroznost, higroskopsnost, sklonost ka bubrenju i utezanju, podložnost napadu gljiva i insekata i degradabilnost pod dejstvom klimatskih faktora (Jaić i Živanović-Trbojević, 2000). Ova svojstva moguće je posmatrati u ukupnoj masi drveta, ali sa stanovišta interakcije sa premazom, mnogo veći značaj imaju svojstva drveta u površinskom sloju. Pod površinskim slojem drveta podrazumeva se sloj ćelija drveta dubine uglavnom do 1 mm u odnosu na površinu drveta. Izvan ove zone nema interakcije drveta i premaza (Wiedenhoeft, 2007). Površinski sloj drveta može se posmatrati sa različitih aspekata: anatomske građe, hemijskog sastava i geometrijskog stanja (oblika).

3.1.1 Anatomska građa drveta

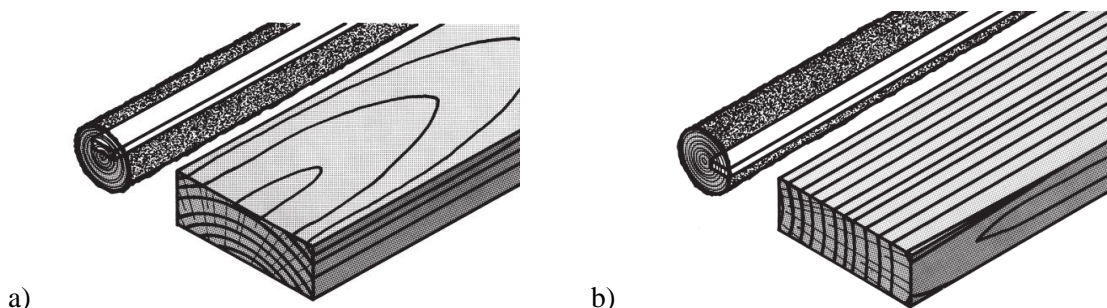
Osnova jedinica anatomske građe drveta je ćelija. Ćelija je sastavljena od ćelijskog zida i unutrašnjeg lumena koji je kod posečenog i prosušenog drveta najčešće ispunjen vodom i/ili vazduhom. Generalno, ćelije drveta se razlikuju prema obliku i funkciji koju vrše. U zavisnosti od načina organizacije ćelija određuje se pripadnost drveta lišćarima ili četinarima, a kasnije i drvnoj vrsti.

Organizacija drvnih ćelija može se posmatrati sa različitih aspekata. Na makroskopskom nivou zapažaju se osnovni sistemi grupisanja ćelija drvnog tkiva: srčika i beljika i u sklopu njih prstenovi prirasta sa zonama ranog i kasnog drveta. Kod jedričavih drvnih vrsta srčevina (srčika) se formira u centralnom delu debla. Srčevina je izgrađena iz odumrlih ćelija koje više ne vrše funkciju sprovođenja organskih materija, pa se odlikuje nižim procentom vlage i obično tamnijom bojom u odnosu na periferni deo debla – beljiku. Boja, miris i visoka otpornost srčevine povezuje se sa prisustvom ekstrakтива.

Sa stanovišta površinske obrade izrada dasaka iz srčevine može uticati na vezu između premaza i podloge, budući da srčevinu odlikuje slabija propusnost za tečnosti i gasove (Jaić i Živanović-Trbojević, 2000). Takođe niži sadržaj vlage u srčevini može imati uticaja na adheziju premaza. Kod većine drvnih vrsta srčevina je veće gustine u odnosu na beljiku (Šoškić i Popović, 2002), što takođe može pozitivno uticati na jačinu adhezije premaza.

U strukturi prstena prirasta razlikuje se zona ranog i zona kasnog drveta. Generalno, zonu ranog drveta odlikuju ćelije tankih zidova i širokih lumena, dok zonu kasnog drveta odlikuju ćelije debelih zidova i uskih lumena. U skladu sa tim, drvo kasne zone je gušće, tvrđe i tamnije u odnosu na drvo rane zone. Sa stanovišta površinske obrade, širi lumeni u zoni ranog drveta generalno obezbeđuju veću dubinu penetracije premaza (Bessières *et al.*, 2013; de Meijer and Militz, 2000; Rijckaert *et al.*, 2001). Kako je gustina kasnog drveta u većini drvnih vrsta više nego dvostruko veća od gustine ranog drveta, učešće kasnog drveta je veoma značajno sa stanovišta bubrenja (Roger, 1984). Razlike u dimenzionim promenama ranog i kasnog drveta mogu uticati na stvaranje visokih naprezanja između ove dve zone, a time i do oštećenja premaza (Jaić i Živanović-Trbojević, 2000). Razlika u strukturi zone ranog i kasnog drveta izražena je pre svega kod prstenasto-poroznih lišćarskih drvnih vrsta, dok su kod difuzno-poroznih drvnih vrsta razlike u širini lumena ćelija unutar prstena prirasta jedva primetne.

Učešće zone ranog i zone kasnog drveta u površinskom sloju uzorka zavisi od položaja daske u trupcu tj. od pravca reza samog uzorka. Generalno, razlikuju se tri pravca posmatranja, koji su ujedno i pravci rezanja sortimenata: poprečni, tangencijalni i radijalni. Sa stanovišta izrade finalnih proizvoda od drveta, značajne su daske iz tangencijalnog i radijalnog reza (slika 2). Kod dasaka iz radijalnog reza širina prstenova prirasta je približno ujednačena, dok kod dasaka iz tangencijalnog reza širina prstenova prirasta varira po širini sortimenta, u zavisnosti od mesta preseka.



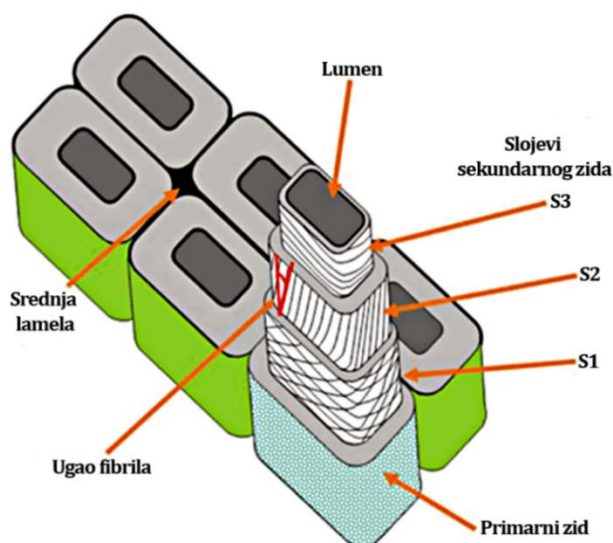
Slika 2. Položaj daske u trupu: a) daska iz tangencijalnog reza; b) daska iz radijalnog reza (Shmulsky and Jones, 2011)

Na mikroskopskom nivou ćelije drveta se grupišu u drvena tkiva na osnovu funkcije koju vrše. Kod drveta četinara osnovni anatomske elementi koji čine 90 do 95 % građe drveta su traheide i parenhimatične ćelije. Traheide ranog drveta imaju pretežno provodnu funkciju, dok traheide kasnog drveta imaju pretežno mehaničku funkciju. Ova „raspodela funkcija“ je u skladu sa samom građom ćelija rane i kasne zone. Parenhimatične ćelije imaju pretežno akumulacionu funkciju i čine aksijalni i radijalni parenhim (trake drveta ili sržne zrake).

Mikroskopska građa lišćara je u pogledu broja i vrste anatomske elemenata značajno složenija. Anatomske elementi imaju specijalizovane funkcije, pa tako: traheje i prelazni elementi vaskularnih i vazicentričnih traheida vrše sprovođenje vode i neorganskih materija, mehanička vlakanca (libriform) i vlaknaste traheide imaju mehaničku ulogu, dok ćelije parenhima (aksijalnog i radijalnog) obavljaju akumulacionu ulogu.

Na submikroskopskom nivou uočava se organizacija ćelijskog zida u vidu slojeva (slika 3). Ćelijski zid anatomske elemenata drveta se generalno sastoji iz primarnog (P) i sekundarnog (S) zida. Primarni zid je najčešće jednoslojan ili dvoslojan i čini oko 1 – 5 % ukupne mase ćelijskog zida. Sekundarni ćelijski zid se sastoji iz tri sloja: spoljašnjeg (S1), srednjeg (S2) i unutrašnjeg (S3) sloja. Srednja lamela (ML – middle lamella) spaja susedne ćelije u kompaktnu celinu. Granica između srednje lamele i primarnog zida uglavnom nije jasno uočljiva pod mikroskopom, pa se ova dva sloja najčešće iskazuju zajedno (CML – Compound Middle Lamella). Slojevi ćelijskog zida izgrađeni su iz elementarnih fibrila (mikrofibrila) koji se sastoje iz lanaca molekula celuloze. Mikrofibrili su dalje povezani u fibrile i kasnije makrofibrile (lamele) unutar

ćelijskog zida. Pojedini slojevi ćelijskog zida, uključujući i srednju lamelu, razlikuju se po svojoj debljini, orijentaciji mikrofibrila i hemijskom sastavu. Kod drveta četinara S1 i S3 sloj čine 4 do 6 lamela, dok S2 sloj čini 30 do 40 lamela u zoni ranog drveta i 150 i više lamela u zoni kasnog drveta (Kollmann and Côté, 1968). Veći broj lamela rezultuje većom debljinom zida, pa je tako debljina S1 i S3 sloja ćelija ranog drveta oko 0,1 μm , dok je debljina S2 sloja istih ćelija oko 0,6 μm (Shmulsky and Jones, 2011). Upravo zbog velikog učešća u masi ćelijskog zida (do 80 %) S2 sloj ima dominantan uticaj na fizička i hemijska svojstva ćelijskog zida, a time i na ponašanje drveta u različitim uslovima.



Slika 3. Struktura drveta na submikroskopskom nivou (Kretschmann, 2003)

Orijentacija mikrofibrila unutar slojeva ćelijskog zida je različita. Upravo ovo svojstvo omogućava uočavanje različitih slojeva ćelijskog zida pod mikroskopom. Novija istraživanja pokazuju da se ugao nagiba mikrofibrila u sekundarnom zidu menja postepeno od lamele do lamele, nasuprot nagloj promeni ugla nagiba koja je obično ilustrovana na shematskom prikazu ćelijskog zida (Shmulsky and Jones, 2011). Unutar primarnog zida mikrofibrili su uglavnom neuređene orijentacije, što se objašnjava time da se ovaj sloj prvi obrazuje u procesu formiranja žive ćelije, pa neuređena orijentacija mikrofibrila omogućava dalje širenje ćelije tokom njenog rasta (Hill, 2006). Kod primarnog zida koji je izrađen od dva sloja, orijentacija mikrofibrila u spoljašnjem sloju je uglavnom neuređena, dok su mikrofibrili u unutrašnjem sloju (bliže sekundarnom zidu) u manjoj ili većoj meri postavljeni upravo u odnosu na aksijalnu osu ćelija. U S1 i S3 sloju mikrofibrili u svakoj susednoj lameli teku u suprotnom smeru pod uglom od 50 do

70°, obrazujući tako S ili Z spiralu (slika 3). U S2 sloju mikrofibrili u susjednim lamelama su u velikoj meri međusobno paralelni i orijentacija mikrofibrila odgovara aksijalnoj osi ćelija ili je pod malim nagibom u odnosu na nju. Smatra se da je ugao nagiba mikrofibrila (MFA – Microfibrillar Angle) u S2 sloju sekundarnog ćelijskog zida jedan od najznačajnijih parametara koji utiču na svojstva drveta (Tabet and Abdul Aziz, 2013). Ugao nagiba mikrofibrila utiče na mehanička svojstva drveta, ali i na utezanje drveta prilikom sušenja. Kada drvo upija vlagu iz okoline, bubrenje u radijalnoj/tangencijalnoj ravni je značajno veće nego u aksijalnoj ravni, upravo zbog ugla nagiba mikrofibrila u S2 sloju (Hill, 2006), koji zauzima najveći deo zapremine drveta. Sa smanjivanjem MFA vrednosti mehaničkih svojstava generalno rastu. Ovaj zaključak je potvrđen u ispitivanjima ugla nagiba mikrofibrila u različitim lišćarskim i četinarskim drvnim vrstama, gde je utvrđeno da četinarske drvene vrste imaju generalno više vrednosti MFA (Lichtenegger *et al.*, 1999). Veći ugao nagiba rezultuje većim aksijalnim utezanjem ćelija tokom sušenja (Walker, 2006). Prema istraživanju Walker i saradnika (2006) smatra se da ukoliko je MFA manji od 30°, aksijalno utezanje neće biti značajno. Međutim, sa porastom ugla nagiba (iznad 40°) raste i stepen aksijalnog utezanja drveta od 3 do 5 %.

3.1.1.1 Mikroporoznost ćelijskog zida anatomskih elemenata drveta

Unutar ćelijskog zida između mikrofibrila postoje intermikrofibrilarni prostori koji nisu zapunjeni (Hill, 2006). Ovi prostori su reda veličine nekoliko nanometara i predstavljaju mikrošupljine¹ ćelijskog zida. Mikroporoznost ćelijskog zida je bitna sa aspekta modifikacije, kada je potrebno da reagensi penetriraju u unutrašnjost ćelijskog zida. Da bi penetracija tečnih materija u ćelijski zid kroz mikro-pore bila moguća neophodno je da otvori budu „prohodni“. Kada je drvo u nabubrelom stanju ćelijski zidovi zauzimaju maksimalnu zapreminu, a mikro pore su otvorene za transport materija iz lumena ćelija u unutrašnjost ćelijskog zida. Pored otvorenosti mikro-pora, drugi uslov penetracije u ćelijski zid je da veličina čestica penetrirajućih materija bude manja od dimenzija mikro-pora. Generalno mikro-pore mogu imati maksimalan prečnik od 2 do 4 nm kada su ćelijski zidovi i lumeni u potpunosti zasićeni vodom (Hill, 2006). Prosečna veličina mikro-pore u ćelijskom zidu je reda veličina od 0,1 do 1 nm, pa je penetracija

¹ Termin mikro-pore se sreće u literaturi, iako je precizniji termin: nano-pore.

polimernih materijala moguća samo pri niskim molekulskim masama (MW približno ispod 3000 g/mol) (de Meijer *et al.*, 2001b).

3.1.2 Hemijski sastav drveta

U pogledu hemijskog sastava drvo predstavlja složen kompozitni materijal sastavljen iz tri osnovne komponente: celuloze, hemiceluloza i lignina. Učešće pojedinih komponenti u sastavu drveta zavisi od drvene vrste. Generalno kod lišćara celuloza učestvuje od 40 do 44 %, hemiceluloze od 15 do 35 %, a lignin od 18 do 25 %. Kod četinara celuloza učestvuje 40 do 44 %, hemiceluloze od 20 do 32 %, a lignin od 25 do 35 % (Kollmann and Côté, 1968).

Molekule celuloze sačinjavaju monomeri β -D glukoze koji su međusobno povezani u dugačke lance. Slobodne hidroksilne grupe molekula celuloze učestvuju u interakciji, kako unutar pojedinačnih lanaca, tako i između lanaca molekula celuloze. Mehanička svojstva celuloze su posledica jakih veza između monomernih jedinica glukoze, velike dužine lanaca i jakog intermolekularnog vezivanja između makromolekulskih lanaca (Florian *et al.*, 1990).

U lancima celuloze prisutna su visoko uređena kristalna područja kao i amorfna područja. U kristalnim područjima dugački lanci celuloze poređani su u paralelne ravni i povezani intermolekularnim i dipolarnim vezama, najčešće u vidu vodoničnih veza. Iako su vodonične veze slabije od kovalentnih, zbog velikog broja vodoničnih veza lanci molekuli celuloze imaju izuzetnu čvrstoću, pa je kristalna celuloza nerastvoriva u klasičnim rastvaračima.

Hemiceluloze i lignin formiraju amorfnu matricu koja okružuje celulozne mikrofibrile. Molekuli hemiceluloza sastoje se od različitih struktura šećera, koje imaju razgranat oblik. Iz tog razloga molekuli hemiceluloze nemaju mogućnost grupisanja na način kao molekuli celuloze. Molekuli hemiceluloza se vezuju za krajeve celuloznih lanaca u kristalnom području, a umeću se i između celuloznih mikrofibrila u amorfnom području. Formirajući trodimenzionalne strukture nemaju mogućnost građenja vodoničnih veza sa susednim hemicelulozama.

Lignin predstavlja inkrustrirajuću supstancu ćelijskih zidova koja daje mehaničku čvrstoću zidova i povezuje vlaknastu strukturu.

U svim slojevima ćelijskog zida zastupljena su sva tri hemijska konstituenta, ali u različitom odnosu. Tako je u srednjoj lameli i primarnom zidu celuloza zastupljena u malom procentu, dok je najzastupljeniji lignin (oko 70 %). Sa približavanjem lumenu ćelija udeo lignina u slojevima ćelijskog zida opada. Ipak imajući u vidu izuzetno malu debljinu srednje lamele, smatra se da je najveći sadržaj lignina u S2 sloju sekundarnog zida. Najveći udeo celuloze i hemiceluloza je upravo u S2 sloju ćelijskog zida.

3.1.2.1 Ekstraktivne materije

Pored osnovnih hemijskih komponenti u građi drveta učestvuju i ekstraktivne komponente: od 0,5 % do 20 % mase drveta (Hill, 2006). Ekstraktivne komponente su naročito bitne sa stanovišta lepljenja i površinske obrade drveta. Prisustvo ekstrakta na površini drveta može ometati proces očvršćavanja premaza i uticati negativno na adheziju premaza (Hse and Kuo, 1988). Iako retko, velike količine ekstrakta na površini drveta mogu imati uticaja i na penetraciju i apsorpciju premaza (Burke *et al.*, 2010). *de Meijer* (1998) je sa svojim saradnicima ustanovio da se ekstrakcijom drveta belog bora (*Pinus sylvestris*) ostvaruje veća dubina penetracije alkidnog premaza na bazi organskih rastvarača. Moguće je da je ekstrakcija uklonila smolu iz sržnih zraka i na taj način obezbedila bolju „prohodnost“ putanje penetracije premaza.

Vodorastvorni ekstraktivi mogu izazvati diskoloraciju premaza (Burke *et al.*, 2010; Yoshimoto, 1989). Naime, u toku procesa sušenja drveta vodorastvorni ekstraktivi nošeni vodom migriraju iz unutrašnjih slojeva u površinske slojeve, gde ostaju u vidu tamnih fleka, kada voda ispari (Hse and Kuo, 1988). Problem diskoloracije premaza se vrlo često javlja kod primene vodorazredivih premaza, kada vodorastvorni ekstraktivi migriraju u vlažan film vodorazredivog premaza ubrzo nakon nanošenja (Burke *et al.*, 2010).

Pored promene boje premaza, lučenje ekstrakta može umanjiti kvalitet veze između premaza i drveta. Pa tako, lučenje smola u području čvorova kod drveta bora (*Pinus ponderosa*, *Pinus monticola* i *Pinus lambertiana*) najpre izaziva braon diskoloraciju premaza, a zatim dovodi do pucanja, odvajanja i ljuštenja premaza sa

površine, usled povećanja krtosti premaza nakon apsorpcije ekstrakтива (Anderson, 1950).

Ekstraktivi mogu imati i pozitivno dejstvo na vezu premaza i podloge. *Hse* i *Kuo* (1988) primetili su u svojim istraživanjima da vodorastvorni ekstraktivi koji su prisutni u ćelijskom zidu umanjuju utezanje i bubrenje drveta u površinskom sloju i na taj način obezbeđuju bolju vezu premaza sa podlogom.

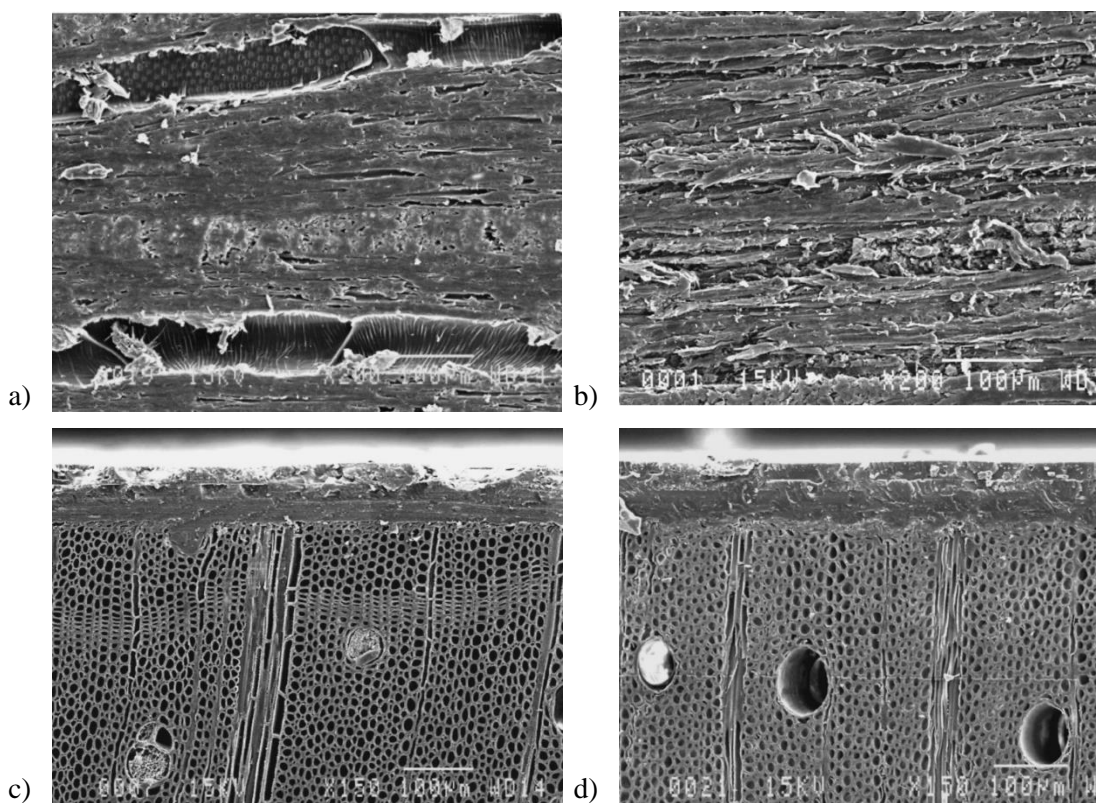
3.1.3 Geometrijsko stanje površine drveta

Površinski sloj drveta moguće je posmatrati i u geometrijskom smislu. Prema ISO 4287: 1997 površina koja ograničava telo i odvaja ga od okoline naziva se stvarna površina, dok se približna slika koja se dobija merenjem stvarne površine naziva efektivna površina (*eng.* – primary surface). Efektivna površina odstupa od stvarne površine zbog nesavršenosti mernih instrumenata. U preseku ravni i stvarne, odnosno efektivne površine, dobijaju se stvarni i efektivni profil, respektivno.

Izradom elemenata od masivnog drveta dolazi do presecanja anatomskih elemenata u površinskom sloju. Imajući u vidu strukturu drveta, novoformirana površina sastoji se iz presečenih ćelijskih zidova koji predstavljaju ispupčenja i presečenih lumena, koji predstavljaju udubljenja. Ova odstupanja od ravne linije (geometrijskog profila) predstavljaju makrogeometrijska odstupanja tj. hrapavost površine. Hrapavost površine se sastoji iz strukturne hrapavosti i obradne hrapavosti. Strukturna hrapavost je posledica anatomske građe drveta i ne može se ukloniti, ali postoje postupci kojima se ona može umanjiti. Obradna hrapavost nastaje kao posledica obrade.

Izbor postupka obrade tj. pripreme podloge je bitan sa stanovišta kvaliteta obrađene površine, kvaliteta formirane veze između premaza i podloge i troškova samog postupaka. Priprema površine u cilju dobijanja ravne i sveže površine za nanošenje premaza može se vršiti rendisanjem i/ili brušenjem. Rendisanjem se dobija niža hrapavost površine drveta u odnosu na hrapavost koja se dobija brušenjem (de Moura and Hernández, 2005). Snimci dobijeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) pokazuju razliku u površinskom sloju drveta javora (*Acer saccharum* Marsh.) nakon rendisanja i brušenja. Kod površina koje su obrađene rendisanjem vidljivi su uzdužni preseki lumena anatomskih elemenata, pre svega traheja, na tangencijalnom preseku

(slika 4a). Na radijalnom preseku vidljiva je deformacija i sabijanje ćelija samo u prvom sloju (slika 4c). Na površinama koje su dobijene brušenjem vidljive su „ogrebotine“ koje su posledica cepanja ćelijskih zidova brusnim zrnima (slika 4b). Lumeni anatomskih elemenata su „prikriveni“, pa su dostupne putanje penetracije premaza redukovane. Na radijalnom preseku vidljivo je da zona deformisanih, sabijenih ćelija zahvata mnogo dublji sloj, nego kod površina koje su dobijene rendisanjem (slika 4d). Generalno, površine koje su dobijene rendisanjem su relativno glatke i kompaktne sa vidljivim anatomskim elementima, dok labava drvena vlakna prikrivaju najveći deo strukture drveta kod površina koje se dobijene brušenjem (Arnold, 2010). Površina dobijena rendisanjem pruža bolje mogućnosti za penetraciju premaza, ali slabije mogućnosti sa stanovišta mehaničkog vezivanja usled manje kontaktne površine. Prilikom brušenja dolazi do zapunjavanja lumena ćelija bruševinom (de Meijer *et al.*, 1998), što može negativno uticati na penetraciju premaza.

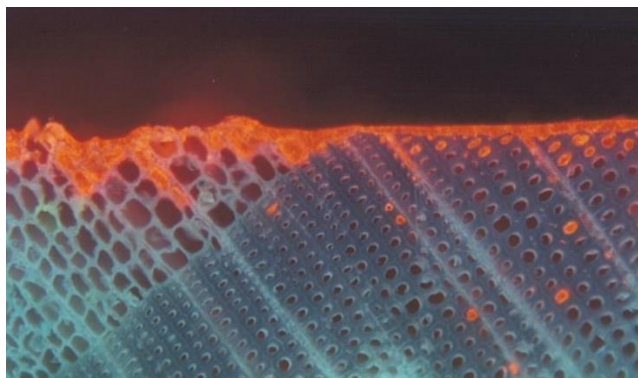


Slika 4. SEM snimci drveta javora: a) površina obrađena rendisanjem, tangencijalni presek; b) površina obrađena brušenjem, tangencijalni presek; c) površina obrađena rendisanjem, radijalni presek; d) površina obrađena brušenjem, radijalni presek (de Moura and Hernández, 2005)

de Meijer (1998) i saradnici su u svojim istraživanjima analizirali uticaj rendisanja i brušenja na penetraciju premaza. Utvrđeno je da priprema podloge glodanjem ili brušenjem nema uticaja na opštu putanju penetracije premaza. Ipak, konstatovano je da uvođenje brušenja nakon glodanja u postupku pripreme podloge, dovodi do „zatvaranja“ sržnih zraka za penetraciju alkidnog premaza na bazi organskog rastvarača u tkivo smrče. Pretpostavlja se da bruševina koja nastaje u toku procesa brušenja dovodi do zapunjavanja lumena sržnih zraka i na taj način onemogućava penetraciju premaza.

Priprema površine drveta u procesu površinske obrade se najčešće vrši brušenjem, neposredno pre samog lakiranja. Drvo je u površinskom sloju tokom brušenja izloženo dejstvu brusnih zrna koja u stvari predstavljaju sitna sečiva koja glačaju površinu uz značajna mehanička oštećenja (Stewart and Crist (1982) prema de Moura and Hernández, 2006). U kontaktu sa ćelijama u površinskom sloju drveta dolazi do uklanjanja delova drvnog tkiva uz cepanje tj. fibrilizaciju ćelijskog zida uz sabijanje i deformaciju ćelija u površinskom sloju. Ove promene u strukturi drvnog tkiva prema *de Meijer* i saradnicima (1998), vidljive su u površinskom sloju drveta do dubine od 500 do 1000 μm .

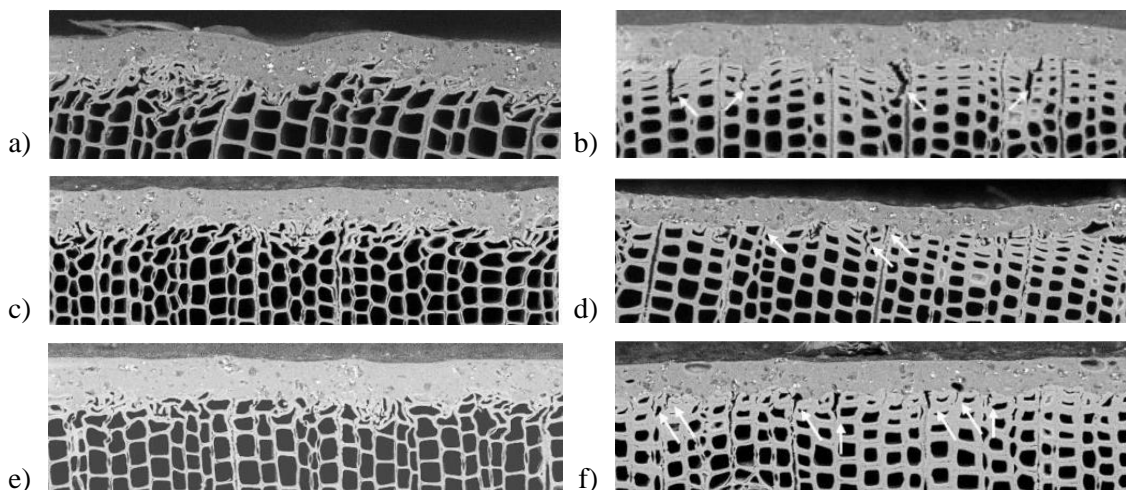
Ipak, brušenjem se dobija homogena površina i umanjuje se uticaj anatomskih elemenata na hrapavost površine (de Moura and Hernández, 2006). Imajući u vidu razliku u anatomskoj strukturi ćelija ranog i kasnog drveta, veća oštećenja se javljaju kod ćelija ranog drveta (Cool and Hernandez, 2011). Ćelije kasnog drveta imaju debele zidove koji prilikom presecanja daju glatku površinu koja omogućava formiranje glatke površine očvrsnulog filma premaza (slika 5). Kada je premaz niskog viskoziteta u zoni ranog drveta uticaj anatomske strukture dolazi do izražaja, jer premaz „upada“ u lumene ćelija i obrazuje neravnu površinu očvrsnulog filma premaza (Rijckaert *et al.*, 2001). Ravan površinski sloj drveta daje glatke filmove premaza ujednačene debljine, dok neravnine u površinskom sloju drveta, koje su rezultat anatomije drveta i/ili mašinske obrade, daju filmove neujednačene debljine (Arnold, 2010).



Slika 5. Uticaj anatomske građe zone ranog i kasnog drveta belog bora na hrapavost očvrsnulog filma premaza (Rijckaert et al, 2001a)

Sa porastom numeracije brusne trake dubina sloja deformisanih ćelija na drvetu smrče (*Picea mariana* Mill.) se smanjuje (Cool and Hernandez, 2011). U navedenom ispitivanju dubina oštećenog sloja ćelija se smanjivala sa porastom broja stepeni brušenja i numeracijom brusne trake. Dubina oštećenog sloja ćelija na radijalnom preseku je u zoni ranog drveta iznosila približno 100 μm , dok je u zoni ranog drveta iznosila približno 50 μm , kada je brušenje vršeno brusnom trakom numeracije P100. Kada je brušenje vršeno brusnim trakama numeracije P100 i P120 drvene ćelije su oštećene do dubine oko 50 μm u zoni ranog drveta, i dubine od oko 20 μm u zoni kasnog drveta. Sloj oštećenih ćelija je uočen na približno istoj dubini (oko 50 μm za zonu ranog drveta i oko 20 μm za zonu kasnog drveta) kada je brušenje obavljeno sa tri brusne trake numeracija: P100, P120 i P180.

SEM snimci (slika 6) su pokazali da svaka sledeća faza brušenja eliminiše najviši (gornji) sloj oštećenih ćelija i da se na taj način dubina oštećenog sloja smanjuje (Cool and Hernandez, 2011). Na tangencijalnom preseku uočeno je da sa porastom broja stepeni brušenja i numeracijama brusne trake formirani useci na površini postaju uži i plići. Utvrđeno je da interakcija numeracije brusne trake i brzine pomoćnog kretanja utiču na hrapavost površine u navedenom ispitivanju, pri čemu veći uticaj pokazuje numeracija brusne trake.



Slika 6. Uticaj različitih numeracija brusnih traka (P) na stepen deformacija ćelija u površinskom sloju drveta smrče (*Picea mariana* Mill.): a) P100, rano drvo; b) P100, kasno drvo; c) P100-P120, rano drvo; d) P100-P120, kasno drvo; e) P100-P120-P180, rano drvo; f) P100-P120-P180, kasno drvo (Cool and Hernandez, 2011)

Nakon brušenja uzoraka različitih drvnih vrsta (smrča, bukva, bor, kesten) brusnim trakama numeracije P100 i P150, izmereni parametri hrapavosti su bili ujednačeni (Ozdemir and Hiziroglu, 2007). Nasuprot ovim rezultatima, razlike u anatomskoj građi lišćarskih drvnih vrsta imale su uticaja na vrednosti hrapavosti drveta breze (*Betula L.*) i jasena (*Fraxinus excelsior L.*) (Vitosyete *et al.*, 2012). U ovom istraživanju uzorci breze i jasena brušeni su različitim numeracijama brusnih papira (P80, P120, P150, P180, P220 i P240). Izmerene niže vrednosti parametara R_a , R_z i R_{max}^2 (u pravcu paralelno sa drvnim vlaknima) pripisane su ujednačenijoj građi drveta unutar prstena prirasta kod breze (difuzno-poroznoj lišćarskoj vrsti), nasuprot mnogo većim varijacijama unutar prstena prirasta kod drveta jasena (prstenasto-poroznoj lišćarskoj vrsti).

Variranjem dubine brušenja moguće je uticati na hrapavost obrušene površine. Na kaučukovom drvetu (*Hevea brasiliensis*) utvrđeno je da hrapavost raste sa porastom dubine brušenja i povećavanjem veličine brusnih zrna (Ratnasingam and Scholz, 2006).

3.2 Premazi

Konvencionalni tečni premazi koji se koriste u površinskoj obradi drveta u svojoj formulaciji najčešće sadrže sledeće osnovne komponente: smolu, rastvarače i

² Parametar R_{max} odgovara parametru R_t

razređivače, pigmente i punioce i aditive. Smola predstavlja neophodnu komponentu premaza koja povezuje ostale neisparljive komponente i formira homogen film na površini drveta koji će štititi drvo od negativnih faktora okoline. Rastvarači i razređivači imaju zadatak prevođenja smole u stanje koje je pogodno za preradu u toku procesa proizvodnje i podešavanje viskoziteta premaza tokom nanošenja. Pigmenti predstavljaju vrlo sitne čestice koje daju obojenost i pokrivnu moć premazu. Primenom pigmenta moguće je postići različite estetske efekte na površini drveta: prikriivanje teksture kod neuglednih površina, dok se kod plemenitih drvnih vrsta ističe prirodna lepota materijala. Punioci po hemijskom sastavu odgovaraju pigmentima, međutim s obzirom na njihovu funkciju oni se posebno izdvajaju. Zadatak punioca jeste da se ispune neravnine koje postoje između čestica pigmenta i smole, kako bi se stvorio homogeni film visokih mehaničkih svojstava. Aditivi predstavljaju komponentu premaza koja se dodaje u vrlo maloj količini i koja ima zadatak poboljšanja svojstava premaza, kako u tečnom stanju (aditivi za poboljšanje razlivanja, aditivi za poboljšanje kvašenja, aditivi protiv penušanja, aditivi protiv stvaranja pokožice) tako i u očvrnulom stanju premaza (aditivi za poboljšanje brušenja, UV absorberi, aditivi za matiranje itd).

Rastvarači i razređivači koji se koriste u formulaciji premaza najčešće predstavljaju organske isparljive tečnosti čija emisija ima negativan efekat na zdravlje ljudi. Negativan uticaj na lokalnom nivou ogleda se u direktnoj izloženosti radnika parama rastvarača tokom proizvodnje i/ili upotrebe premaza, gde u slučaju dužeg izlaganja pare rastvarača mogu prouzrokovati oštećenja respiratornih organa radnika. Na globalnom nivou emisija organskih komponenti u vazduh dovodi do povećanja koncentracije ozona u nižim slojevima atmosfere blizu zemlje, što se negativno odražava na zdravlje ljudi.

Postupak smanjivanja emisije podrazumeva propisivanje granične vrednosti emisije za pojedine tipove premaza u zavisnosti od mesta upotrebe. Konačni cilj jeste potpuna eliminacija emisije organskih komponenti u vazduh. Međutim, postojeće stanje tehnologije premaza ne dozvoljava isključivanje konvencionalnih premaza na bazi organskih rastvarača iz upotrebe, jer su alternativni sistemi ekološki podobnih premaza još uvek u fazi razvoja.

Postoji nekoliko tehnologija ekološki podobnih premaza koje su našle svoju primenu u površinskoj obradi drveta. To su: “high-solids” premazi, vodorazredivi

premazi, UV-očvršćavajući premazi i premazi u prahu. Svaka od navedenih tehnologija poseduje prednosti i mane. "High-solids" premazi podrazumevaju visoko učešće čvrste materije u formulaciji premaza. Ova tehnologija zahteva i modifikaciju postupaka nanošenja premaza, budući da su klasični sistemi nanošenja uglavnom namenjeni premazima nižeg viskoziteta. Kod ove vrste premaza udeo organskih rastvarača je još uvek visok (do 30 %, prema Schwalm, 2006). UV-očvršćavajući premazi zahtevaju uvođenje dodatne opreme (UV-lampi i reflektora) za očvršćavanje premaza. Takođe pri ovom procesu dolazi do oslobađanja ozona, pa je potreban i odgovarajući sistem zaštite. Kod premaza u prahu problem emisije je gotovo u potpunosti rešen. Kod ovog sistema premaza razređivači su u potpunosti isključeni iz formulacije premaza, budući da se premaz nalazi u obliku čvrstih čestica. Problem kod ove tehnologije su visoke temperature koje je neophodno primeniti da bi došlo do topljenja smole i kasnije očvršćavanja premaza. Potrebne temperature prevazilaze toplotnu otpornost drveta, pa su do sada premazi u prahu našli primenu u procesu oplemenjavanja MDF ploča, koje zahvaljujući dodatku adheziva imaju veću otpornost prema visokim temperaturama. Pojava grešaka u strukturi filma premaza u vidu "pomorandžine kore" i sl. je česta pojava kod premaza u prahu što se može objasniti "preplitanjem" reakcija topljenja i umrežavanja polimernih čestica u reakciji očvršćavanja.

3.2.1 Vodorazredivi premazi

Vodorazredivi premazi predstavljaju ekološki podobne sisteme kod kojih su rastvarači i razređivači u najvećem delu zamenjeni vodom. Proces zamene rastvarača i razređivača vodom podrazumeva modifikaciju smole u cilju ostvarivanja svojstva mešljivosti sa vodom. Ovaj postupak najčešće podrazumeva hemijsku modifikaciju smola, najčešće u organskim rastvaračima, nakon čega smole pokazuju "kiseli ili bazni karakter". Kisele ili bazne funkcionalne grupe, smeštene na bočnim granama polimernih lanaca stupaju u reakciju sa sredstvima neutralizacije pri čemu nastaju vodorastvorne soli koje omogućavaju razređivanje rastvora smola vodom (Wicks *et al.*, 2007). Smola nije rastvorljiva u vodi ili vodenom rastvoru rastvarača. Umesto toga smola je razbijena na jedinice (agregate) koje se sastoje iz spoljašnjeg dela koji sadrži vodorastvorne soli, okrenute ka vodi, i slabo polarnog dela u unutrašnjosti jedinice. Rastvarač prostorno razdeljuje vodu i jedinice smole. Pod dejstvom rastvarača jedinice smole bubre, kao i pod

dejstvom vode koja reaguje sa vodorastvornim solima smole i razblažuje rastvarač. Jedinice smole se nalaze u dinamičkoj ravnoteži, jer se rastvarač slobodno kreće od jedne do druge jedinice uz kontinualnu fuziju i razdvajanje jedinica smole. Kao rezultat dobija se vodorazredivi premaz kod koga voda ima funkciju medijuma za dispergovanje čestica smole.

Proces očvršćavanja podrazumeva hemijsko-fizičku fuziju molekula smole (proces koalescencije), koja se odigrava u nekoliko faza. U cilju postizanja deformabilnosti čestica smole u procesu proizvodnje smoli se dodaje mala količina organskih rastvarača (koalescenata) koji imaju ulogu privremenih plastifikatora. Iako se smatraju ekološki podobnim, vodorazredivi premazi u svom sastavu najčešće sadrže mali procenat organskih rastvarača koji se oslobađaju iz nanetog filma premaza tokom postupka očvršćavanja.

U početku vodorazredivi premazi našli su primenu pre svega u manjim preduzećima, zahvaljujući malim troškovima opreme koju zahtevaju. S obzirom da je voda bez mirisa, radna sredina je oslobođena neprijatnih mirisa koji se najčešće javljaju kod primene premaza na bazi organskih rastvarača. Voda nije toksična, što predstavlja još jednu prednost. Opasnost od nastanka požara je smanjena, pa su troškovi osiguranja od nastanka požara niži, što zajedno sa smanjenjem potrebne količine svežeg vazduha u sušari (ili prostoru gde se vrši lakiranje) dovodi do smanjenja potrošnje energije tj. smanjenja ukupnih troškova. Filmovi vodorazredivih premaza pokazuju visoke vrednosti tvrdoće što se može objasniti mehanizmom očvršćavanja.

Vodorazredivi premazi pokazuju i nedostatke. Voda ima visoki toplotni kapacitet i toplotu isparavanja pa je potrebno uložiti veću količinu energije za njeno isparavanje iz filma premaza (Franco and Graystone, 2009). Samim tim i troškovi sušenja su veći. U poređenju sa rastvaračima sa sličnim naponom pare voda isparava sporije, iako se napon pare vode povećava relativno brzo sa porastom temperature. Za razliku od alifatičnih rastvarača, isparavanje vode je uslovljeno relativnom vlažnošću vazduha, usled čega promene u vlažnosti vazduha mogu dovesti do poteškoća u formiranju filma. Porastom relativne vlažnosti vazduha dolazi do smanjenja brzine isparavanja, da bi pri relativnoj vlažnosti od 100 % došlo do prekida isparavanja. U zimskim mesecima potrebno je zagrevanje vazduha radi smanjenja vlažnosti, jer porastom temperature raste i kapacitet

vazduha za vodenu paru. Iz tih razloga neophodno zagrevanje vazduha povećava ukupne troškove sušenja.

Površinski napon vode je veći nego bilo kog drugog rastvarača (73 mJ/m^2 kod vode; 30 mJ/m^2 kod većine organskih rastvarača). U cilju smanjenja površinskog napona u vodorazredivim premazima, pigmenti mogu biti dispergovani u rastvorima smole pre dodatka vode, uz korišćenje butil alkohola ili butil-glikol etra kao rastvarača. Vodorazredivim premazima obavezno se dodaju sredstva za smanjenje površinskog napona, koja ujedno poboljšavaju kvašenje pigmenata i omogućavaju kvašenje različitih tipova podloge (Wicks *et al.*, 2007). Dodatak sredstava za smanjenje površinskog napona daje film slabije otpornosti prema vodi, a takođe raste opasnost od pojave mikro pene u filmu premaza s obzirom da je većina aditiva za smanjenje površinskog napona na bazi sapuna.

Vodorazredivi premazi pokazuju manju otpornost na vodenu paru. Iako ovo svojstvo predstavlja nedostatak, ono se može iskoristiti kao prednost vodorazredivih premaza kada je u pitanju zaštita drvenih površina u eksterijeru. Naime, visoka otpornost premaza na vodenu paru nije garancija trajnosti premaza na površinama drveta u eksterijeru. Naime premazi koji poseduju visoku otpornost prema prolasku vodene pare, ne mogu sprečiti prolazak vode u unutrašnjost drveta na mestima spojeva ili formiranih pukotina (de Meijer, 2001). Drvo kao higroskopni materijal prati oscilacije vazduha i teži da uspostavi ravnotežnu vlažnost sa vazduhom u okolnoj sredini. Zbog tog svojstva, u površinskoj obradi proizvoda od drveta u eksterijeru najčešće se koriste premazi koji na površini ne formiraju jedva vidljiv film (lazure) ili premazi veće elastičnosti koji imaju sposobnost kompenzacije naprezanja drveta usled oscilacija vlažnosti vazduha. Kod vodorazredivih premaza, tokom formiranja filma premaza, na mikroskopskom nivou ostaju šupljine između deformisanih čestica smole. Ove šupljine predstavljaju potencijalne putanje kretanja vode i vodene pare kroz film premaza. U zavisnosti od klimatskih uslova sredine, slabija otpornost vodorazredivih premaza prema vodenoj pari može produžiti trajnost drveta u uslovima spoljašnje sredine, omogućavajući „rad“ drveta.

Kao još jedan od nedostataka vodorazredivih premaza navodi se sklonost ka diskoloraciji usled migracije vodorastvornih ekstrakтива (Burke *et al.*, 2010). Uz to,

postoji opasnost od pojave korozije na metalnim površinama, pa je neophodno koristiti opremu od nerđajućeg čelika, što povećava investicione troškove.

U pogledu nedostataka vodorazredivih premaza ističu se: kratko tzv. “otvoreno vreme” i efekat “vlažne ivice” koji se javlja prilikom sušenja. “Otvoreno vreme” podrazumeva vremenski period nakon nanošenja sloja premaza u kome je moguća dorada nanetog sloja premaza koja neće biti vidljiva u završnom izgledu premaza. Efekat “vlažne ivice” se javlja kao posledica mehanizma sušenja vodorazredivih premaza, gde se ivični slojevi suše brže u odnosu na ostatak filma premaza. U zavisnosti od vremena koje protekne od nanošenja prethodnog do nanošenja sledećeg sloja premaza, zone sušenja mogu ostati vidljive i u očvrslom filmu premaza.

Još uvek većina vodorazredivih premaza sadrži organske rastvarače. Uloga organskih rastvarača u vodorazredivim premazima je višestruka, od procesa prerade smole, proizvodnje i nanošenja premaza, do formiranja filma na površini predmeta obrade. Istraživanja su usmerena ka smanjivanju i konačno, potpunom eliminisanju organskih rastvarača iz sastava premaza. Emisija organskih komponenti iz vodorazredivih premaza je vezana za isparavanje rastvarača, tj. koalescenata, u toku procesa sušenja. U tom pravcu već su razvijene neke formulacije premaza za upotrebu u enterijeru koje ne sadrže koalescente.

Iako je cena vode niska, to ne utiče direktno na cenu vodorazredivih premaza. Imajući u vidu navedene nedostatke vodorazredivih premaza, proizvođači premaza rade na unapređenju formulacija koja će dovesti do poboljšanja kvaliteta lakirane površine uz očuvanje niske emisije VOC-a.

3.3 Interakcija drveta i premaza

Vrlo često se kao mera interakcije premaza i podloge uzima adhezija. Adhezija predstavlja složen fenomen koji nastaje kao posledica fizičkih i hemijskih reakcija na graničnoj površini dva materijala (Rizzo and Bruno, 2009). Postoji nekoliko teorija adhezije koje objašnjavaju mehanizme vezivanja dva materijala koja su u kontaktu. Većina autora je saglasna da se adhezija bazira na primarnim i sekundarnim hemijskim vezama, kao i na mehaničkom vezivanju (Weldon, 2009). Primarno hemijsko vezivanje

podrazumeva vezivanje molekula putem kovalentnih i jonskih veza. Ovaj tip hemijskih veza je naročito jak, tako da je poželjan sa stanovišta adhezije. U sekundarne hemijske veze spadaju polarne interakcije, kao što su vodonične veze i *Van der Waalsove* sile privlačenja. Premazi koji sadrže funkcionalne grupe sastavljene od atoma različite elektronegativnosti imaju tendenciju obrazovanja polarnih veza sa podlogom. Mehaničko vezivanje se zasniva na tzv. “zabavljanju” (*eng.* – interlocking) dva materijala koja su u međusobnom kontaktu. Porastom hrapavosti povećava se površina kontakta između premaza i podloge, pa se može očekivati i jača veza između njih. Sa druge strane veća kontaktna površina podrazumeva i veći broj reaktivnih mesta za potencijalno hemijsko vezivanje. Ipak, veća hrapavost površine ne dovodi uvek do veće jačine adhezije. Naime, ukoliko je viskozitet premaza visok, a površina podloge izrazito hrapava, premaz neće popuniti sve presečene ćelije u površinskom sloju i pri tome istisnuti vazduh. To znači da će vazduh ostati zarobljen ispod očvrstalog filma premaza, što može dovesti do odvajanja filma premaza tokom upotrebe.

Smatra se da su kvašenje površine i kapilarna penetracija premaza preduslovi dobre adhezije između premaza i drveta (de Meijer and Militz, 2000). Da bi došlo do kvašenja podloge premazom nije dovoljno dovesti u međusobni kontakt premaz i podlogu od drveta (Franco and Graystone, 2009). Neophodno je da površinski napon premaza bude niži od površinske energije drveta.³

Drugi preduslov dobre adhezije premaza je penetracija premaza u masu drveta. Iako postoji veliki broj istraživanja koja se bave penetracijom premaza u drvo, zaključci nisu usaglašeni tj. ne može se tvrditi da postoji direktna zavisnost adhezije premaza od penetracije. Ipak, potvrđeno je da je penetracija premaza neophodan uslov adhezije premaza na podlogama od drveta.

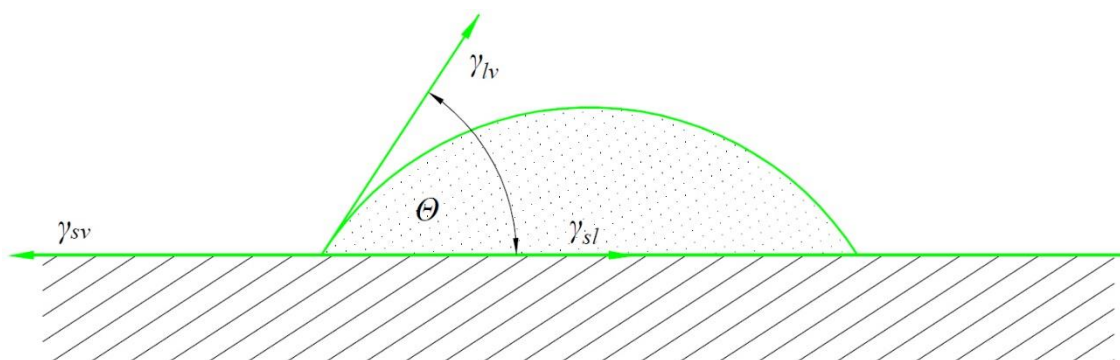
3.3.1 Kvašenje drveta premazom

Kvašenje podloge je jedan od osnovnih preduslova dobre adhezije (de Meijer and Militz, 2000; de Moura and Hernández, 2005; Wicks *et al.*, 2007). Ukoliko je kvašenje loše nema intermolekularnog kontakta premaza i podloge, pa ni adhezije (Brock *et al.*,

³ Površinski napon i površinska energija predstavljaju isto svojstvo, ali je u literaturi usvojeno da se za tečnosti koristi termin površinski napon, a za čvrste podloge termin površinska energija.

2000; Wicks *et al.*, 2007). Jedan od najčešće korišćenih kriterijuma za vrednovanje kvašenja jeste kontaktni ugao tj. ugao koji kapljica tečnosti zaklapa sa površinom podloge.

Kontaktni ugao ili ugao kvašenja nastaje kao posledica delovanja tri površinska napona na kapljicu koja se nalazi na čvrstoj podlozi (slika 7).



Slika 7. Kontaktni ugao kapljice tečnosti na čvrstoj podlozi (prema EN 828: 2007)

Na osnovu Young-ve jednačine (1) koja važi za kapljicu tečnosti na čvrstoj podlozi za sistem koji se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži, može se utvrditi odnos koji mora postojati između površinskog napona tečnosti i površinske energije drveta da bi nastupilo kvašenje.

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

gde je: $\cos \theta$ – kosinus kontaktnog ugla; γ_{sv} – površinski napon podloge na granici faza čvrsto-gasovito; γ_{lv} – površinski napon tečnosti na granici faza tečno-gasovito; γ_{sl} – površinski napon na granici faza tečno-čvrsto.

Da bi kapljica premaza kvasila podlogu tj. da bi $\theta < 90^\circ$ neophodno je da koeficijent S (2) bude pozitivan.

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) - \gamma_{lv} \quad (2)$$

Koeficijent će biti pozitivan ukoliko je $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) > \gamma_{lv}$. S obzirom da je vrednost površinskog napona na granici tečne i čvrste faze značajno manja u odnosu na vrednost površinskog napona podloge, odnosno tečnosti, napon se može zanemariti (Brock *et al.*,

2000). U tom slučaju, veličina kontaktnog ugla zavisi od odnosa površinskog napona tečnosti i kritičnog površinskog napona čvrste podloge (Brock *et al.*, 2000).

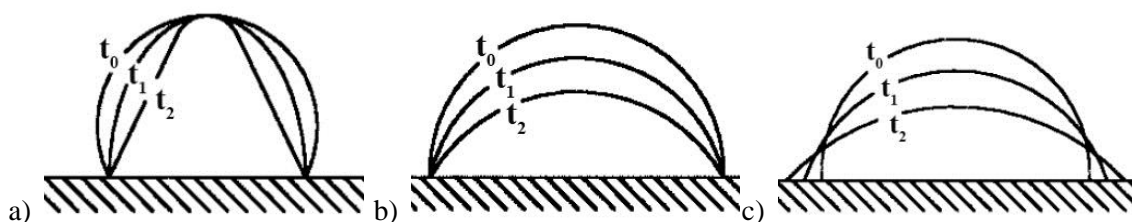
Na osnovu jednačina (1 i 2) može se zaključiti da će tečnost kvasiti podlogu ukoliko je $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$, odnosno:

- podloga ima visok površinski napon,
- tečnost ima nizak površinski napon,
- postoji značajna razlika u vrednosti površinskog napona čvrste i tečne faze.

Ukoliko je kontaktni ugao jednak 0° tada se naneti materijal prostire bez vidljivog stvaranja kapljice. Ukoliko je kontaktni ugao manji od 90° , a veći od 0° , naneti materijal će kvasiti podlogu. Kada vrednost kontaktnog ugla prelazi 90° materijal se ne razliva po podlozi i stvaraju se tzv. „sedeće kapi“. S obzirom da smanjenjem kontaktnog ugla raste tendencija razlivanja i prijanjanja kapljice tečnosti za podlogu (Živanović, 1995), smatra se da je kontaktni ugao inverzna mera kvašenja, dok je kosinus kontaktnog ugla direktna mera kvašenja.

Kvašenje podloge drveta premazom je kompleksan fenomen koji zavisi od parametara podloge (hemijskog sastava, anatomske građe, sadržaja ekstativa (Magnus, 2000), pravca rezanja i zone drveta (de Meijer and Militz, 2000), postupka pripreme podloge tj. veličine hrapavosti (Cool and Hernandez, 2011; de Moura and Hernández, 2005; Hernández and Cool, 2008; Landry and Pierre, 2012)), parametara premaza (formulacije (de Meijer and Militz, 2000; Weldon, 2009; Wicks *et al.*, 2007), temperature (Weldon, 2009) i viskoziteta (de Meijer *et al.*, 2001b; Kúdela and Liptáková, 2006; Richter *et al.*, 1995)) i parametara radne sredine (temperatura (Chibowski and Perea-Carpio, 2002)).

Kapljica premaza na površini drveta zauzima određeni oblik, koji određuje vrednost kontaktnog ugla. *de Meijer* i saradnici (2001a) posmatrali su „ponašanje“ kapljice premaza na površini drveta tokom perioda od 200 do 300 s. Na osnovu promena u visini i širini kapljice, kao i vrednosti kontaktnog ugla diferencirala su se tri slučaja kvašenja podloge kapljicom premaza (slika 8).



Slika 8. Klasifikacija kvašenja drveta kapljicom premaza u funkciji vremena (t_0 , t_1 , t_2 – početni, središnji i krajnji trenutak posmatranja, respektivno); a) I b) II slučaj; c) III slučaj (de Meijer *et al.*, 2001a)

Prvi slučaj je zabeležen kod vodorazredivog akrilnog premaza. Osnovne karakteristike ovog premaza su visoki viskozitet i visok površinski napon. U ovom slučaju kapljica premaza slabo razliva po podlozi, a kontaktni ugao opada tokom vremena, usled smanjenja zapremine kapljice, do čega može doći zbog upijanja premaza u podlogu ili isparavanja vode iz premaza u okolnu sredinu.

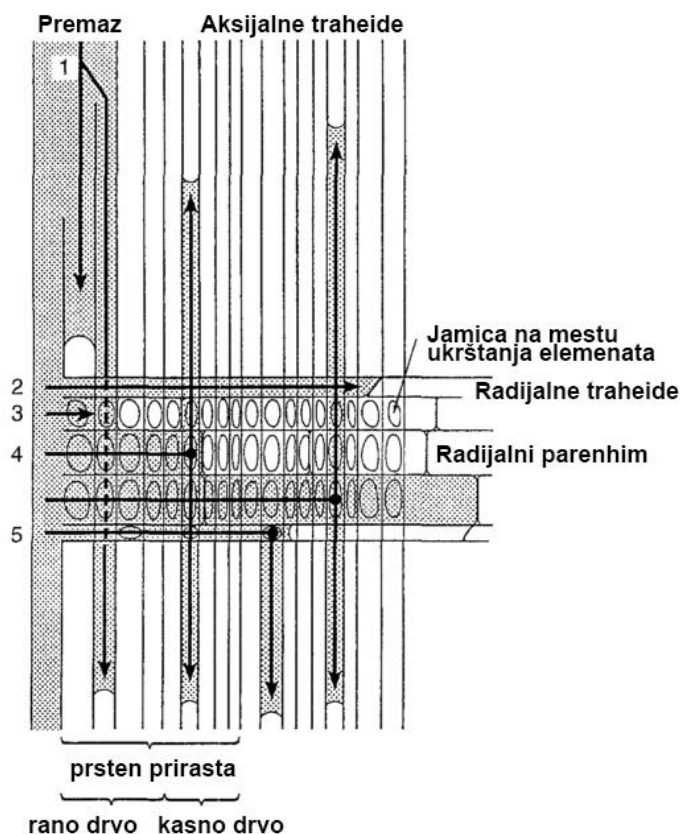
Drugi slučaj se javlja kod vodorazredivog alkidnog premaza. U kontaktu sa podlogom, dolazi do smanjenja visine i kontaktnog ugla tokom perioda posmatranja, ali širina kapljice ostaje nepromenjena. U skladu sa tim, ni ovaj tip vodorazredivog premaza, kome je svojstven nizak viskozitet i visok površinski napon, se ne razliva po podlozi.

Treći slučaj se javlja kod premaza na bazi organskih rastvarača, sa malim i velikim udelom suve supstance. Naime, visina kapljice i kontaktni ugao opadaju sa vremenom. Širina kapljice u početku raste, što ukazuje na kvašenje (prostiranje) premaza, a zatim se širina ustaljuje ili blago opada. Smanjivanje širine kapljice premaza se objašnjava penetracijom premaza u drvo. Za premaze na bazi organskih rastvarača karakterističan je nizak viskozitet i generalno niže vrednosti površinskog napona.

Kkontaktni ugao kapljice premaza zavisi od vlažnosti podloge (Jaić *et al.*, 1996). U ispitivanjima kvašenja drveta hrasta (*Quercus petraea* Agg.) i bukve (*Fagus moesiaca* C.) dvokomponentnim (2K) poliuretanskim premazom, vrednosti kontaktnog ugla premaza su bile dosta slične, ali su najniže vrednosti zabeležene pri najmanjem procentu vlažnosti drveta (7,3 %), dok su najveće vrednosti kontaktnog ugla zabeležene pri najvećem procentu vlažnosti (13 %), za obe drvne vrste (Živanović, 1995).

3.3.2 Penetracija premaza u drvo

U istraživanjima (de Meijer *et al.*, 1998) penetracije različitih tipova i vrsta premaza u drvo belog bora (*Pinus sylvestris*), smrče (*Picea abies*) i merantia (*Shorea Spp.*) utvrđene su putanje penetracije premaza u drvo četinarara i lišćara (slika 9).



Slika 9. Putanje penetracije premaza (oznake 1-5) u tkivo drveta četinarara (de Meijer *et al.*, 1998)

Generalno postoje tri osnovna pravca penetracije. Penetracija premaza u aksijalne traheide kroz otvorene krajeve na površini (putanja 1). Stepen penetracije u aksijalne traheide zavisi od ravni sečenja, odnosno od ugla nagiba aksijalnih traheida u odnosu na površinu uzoraka. Ukoliko je osa aksijalnih traheida paralelna sa površinom uzoraka, penetracija je ograničena na prvi sloj ćelija. Pri tome, na mestima gde su zidovi traheida ostali nepresečeni, tokom izrade uzoraka premaz neće penetrirati ni u prvi red ćelija. Kada je ugao nagiba aksijalnih traheida u odnosu na površinu uzorka veći (10°) premaz penetrira u 12 – 20 slojeva ćelija ranog drveta i 12-15 slojeva ćelija kasnog drveta beljike belog bora. Drugi pravac penetracije premaza je kroz radijalni parenhim (sržne zrake) i radijalne traheide, takođe kroz otvorene krajeve na površini (putanja 2 i 3). Treća putanja

penetracije je kroz radijalne traheide i radijalni parenhim preko otvora na površini i dalje kroz susedne aksijalne traheide, koje su postavljene upravno u odnosu na radijalne anatomske elemente (putanje 4 i 5).

Oblik putanje kroz radijalne anatomske elemente u mnogome zavisi od drvene vrste i postojanja i propusnosti jamica na mestima spajanja susednih radijalnih ćelija i aksijalnih traheida. Transport premaza kroz radijalne elemente u aksijalne traheide je zabeležen kod drveta belog bora, dok penetracija između susednih ćelija nije zabeležena kod drveta smrče. Ovo se verovatno može objasniti nepropusnošću ćelija drveta smrče usled aspiracija jamica u toku procesa sušenja. Tako je na primer, penetracija alkidne emulzije u lumene radijalnog parenhima ograničena na prvih 40 μm kod drveta smrče i 150 μm kod drveta belog bora. Razlika u dubini penetracije se može objasniti time što kod drveta smrče nema transporta premaza između dve susedne parenhimatične ćelije. Nasuprot tome, kod drveta belog bora moguća je penetracija između susednih parenhimatičnih ćelija do dubine od 1000 μm . Manja dubina penetracije pigmentiranih premaza u tkivo drvnih vrsta manje permeabilnosti objašnjava se mogućnošću zapušavanja jamica česticama pigmenta.

Nasuprot tkiva četinaru gde dubina penetracije može dostići i par milimetara, kod drveta lišćara penetracija je ograničena na presečene traheje i sržne zrake u površinskom sloju drveta, i vrlo retko na ćelije aksijalnog parenhima. Prisustvo tila (tiloznih membrana) direktno umanjuje ispunjenost sudova u površinskom sloju premazom (de Meijer *et al.*, 1998).

Imajući u vidu da je drvo porozan materijal vrlo često se za analizu dubine penetracije premaza koristi *Washburn* jednačina, koja opisuje faktore koji utiču na penetraciju tečnosti unutar kapilare:

$$L = \sqrt{\frac{\gamma_l \cos\theta r t}{2\eta}} [m] \quad (3)$$

Gde je: L – dubina penetracije; γ_l – površinski napon tečnosti [mJ/m^2]; $\cos\theta$ – kosinus kontaktnog ugla između tečnosti i zida kapilare [$^\circ$]; η – viskozitet tečnosti [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]; r – prečnik kapilare [m]; t – vreme [s].

Penetracija premaza u kapilare je vođena kapilarnim pritiskom koji je direktno proporcionalan proizvodu površinskog napona premaza i kosinusa kontaktnog ugla između premaza i podloge od drveta. U skladu sa tim, niži površinski napon premaza daje niži kapilarni pritisak, pa će premaz imati manju dubinu penetracije (de Meijer *et al.*, 2001a).

U poređenju različitih tipova premaza generalno niže vrednosti dubine penetracije pokazuju vodorazredivi premazi u odnosu na premaze na bazi organskih rastvarača (Rijckaert *et al.*, 2001; Van den Bulcke *et al.*, 2003). Tako je dubina penetracije različitih formulacija alkidnog premaza na bazi organskih rastvarača u drvo belog bora (*Pinus sylvestris* L.) iznosila od 45 do 55 μm , dok je prosečna dubina penetracije vodorazredivog akrilnog premaza iznosila od 23 do 38 μm (Van den Bulcke *et al.*, 2003). Prema ovom ispitivanju, jedan od načina povećanja dubine penetracije vodorazredivih premaza jeste snižavanje viskoziteta (što je u skladu sa Washburn jedančinom) i modifikacija smole. Modifikacija alkidnih smola je moguća dodatkom dugoujljane komponente, čime se vreme sušenja produžava, a modifikacija akrilnih smola je moguća uvođenjem alkidne komponente u formulaciju. Generalno, vrednosti penetracije premaza u drvo bukve (*Fagus sylvatica* L.) značajno variraju (od 25 do 220 μm). Složenija anatomska građa lišćara povećava varijabilnost dubine penetracije premaza (Van den Bulcke *et al.*, 2003). Na snimcima konfokalnog laserskog skenirajućeg mikroskopa (KLSM) vodorazredivi premaz je uočen samo u zoni traheja, dok su premazi na bazi organskih rastvarača penetrirali do dubine od 100 do 200 μm .

Ispitivanja na drvetu belog bora (*Pinus sylvestris* L.) i smrče (*Picea abies*) pokazala su da je dubina penetracije vodorazredivih akrilnih disperzija (10 μm) značajno manja u odnosu na dubinu penetracije alkidne emulzije (150 μm), alkidnog premaza na bazi organskih rastvarača (1000 μm) i „high-solids“ alkidnog premaza (oko 1000 μm) (de Meijer *et al.*, 1998). Navedene vrednosti odnose se na penetraciju premaza u radijalnom pravcu. Penetracija transparentnih premaza u tkivo ova dva četinarsa se odigrava istim putanjama kao i kod pigmentiranih premaza, samo je dubina penetracije generalno veća. Tako je na primer zabeležena penetracija transparentnog alkidnog premaza na bazi organskih rastvarača u drvetu belog bora do dubine od 2 mm. Dubine penetracije navedenih tipova premaza su značajno veće u aksijalnom pravcu. Tako je

dubina penetracije transparentnih vodorazredivih akrilnih disperzija i emulzija, kao i alkidne emulzije u aksijalnom pravcu iznosila od 800 do 2500 μm . Ipak daleko bolje karakteristike u pogledu penetracije premaza u aksijalnom pravcu pokazali su premazi na bazi organskih rastvarača: 7000 μm za alkidni premaz na bazi organskih rastvarača i 10000 μm za alkidni premaz sa visokim učešćem suve supstance („high-solids“ premaz) (de Meijer *et al.*, 2001a).

U ispitivanjima Van den Bulcke i saradnika (2010) potvrđena je manja dubina penetracije pigmentiranog vodorazredivog premaza i premaza na bazi organskih rastvarača u drvo lišćara – paduka (*Pterocarpus soyauxii*), u odnosu na drvo četinara – belog bora (*Pinus sylvestris*). Ovaj rezultat utvrđen je primenom dve metode proračuna, samo su vrednosti dubine penetracije bile značajno niže primenom jedne metode: 3,8 μm i 2,5 μm , u odnosu na vrednosti dobijene drugom metodom: 21,4 μm i 6,1 μm za drvo belog bora i drvo paduka, respektivno. Ipak, autori ovog ispitivanja su naveli da vrednosti penetracije u drvo paduka nisu dovoljno pouzdane, usled nedostataka same metode merenja (X-ray snimanje, segmentacija sloja premaza i obrada slika u odgovarajućim programima).

Istraživanja su pokazala da se mehanizam penetracije vodorazredivih premaza i premaza na bazi organskih rastvarača razlikuju kada je u pitanju penetracija u aksijalnom pravcu. Ispitivanja aksijalne penetracije u drvo smrče pokazala su da je penetracija vodorazredivih premaza veća u zoni ranog drveta, dok je penetracija premaza na bazi organskih rastvarača veća u zoni kasnog drveta (de Meijer *et al.*, 2001a; Rijckaert *et al.*, 2001). Autori ovih istraživanja pretpostavili su da je penetracija vodorazredivog premaza uslovljena viskozitetom premaza (usled čega je veća penetracija u kapilarama sa širim lumenima tj. zoni ranog drveta), dok je mehanizam penetracije premaza na bazi organskih rastvarača zasnovan na kapilarnim silama (usled čega se veća penetracija javlja u kapilarama uskih lumena tj. zoni kasnog drveta).

Ispitivanja (de Meijer *et al.*, 1998; Rijckaert *et al.*, 2001) su pokazala da, pored tipa premaza (vodorazredivi ili premaz na bazi organskih rastvarača) i vrste smole, na dubinu penetracije utiču sledeća svojstva premaza: viskozitet i vreme sušenja; procenat suve supstance i prisustvo pigmenata (pigmentirani ili transparentni premaz). Generalno niži viskozitet premaza rezultuje većom dubinom penetracije (de Meijer *et al.*, 1998). U

kombinaciji nižeg viskoziteta premaza i niže površinske energije podloge ostvaruju se više vrednosti dubine penetracije (Rijckaert *et al.*, 2001). Sa porastom veličine čestica pigmentata (sa 0,1 na 0,4 μm) jačina adhezije vodorazredivog akrilnog premaza na drvetu smrče (*Picea abies*) je opala (sa 9,0 na 6,6 MPa) (Bardage and Bjurman, 1998). Pretpostavka autora ovog istraživanja je da su pigmentne čestice veće veličine umanjile dubinu penetracije premaza i površinu kontakta između premaza i podloge.

Dubina penetracije je uslovljena i veličinom polimernih čestica i tipom rastvarača. Ipak, uticaj veličine čestica polimera (smole) na dubinu penetracije vodorazredivog premaza na bazi različitih smola nije potvrđen (Rijckaert *et al.*, 2001).

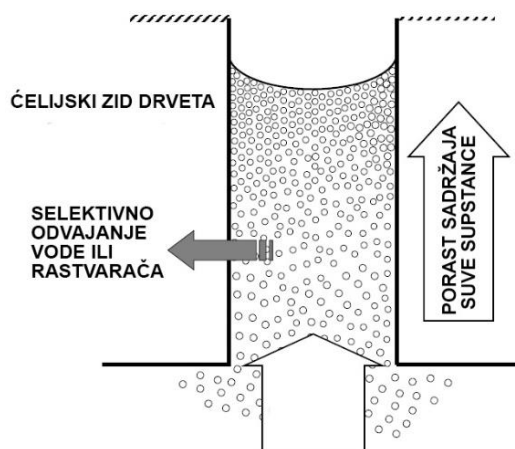
Rezultati istraživanja Rijckaert *et al.* (2001a) upućuju na zaključak da se uticaj svojstva premaza na dubinu penetracije ne može posmatrati odvojeno od tipa i vrste premaza. Naime, ukoliko bi se posmatrala samo svojstva premaza, nezavisno od tipa premaza, došlo bi se do zaključka da viskozitet premaza ima uticaja na dubinu penetracije u aksijalnom pravcu samo u slučaju dodatka pigmenta u formulu premaza. Takođe, dodatak aditiva u ulozu ugušćivača kod vodorazredivih premaza rezultuje smanjenjem dubine penetracije, što se objašnjava porastom viskoziteta. Sa druge strane kod transparentnih premaza nije utvrđena korelacija između dubine penetracije i viskoziteta različitih vrsta premaza. Ovo ispitivanje je pokazalo da najviše vrednosti površinskog napona premaza odgovaraju najnižim dubinama penetracije (što je u suprotnosti sa *Washburn* jednačinom). Ipak, u poređenju vodorazredivih premaza na bazi različitih smola, nije potvrđen uticaj površinskog napona premaza na dubinu penetracije. Ovaj rezultat potvrđuje prethodnu tezu da je za poređenje dubine penetracije neophodno sagledati svojstva premaza uz formulu premaza.

3.3.3 Selektivna adsorpcija rastvarača u drvo

Porast viskoziteta premaza tokom penetracije u drvo objašnjava se isparavanjem i selektivnom adsorpcijom molekula rastvarača u tkivo drveta. Selektivna adsorpcija rastvarača iz premaza u ćelijski zid drveta tokom penetracije premaza može se prikazati na primeru kapilare koja predstavlja anatomske elemente drveta (slika 10). Odvajanjem tečnog rastvarača iz formulacije premaza dolazi do povećanja sadržaja suve

supstance i viskoziteta premaza, što dovodi najpre do smanjenja, a kasnije i do prestanka penetracije premaza.

Porast viskoziteta ne zavisi samo od sadržaja suve supstance, već i od tipa premaza. Tako je najblaži porast viskoziteta sa porastom sadržaja suve supstance izmeren kod premaza na bazi organskih rastvarača. Nasuprot tome, kod vodorazredivih premaza porast sadržaja suve supstance rezultuje naglim porastom viskoziteta (de Meijer *et al.*, 2001b). Sa porastom sadržaja suve supstance opada površinski napon vodorazredivog premaza i kontaktni ugao raste, a kapilarni pritisak koji predstavlja pogonsku silu penetracije opada. Ispitivanja su potvrdila da se voda iz akrilnih vodorazredivih disperzija i emulzija, kao i alkidnih vodorazredivih emulzija adsorbuje u tkivo drveta belog bora. S obzirom na veličinu, polimerne čestice ostaju unutar kapilara i na taj način se povećava sadržaj suve supstance. Selektivno upijanje rastvarača iz organskih premaza nije potvrđeno u ovom ispitivanju. Najveća penetracija premaza uočena je u toku prvog minuta kontakta drveta i premaza, nezavisno od tipa premaza i vrste smole.



Slika 10. Shematski prikaz selektivne adsorpcije vode ili organskog rastvarača iz tečnog premaza u ćelijski zid drveta tokom penetracije premaza u kapilaru (de Meijer *et al.*, 2001a)

Potvrda uticaja porasta koncentracije premaza na dubinu penetracije jeste veća dubina penetracije alkidnog vodorazredivog premaza koji je modifikovan dodatkom dugoujljane komponente u drvo belog bora (Van den Bulcke *et al.*, 2003). Dodatkom ove komponente brzina sušenja se smanjuje, a time i porast sadržaja suve supstance premaza, što rezultuje većom dubinom penetracije.

3.3.4 Interakcija drveta i vodorazredivog premaza

Osnovna karakteristika vodorazredivih premaza je voda u funkciji medijuma za dispergovanje čestica smole (polimera). *de Meijer* je sa svojim saradnicima (2001b) ustanovio da u kontaktu vodorazredivog premaza i drveta belog bora (*Pinus sylvestris*) 40 do 60 % vode iz premaza upija drvo. U navedenom ispitivanju bilo je neophodno oko 20 h da sva voda iz vodorazredivog premaza nanetog na uzorke belog bora ispari u okolni vazduh. Sa druge strane, utvrđeno je da organski rastvarači iz konvencionalnih premaza napuštaju drvo belog bora vrlo brzo.

U kontaktu sa vodom drvo bubri. Bubrenje se manifestuje promenom dimenzija drveta. Kada se drvo tretira u površinskom sloju vodom ili vodenim rastvorom bubrenje je ograničeno na prvih nekoliko milimetara drvnog tkiva ispod površine. Ovaj efekat se u praksi naziva „podizanje drvnih vlakana“. U toku procesa brušenja brusna zrna zapravo cepaju ćelijski zid i vrše fibrilizaciju vlakana. Nakon brušenja na površini drveta ostaju grupe podignutih i izvijenih snopova mikrofibrila (de Moura and Hernández, 2006). Upravo u kontaktu vode i ovih snopova mikrofibrila dolazi do stvaranja efekta podignutih drvnih vlakana. Kako voda isparava, dolazi do sušenja i podizanja i izvijanja drvnih vlakana (Landry *et al.*, 2013). Ispitivanja su pokazala da postoje tri glavna uzroka podizanja drvnih vlakana: „kolaps“ ćelija drveta tokom sušenja; bubrenje drvnih vlakana nakon brušenja i razdvajanje (fibrilacija) drvnih vlakana (prema Marra *et al.* (1943), Landry *et al.*, 2013). Efekat „kolapsa“ ćelija drveta nastaje kada kapilarno naprezanje nadmaši čvrstoću na pritisak upravno na tok vlakana (Skaar, 1988), usled čega ćelije gube svoj prvobitan oblik. *Evans* (2009) (u Landry *et al.*, 2013) je pokazao da je značajno veće bubrenje oštećenih ćelijskih zidova nego bubrenje snopova vlakana koje ostaju na površini drveta nakon brušenja.

Postojanje hidroksilnih (–OH) grupa u osnovnim hemijskim konstituentima drveta (celulozi, hemicelulozi i ligninu) čini drvo higroskopnim materijalom. Molekuli vode se vodoničnim vezama vezuju za hidroksilne (–OH) grupe osnovnih hemijskih komponenti ćelijskog zida, što za posledicu ima bubrenje drveta (Islam *et al.*, 2012; Shmulsky and Jones, 2011). U poređenju hemijskih konstituenata drvnog tkiva najviše (–OH) grupa poseduju molekuli celuloze. Ipak, dostupne su hidroksilne (–OH) grupe samo u amorfnom području, dok su u kristalnom području lanaca celuloze hidroksilne (–OH)

grupe upotrebljene za vodonično vezivanje između susednih molekula celuloze (Hill, 2006). Moguća mesta za vodonično vezivanje molekula rastvarača za lance celuloze su ona na krajevima uređenih kristalnih područja, gde ne postoji pogodni molekul kiseonika ili vodonika na dovoljno malom rastojanju da međusobno formiraju vodoničnu vezu. Pored celuloze veliki udeo dostupnih hidroksilnih (–OH) grupa za vezivanje nalazi se u molekulima hemiceluloza, dok lignin sadrži mali udeo hidroksilnih (–OH) grupa. Molekulska struktura hemiceluloza obezbeđuje veliku slobodnu zapreminu za apsorpciju (Wallstrom and Lindberg, 1999), zahvaljujući razgranatoj strukturi i amorfnoj organizaciji.

Stepen „podizanja drvnih vlakana“ zavisi od parametara procesa brušenja (numeracije brusne trake; pravca brušenja u odnosu na pravac drvnih vlakana; pritiska brušenja) i parametara podloge (vrsta drveta; položaja daske u trupcu u odnosu na koru (Landry *et al.*, 2013); sadržaja vlage (Franco and Graystone, 2009). Iako je utvrđeno da gustina drveta predstavlja bitan faktor, ispitivanja pokazuju suprotstavljene rezultate u pogledu uticaja gustine drveta na stepen podizanja drvnih vlakana. Prema Evans (2009) (u Landry *et al.*, 2013), podizanje drvnih vlakana je izraženije kod drvnih vrsta male gustine, dok prema Bulian and Graystone (2009) visok stepen bubrenja predstavlja specifičnost drvene vrste: kod hrasta (*Quercus robur*) se može očekivati visok stepen podizanja dok kod belog bora (*Pinus sylvestris*) ovaj efekat je mnogo manje izražen. Ispitivanja bajcovanja drveta smrče (*Picea abies* Karst.) i trešnje (*Prunus avium* L.) pokazala su veći stepen porasta parametra hrapavosti R_a (49,1 %) kod bajcovanja uzoraka trešnje vodenim bajcem, u odnosu na bajcovane uzorke smrče (33,65 %) primenom istog bajca (Palija *et al.*, 2013a, 2013b).

Rezultati ispitivanja de Meijer i saradnika (2001a) su pokazali da stepen selektivne adsorpcije vode iz vodorazredivog premaza u ćelijske zidove u drvo bora i smrče zavisi od vlažnosti drveta. Kada je vlažnost drveta veća, kapacitet drveta za adsorpciju vode je smanjen.

Kao jedan od najčešće korišćenih metoda za smanjivanje hrapavosti drveta usled podizanja drvnih vlakana u kontaktu sa vodom iz vodorazredivog premaza je kvašenje površine drveta vodom i brušenje podignutih, osušenih drvnih vlakana. Kvašenje površine drveta crne jove (*Alnus glutinosa*) pre svake faze brušenja rezultovalo je

generalno višim vrednostima hrapavosti površine nezavisno od pravca brušenja (paralelno, upravno ili pod uglom od 45° u odnosu na pravac drvnih vlakana) (Salcá and Hiziroglu, 2012). Ukoliko se ima u vidu da svaka sledeća faza brušenja (brušenje papirom više numeracije) uklanja gornji (najviši) sloj oštećenih ćelija površinskog sloja (Cool and Hernandez, 2011), kvašenje površine pre brušenja kao metod uklanjanja površinske hrapavosti, zahteva uvođenje dodatnih faza brušenja kako bi se ostvario kvalitet podloge u pogledu površinske hrapavosti koji odgovara onom koji se dobije brušenjem drveta u klasičnim sistemima.

3.4 Istraživanja iz oblasti adhezije premaza na površini drveta

U istraživanjima *de Meijer and Militz* (2000) potvrđena je korelacija između vrednosti vlažne jačine adhezije⁴ (izmerene „peel-off“ testom⁵) i dubine penetracije različitih tipova premaza u drvo belog bora i smrče. Najviše vrednosti vlažne jačine adhezije imali su alkidni premazi na bazi organskih rastvarača i “high-solids” alkidni premazi, koji su ujedno pokazali i najveću dubinu penetracije. Najniže vrednosti vlažne jačine adhezije imali su akrilni i alkidni premazi na vodenoj bazi, kojima odgovara i najniža dubina penetracije. Uočena je i razlika u penetraciji u drvo rane i kasne zone. Veća dubina penetracije u zonu ranog drveta vodorazredivih akrilnih premaza u drvo belog bora i smrče rezultovala je do 50 % većim vrednostima vlažne jačine adhezije, mereno “peel-off” testom.

Gustina drveta ima pozitivan uticaj na vrednosti jačine adhezije premaza. Tako je jačina adhezije vodorazredivog UV poliuretanskog/poliakrilnog premaza na drvetu javora (*Acer saccharum* March.) bila za 22 % veća od jačine adhezije istog premaza na drvetu smrče (*Picea mariana* Mill.) (Riedl *et al.*, 2013). Pri poređenju jačine adhezije različitih tipova poliuretanskih premaza na drvetu hrasta (*Quercus robur* L.) i smrče (*Picea abies* Karst.) utvrđene su značajno više vrednosti jačine adhezije premaza (od 27 do 39 %) na

⁴ Vlažna adhezija – adhezija pri visokoj vlažnosti na graničnoj površini premaza i drveta. Uslovi za ispitivanje vlažne adhezije se ostvaruje uvođenjem vode u tečnom obliku ili u obliku visoke relativne vlažnosti vazduha u zonu kontakta premaza i podloge (de Meijer and Militz, 2000)

⁵ „peel-off“ test– metod određivanja adhezije uz pomoć samolepljive trake koja se lepi na površinu očvrstnalog filma premaza. Mera adhezije je dužina povlačenja (skidanja) trake bez oštećenja filma premaza.

uzorcima hrasta, mereno „cross-cut“⁶ i „pull-off“⁷ testovima (Jaić i Palija, 2012). Ovaj zaključak se može objasniti porastom mehaničkih svojstava podloge sa porastom gustine drveta.

Jačina adhezije premaza na podlogama od drveta slične gustine zavisi od formulacije premaza. Tako u ispitivanju jačine adhezije različitih vrsta premaza na drvetu orijentalne bukve (*Fagus orientalis* Lipsky) i evropskog hrasta (*Quercus petraea* Lipsky) nisu utvrđene razlike u vrednostima jačine adhezije istog premaza na različitim drvnim vrstama (Kaygin and Akgun, 2008). Ipak, značajne razlike u adheziji, mereno „tape“ testom, su utvrđene kod premaza različite formulacije. Postupak određivanja jačine adhezije primenom „tape“ testa je vrlo sličan metodi rešetke, gde se vrednosti jačine adhezije iskazuju ocenom. Primena neke druge metode određivanja adhezije bi možda ukazala na postojanje suptilnih razlika u vezivanju premaza i drveta bukve i hrasta, koje bi se pripisale razlikama u anatomskoj građi ove dve drvene vrste.

U zavisnosti od formulacije premaza razlikuje se mehanizam vezivanja premaza za podlogu. Iako je adhezija uglavnom zasnovana na udruženom dejstvu različitih mehanizama, ipak određeni mehanizmi vezivanja su dominantni za pojedine vrste premaza. Tako je kod premaza koji očvršćavaju čisto fizičkim isparavanjem rastvarača, ključan mehanizam mehaničkog vezivanja. Tipičan predstavnik premaza koji očvršćavaju na ovaj način su premazi na bazi celuloznih nitrata. U istraživanjima uticaja hrapavosti na adheziju utvrđeno je da sa porastom hrapavosti podloge smrče (*Picea orientalis*), bukve (*Fagus orientalis*), bora (*Pinus sylvestris*) i kestena (*Castanae sativa*) dolazi do porasta jačine adhezije ovog tipa premaza (Ozdemir and Hiziroglu, 2007). Porast hrapavosti kod navedenih uzoraka postignut je primenom različitih hemijskih tretmana: izbeljivanjem drveta vodonik-peroksidom i tretiranjem rastvorom soli hroma. Jedini tretman koji nije doveo do porasta hrapavosti je bojenje korišćenjem poliuretanskih temeljnih boja. Bojenjem drveta postignute su najviše vrednosti jačine adhezije u poređenju svih navedenih tretmana, na uzorcima svih drvnih vrsta. Ovaj rezultat se može pripisati formulaciji korišćenih temeljnih boja. S obzirom da poliuretanske smole generalno daju više vrednosti jačine adhezije, tretiranje drveta temeljnim bojama sa

⁶ „cross-cut“ test – metod određivanja adhezije formiranjem rešetke (tačka 4.4.4.4.1)

⁷ „pull-off“ test – metod određivanja adhezije metodom pečatnika (tačka 4.4.4.4.2)

udelom ovih smola je verovatno razlog najviših vrednosti jačine adhezije primenjenog sistema. Takođe, primećeno je da uticaj ovog tretmana nije imao ujednačen efekat na porast jačine adhezije kod različitih drvnih vrsta. Tako je porast jačine adhezije bio manji kod lišćara: 11 % (bukva) i 20 % (kesten), u odnosu na četinare: 30 % (bor) i 53 % (smrča). Vrednosti jačine adhezije premaza na bazi celuloze su bile generalno niske: od 1 do 1,4 MPa (Ozdemir and Hiziroglu, 2007).

Uticaj hrapavosti površine na adheziju premaza, primećen je i kod premaza koji ne očvršćavaju čisto fizičkim putem. U ispitivanju jačine adhezije akrilnog/poliuretanskog premaza na uzorcima jasena (*Fraxinus excelsior* L.), najviše vrednosti jačine adhezije, dobijene metodom pečatnika, pokazali su uzorci koji su imali najveću površinsku hrapavost (Vitosyte *et al.*, 2012). U istom ispitivanju na uzorcima breze (*Betula* L.) nije primećena jasna veza između hrapavosti površine i jačine adhezije akril/poliuretanskog premaza. U poređenju vrednosti jačine adhezije na različitim drvnim vrstama utvrđeno je da više vrednosti jačine adhezije akrilnog/poliuretanskog premaza pokazuju uzorci jasena brušeni brusnim trakama niže numeracije (P80-P180). Nasuprot tome, brušenje brusnim papirima više numeracije, rezultovalo je višim vrednostima jačine adhezije akrilnog/poliuretanskog premaza na drvetu breze.

Vitosyte sa saradnicima (2012) je konstatovao da je hrapavost upravno na pravac drvnih vlakana približno ujednačena kod drveta breze i jasena kada je brušenje izvođeno brusnim trakama više numeracije (P200 – P240). Jedini izuzetak pokazuju vrednosti parametara hrapavosti R_{max} , gde su značajno više vrednosti izmerene kod jasena. Ako se uzme u obzir i podatak da sa smanjivanjem hrapavosti drveta jasena procenat kohezionog loma u drvetu opada, uz porast loma na granici premaza i drveta, može se pretpostaviti da je prilikom brušenja u višim stepenima brušenja došlo do sabijanja i deformacije ćelija površinskog sloja uz cepanje ćelijskih zidova. Kako bruševina zapunjava lumene i umanjuje penetraciju premaza (de Meijer *et al.*, 1998), veze između premaza i drveta jasena su slabije. Kod drveta breze ujednačenost u strukturi rane i kasne zone drveta mogla je umanjiti sabijanje ćelija i zapunjavanje bruševinom i samim tim uticati na više vrednosti jačine adhezije na podlogama koje su brušene trakama više numeracije.

Korelaciona zavisnost parametara hrapavosti upravno na pravac drvnih vlakana i jačine adhezije UV-očvršćavajućeg poliuretanskog premaza utvrđena je i u ispitivanjima na drvetu javora (de Moura and Hernández, 2005).

Uticao hrapavosti površine drveta, nastale kao posledica različitih sistema brušenja, na adheziju vodorazredivog akrilnog premaza nije potvrđen kod uzoraka smrče (*Picea mariana* Mill. (Cool and Hernandez, 2011). Autori navedenog istraživanja su zaključili da adheziji vodorazredivog akrilnog premaza doprinose manja dubina oštećenja površinskog sloja i veći stepen fibrilacije ćelijskih zidova koji nastaje prilikom brušenja papirima veće numeracije. Prema njihovom objašnjenju brušenjem u višim sistemima smanjuje se rizik nastanka mehanički oslabljenog sloja koji može narušiti adheziju. Nasuprot tome, ispitivanja na drvetu bukve (*Fagus sylvatica* L.) su pokazala da sa smanjenjem hrapavosti površine dolazi do smanjenja jačine adhezije vodorazredivog akrilnog premaza (Đorđević, 2002). Smanjivanje hrapavosti površine brušenjem za 10,6 % (izraženo parametrom R_a upravno na pravac drvnih vlakana), odnosno 27,6 % dovelo je do smanjenja jačine adhezije vodorazredivog premaza za 9,4 %, odnosno 31,3 %, respektivno (Jaić *et al.*, 2014).

Snižavanje hrapavosti kao rezultat brušenja papirom više numeracije rezultovao je višim vrednostima jačine adhezije urea-formaldehidnog premaza na kaučukovom drvetu (*Hevea brasiliensis*) (Ratnasingam and Scholz, 2006). Ovaj rezultat navodi na zaključak da su svojstva drveta u površinskom sloju, kao i formulacija premaza ključan faktor jačine adhezije premaza.

Kada se analizira uticaj hrapavosti na adheziju premaza neophodno je uzeti u obzir stepen oštećenja koja nastaju u površinskom sloju tokom obrade drveta, odnosno postupak pripreme koji je korišćen. U analizi penetracije UV-očvršćavajućeg poliuretanskog premaza, otvoreni lumeni ćelija obezbedili su dublju penetraciju premaza kod rendisanih uzoraka (8,8 %) u odnosu na brušene uzorke (4,6 %) (de Moura and Hernández, 2005). Procenjeno je da je nedostatak otvorenih traheja u površinskom sloju uzoraka koji su obrađeni brušenjem sigurno doprineo manjoj penetraciji premaza kod ovih uzoraka. Bez obzira na bolje kvašenje i veću penetraciju premaza kod uzoraka koji su obrađeni rendisanjem, veću jačinu adheziju u ovom ispitivanju pokazali su uzorci obrađeni brušenjem (7,1 MPa) u odnosu na uzorke koji su obrađeni rendisanjem

(4,5 MPa). Autori ovog ispitivanja zaključili su da je mehaničko vezivanje ključan faktor adhezije UV-očvršćavajućeg premaza na drvetu javora. Uz to, navedeni autori ističu mogućnost da se u graničnom sloju drveta i premaza formirao kompozit sačinjen od polimernih čestica premaza i delova mikrofibrila koji su otkinuti od drveta u procesu brušenja (de Moura and Hernández, 2005).

Imajući u vidu različite mehanizme očvršćavanja premaza, porast jačine adhezije se očekuje prema sledećem redosledu: premazi na bazi nitrata celuloze (čisto-fizičko očvršćavanje); vodorazredivi premazi (očvršćavanje koalescencijom) i poliuretanski premazi (fizičko-hemijsko očvršćavanje). U ispitivanju jačine adhezije premaza na bazi celuloze (NC), poliuretanskih (PU) premaza i vodorazredivih (WB) premaza na drvetu belog bora (*Pinus sylvestris* L.), istočne bukve (*Fagus orientalis* L.) i hrasta (*Quercus petraea* L.) najniže vrednosti jačine adhezije mereno „pull-off“ testom su izmerene na uzorcima lakiranim NC premazom (2,6 - 3,1 MPa) zatim WB premazom (3,37 – 3,93 MPa), a najviše na uzorcima lakiranim PU premazom (4,44 - 5,08) (Sonmez *et al.*, 2009). Rezultati ispitivanja (Palija *et al.*, 2013a, 2013b) jačine adhezije na drvetu smrče (*Picea Abies* Karst.) i trešnje (*Prunus avium* L.) pokazali su najviše vrednosti jačine adhezije, mereno „pull-off“ testom, vodorazredivog akrilnog premaza (4,50 i 7,91 MPa), zatim poliuretanskog premaza (3,72 MPa i 6,96 MPa), dok su najniže vrednosti pokazali uzorci obe vrste lakirani premazom na bazi nitroceluloze (2,43 MPa i 3,01 MPa), za drvo smrče i trešnje, respektivno. Navedeni zaključci ukazuju da pored vrste premaza bitan uticaj na adheziju premaza ima „kvalitet“ smole tj. formulacija premaza.

Navedeni rezultati istraživanja Sonmez *et al.* (2011) odgovaraju vlažnosti drveta od 8 %. Sa porastom vlažnosti drveta (12 i 15 %) jačina adhezije NC premaza je opala, dok su značajnije razlike u adheziji PU premaza primećene sa porastom vlažnosti uzoraka na 15 %, mereno „pull-off“ testom. Kod WB premaza značajan pad vrednosti jačine adhezije sa porastom vlažnosti (12 i 15 %) izmeren je samo kod uzoraka bukve. Generalno, porast sadržaja vlage u drvetu dovodi do nižih vrednosti jačine adhezije.

U ispitivanju jačine adhezije premaza na bazi celuloze i poliuretanskih premaza (Ozdemir, 2009) porastom vlažnosti uzoraka belog bora (*Pinus sylvestris*), smrče (*Picea orientalis*), bukve (*Fagus orientalis*) i kestena (*Castanea sativa*) vrednosti jačine adhezije oba tipa premaza su značajno opale, mereno „pull-off“ testom. Tako je npr. jačina

adhezije poliuretanskog premaza na drvetu smrče opala za čak 57,8 % kada je vlažnost drveta porasla za 7 % (sa 7,5 na 14,5 %). Porastom vlažnosti zabeležen je i porast hrapavosti površine. Ipak ovaj porast hrapavosti je bio značajan samo pri najvećoj vlažnosti uzoraka (14,5 %), dok pri nešto nižoj vlažnosti drveta (11 %) nije postojala statistički značajna razlika u hrapavosti uzoraka. Nasuprot tome ispitivanja uticaja vlažnosti drveta (8, 12 i 15 %) istočne bukve (*Fagus orientalis* L.) i belog bora (*Pinus sylvestris* L.) na adheziju različitih sistema vodorazredivih premaza (Sönmez *et al.*, 2011), pokazala su da procenat vlažnosti u drvetu, kao i drvena vrsta nisu statistički bitni parametri u oceni jačine adhezije premaza.

Uticaj vlažnosti drveta na adheziju 2K poliuretanskog premaza potvrđen je u ispitivanjima na drvetu hrasta (*Quercus petraea* Agg.) i bukve (*Fagus moesiaca* C.) (Živanović, 1995). U pogledu vlažnosti najviše vrednosti jačine adhezije ostvarene su pri procentu od 10,3 % na drvetu bukve i hrasta. Ovaj rezultat je povezan sa smanjivanjem sposobnosti kvašenja drveta sa porastom vlažnosti koji je utvrđen na osnovu porasta kontaktnog ugla na drvetu bukve.

Jedan od uzroka slabije adhezije između premaza i podloge može biti slab vezujući sloj (*eng.* – weak boundery layer) na graničnoj površini materijala u međusobnom kontaktu. Prema Stehr i Johansson (2000) potrebno je praviti razliku između mehaničkog slabog vezujućeg sloja (*eng.* – mechanical weak boundery layer) i hemijski slabog vezivajućeg sloja (*eng.* – chemical weak boundery layer). Mehanički oslabljeni sloj najčešće nastaje u procesima mehaničke obrade drveta ili weathering-a kada se ćelije u površinskom sloju deformišu, usled čega pokazuju slabija mehanička svojstva. Prema de Moura and Hernández (2005) mehanički slab granični sloj između premaza i drveta mogu formirati deformisane, slomljene (razrušene) ćelije koje nastaju u procesu brušenja u površinskom sloju drveta. Ove ćelije mogu umanjiti penetraciju premaza i na taj način pogoršati adheziju između premaza i podloge. Navedeni istraživači su uočili „počupana“ drvena vlakna na donjoj površini pečetnika nakon kidanja premaza u postupku određivanja adhezije i tu pojavu su naveli kao potvrdu slabijih mehaničkih svojstava sabijenih razrušenih ćelija.

Hemijski oslabljen sloj formiraju različite nečistoće male molekulske mase, različitog porekla. Poznato je da ekstraktivi mogu migrirati iz mase drveta na površinu i

umanjiti adheziju premaza. Takođe, ispitivanja su potvrdila da prisustvo veće količine surfaktanata⁸ u formulaciji vodorazredivih premaza može umanjiti adheziju premaza (de Meijer *et al.*, 2001b). Voda može biti uzročnik nastanka oslabljenog sloja između vodorazredivog premaza i drveta. Viši ili niži stepen kristalčnosti polimera u graničnom sloju u odnosu na onaj u masi polimera, ili drugačija orijentacija hemijskih grupa može dovesti do formiranja hemijski oslabljenog vezujućeg sloja (Sandlund, 2004). Uz to, moguće je da razlika u vlažnosti zona ranog i kasnog drveta utiče na različite vrednosti jačine adhezije premaza na površini.

Hemijski oslabljen sloj podrazumeva oslabljen sloj na molekulskom nivou (reda veličine od 0,1 do 1 nm), dok mehanički oslabljeni sloj podrazumeva formiranje sloja na nivou čestica (reda veličine od 0,001 do 1 mm) (Stehr and Johansson, 2000).

3.5 Polielektroliti

Polielektroliti predstavljaju makromolekule koji u vodi (ili drugom jonizujućem rastvoru) disosuju na jone dajući naelektrisan polimer (Dobrynin and Rubinstein, 2005). Postoje jaki i slabi polielektroliti. Jaki polielektroliti u potpunosti disosuju na jone pri čemu nastaje polimer odgovarajućeg naelektrisanja i nezavisni kontraioni u rastvoru. Slabi polielektroliti (oni koji poseduju izoelektričnu tačku⁹) ne disosuju u potpunosti, što znači da oni sadrže grupe koje su neutralne i koje se mogu iskoristiti za vezivanja van oblasti elektrostatičkog privlačenja. Svojstva polielektrolita su određena gustinom naelektrisanja i molekulskom masom. Promenom pH vrednosti slabih polielektrolita menja se i stepen protonacije.

3.5.1 Zeta potencijal polielektrolita

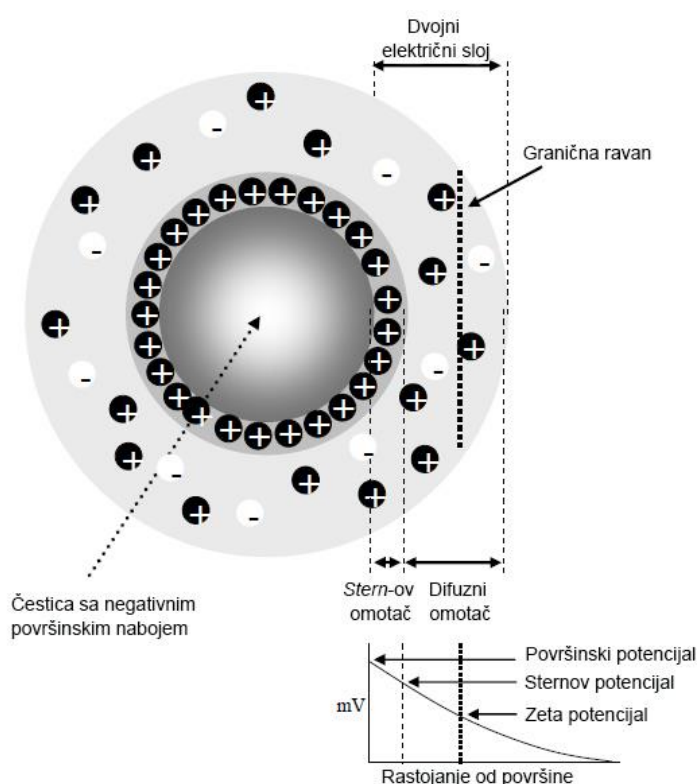
Zeta potencijal se koristi za karakterisanje elektrokinetičkih pojava koloidnih čestica. Za merenje električnih svojstava čvrstih tela u rastvoru može se koristiti *steaming potencijal*. Iako se u ovom ispitivanju drvo posmatra kao čvrsto telo, samo naelektrisanje drvo poseduje i kao čvrsto telo i u obliku finog drvnog brašna u koloidnom rastvoru. Imajući u vidu da se najveći broj ispitivanja naelektrisanja kod drveta odnosi na

⁸ Surfaktanti predstavljaju površinski aktivne materije

⁹ Izelektrična tačka predstavlja pH vrednost pri kojoj je mrežni naboj čestice jednak nuli

posmatranje elektrokinetičkih pojava drvnih vlakana, u daljem tekstu objašnjen je pojam zeta potencijala.

Ukoliko čestica u koloidnom rastvoru poseduje površinski naboj dolazi do grupisanja suprotno naelektrisanih jona na njenoj površini. Zona do koje seže uticaj naboja čestice naziva se dvoslojni jonski omotač (dvojni električni sloj) (Kuljanin *et al.*, 2013). Ovaj omotač čine dva sloja: unutrašnji *Stern-ov omotač* koji čine suprotno naelektrisani joni koji su čvrsto vezani za površinu čestice i spoljašnji difuzni omotač slabo vezanih jona (slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz rasporeda jona oko naelektrisane čestice u rastvoru (http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/zeta_potential_%28an013%29_streaming_potential.pdf)

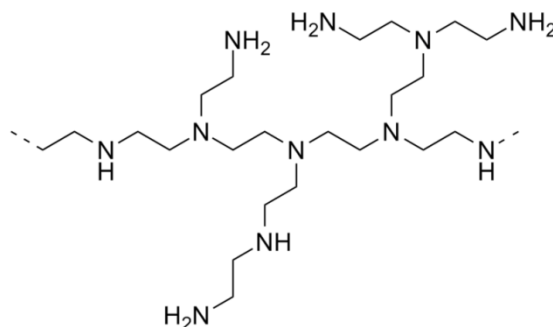
U slučaju kretanja čestice u rastvoru joni iz *Stern-og* omotača ostaju čvrsto vezani za česticu kao i deo jona iz difuznog omotača. U elektrokinetičkim pojavama učestvuju isključivo joni iz difuzionog sloja (Kuljanin *et al.*, 2013). U difuznom omotaču postoji granica (*eng.* – *slipping plane*) iza koje nema elektrokinetičkog kretanja jona sa česticom. Kada se čestica nalazi u električnom polju, potencijal koji čestica poseduje na ovoj granici naziva se **zeta potencijal**. Vrednost zeta potencijala upućuje na stabilnost koloidnih

čestica u rastvoru. U slučaju visoke vrednosti zeta potencijala debljina sloja jona u difuznom omotaču koja je podložna elektrokinetičkom kretanju biće značajno veća što će prouzrokovati odbijanje istoimenih naelektrisanih čestica tj. postojaće koloidna stabilnost rastvora. U slučaju kada vrednost zeta potencijala opada debljina sloja jona do granice elektrokinetičkih pojava takođe opada što prouzrokuje neutralizaciju tj. razelektrisanje čestica usled čega dolazi do njihovog taloženja.

Čvrsta tela potopljena u rastvor takođe poseduju površinski naboj, usled čega dolazi do raspoređivanja jona blizu površine.

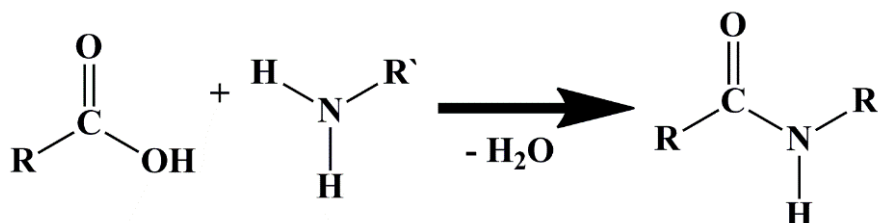
3.5.2 Polietilenimin (PEI)

Polietilenimin (PEI) pripada grupi polimernih amina koji se dobijaju iz aziridina (sadržaj slobodnog aziridina ispod 1 ppm) (Bieleman, 2000). Uglavnom se koriste u funkciji sredstava za vezivanje u cilju poboljšanja suve i vlažne čvrstoće papira; retencionih sredstava i sredstava za dehidrataciju (odvajanje vode) u proizvodnji papira (Dermer, 1969; Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Prema godišnjoj potrošnji PEI se nalazi na drugom mestu u grupi sintetskih retencionih sredstava (Jovanović *et al.*, 2007). PEI stehiometrijske formule (C_2H_5N) može biti linearne strukture, razgranate strukture ili u vidu dendrimera (Meier and Schlapfer, 1998). Razlika u strukturi linearnog, razgranatog i PEI u obliku dendrimera ispoljava se i u fizičkim i hemijskim svojstvima (Meier and Schlapfer, 1998). Linearni PEI (LPEI) sadrži samo sekundarne amine duž polimernog lanca, dok dendrimer predstavlja sferični polimer koji sadrži isključivo tercijarne amino grupe izuzev završnih grupa. Linearni PEI sadrži hidrofobne ($-CH_2-CH_2-$) i hidrofilne jedinice ($NH-$) (Choudhury and Roy, 2013). Razgranati PEI (BPEI) ima visoko razgranatu (hiper razgranatu) polimernu strukturu (slika 12) i sadrži primarnu (30 %), sekundarnu (40 %) i tercijarne amino grupu (30 %), što daje približan odnos primarnih, sekundarnih i tercijarnih amino grupa 1 : 2 : 1 (Bieleman, 2000; Meier and Schlapfer, 1998). Svaka dva atoma ugljenika su praćena atomom azota. Ni jedna druga klasa katjonskih polimera ne sadrži toliko katjonskih amino funkcionalnih grupa na tako malom prostoru.



Slika 12. Struktura razgranatog PEI (<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylenimine>)

Katjonski karakter PEI se povećava sa protonacijom. Stepenu protonacije određen je dodatkom jake kiseline. Razgranati PEI se koriste kao industrijski proizvod (BASF, Nemačka) već skoro 40 godina (Jovanović *et al.*, 2008). Visoka koncentracija atoma vodonika vezanih za atome azota omogućava građenje vodoničnih veza, što je jedan od ključnih faktora koji omogućava primenu ovog polimera u funkciji adheziva (Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Zahvaljujući visokoj reaktivnosti primarne amino grupe PEI može da reaguje sa aktivnim kiseonikom iz karboksilnih grupa (slika 13) (Bieleman, 2000; Fabo, 2004; Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012).



Slika 13. Reakcija formiranja amida između karboksilnih grupa i PEI (prema Fabo, 2004)

Takođe, postoji mogućnost umrežavanja primarnih amino grupa sa epoksidima, aminoplastima, izocijanatima, anhidridima i aldehidima (Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Utvrđeno je da se redukujući kraj molekula celuloze može koristiti kao aldehidni reaktant u reakciji umrežavanja PEI (Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Takođe, PEI može reagovati sa glukozom u većem stepenu (Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012).

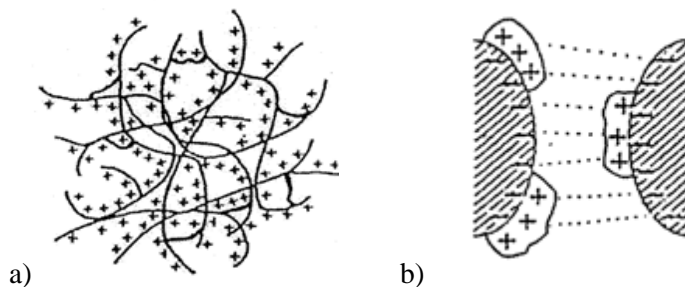
PEI se smatra ekološki podobnom supstancom, bezbednom i jednostavnom za upotrebu (Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Budući da ne sadrži formaldehid PEI se može koristiti kao alternativni adheziv u proizvodnji ploča na bazi drveta (Treusch, O.

G. and Petutschnigg, 2012). Ispitivanja su pokazala da je mehanizam vezivanja između molekula PEI i vlakana drveta zasnovan na mehaničkom vezivanju, difuziji, adsorpciji i kovalentnim vezama (Fabo, 2004; Treusch, O. G. and Petutschnigg, 2012). Maksimalan stepen adsorpcije PEI na vlakna u pulpi je utvrđen u alkalnoj sredini pri $\text{pH} = 7 - 10$ (Dermer, 1969).

PEI su jako rastvorljivi u polarnim rastvaračima dok su delimično rastvorljivi u nepolarnim rastvaračima. Imaju neograničenu mešljivost sa vodom. Koriste se u funkciji sredstava za promociju adhezije na poroznim i neporoznim površinama. Takođe mogu se koristiti kao očvršćivači u epoksidnim premazima. Uz to, mogu se koristiti u cilju povećanja otpornosti prema vodi kod mastila (Bieleman, 2000).

U proizvodnji papira PEI se vezuje brže za vlakna, posebno ona koja sadrže hemiceluloze, u odnosu na termoplastične smole. Postupak vezivanja za drvena vlakna je ireverzibilan (Dermer, 1969). Ireverzibilnost postupka vezivanja PEI je od značaja za dalje tretiranje drveta vodorazredivim premazima jer je obezbeđeno očuvanje pozicije polielektrolita na odgovarajućim mestima adsorpcije i nakon nanošenja premaza.

Zbog manje molarne mase i veće gustine naelektrisanja PEI ima oblik “statističkog klupka” manje veličine (slika 14a) u poređenju sa nekim drugim sintetskim polielektrolitima koji se takođe koriste kao retenciona sredstva. Navedeni molekulski oblik PEI-a ispoljava specifičan oblik vezivanja za vlakna celuloze (tzv. mozaik mehanizam) karakterističan je za polikatjone velike gustine (Jovanović *et al.*, 2007) (slika 14b).

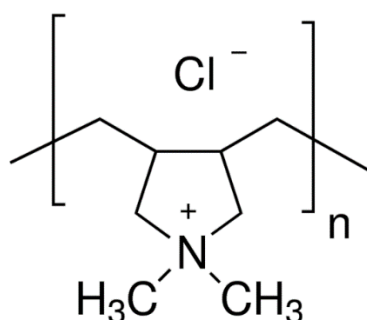


Slika 14. PEI (Jovanović et al, 2007): a) molekulsko klupko; b) mehanizam delovanja

Najnovija istraživanja pokazuju mogućnost primene PEI kao sredstva za adsorpciju CO₂ iz vazduha. U odnosu na postojeću tehnologiju PEI se ističe kao jeftin i dostupan materijal koji može direktno da adsorbuje CO₂ iz vazduha (Goepfert *et al.*, 2011).

3.5.3 Poli(dialildimetilamonijum-hlorid) (PDADMAC)

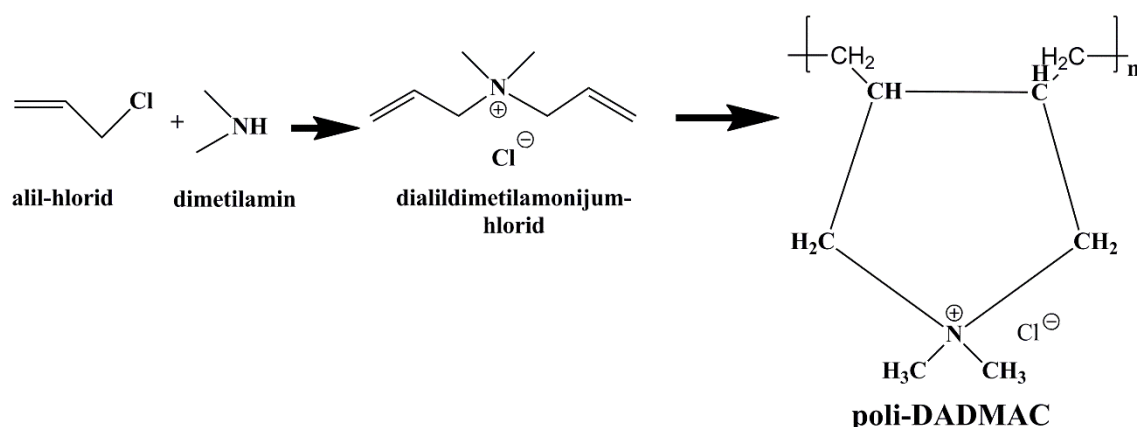
PDADMAC (slika 15) hemijske formule (C₈H₁₆NCl)_n predstavlja homopolimer dimetildialilamonijumhlorida (DADMAC).



Slika 15. Strukturna formula PDADMAC

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/409014?lang=en®ion=SX>)

Monomer DADMAC dobija se u reakciji jednake količine alil-hlorida i dimetilamina. PDADMAC dobija se reakcijom radikalne polimerizacije u prisustvu organskog peroksida u funkciji katalizatora (slika 16). PDADMAC se najčešće javlja u piroolidnoj strukturi.



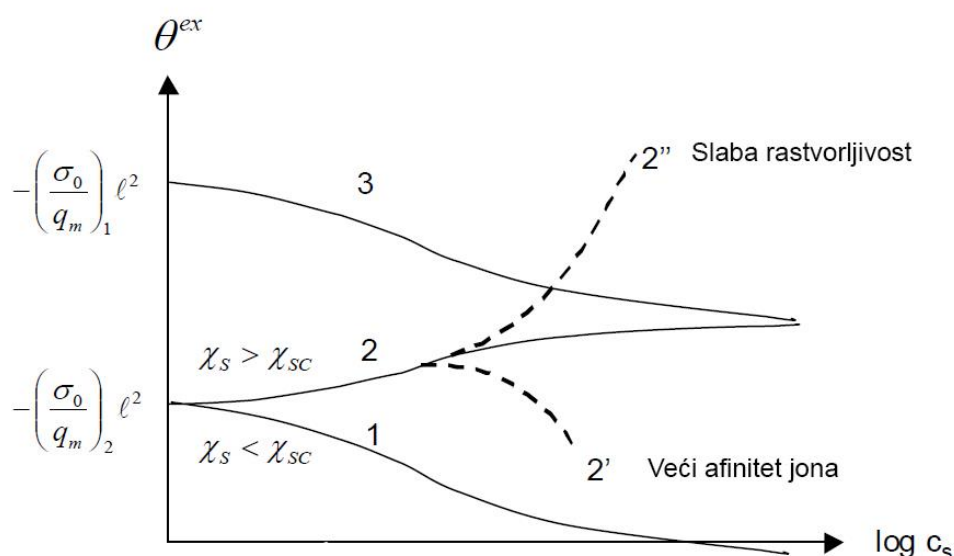
Slika 16. Sinteza PDADMAC (prema <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/DADM.htm>)

Specifičnost ovog polimera ogleda se u mogućnosti rastvaranja u vodi nasuprot dotadašnjim sintetičkim polimerima koji su dobijeni polimerizacijom monomera koji sadrže više od jedne vinilne funkcionalne grupe.

p-DADMAC je jak polielektrolit usled čega njegova gustina naelektrisanja ne zavisi od pH vrednosti rastvora. Kao i PEI, p-DADMAC koristi se u industriji proizvodnje papira, prečišćavanju vode (vode za piće i otpadnih voda), kao sredstvo za fiksiranje boja itd.

3.6 Analiza faktora koji utiču na stepen adsorpcije polielektrolita

Teorija Scheutjens-Fleer (Enarsson, 2006) o adsorpciji polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu objašnjava adsorpciju u funkciji koncentracije soli. Prema ovoj teoriji u zavisnosti od tipa i gustine naelektrisanja polielektrolita razlikuju se tri slučaja (slika 17).



Slika 17. Mehanizam adsorpcije polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu pri dodatku soli, gde je q_m – gustina naelektrisanja jona; σ_0 – gustina naelektrisanja površine; c_s – koncentracija jona; χ_s – Flory–Huggins parametar energetske adsorpcije; χ_{sc} – parametar kritične energetske adsorpcije (Enarsson, 2006)

U prvom slučaju (kriva 1) radi se o čisto elektrostatičkom mehanizmu adsorpcije, koji podrazumeva razmenu jona u dvostrukom električnom sloju. Mehanizam adsorpcije

podrazumeva zamenu pojedinačnih jona molekulima polielektrolita. Pogonska snaga razmene jona predstavlja entropija otpuštanja jona u rastvor. Ovaj slučaj nastaje kod male koncentracije soli, kod jakih polielektrolita. Dodatkom soli dolazi do „zaklanjanja“ naelektrisanja tako da su elektrostatičke interakcije smanjene, što dovodi do smanjenja adsorpcije. Pad adsorpcije se povećava sa dodatkom soli do postizanja nulte vrednosti.

U drugom slučaju (kriva 2) dodatak soli može dovesti do porasta adsorpcije. Ovaj slučaj nastupa kod polielektrolita velike gustine naelektrisanja gde je adsorpcija zasnovana kako na elektrostatičkim interakcijama tako i na nejonskim interakcijama. Kod velike gustine naelektrisanja odbijanje između istoimenih segmenata polimera u rastvoru je veliko što rezultuje izduženim oblikom (konformacijom) polielektrolita, usled čega je stepen adsorpcije nizak. Ovaj slučaj nastupa pri niskoj koncentraciji soli. Dodatkom soli odbijanje između segmenata polimernog lanca se smanjuje što omogućava gušće „pakovanje“ na površinu podloge a time i veću adsorpciju. U ovom slučaju adsorpcija se povećava na račun povećanja nejonskih interakcija polielektrolita i podloge.

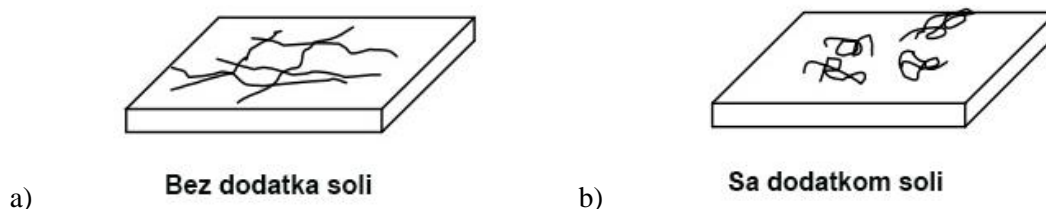
Treći slučaj (kriva 3) objašnjava uticaj dodatka soli na adsorpciju polielektrolita male gustine naelektrisanja. Mala gustina naelektrisanja znači da će elektrostatičko odbijanje između istoimenih naelektrisanja biti manje, pa je adsorpcija bazirana na elektrostatičkim interakcijama između polielektrolita i podloge. Dodatkom soli efekat „zaklanjanja“ naelektrisanja dovodi do smanjenja elektrostatičkih interakcija između polielektrolita i podloge što rezultuje smanjenjem adsorpcije.

Kod polielektrolita velike gustine naelektrisanja veća koncentracija soli može dovesti do suprotnog efekta - smanjenja adsorpcije. Do smanjenja adsorpcije može doći kada je afinitet kontra-jona u rastvoru veći od afiniteta samih segmenta polielektrolita (kriva 2'). Smanjena adsorpcija može nastupiti i u slučaju kada dodatak soli oslabi rastvorljivost polielektrolita, usled čega se polielektroliti talože na površini (kriva 2'').

Zaključeno je da je za adsorpciju polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu ključan elektrostatički mehanizam pri niskom sadržaju soli, dok je za viši sadržaj soli ključan nejonski mehanizam privlačenja (Enarsson, 2006).

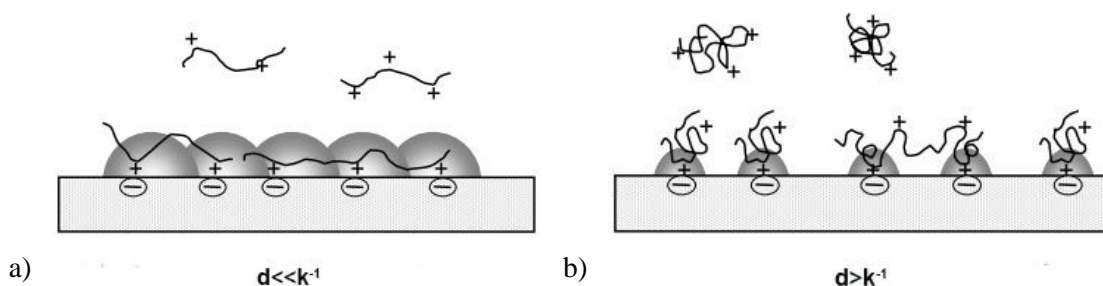
Ispitivanja su pokazala da prisustvo soli u rastvoru polielektrolita može imati uticaja na stepen adsorpcije polielektrolita na podlogu (Horvath, 2006; Zhou, 2008) (slika 18).

Smatra se da prisustvo soli može umanjiti efektivne odbojne sile između segmenata polimera ili polimera istog naelektrisanja (Zhou, 2008). Manje odbijanje između segmenata polimernog lanca dovodi do uvijanja izduženih konformacija.



Slika 18. Konformacija polielektrolita: a) bez prisustva soli; b) sa prisustvom soli (Zhou, 2008)

Istraživanja (Horvath, 2006) su pokazala da koncentracija soli utiče na stepen adsorpcije polielektrolita na podlogu (slika 19).

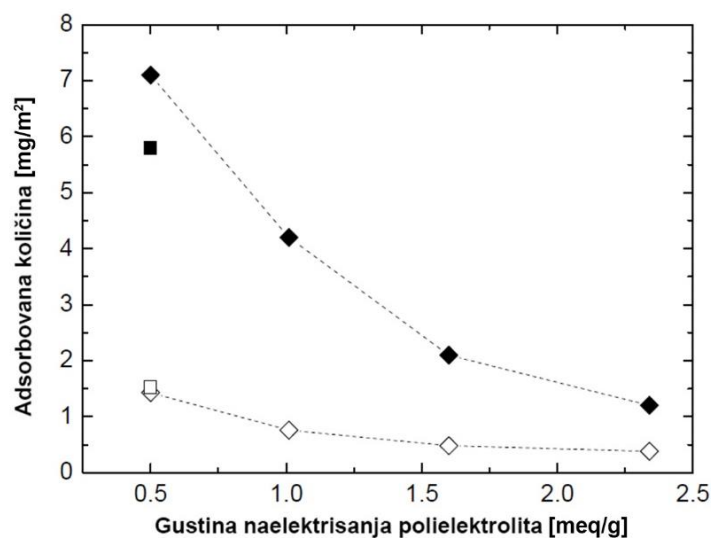


Slika 19. Shematski prikaz adsorpcije polielektrolita pri: a) niskom sadržaju soli; b) visokom sadržaju soli (d – rastojanje između naelektrisanja; k^{-1} – debljina električnog difuznog dvostrukog omotača) (Horvath, 2006)

Kada se rastvoru polielektrolita doda mala količina soli (slika 19a) rastojanje između naelektrisanja je manje od debljine dvostrukog difuznog električnog omotača (Horvath, 2006, prema Netz and Andelman (2003)). U ovom slučaju karakteristična su "polja adsorpcije", nasuprot "tačkama adsorpcije". Stepem adsorpcije se povećava kada je koncentracija soli dovoljna da zakloni naelektrisanja polielektrolita. U ovom slučaju debljina dvostrukog omotača (k^{-1}) postaje manja od rastojanja između naelektrisanja (slika 19b). Sa daljim porastom koncentracije soli dolazi do porasta odbijanja između naelektrisanja. Pri izuzetno visokoj koncentraciji soli stepen adsorpcije polielektrolita će opasti budući da će doći do potpunog zaklanjanja naelektrisanja a time i elektrostatičke interakcije sa naelektrisanjima vlakana (Horvath, 2006).

3.6.1 Analiza adsorpcije polielektrolita na podloge od silicijum-dioksida i vlakana drveta

Analizom adsorpcije katjenskog poliakrilamida i dekstrana različite gustine naelektrisanja na podloge od silicijum-dioksida (slika 20) utvrđeno je da sa porastom gustine naelektrisanja (0,5; 1,01; 1,60 i 2,36 meq/g), pri pH vrednosti 7 i koncentraciji soli 1 mM NaCl, adsorpcija opada (Enarsson, 2006). Ovaj rezultat je u skladu sa teorijom *Scheutjens-Fleer-a*.

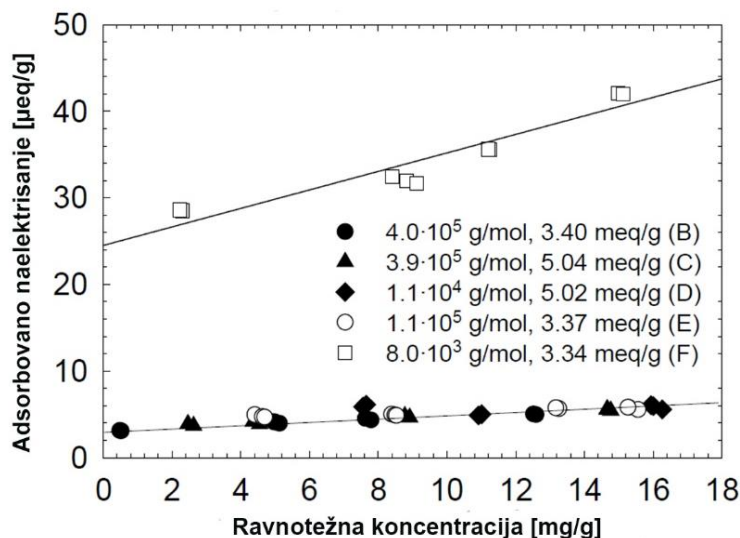


Slika 20. Adsorpcija poliakrilamida i dekstrana u funkciji gustine naelektrisanja (Enarsson, 2006)

Katjonski polimeri iste gustine naelektrisanja a različitog hemijskog sastava pokazali su približno isti stepen adsorpcije. Pri pH vrednosti 7 i istoj gustini naelektrisanja od 0,5 meq/g poliakrilamida i dekstrana sa porastom koncentracije soli do 10 mM NaCl adsorpcija raste, kao posledica nejonskih interakcija, dok sa vrednostima koncentracije soli iznad 100 mM NaCl adsorpcija opada, usled svođenja adsorpcije na nejonski mehanizam privlačenja. Pri pH vrednosti 3, naboj podloge je smanjen što je rezultiralo smanjenom adsorpcijom polielektrolita.

Ispitivanjima je utvrđeno da stepen adsorpcije polielektrolita u unutrašnjost ćelijskog zida vlakana celuloze zavisi od molekulske konformacije samih polielektrolita (Horvath, 2006). Smanjenjem molekulske mase polielektrolita dolazi do porasta stepena adsorpcije usled penetracije u ćelijski zid. Ukoliko polielektroliti imaju približno jednake molekulske mase veći stepen adsorpcije će pokazati polielektroliti manje gustine

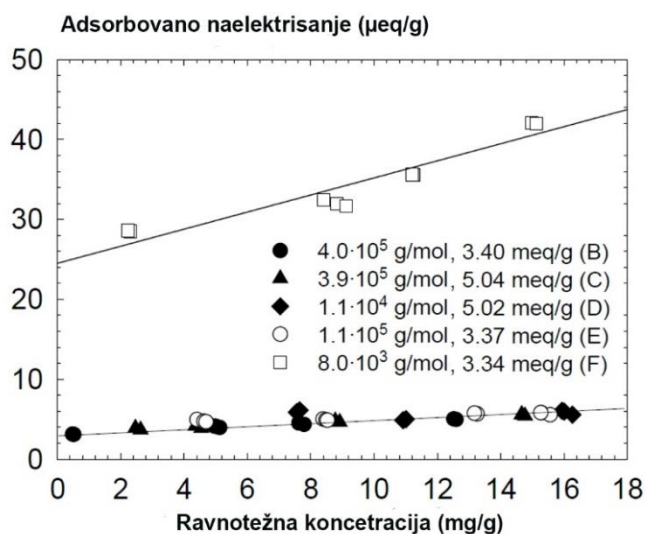
naelektrisanja. Kod polielektrolita male gustine naelektrisanja konformacija polimernog lanca će dozvoliti veći stepen upijanja, u poređenju sa polielektrolitima veće gustine naelektrisanja (slika 21).



Slika 21. Adsorpcija poli(AM-ko-DADMAC) različite gustine naelektrisanja i slične molekulske mase na neosušenu kiseonikom beljenu pulpu četinarara (Horvath, 2006)

Navedeno ispitivanje je pokazalo da kod poli AM-ko-DADMAC (kopolimer akrilamida i dialildimetilamonijum-hlorida) približno jednake molekulske mase (4×10^5 Da) stepen adsorpcije raste sa smanjenjem gustine naelektrisanja (5.40 meq/g, 3.40 meq/g i 1,95 meq/g) usled postizanja gušće konformacije polimernog lanca. Zahvaljujući dodatku akrilamida u polimerizaciji DADMAC, omogućeno je fluorescentno obeležavanje polielektrolita radi uočavanja mesta adsorpcije na vlaknima celuloze na konfokalnom laserskom skenirajućem mikroskopu. Slike dobijene na KLSM-u su potvrdile da u ovom slučaju ne dolazi do penetracije polielektrolita u ćelijski zid.

Merenja uticaja molekulske mase (8×10^3 g/mol; $1,1 \times 10^5$ g/mol; $4,0 \times 10^5$ g/mol) poli AM-ko-DADMAC približno jednake gustine naelektrisanja ($\epsilon \approx 3$ meq/g) pokazala su da je stepen adsorpcije značajno veći kod polielektrolita sa najmanjom molekulskom masom (slika 22). Veći stepen adsorpcije je objašnjen penetracijom polielektrolita u ćelijski zid što je i potvrđeno snimcima na KLSM-u. Ipak, polielektroliti male molekulske mase a veće gustine naelektrisanja ($\epsilon \approx 5$ meq/g) nisu doveli do povećanja adsorpcije najverovatnije usled izdužene konformacije polimernog lanca.



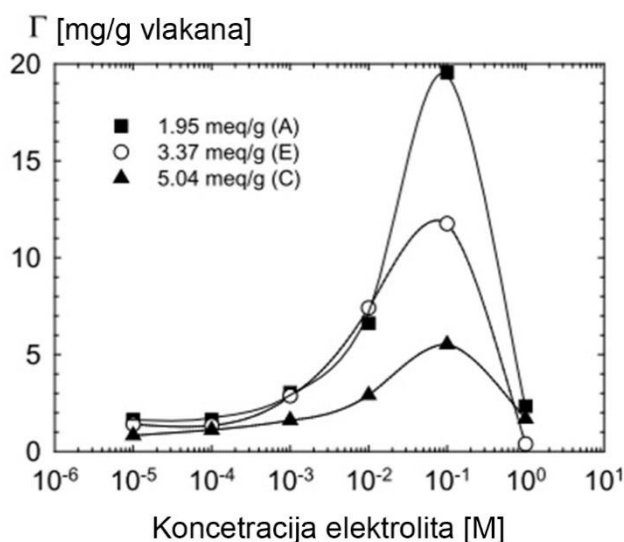
Slika 22. Adsorpcija poli (AM-ko-DADMAC) različite molekulske mase i slične gustine naelektrisanja na neosušenu kiseonikom beljenu pulpu četinarara (Horvath, 2006)

Na osnovu navedenog može se zaključiti da samo polielektroliti molekulske mase i gustine naelektrisanja ispod kritične vrednosti mogu biti adsorbovani unutar ćelijskog zida vlakana celuloze (Horvath, 2006).

Odstupanje od teorije Scheutjens-Fleer o adsorpciji polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu pokazala su ispitivanja (Horvath, 2006) o uticaju porasta koncentracije soli kod poli AM-ko-DADMAC-a. Najveći uticaj porasta koncentracije soli pokazao je poli(AM-ko-DADMAC) najmanje gustine naelektrisanja ($\epsilon \approx 1,95$ meq/g). Apсорbovana masa polielektrolita počinje da raste sa porastom koncentracije soli na 10^{-3} M NaHCO_3 , za sve gustine naelektrisanja (1,95; 3,37 i 5,04 meq/g). Veći stepen adsorpcije objašnjava se gušćom konformacijom polimernog lanca usled manjeg odbijanja istoimenih segmenata kao posledica dodatka soli. Najveći stepen adsorpcije je postignut pri koncentraciji soli od 10^{-1} M NaHCO_3 , za sve gustine naelektrisanja. Sa daljim porastom koncentracije soli, naelektrisanja bivaju u potpunosti zaklonjena što rezultuje smanjenom adsorpcijom, budući da je u pitanju jak polielektrolit kod koga je adsorpcija zasnovana na čisto elektrostatičkom principu. Navedena odstupanja mogu poslužiti kao dopuna teorije *Scheutjens-Fleer*-a o pozitivnom uticaju koncentracije soli u rastvoru polielektrolita i kod jakih polielektrolita zahvaljujući transformaciji konformacije polielektrolita uz prisustvo soli.

Može se zaključiti da adsorpcija polielektrolita na suprotno naelektrisanu površinu zavisi kako od molekulske mase, tako i od konformacije na koju se može uticati dodatkom soli i smanjenjem gustine naelektrisanja.

U slučaju adsorpcije poli (AM-ko-DADMAC) na vlakna celuloze (slika 23) utvrđeno je da je uticaj koncentracije soli najveći kod polielektrolita male gustine naelektrisanja (1,95 meq/g).

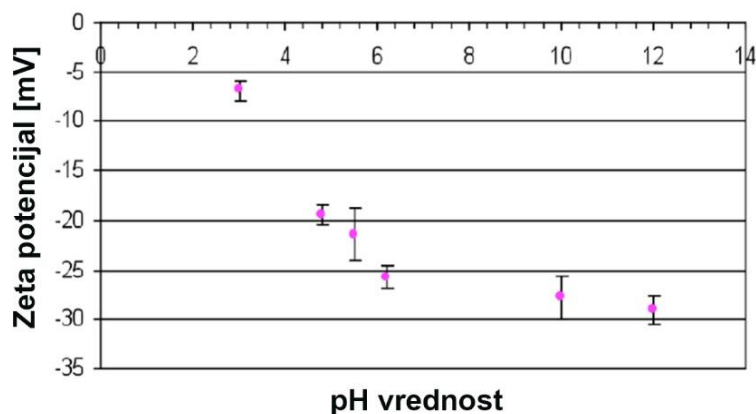


Slika 23. Adsorpcija poli(AM-ko-DADMAC) na vlakna celuloze u funkciji koncentracije NaHCO₃ (Horvath, 2006)

Porast adsorpcije polielektrolita na vlakna celuloze zabeležen je pri koncentraciji od približno 10⁻³ M NaHCO₃. Dalji porast je nastavljen sa koncentracijom od približno 10⁻² M NaHCO₃, što je objašnjeno razvojem uvijene konformacije lanca polimera usled zaklanjanja odbijanja između istoimenih naelektrisanja. Najveći stepen adsorpcije zabeležen je pri koncentraciji NaHCO₃ od 10⁻¹ M. S obzirom da se adsorpcija AM-ko-DADMAC bazira isključivo na elektrostatičkom privlačenju, dalji porast koncentracije soli dovodi do potpunog zaklanjanja naelektrisanja usled čega se adsorpcija smanjuje do minimuma.

3.6.2 Analiza adsorpcije polielektrolita na površinu drveta

Sposobnost elektrostatičkog vezivanja drveta može se pratiti preko vrednosti zeta potencijala. Ispitivanja na drvetu bora (*Pinus* spp.) su pokazala da vrednost zeta potencijala (slika 24) zavisi od pH vrednosti drveta (Zhou, 2008).



Slika 24. Zeta potencijal drveta u funkciji pH vrednosti (Zhou, 2008)

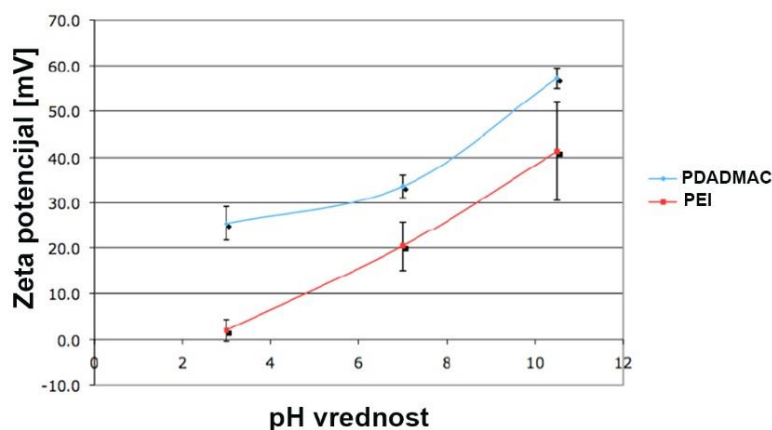
Pri nižim pH vrednostima ($\text{pH} = 2$) izmerena je vrednost zeta potencijala ispod -10 mV. Kada je $\text{pH} = 6$ vrednost zeta potencijala iznosila je -25 mV. Vrednost zeta potencijala nastavlja da raste sa porastom pH vrednosti, ali samo do -30 mV. Za $\text{pH} = 12$ vrednost zeta potencijala je bila nešto veća od -30 mV. Porast zeta potencijala od $\text{pH} = 4$ do $\text{pH} = 6$, objašnjava se disocijacijom vodonikovih jona iz karboksilnih kiselina, uključujući glukuronsku kiselinu, glukoronoksilan, galaktomanan i pektin. Pri pH vrednosti iznad 10, porast zeta potencijala pripisuje se disocijacijom fenolnih grupa lignina (Zhou, 2008).

S obzirom na utvrđen negativan zeta potencijal drveta pri svim pH vrednostima, potrebno je tretirati drvo pozitivnim rastvorom polielektrolita, tj. katjonskim polielektrolitima.

Tretiranjem drveta rastvorom PDADMAC odnosno PEI izmeren je pozitivan zeta potencijal. Vrednost zeta potencijala je i dalje u funkciji pH vrednosti rastvora ali i tipa polielektrolita. U oba slučaja vrednost zeta potencijala raste sa porastom pH vrednosti. Ipak, više vrednosti zeta potencijala ostvarene su nakon adsorpcije PDADMAC u odnosu na PEI.

Korišćenjem tri pH vrednosti rastvora polielektrolita ($\text{pH} = 3$; $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 10,5$) utvrđeno je da se najviši stepen adsorpcije dobija primenom rastvora najviše pH vrednosti (slika 25). Ovde je stepen adsorpcije izražen promenom tj. povećanjem zeta potencijala drveta. Za najvišu pH vrednost rastvora postiže se vrednost zeta potencijala smrče od 50 mV (za rastvor PDADMAC), odnosno 40 mV (za rastvor PEI). Vrednosti zeta

potencijala nakon adsorpcije polielektrolita iznose 33 i 20 mV (za rastvore PDADMAC i PEI, respektivno, za najvišu pH vrednost rastvora). Korišćenjem rastvora PDADMAC i PEI pri pH = 3, zeta potencijal drveta je mnogo manji (25 i 0 mV, respektivno).



Slika 25. Zeta potencijal čestica drveta nakon tretmana sa PEI i PDADMAC različitih pH vrednosti (Zhou, 2008)

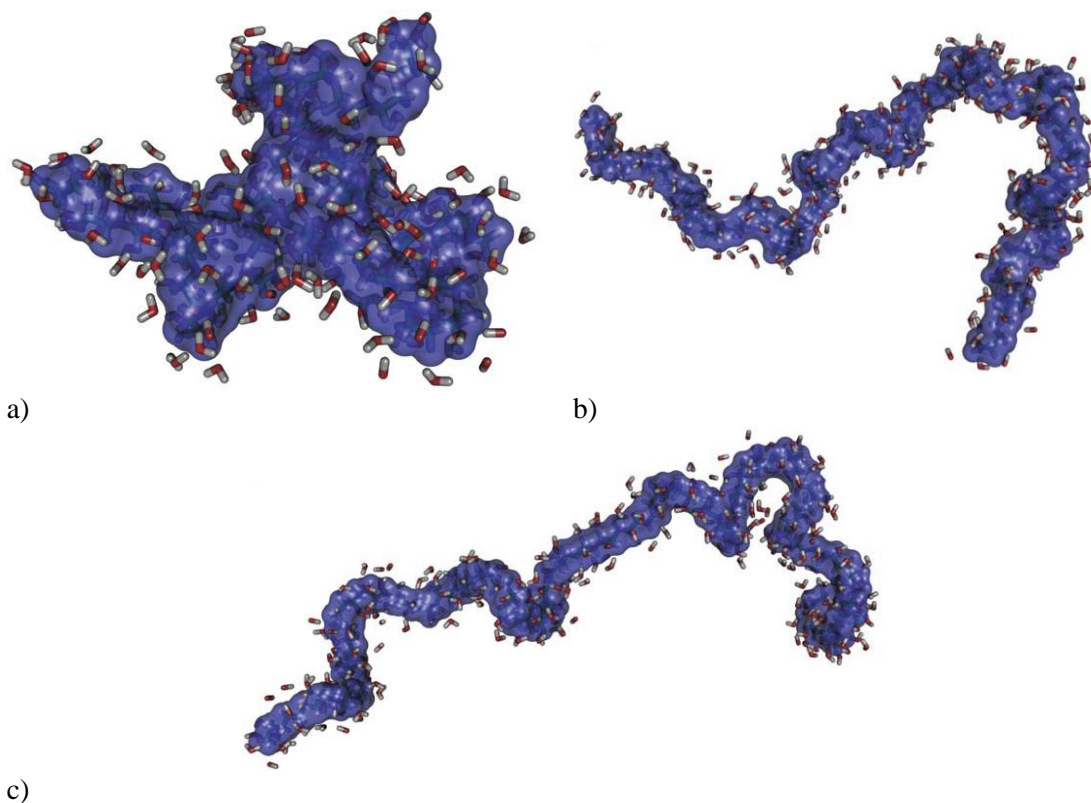
Dva faktora mogu dovesti do porasta pozitivnog zeta potencijala drveta. Prvo je količina naelektrisanja na površini drveta, a drugo je stepen jonizacije. Kako se stepen jonizacije jakih polielektrolita ne menja sa promenom pH vrednosti, porast pozitivnog zeta potencijala drveta posledica je porasta negativnog naboja sa porastom pH vrednosti. Pozitivni zeta potencijal drveta jeste posledica neutralizacije površinskog napona putem jona amonijuma, pri čemu ostaju katjonske grupe na površini. Što je viša pH vrednost, viši je i negativni potencijal drveta, odnosno veća količina amonijum jona je potrebna za neutralizaciju naboja. Veća količina zauzetih amonijum jona povlači sa sobom veću količinu katjonskih grupa, što dovodi do porasta pozitivnog zeta potencijala sa porastom pH vrednosti.

U slučaju slabih polielektrolita pH vrednost utiče na negativan naboj drveta ali i na stepen jonizacije polielektrolita. U slučaju PEI pri pH = 3 naboj drveta je nizak što znači da je potrebna mala količina naelektrisanja za neutralizaciju površine. Kolika količina polielektrolita je potrebna zavisi od njihovog naelektrisanja, koji zavisi od stepena jonizacije koji se menja sa promenom pH vrednosti. U navedenom slučaju izoelektrična tačka je značajno viša od pH vrednosti, što znači da je polielektrolit u potpunosti jonizovan tj. ima veliki potencijal. Konformacija PEI je izdužena. To znači da je u ovim uslovima potrebna mala količina polielektrolita za neutralizaciju površine.

U slučaju $\text{pH} = 7$ afinitet drveta prema adsorpciji polielektrolita je veći, a stepen jonizacije PEI je manji, pa će veća količina polielektrolita biti adsorbovana na površinu. Izmeren zeta potencijal nakon adsorpcije iznosio je 20 mV.

U slučaju $\text{pH} = 10,5$ afinitet drveta prema adsorpciji je najveći (najniži zeta potencijal), pa je potrebna i najveća količina naboja za neutralizaciju. Kako je pri ovim uslovima stepen jonizacije izuzetno nizak, PEI ima uvijenu konformaciju pa je moguća veća količina adsorpcija materijala na površini. Uz to, kako su jonske sile privlačenja u ovim uslovima slabe, postoji mogućnost formiranja drugih tipova veza (pre svega vodoničnih i Van der Waalsovih). Izmereni zeta potencijal nakon adsorpcije je iznosio između 40 i 50 mV.

Distribucija hidrofилnih atoma (atoma azota) iz PEI lanca i hidrofobnih atoma (atoma kiseonika) iz molekula vode određena je stepenom protonacije polielektrolita (slika 26).



Slika 26. Model konformacije linearnog PEI od 50 jedinica u zavisnosti od stepena protonacije: a) neprotonovano stanje; b) delimično protonovano stanje; c) visoko protonovano stanje (Choudhury and Roy, 2013)

Lanac PEI u visoko izduženoj konformaciji poseduje veću količinu molekula vode oko N atoma. Pozitivno naelektrisane amino grupe elektrostatički privlače molekule vode pa je njihova količina u prvim slojevima omotača veća nego na drugim mestima.

Spektroskopija fotoelektrona pomoću X-zraka (XPS) pokazuje koji su optimalni parametri rastvora sa stanovišta adsorpcije (praćeno preko porasta N signala). XPS analiza je pokazala da sadržaj soli nema uticaja na adsorpciju pri pH = 10,5. Izmeren sadržaj (N) atoma iznosio je nešto manje od 1 %. Za pH = 7 sadržaj soli ima najveći uticaj i to negativan. Izmeren sadržaj N bez dodatka soli iznosio je 4 %, dok je u ponovljenom eksperimentu izmereno 0,5 %. U slučaju pH = 3 izmeren sadržaj N je bio nešto ispod 3 %, dok je u eksperimentu bez dodataka soli iznosio oko 0,1 %. Zbog velike distribucije rezultata i nedoslednosti ponovljenog eksperimenta ovaj način nije uzet kao pouzdan za analizu uticaja pH i sadržaja soli na adsorpciju polielektrolita.

Carbon-Nitrogen-Sulfur Analyzer (CNS) je korišćen da bi se utvrdio stepen adsorpcije jednog sloja PEI pri različitim pH vrednostima i pri različitom sadržaju soli. Prema ovom ispitivanju najveći sadržaj azota koji se pripisuje PEI se javlja pri pH = 10,5. Ovo je u skladu sa merenjima zeta potencijala, da se najveći stepen adsorpcije očekuje pri pH = 10,5 jer drvo tada pokazuje najveći afinitet za elektrostatičko privlačenje. Za pH = 3 i pH = 7 sadržaj soli nema bitan uticaj na sadržaj azota.

Povećanje adsorpcije polielektrolita na površinu drveta može se postići povećanjem naboja drveta, što rezultuje većim afinitetom prema elektrostatičkom privlačenju (Zhou, 2008). Kako naboj drveta zavisi od njegove pH vrednosti, korišćenjem rastvora polielektrolita manje ili veće pH vrednosti u odnosu na prirodnu pH vrednost drveta, afinitet drveta prema elektrostatičkim interakcijama će se menjati.

Da bi se ostvario optimalan efekat adsorpcije polielektrolita na svojstva površine drveta lakirane vodorazrednim premazima, potrebno je ostvariti maksimalan stepen adsorpcije uz minimalnu koncentraciju rastvora polielektrolita. Pitanje adsorpcije nije ograničeno samo na količinu već i na mesto adsorpcije (površina ili unutrašnjost ćelijskog zida). Mesto adsorpcije je određeno molekulskom masom samih polielektrolita i njegovom gustinom naelektrisanja. Penetracija polielektrolita u unutrašnjost ćelijskog zida može imati i negativan uticaj na svojstva tretiranih uzoraka. U ispitivanju tretiranih

drvnih vlakana na svojstva tečenja papira utvrđeno je da veći stepen adsorpcije ne dovodi do poboljšanja svojstva tečenja papira (Gimåker, 2007). Ovaj efekat je objašnjen lokalizovanjem polielektrolita, uz pomoć KLSM, u ćelijskom zidu vlakana. Pretpostavlja se da je veća penetracija polielektrolita u ćelijske zidove dovela do većeg izdvajanja vode čime je zona kontakta između vlakana umanjena, što je rezultovalo padom plastičnih svojstava presovanih vlakana. Ipak ovo svojstvo bi moglo imati pozitivan uticaj na svojstva drveta lakiranog vodorazredivim premazom. Izdvajanje vode moglo bi dovesti do smanjenja bubrenja drveta, a time i hrapavosti podloge.

U analizi dubine penetracije različitih vrsta premaza *Rijckaert* i saradnici (2001) su ustanovili da se modifikacijom sastava vodorazredivih alkidnih premaza, dodatkom dugoujljane komponente, može usporiti brzina sušenja premaza, čime se i porast viskoziteta premaza usporava, što rezultuje većom dubinom penetracije. Manja dubina penetracije vode mogla bi umanjiti potrebno vreme za sušenje vodorazredivih premaza. Sa druge strane manja dubina penetracije može se odraziti na vrednost jačine adhezije vodorazredivog premaza.

3.7 Mogućnosti primene polielektrolita u površinskoj obradi drveta

Frenzel i saradnici (2011) su ispitivali uticaj tretmana uzoraka hrasta (*Quercus robur*) i belog bora (*Pinus sylvestris*) rastvorima katjonskih polielektrolita na stepen upijanja vode. Utvrđeno je da tretman rastvorima katjonskih polielektrolita smanjuje upijanje vode, zbog čega je data pretpostavka da ovaj tretman može dovesti do smanjenja bubrenja drveta i hrapavosti površine drveta. Koncentracija rastvora i molekulska masa rastvora polielektrolita su predstavljali ključan faktor optimizacije tretmana. U radu je ispitan i uticaj gustine naelektrisanja i stepena upijanja vode, ali značajna korelacija između ovih svojstava nije pronađena. U poređenju slabih i jakih polielektrolita na smanjenje upijanja vode slabiji polielektroliti su imali veći značaj. U ispitivanju su korišćeni predstavnici slabih i jakih polielektrolita u koncentracijama koje su u skladu sa evropskim regulativama: 0,1; 0,2; 0,5 i 1 %. Na uzorcima drveta koji su tretirani rastvorom polielektrolita izvršeno je merenje stepena upijanja vode i kontaktnog ugla pre i nakon tretmana rastvorom polielektrolita.

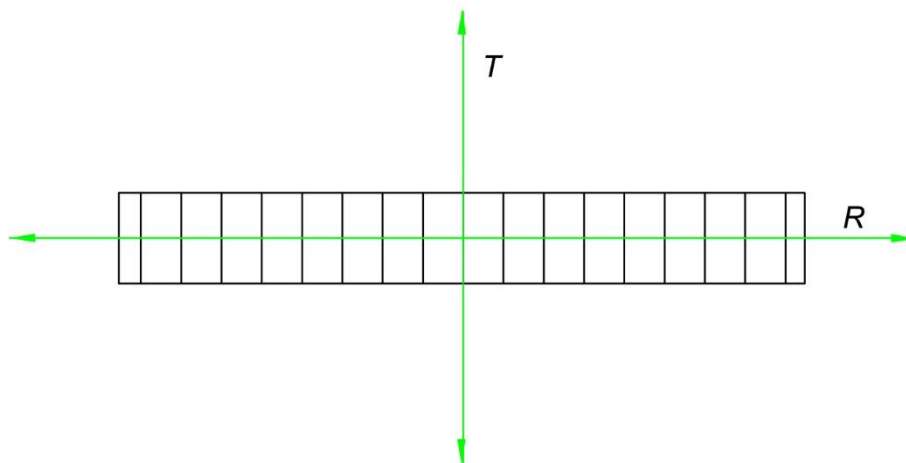
Primena polielektrolita koji se jednim krajem vezuju za površinu u cilju poboljšanja adhezije premaza već se koristi u automobilske industriji (SICOR postupak). Metod poboljšanja adhezije podrazumeva hemijsko vezivanje molekula za površinu podloge čime se stvaraju molekulski mostovi za vezivanje premaza za podlogu (*eng.* – surface grafting). Jedan od preduslova hemijskog vezivanja molekula (*eng.* – molecular brushes) za površinu je prisustvo odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini. U ispitivanju jačine adhezije različitih vrsta premaza namenjenih spoljašnjoj sredini na drvetu sekvoje, za hemijsko vezivanje premaza za podlogu korišćen je PEI i aminosilani (Gutowski, 2015). Za ostvarivanje veza sa podlogom neophodno je prisustvo većeg broja karboksilnih (–COOH) ili hidroksilnih (–OH) grupa. Iz tog razloga samom tretmanu prethodila je oksidacija površine koronarnim pražnjenjem i/ili oksidacija plamenikom. Rezultati su pokazali da se primenom navedenog postupka ostvaruju najviše vrednosti jačine adhezije (mereno metodom rešetke) nakon ubrzanog postupka weathering-a (600 h ozračivanja pod UV-B lampom sa pikom na 303 nm i 10 dana potapanja u vodi pri $t = 40^{\circ}\text{C}$) za sva tri tipa premaza.

4 EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ovog ispitivanja je bio utvrđivanje uticaja polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza. Interakcija premaza i podloge drveta trebalo bi indirektno da prikaže efekte modifikacije površinskog sloja drveta rastvorima polielektrolita.

U teorijskom delu ovoga rada prikazani su parametri koji mogu uticati na interakciju drveta i premaza. Imajući u vidu da se radi o velikom broju parametara, u cilju jasnijeg sagledavanja mogućnosti modifikacije površine drveta primenom polielektrolita ograničen je broj parametara koji je ispitivan u ovom radu. U skladu sa tim, sva ispitivanja su obavljena na uzorcima jedne drvene vrste (*Fagus moesiaca* C.), a uzorci su dobijeni iz dasaka iz radijalnog reza.

U ovom ispitivanju, očekivan je porast hrapavosti u površinskom sloju drveta usled kvašenja drveta vodom iz rastvora polielektrolita i/ili vodorazredivog premaza. Prethodno istraživanje (Todorović, 2006) koje je vršeno na sortimentima koji su izrezivani iz istih trupčica koji su korišćeni i za ovo ispitivanje, pokazalo je da je linearno utezanje drveta bukve u tangencijalnom pravcu više od dva puta veće, u odnosu na utezanje u radijalnom pravcu ($\alpha_t = 12,29\%$; $\alpha_r = 5,6\%$). Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da će najveći porast hrapavosti drveta u površinskom sloju, kao posledica bubrenja u kontaktu sa vodom, biti u tangencijalnom pravcu. Kod dasaka iz radijalnog reza pravac najvećeg bubrenja (tangencijalnog bubrenja) poklapa se sa pravcem visinskih parametara hrapavosti (R_a , R_z , R_t itd.), koji su ujedno i najčešće korišćeni parametri za karakterizaciju hrapavosti površine drveta (slika 27). U skladu sa tim, izborom dasaka iz radijalnog reza, obezbeđena je površina za ispitivanje kod koje se očekuje najveće bubrenje, a time i najveći porast hrapavosti, u pravcu određivanih parametara hrapavosti.



Slika 27. Prostorna orijentacija radijalnog (R) i tangencijalnog (T) bubrenja drveta daske iz radijalnog reza

Površine uzoraka su pripremljene brušenjem i to prvo mašinskim brušenjem na širokotračnoj brusilici, a zatim ručnim brušenjem, neposredno pre tretmana drveta rastvorima polielektrolita i/ili lakiranja. S obzirom na nedostatak podataka o optimalnom sistemu pripreme drveta za nanošenje vodorazredivih premaza, sa stanovišta mehaničkih i estetskih svojstva lakirane površine, obavljena su predispitivanja u kojima je ispitan uticaj različitih sistema brušenja na svojstva lakirane površine: hrapavost i adheziju očvrstnalog filma vodorazredivog premaza, na osnovu čega je odabran postupak pripreme.

Za izbor polielektrolita za tretman površine uzoraka korišćeni su podaci prethodnih istraživanja iz literature. Kako se drvena vlakna, kao i vlakna celuloze koja se koriste za proizvodnju papira dobijaju iz drveta pretpostavka je da će mehanizam adsorpcije rastvora polielektrolita u površinskom sloju drveta odgovarati mehanizmu koji je opisan u istraživanjima u oblasti papira. Iz tog razloga, iako se polielektrolita primenjuju u oblasti papira, kozmetike, industrije lekova itd. najveća pažnja posvećena je ispitivanjima iz oblasti vlakana celuloze, drvnih vlakana, furnira i masivnog drveta.

Imajući u vidu različite vidove vezivanja polielektrolita za podlogu u zavisnosti od toga da li se radi o jakom ili slabom tipu polielektrolita, za ispitivanja je odabran jedan jak i jedan slab tip polielektrolita. Usled malog broja ispitivanja interakcije drveta i polielektrolita, bilo je neophodno obaviti predispitivanja kako bi se utvrdili faktori koji imaju dominantan uticaj na mehanizam adsorpcije rastvora polielektrolita i kasnije na svojstva tretirane površine. U okviru predispitivanja ispitan je uticaj koncentracije i

vremena sušenja rastvora polielektrolita, kao i uticaj pH vrednosti rastvora na hrapavost tretirane površine, kao i na hrapavost i adheziju očvrstnalog filma premaza.

Nakon izbora koncentracije i pH vrednosti, kao i vremena sušenja rastvora polielektrolita obavljena su osnovna ispitivanja u kojima je efekat tretmana rastvorima polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivog premaza analiziran na osnovu promena tretiranog drveta u površinskom sloju.

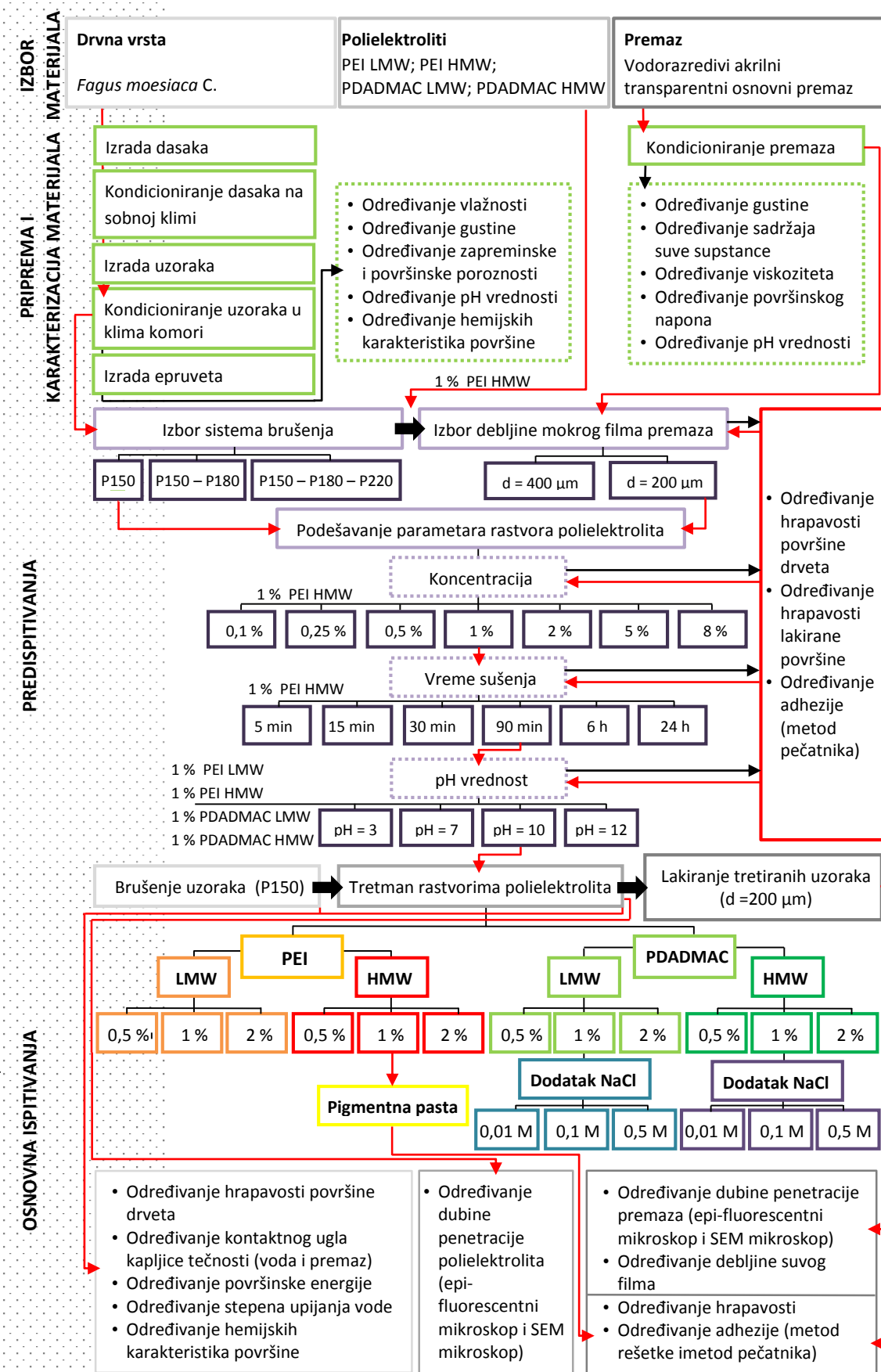
Za lakiranje je korišćen jedan tip vodorazredivih premaza (vodorazredivi akrilni transparentni osnovni premaz – VTA premaz). Imajući u vidu da literaturni podaci daju oprečne zaključke u pogledu uticaja završnog sloja premaza na vezivanje premaza i drveta, odlučeno je da se nanosi samo jedan sloj osnovnog VTA premaza, kao bi se dobilo što precizniji podatak o jačini veze između premaza i drveta.

Promene u površinskom sloju drveta nakon tretmana rastvorima polielektrolita ocenjene su na osnovu: hrapavosti, sposobnosti kvašenja vodom i VTA premazom, površinske energije, stepena upijanja vode i hemijskih karakteristika površine drveta. Dubina penetracije polielektrolita u drvo utvrđena je kvalitativno na osnovu epi-fluorescentnih snimaka, i kvantitativno na osnovu EDS analize, u sklopu SEM mikroskopije.

Interakcija VTA premaza i drveta bukve ocenjena je na osnovu karakteristika očvrstnalog filma premaza: debljine, dubine penetracije premaza, hrapavosti površine i jačine adhezije.

Nakon sprovedenih ispitivanja uticaja polielektrolita na interakciju drveta bukve i VTA premaza, utvrđen je najpogodniji tretman rastvorom polielektrolita sa stanovišta posmatranih svojstva lakirane površine (hrapavosti i jačine adhezije). U poslednjem delu osnovnih ispitivanja ispitana je mogućnost modifikacije bajca primenom rastvora polielektrolita koji je nakon tretiranja drveta pokazao optimalne rezultate.

Shematski prikaz plana ispitivanja dat je prema fazama rada (slika 28).



Slika 28. Plan eksperimentalnog rada

Eksperimentalni deo ovog rada sastojao se iz sledećih faza:

- I faza – **Izbor materijala;**
- II faza – **Priprema i karakterizacija materijala;**
- III faza – **Predispitivanja:**
 - Uticaj pripreme podloge, debljine mokrog filma premaza i tretmana rastvorom polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivog premaza;
 - Uticaj parametara rastvora polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivog premaza:
 - Uticaj koncentracije rastvora polielektrolita;
 - Uticaj vremenskog intervala između tretmana rastvorom polielektrolita i lakiranja;
 - Uticaj pH vrednosti rastvora polielektrolita;
- IV faza – **Osnovna ispitivanja:**
 - Uticaj tretmana rastvorima polielektrolita na svojstva tretiranog drveta;
 - Uticaj rastvora polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza;
 - Mogućnost modifikacije bajca rastvorom polielektrolita.

Izbor i priprema materijala za ispitivanje, kao i postupci tretiranja drveta rastvorima polielektrolita i lakiranja VTA premazom dati su u prvom delu ovog poglavlja (tačke 4.1, 4.2 i 4.3, respektivno). U drugom delu poglavlja date su metode ispitivanja za pojedine komponente koje grade sistem drvo-premaz (tačka 4.4.1 i 4.4.2), metode utvrđivanja pozicije polielektrolita u drvetu (tačka 4.4.3), kao i metode vrednovanja interakcije drveta i premaza (tačka 4.4.4).

4.1 Izbor materijala

4.1.1 Drvna vrsta

U radu su korišćeni uzorci domaće bukve (*Fagus moesiaca* C.). Ova drvna vrsta pripada rodu *Fagus* koji je najrasprostranjeniji na teritoriji Srbije. Bukva je difuzno porozna drvna vrsta sa bakuljavim drvetom, koju karakteriše pojava lažne srčevine (Šoškić i Popović, 2002). U poređenju sa crvenkastim tonom boje evropske bukve (*Fagus sylvatica* L.), drvo domaće bukve (*Fagus moesiaca* C.) ima beli ton boje (Todorović,

2006). Prstenovi prirasta su markantni i koncentrični, mada mogu biti i talasasti i onda su slabo uočljivi (Vilotić, 2000). Drvo je sjajno na radijalnom preseku (Šoškić i Popović, 2002), a trake lignuma, širine do 1 mm, vidljive su na svim presecima.

Uzorci bukve koji su korišćeni u radu uzeti su iz nastavne baze „Debeli Lug“, Šumarskog fakulteta u Beogradu, iz gazdinske jedince „Crna Reka“. Za ispitivanja su korišćene daske samo iz radijalnog reza, kako bi se isključio uticaj anatomskog pravca na rezultate ispitivanja.

4.1.2 Polielektroliti

U radu su korišćena dva tipa polielektrolita od kojih je prvi predstavnik jakih – poli(dialildimetilamonijum-hlorid) (PDADMAC), a drugi slabih polielektrolita – polietilenimin (PEI). Jake polielektrolite karakteriše isključivo elektrostatičko vezivanje, dok je kod slabih polielektrolita zastupljen i neelektrostatički, najčešće kovalentni sistem vezivanja. Da bi se utvrdilo kako mesto adsorpcije polielektrolita u tkivo drveta utiče na svojstva tretiranog drveta lakiranog vodorazredivim premazom korišćene su dve molekulske mase polielektrolita razreda: 10^5 i 10^3 Da. Prethodna ispitivanja na vlaknima celuloze su pokazala da niži razred molekulske mase obezbeđuje „prolaz“ polimernih lanaca u ćelijski zid kada je gustina naelektrisanja ispod kritične vrednosti (Horvath, 2006). U navedenom ispitivanju drugi razred molekulske mase (10^5 Da) polielektrolita nije imao mogućnost penetracije u ćelijski zid. Cilj je bio utvrditi da li mehanizam vezivanja polielektrolita za hemijske konstituente zidova ćelija drveta ima uticaja na upijanje vode i svojstva lakirane površine drveta nakon tretmana.

U tabeli 1 data je specifikacija korišćenih polielektrolita, na osnovu podataka proizvođača.

Tabela 1. Specifikacija rastvora polielektrolita prema podacima proizvođača

Vrsta polielektrolita	Proizvođač	Trgovački naziv/ kataloški broj	Molekulska masa [g/mol]	Skraćenica koja je korišćena u radu	pH vrednost
PEI	Sigma-Aldrich	408700	1.800	PEI LMW	12,0
PEI	MP Biomedicals	0219544491	50.000 – 100.000	PEI HMW	10,5 – 11,0
PDADMAC	Katpol- Chemie	Polyquat 40 U 05	100.000 – 200.000	PDADMAC LMW	5,0 – 8,0
PDADMAC	Sigma-Aldrich	409014	8.000	PDADMAC HMW	5,0 – 7,0

4.1.3 Vodorazredivi premaz

Nakon tretmana uzorci su lakirani osnovnim vodorazredivim transparentnim akrilnim premazom („AQUAL - Osnovni lak za nameštaj“, proizvođač Pitura d.o.o., Srbija). Formulacija premaza data je u tabeli 2.

Tabela 2. Formulacija VTA premaza

Naziv komponente	Hemijski sastav komponente	Sadržaj [%]
Smola	Vodena (–OH funkcionalna) emulzija kopolimera estara akrilne i metakrilne kiseline	70,5
Koalescent	Butil glikol etar	8,3
Rastvarač/Razređivač	Demineralizovana voda	15,8
Sredstvo za poboljšanje kvašenja	Hidrofilni vodeni rastvor blok kopolimera	0,8
Sredstvo protiv penušanja	Emulzija kopolimera polietar siloksana (sa zasićenim kiselinama)	0,6
Sredstvo protiv taloženja	Zasićen silicijum-dioksid	0,5
Sredstvo protiv promene boje tokom lagerovanja	Mešavina dimetanola i smeše različitih izodiazola	0,2
Sredstvo za poboljšanje razlivanja	Akrilni kopolimer neutralizovan aminom, bez dodatka silikona	1,2
Ugušćivač	Nejonski vodeni rastvor poliuretana	2,1

4.1.4 Vodeni bajc

Bajc je napravljen kao 10 % rastvor pigmentne paste (025 AC SERIE COLORATA, proizvođač Verinlegno, Italija) u demineralizovanoj vodi. Rastvor polielektrolita koji je pokazao najbolja svojstva u pogledu smanjenja hrapavosti lakirane površine i očuvanja vrednosti jačine adhezije VTA premaza upotrebljen je za modifikaciju rastvora bajca. Modifikovani bajc je napravljen tako što je 10 g pigmentne paste rastvoreno u 100 g najpovoljnijeg rastvora polielektrolita. Homogenizacija rastvora je ostvarena mešanjem na magnetnoj mešalici.

4.1.5 Pomoćni materijali

pH vrednost rastvora polielektrolita podešavana je dodatkom hlorovodonične kiseline (HCl) (36 % HCl, *p.a.* proizvođač Centrohem d.o.o., Srbija), odnosno natrijum-hidroksida (NaOH) (1 M NaOH, *p.a.* proizvođač Institut MOL, Srbija).

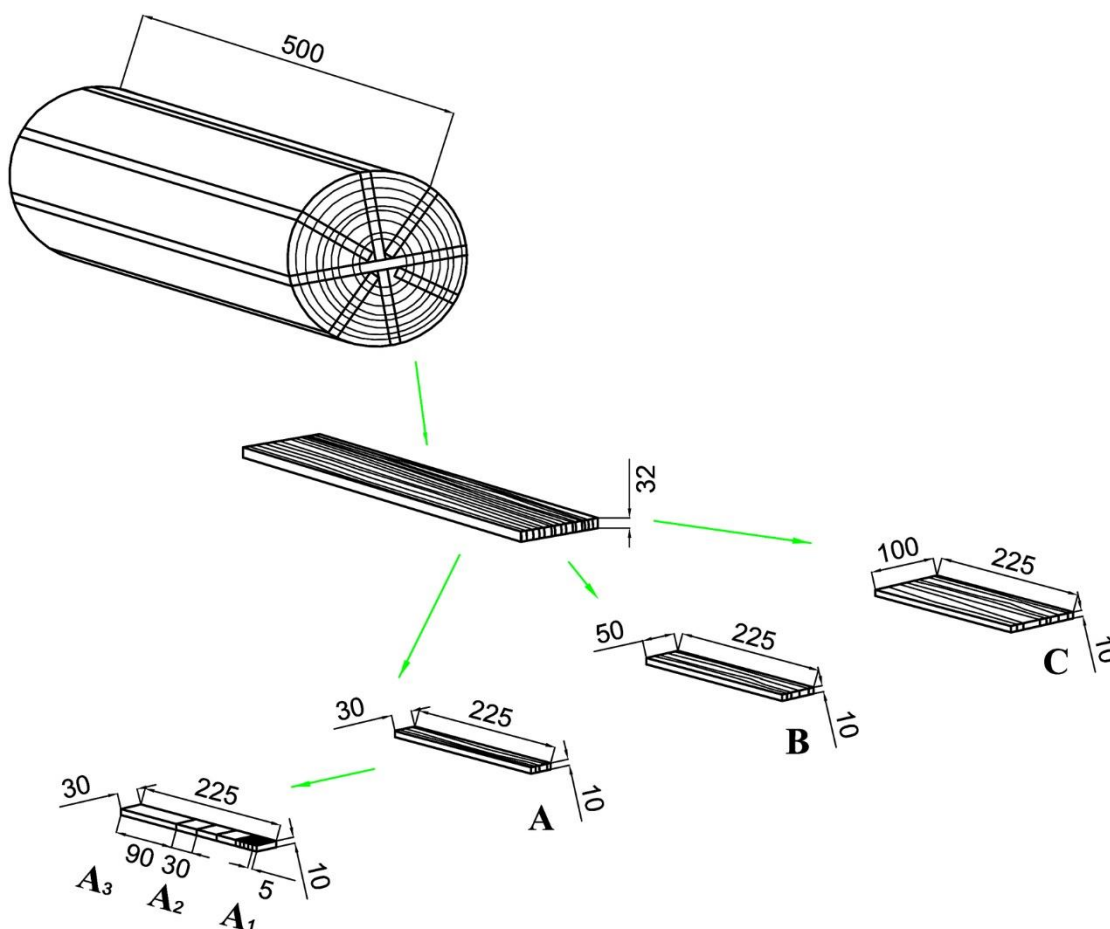
U rastvore treće grupe dodavana je so NaCl u različitim količinama (0,01 M; 0,1 M i 0,5 M) (NaCl, *p.a.*, proizvođač VWR, USA).

Obeležavanje rastvora polielektrolita u cilju utvrđivanja tačne pozicije penetracije u tkivo drveta obavljeno je pomoću rodamina B (proizvođač Centrohema d.o.o., Srbija).

4.2 Priprema materijala

4.2.1 Priprema uzorka drveta bukve

Metodom slučajnog izbora odabrana su tri stabla bukve. Stabla su izrezivana na trupčice dužine 50 cm iz kojih su iz beljike izrezivane radijalne daske debljine oko 32 mm (slika 29). Prosušene daske su kondicionirane u kontrolisanim uslovima radne sredine ($t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\varphi = (50 \pm 5) \%$) tokom mesec dana u cilju izjednačavanja vlage po debljini daske.

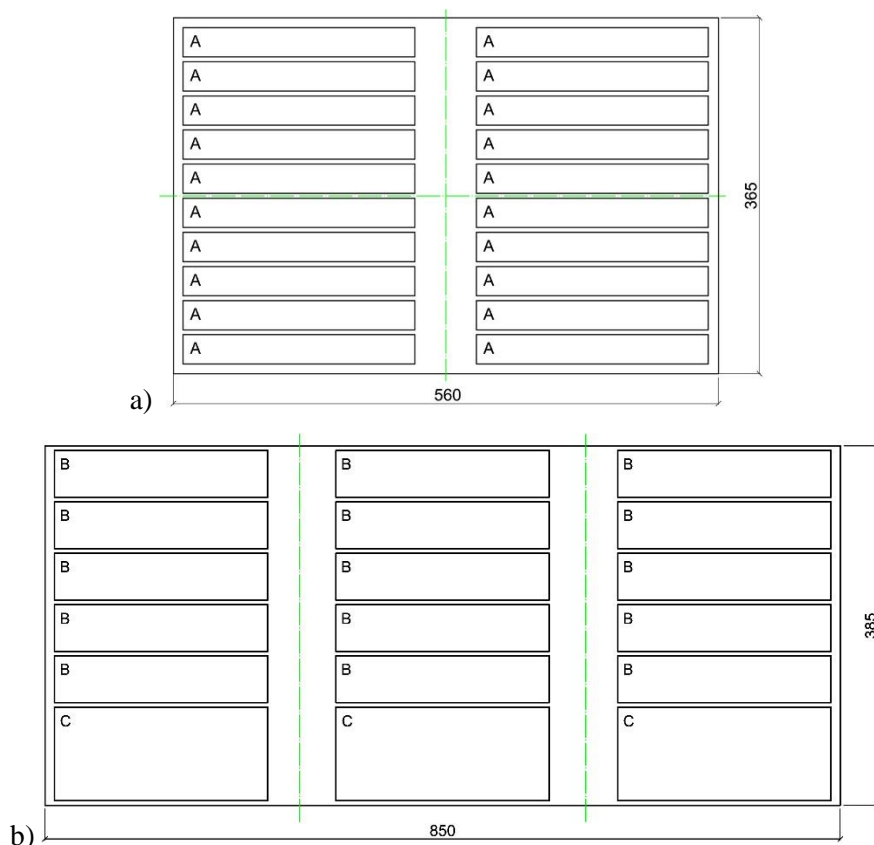


Iz radijalnih dasaka izrađeni su uzorci debljine 10 mm paranjem na tračnoj testeru. Šire i uže strane uzoraka poravnate su obradom na ravnalici/debljači. Dimenzije uzoraka i epruveta koje su korišćene za ispitivanja u ovom radu date su u tabeli 3.

Tabela 3. Dimenzije uzoraka i epruveta koji su korišćeni u radu

Oznaka uzorka	Dimenzije [mm]	Oznaka epruvete	Dimenzije [mm]
A	225 × 30 × 10	A ₁	5 × 30 × 10
		A ₂	30 × 30 × 10
		A ₃	90 × 30 × 10
B	225 × 50 × 10	/	/
C	225 × 100 × 10	/	/

Da bi se omogućilo brušenje na širokotračnoj brusilici, uzorci su lepljeni na površinu furnirane ploče iverice (slika 30).



Slika 30. Shemski prikaz uzoraka zalepljenih na površinu ploče za: a) analizu svojstava drveta i uticaja tretmana; b) analizu svojstava drveta pre i nakon tretmana i svojstava očvrstnulog filma premaza (oznake A, B i C odgovaraju dimenzijama uzoraka iz table 3)

Unutar svake ploče formirane su grupe uzoraka koje su kasnije tretirane odgovarajućim rastvorom polielektrolita. Prilikom formiranja grupa, vođeno je računa da unutar svake grupe budu zastupljeni uzorci iz sva tri trupca koja su korišćena u radu. Kondicioniranje uzoraka vršeno je tokom dva meseca u klima komori (firma Tarkett, d.o.o., Srbija) sa kontrolisanim parametrima sredine ($t = (15 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $\varphi = (50 \pm 2) \%$). Režim kondicioniranja uzoraka podešen je tako da obezbedi procenat vlažnosti u drvetu ispod 10 %. Nakon kondicioniranja, ploče sa nalepljenim uzorcima su čuvane u najlonskoj ambalaži kako bi se isključio uticaj parametara radne sredine na vlažnost.

Priprema površine uzoraka je vršena brušenjem gornje šire strane na širokotračnoj brusilici (LSM 8, Karl Heesemann 86 Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Bad Oeynhausen, Nemačka). Mašina je opremljena sa 4 agregata, pri čemu prva tri agregata poseduju pritisni element u obliku valjka dok je četvrti pritisni element greda. Brušenje je izvršeno u četvorostepenom sistemu korišćenjem sledećih numeracija brusne trake: P60, P80, P100, P150. U cilju isključivanja uticaja zatupljenosti brusnog alata na kvalitet obrađene površine brušenje je vršeno sa novim trakama. Brzina brušenja je iznosila 20 m/s, dok je brzina kretanja transportne trake iznosila 16,5 m/min.

4.2.1.1 Odabir sistema završne pripreme uzoraka

Uzorci su, nakon mašinskog brušenja, brušeni ručno u tri sistema. Sistemi brušenja su formirani poštujući pravilo o dozvoljenom preskakanju maksimalno jedne numeracije brusne trake u redosledu smenjivanja brusnih traka (tabela 4). Brušenje je vršeno ručnom papučom, kako bi se umanjilo variranje pritiska po površini uzoraka tokom brušenja. Pravac brušenja je odgovarao pravcu drvnih vlakana, a smer brušenja smeru poslednje obrade u mašinskom brušenju.

Tabela 4. Sistemi ručnog brušenja

Sistem brušenja	Numeracija brusne trake
I	P150
II	P150 – P180
III	P150 – P180 – P220

Na osnovu rezultata ispitivanja (tačka 5.2.1) odabran je I sistem brušenja (tabela 4) za pripremu uzoraka za ispitivanje. Imajući u vidu da sveža površina uzoraka osigurava

najviše vrednosti jačine adhezije (Sernek, 2002), uzorci su ručno brušeni brusnom papučom pomoću brusnog papira numeracije P150 neposredno pre tretmana uzoraka rastvorom polielektrolita. Na ovaj način uklonjene su nečistoća sa površine uzoraka i dobijena je sveža površina u hemijskom smislu.

Nakon ručnog brušenja, uzorci su izrezivani na epruvete odgovarajućih dimenzija (tabela 3) u zavisnosti od svojstava koja su ispitivana.

U cilju uklanjanja potencijalno deponovanih nečistoća koja mogu dospeti na površinu drveta iz radne sredine, pre dalje obrade vršeno je čišćenje površine komprimovanim vazduhom.

4.2.2 Priprema rastvora polielektrolita

Postupak pripreme rastvora sastojao se iz nekoliko faza:

- podešavanje rastvora polielektrolita na zadatu koncentraciju;
- homogenizacija pripremljenog rastvora mešanjem;
- podešavanje pH vrednosti polielektrolita;
- mešanje rastvora odgovarajuće pH vrednosti tokom dodatnih 15 min na magnetnoj mešalici.

U komercijalnom obliku polielektroliti dolaze u formi rastvora različitih koncentracija, molekulskih masa i pH vrednosti. Podešavanje potrebne koncentracije vršeno je razblaživanjem koncentrovanih rastvora pomoću dejonizovane vode (DEMIvoda, proizvođač „Gram”, Srbija) električne provodljivosti od acc. 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Razblaženi rastvori homogenizovani su mešanjem na magnetnoj mešalici tokom 2 h, pri brzini obrtaja od 1000 o/min¹.

4.2.2.1 Odabir parametra rastvora polielektrolita

U cilju definisanja parametara koji imaju najveći uticaj na interakciju drveta i polielektrolita obavljena su predispitivanja u kojima su korišćeni materijali koji su izabrani za osnovna ispitivanja (tačka 4.1).

U okviru predispitivanja ispitan je:

- Uticaj koncentracije rastvora polielektrolita na osnovna svojstva očvrsnulog filma VTA premaza;
- Uticaj vremena sušenja rastvora polielektrolita na osnovna svojstva očvrsnulog filma VTA premaza;
- Uticaj pH vrednosti rastvora polielektrolita na interakciju drveta i VTA premaza.

Ocena uticaja parametara rastvora polielektrolita: pH vrednosti i koncentracije rastvora, kao i vremena sušenja rastvora polielektrolita, na interakciju tretirane površine drveta i VTA premaza data je na osnovu vrednosti hrapavosti površine (tačka 4.4.1.2): pre tretmana, nakon tretmana rastvorom polielektrolita i nakon lakiranja VTA premazom. Takođe, analiziran je uticaj parametara pripreme i obrade (sušenja) rastvora polielektrolita na vrednosti jačine adhezije VTA premaza (tačka 4.4.4.2).

- Podešavanje koncentracije rastvora polielektrolita

U ispitivanjima koja se bave tretmanom vlakana drveta i listova furnira rastvorom polielektrolita, prosečna koncentracija rastvora kretala se u opsegu od 0,1 do 5 % [% wt]. Imajući u vidu mali broj istraživanja koja se direktno odnose na tretman drveta rastvorom polielektrolita, ispitano je kako koncentracija rastvora polielektrolita utiče na svojstva lakirane površine (hrapavost i adheziju) na primeru jednog polielektrolita (PEI HMW). Korišćene su sledeće koncentracije rastvora: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 5 i 8 %. Ova faza predispitivanja imala je za cilj utvrđivanje koncentracije rastvora polielektrolita za dalja ispitivanja.

- Podešavanje pH vrednosti rastvora polielektrolita

Radi ispitivanja uticaja pH vrednosti rastvora polielektrolita na stepen adsorpcije polielektrolita, kao i na svojstva tretirane površine, uzorci bukve su tretirani sa rastvorima slabih i jakih polielektrolita četiri pH vrednosti: 3; 7, 10 i 12. Prve tri navedene vrednosti pH (3; 7 i 10) uzete su na osnovu prethodnih ispitivanja drugih autora na vlaknima celuloze i listovima furnira (Horvath, 2006; Zhou, 2008). Imajući u vidu da sa daljim porastom pH vrednosti (iznad 10), dolazi do porasta naelektrisanja drveta usled

disocijacije lignina, u predispitivanje su uključeni i rastvori pH vrednosti 12. Pri ovoj pH vrednosti očekuje se veće bubrenje drveta, koje nastaje kao posledica porasta dimenzija pora. Početne pH vrednosti korišćenih polielektrolita navedene su u tabeli 1. Korišćene pH vrednosti rastvora (3, 7 i 10) su u skladu sa EN regulativom o toksičnosti supstanci (REGULATION (EC) No 1272/2008).

- Podešavanje vremena sušenja rastvora polielektrolita

U organizaciji površinske obrade neophodno je utvrditi trajanje i vremenski redosled pojedinih operacija. U skladu sa tim poslednja faza predispitivanja podrazumevala je analizu uticaja vremena lakiranja, mereno od trenutka nanošenja rastvora polielektrolita, na posmatrana svojstva lakirane površine (hrapavost lakirane površine i adheziju premaza). U ovoj fazi predispitivanja na uzorke tretirane 1 % rastvorom PEI HMW pH = 10 nanošen je vodorazredivi premaz u vremenskom intervalu od 5 min, 15 min, 30 min, 90 min, 6 h i 24 h od trenutka nanošenja rastvora polielektrolita.

4.2.2.1.1 Parametri rastvora polielektrolita koji će biti korišćeni u radu

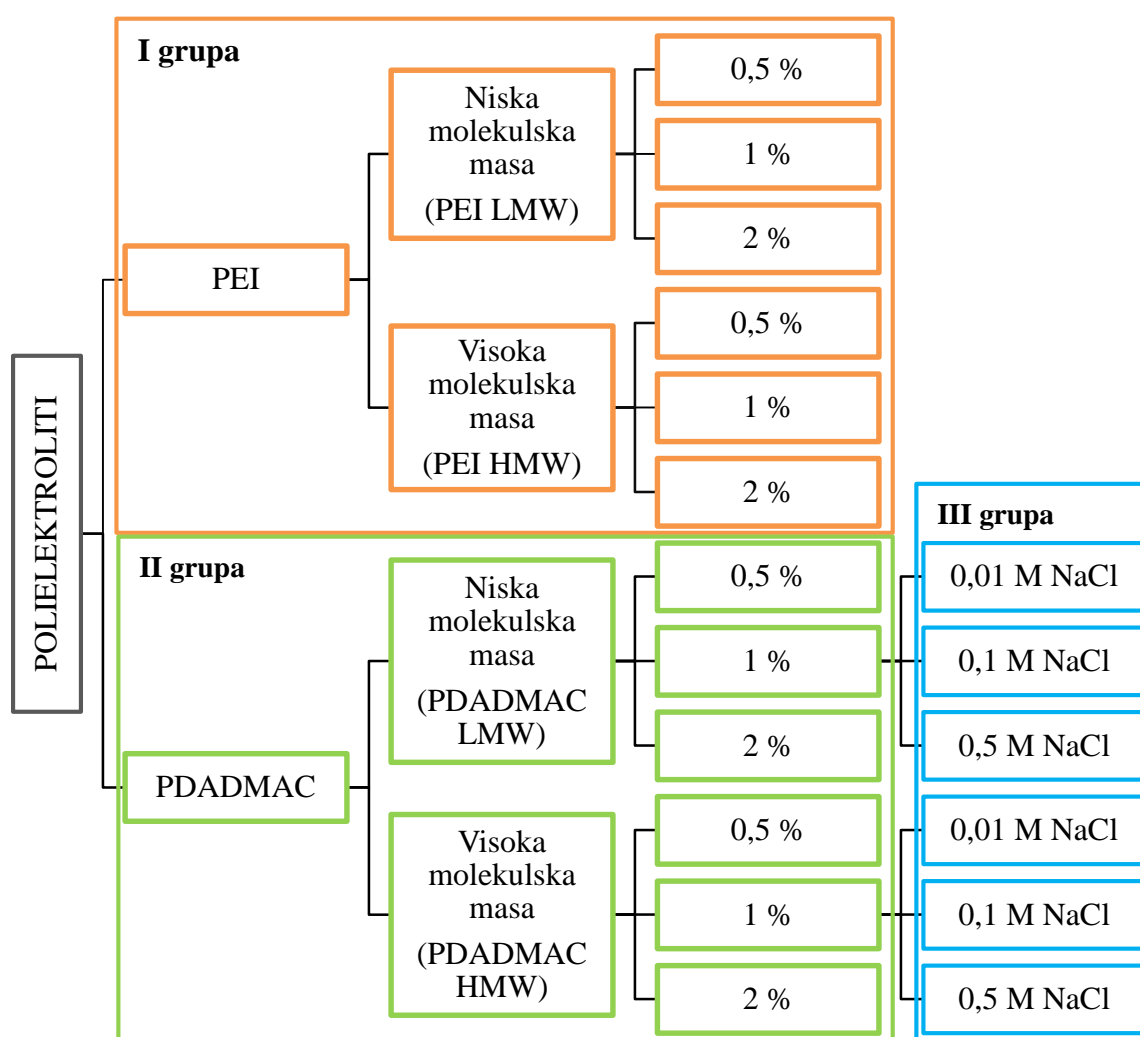
Na osnovu rezultata ispitivanja (tačka 5.2.2.3) za dalja ispitivanja pH vrednost svih rastvora polielektrolita je podešena na 10.

Koncentracije rastvora polielektrolita su izabrane tako da odgovaraju zakonskim ograničenjima u pogledu emisije organskih komponenti (VOC) u vazduh. Izabrane koncentracije su u skladu sa prethodnim ispitivanjima na vlaknima celuloze i površinama furnira i iznosile su: 0,5; 1 i 2 %.

Imajući u vidu da pH vrednost rastvora nema uticaja na stepen disocijacije jakih polielektrolita, a time i na oblik konformacije polimera, variranje oblika konformacije u cilju postizanja višeg stepena adsorpcije kod ovog tipa polielektrolita omogućeno je dodatkom soli NaCl. So je dodavana u 1 % rastvor PDADMAC, male i velike molekulske mase u količinama od: 0,01 M; 0,1 M i 0,5 M.

Ukupno je pripremljeno 18 rastvora polielektrolita, od čega je 6 rastvora PEI i 12 rastvora PDADMAC. Radi lakšeg praćenja rezultata ispitivanja svi tretmani koji su korišćeni u osnovnom delu ispitivanja su podeljeni u tri grupe (slika 31):

- I grupa – tretman rastvorom PEI različite molekulske mase i koncentracije;
- II grupa – tretman rastvorom PDADMAC različite molekulske mase i koncentracije;
- III grupa – tretman 1 % rastvorom PDADMAC različite molekulske mase sa dodatkom NaCl u različitoj količini.



Slika 31. Parametri pripremljenih rastvora polielektrolita

Kako se svaka grupa rastvora polielektrolita sastojala od 6 podgrupa, osnovna ispitivanja su sprovedena na ukupno 19 podgrupa uzoraka (18 podgrupa uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita i 1 podgrupa netretiranih uzoraka). Uz to, prilikom

analize efekta tretmana rastvorima polielektrolita za poređenje su korišćeni uzorci tretirani vodom koji su činili 20-tu podgrupu uzoraka. Tretman vodom podrazumevao je nanošenje destilovane vode na površinu uzoraka pomoću sunderastog valjka, po istom postupku koji je korišćen za nanošenje rastvora polielektrolita (tačka 4.3.1).

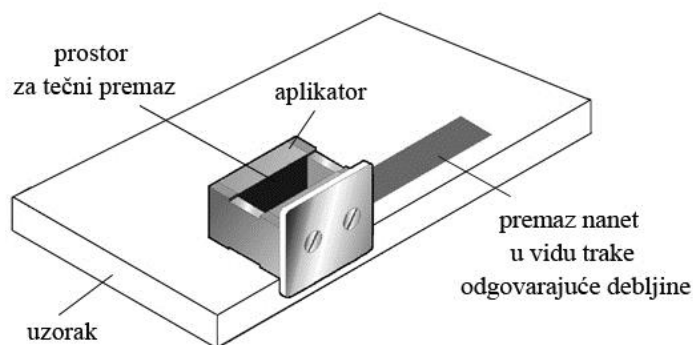
4.3 Površinska obrada uzoraka

4.3.1 Nanošenje rastvora polielektrolita

Nanošenje rastvora polielektrolita vršeno je ručno pomoću valjka sa sunderastom oblogom. Ova vrsta obloge je namenjena nanošenju vodenih bajceva i premaza. Nanošenje i sušenje tretiranih uzoraka rastvorima polielektrolita vršeno je u kontrolisanim uslovima radne sredine ($t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ i $\varphi = (55 \pm 5) \%$).

4.3.2 Nanošenje premaza

Primenom uobičajenih tehnika ručnog nanošenja premaza, koji se koriste u praksi, ujednačenost nanosa premaza u velikoj meri zavisi od umešnosti i preciznosti osobe koja vrši nanošenje. Kako bi se osigurala ravnomernost nanosa premaza po površini uzorka, za nanošenje premaza izabrana je tehnika izvlačenja, koja se koristi samo u laboratorijskim uslovima (Jaić i Živanović, 1993). Nanošenje VTA premaza (slika 32) vršeno je u kontrolisanim uslovima radne sredine ($t = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$; $\varphi = (50 \pm 5) \%$) primenom četvorostranog nanosača sa fiksnom visinom procepa (Model 360, proizvođač Erichsen, Nemačka). Teorijska debljina mokrog filma premaza iznosila je 400 i 200 μm a širina formiranih traka 40 mm.



Slika 32. Četvorostrani nanosač sa fiksnom visinom procepa

Sušenje lakiranih uzoraka vršeno je u kontrolisanim uslovima radne sredine ($t = (23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ i $\varphi = (50 \pm 5) \%$).

4.3.3 Nanošenje bajca

Bajcovanje uzorka je obavljeno u poslednjoj fazi osnovnih ispitivanja. Bajc je nanet valjkom sa sunderastom oblogom u prosečnoj količini od $50 - 60 \text{ g/m}^2$, na sveže obrušenu površinu uzoraka drveta (ručno brušenje P150). Nakon bajcovanja površine (nakon 90 min) uzorci su lakirani VTA premazom. Bajcovanje uzoraka je obavljeno u kontrolisanim uslovima radne sredine.

4.4 Metode ispitivanja

4.4.1 Određivanje parametara podloge

4.4.1.1 Osnovna fizička svojstva drveta

Poznavanje svojstava podloge obezbeđuje bolje razumevanje interakcije drveta i vodorazredivog premaza. Vrednosti osnovnih fizičkih svojstava velikog broja drvnih vrsta poznate su iz literature. Ipak, imajući u vidu veliki broj faktora koji utiču na rast i razvoj drveta (stanište, poreklo sirovine itd.) izvršeno je određivanje osnovnih fizičkih svojstava uzoraka drveta bukve (*Fagus moesiaca* C.) koji su korišćeni u ovom radu.

Izvršeno je određivanje sledećih fizičkih svojstava drveta:

- Vlažnosti drveta;
- Gustine drveta;
- Poroznosti drveta;
- pH vrednosti drveta.

Određivanje osnovnih fizičkih svojstava drveta bukve vršeno je u Laboratoriji za hemijsko-mehaničku preradu drveta na Šumarskom fakultetu u Beogradu.

4.4.1.1.1 Određivanje vlažnosti drveta

Vlažnost drveta određena je gravimetrijskom metodom prema standardu ISO 3130:1975. Od pripremljenih uzoraka izrezano je 30 epruveta dimenzija $30 \times 30 \times 10$ mm kojima je merena masa u uslovima radne sredine nakon kondicioniranja ($t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\varphi = (50 \pm 5) \%$) i masa u apsolutno suvom stanju. Odstranjivanje vlage iz drveta vršeno je sušenjem u laboratorijskoj sušnici tokom 3h na temperaturi od 60°C , i naredna 2h na temperaturi od $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Smatra se da su epruvete dostigle apsolutno suvo stanje vlažnosti, ako gubitak mase epruveta u toku četiri sata zadržavanja na temperaturi $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ nije veći od 0,2 % (Šoškić i Popović, 2002). Navedeni period sušenja bio je dovoljan za postizanje apsolutnog stanja vlažnosti, što je utvrđeno na osnovu razlike mase epruveta nakon prvog ciklusa sušenja i nakon dodatnog sušenja na temperaturi od 105°C tokom 4h. Masa uzoraka pre i nakon sušenja izmerena je na tehničkoj vagi sa tačnošću na dve decimale. Izračunavanje vlažnosti drveta obavljeno je pomoću formule:

$$v_a = \frac{m_v - m_0}{m_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4)$$

gde je: v_a – apsolutna vlažnost; m_v – masa vlažne epruvete [g]; m_0 – masa epruvete u apsolutno suvom stanju vlažnosti [g].

4.4.1.1.2 Određivanje gustine drveta

Određivanje gustine drveta vršeno je u skladu sa standardom ISO 3131:1975. Epruvete za određivanje vlažnosti upotrebljene su za određivanje gustine drveta u apsolutno suvom stanju i nakon perioda klimatizacije. Za izračunavanje gustine drveta korišćene su sledeće formule:

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (5)$$

gde je ρ_0 – gustina drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti; m_0 – masa drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti [g]; V_0 – zapremina drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti [cm^3].

$$\rho_v = \frac{m_v}{V_v} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (6)$$

gde je ρ_v – gustina drveta nakon perioda klimatizacije; m_v – masa drveta nakon perioda klimatizacije [g]; V_v – zapremina drveta nakon perioda klimatizacije [cm³].

Dimenzije epruveta određene su pomoću digitalnog kljunastog merila sa tačnošću od 0,01 mm.

4.4.1.1.3 Određivanje zapreminske i površinske poroznosti drveta

Imajući u vidu da šupljine u tkivu drveta predstavljaju potencijalna mesta penetracije premaza bitno je odrediti poroznost drveta. Zapreminska poroznost je izračunata prema formuli:

$$P_z = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{ds}}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{\rho_0}{1,5}\right) \cdot 100 = (1 - 0,677 \cdot \rho_0) \cdot 100 \text{ [%]} \quad (7)$$

gde je P_z – zapreminska poroznost drveta; ρ_{ds} – gustina drvene supstance [g/cm³].

Površinska poroznost drveta koja ima poseban značaj za površinsku obradu drveta (Šoškić i Popović, 2002) izračunata je prema formuli:

$$P_p = 146 \cdot (1 - 0,667 \cdot \rho_0) - \frac{100}{\rho_{ds}} \text{ [%]} \quad (8)$$

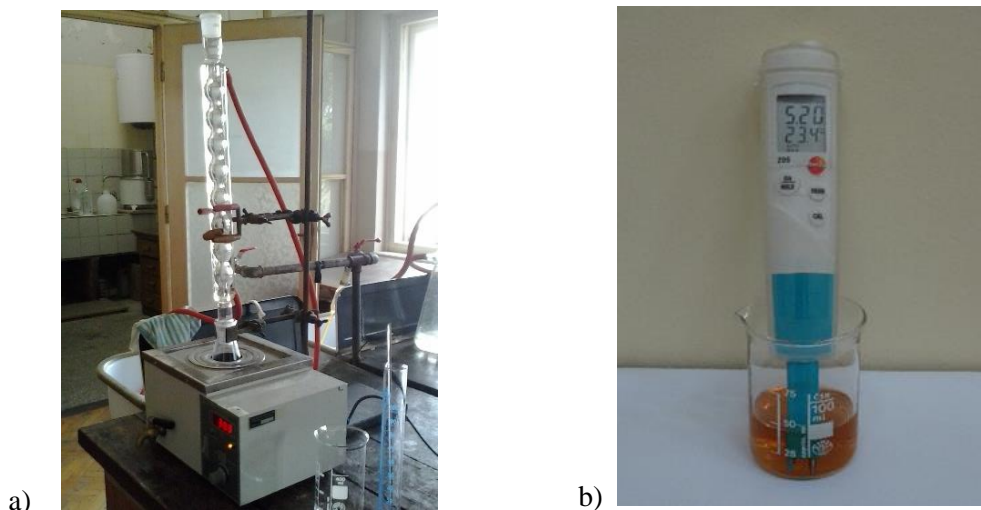
gde je P_p – površinska poroznost drveta.

Za proračun zapreminske i površinske poroznosti korišćeni su rezultati gustine drveta u apsolutnu suvom stanju vlažnosti (tačka 4.4.1.1.2).

4.4.1.1.4 Određivanje pH vrednosti drveta

Određivanje pH vrednosti drveta obavljeno usitnjavanjem drveta u vrlo fine čestice (drvno brašno) i određivanjem pH vrednosti ekstrakta, koji se dobija ekstrahovanjem smeše destilovane vode i usitnjenog drveta (Popović, 2012).

Za ispitivanje pH vrednosti drveta uzet je po jedan uzorak iz svakog trupca. Iz epruveta dimenzija $30 \times 5 \times 10$ mm isecani su listići drveta ručnim alatom. Usitnjavanje drveta je vršeno na mlinu sa noževima, a dobijanje ujednačene frakcije vršeno je prosejavanjem na seriji sita. Nakon prosejavanja dobijeno je usitnjeno drveno brašno dimenzija 0,5 do 1 mm. Pripremljeno drveno brašno u količini od 15 g apsolutno suve supstance sipano je u erlenmajer zapremine 300 ml i preliveno sa 150 ml destilovane vode. Erlenmajer je povezan sa kondenzatorom i stavljen u vodeno kupatilo. Temperatura u vodenom kupatilu je podešena na tačku ključanja. Trajanje ekstrakcije iznosilo je 3 h od početka ključanja smeše u erlenmajeru (slika 33a). Nakon ekstrakcije izvršena je filtracija ekstrakta kroz levak sa filter papirom pomoću vodene vakuum pumpe, nakon čega je ekstrakt ohlađen do sobne temperature. pH vrednost ekstrakta određena je pomoću ručnog pH-metra (TESTO 206-pH1 Set, Testo Ltd., UK) (slika 33b). Pre samog očitavanja izvršeno je baždarenje pH-metra uz pomoć pufernih rastvora $\text{pH} = 4$ i $\text{pH} = 7$.



Slika 33. Određivanje pH vrednosti drvnog ekstrakta: a) ekstrakcija; b) merenje pH vrednosti filtriranog ekstrakta

4.4.1.2 Određivanje hrapavosti površine drveta

Za određivanje hrapavosti površine (slika 34) korišćen je kontaktno-mehanički merač hrapavosti (TimeSurf TR200, proizvođač Beijing TIME High Technology Ltd.). Instrument se sastoji od kućišta prizmatičnog oblika i nosača igle. Vrh igle prečnika $2 \mu\text{m}$, izrađen je od dijamanta. Princip merenja podrazumeva kontaktiranje površine iglom malog prečnika koja se kreće. Vertikalno kretanje igle se pojačava i pretvara u električne impulse koji se filtriraju. Instrument ima mogućnost grafičkog prikaza putanje

kretanja igle u xy ravni (efektivnog profila) i mogućnost određivanja parametara hrapavosti snimljenog profila u sistemu srednje linije (sistem M). U cilju ostvarivanja stalnog kontakta igle i ispitivane površine, igla se opterećuje silom od 4 mN.



Slika 34. Merenje parametra hrapavosti površine nakon brušenja

Prema standardu ISO 4287: 1997 osnovni parametri amplituda (visinski parametri) izračunavaju se prema formulama:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad [\mu m] \quad (9)$$

gde je R_a – srednje odstupanje profila; y_i – rastojanje pojedine tačke efektivnog profila od srednje linije; n – ukupan broj mernih tačaka efektivnog profila, u granicama referentne dužine.

$$R_z = Z_p + Z_m \quad [\mu m] \quad (10)$$

gde je R_z – maksimalna visina profila u granicama referentne dužine; Z_p – rastojanje najviše tačke (vrha) u odnosu na srednju liniju profila; Z_m – rastojanje najniže tačke udubljenja u odnosu na srednju liniju profila, u granicama referentne dužine.

$$R_t = Z_p + Z_m \quad [\mu m] \quad (11)$$

gde je R_t – totalna (maksimalna) visina neravnina u granicama posmatrane dužine profila; Z_p – rastojanje najviše tačke (vrha) u odnosu na srednju liniju profila; Z_m – rastojanje najniže tačke udubljenja u odnosu na srednju liniju profila, u granicama posmatrane dužine profila.

Dužina putanje kretanja igle je određena u skladu sa standardom ISO 4288: 1996, gde je predviđen izbor referentne dužine i ukupne dužine posmatranja na osnovu vrednosti osnovnih parametara hrapavosti: R_a , R_z i R_t (tabela 5).

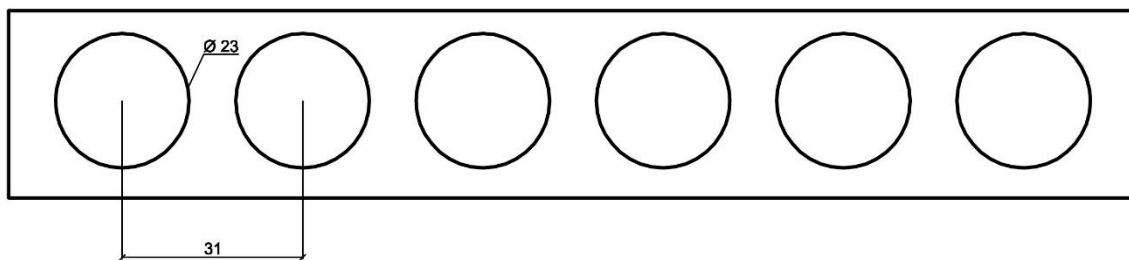
Tabela 5. Izbor referentnih dužina na osnovu vrednosti parametra R_a prema ISO 4288: 1996

R_a [μm]	Referentna dužina [mm]	Ukupna dužina posmatranja [mm]
$0,006 < R_a \leq 0,02$	0,08	0,4
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2$	0,8	4
$2 < R_a \leq 10$	2,5	12,5
$10 < R_a \leq 80$	8	40

Na osnovu probnih merenja izabrana je referentna dužina od 2,5 mm za određivanje hrapavosti drveta i očvrnulog premaza, prema preporukama standarda ISO 4288: 1996. Broj referentnih dužina u ukupnoj dužini posmatranja je iznosio 5, a obrada podataka je vršena primenom Gausovog filtera. Korišćenje navedenog filtera se preporučuje sa izborom referentne dužine od 2,5 mm, kod određivanja hrapavosti drveta brušenog sa konvencionalnim numeracijama brusnog papira (Gurau *et al.*, 2006).

Kod predmeta obrade kod kojih se očekuje razlika u vrednostima parametara hrapavosti u različitim pravcima merenja, pravac merenja treba da odgovara maksimalnim vrednostima visinskih parametara hrapavosti (ISO 4288: 1996). Imajući u vidu da je drvo anizotropan materijal, hrapavost površine je moguće meriti u pravcu drvnih vlakana, upravno na pravac drvnih vlakana ili pod određenim uglom (najčešće 45°) u odnosu na pravac drvnih vlakana. Istraživanja su pokazala da je hrapavost drveta u površinskom sloju upravno na pravac drvnih vlakana značajno veća od hrapavosti drveta paralelno sa pravcem drvnih vlakana (de Moura and Hernández, 2006; Hernández and Cool, 2008; Jaic *et al.*, 2010; Salcã and Hiziroglu, 2012). U skladu sa navedenim rezultatima, hrapavost uzoraka je merena upravno na pravac drvnih vlakana, nakon brušenja, nakon tretmana polielektrolitima i nakon lakiranja VTA premazom.

U cilju merenja hrapavosti na istim pozicijama nakon pojedinih faza ispitivanja (nakon brušenja; nakon tretmana rastvorom polielektrolita i nakon lakiranja) merač hrapavosti pozicioniran je na površini pomoću šablona (slika 35). Merač hrapavosti je postavljen tako da se igla kreće upravno na pravac prostiranja drvnih vlakana, pri čemu je putanja kretanja igle prolazila kroz centar kruga.



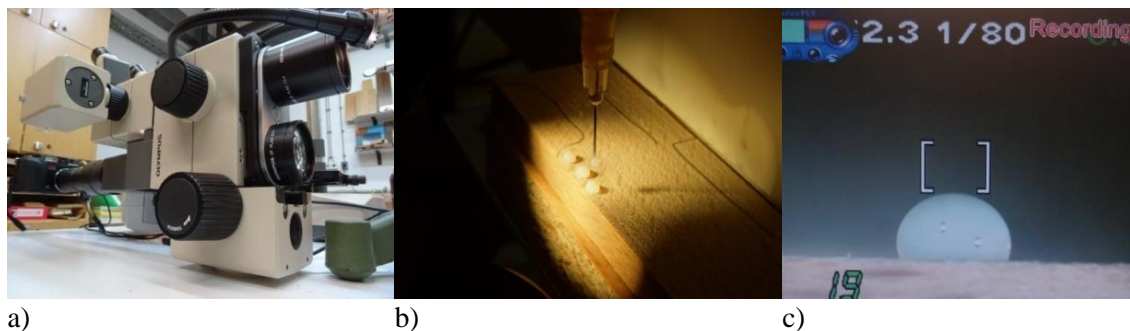
Slika 35. Šablon za pozicioniranje instrumenata za merenje hrapavosti i jačine adhezije

Hrapavost površine drveta je izmerena na uzorcima dimenzija $285 \times 50 \times 10$ mm. U okviru predispitivanja merenje hrapavosti obavljeno je na 10 pozicija za svaku kombinaciju parametara, dok je u osnovnom ispitivanju hrapavost površine drveta izmerena na 6 pozicija na 5 uzoraka, odnosno ukupno 30 pozicija merenja.

Određivanje hrapavosti površine obavljeno je u Laboratoriji za površinsku obradu drveta Šumarskog fakulteta u Beogradu.

4.4.1.3 Određivanje kontaktnog ugla kapljice tečnosti na površini drveta

Određivanje kontaktnog ugla obavljeno je metodom kapljice (“sessile-drop test”) u skladu sa standardom EN 828: 2009. Metod podrazumeva nakapavanje tečnosti na površinu uzorka i snimanje kontaktnog ugla video kamerom (slika 36).



Slika 36. Princip merenja kontaktnog ugla: a) mikroskop; b) nakapavanje kapljice premaza na površinu uzorka; c) snimak kapljice premaza

Za ispitivanje sposobnosti kvašenja korišćene su dve vrste tečnosti: voda i VTA premaz. Izabrane tečnosti su nakapavane na površinu drveta pomoću šprice (model TROJECTOR – 3, proizvođač TROGE, Hamburg, Nemačka) sa iglom za injekcije dimenzija $0,45 \times 13$ mm (proizvođač TIK d.o.o, Slovenija). Kapljice tečnosti zapremine acc. 2 μ l puštane su da padnu sa male visine u odnosu na površinu podloge. Za svaku

podgrupu uzoraka izabrano je 5 epruveta dimenzija $90 \times 30 \times 10$ mm na koje je postavljeno po 4 kapi obe tečnosti. Vrednost kontaktnog ugla je prikazana kao srednja vrednost 20 kapi za svaku podgrupu uzoraka.

Merenje kontaktnog ugla je moguće u pravcu drvnih vlakana i upravno na pravac drvnih vlakana na površini uzoraka. Vrednosti kontaktnog ugla različitih tečnosti i premaza na površini uzoraka u ova dva pravca pokazale su značajne razlike, koje se pripisuju hrapavosti podloge (de Meijer and Militz, 2000). Vrednosti kontaktnog ugla određivane su u pravcu drvnih vlakana što je u skladu sa preporukama autora (de Moura and Hernández, 2005) koji smatraju da se merenjem kontaktnog ugla u ovom pravcu dobijaju verodostojniji podaci jer se uticaj hrapavosti na rezultate merenja umanjuje.

Imajući u vidu da je vrednost kontaktnog ugla u funkciji vremena, praćena je promena kontaktnog ugla u odnosu na početnu tj. nultu poziciju. Stavovi istraživača vezani za početni trenutak merenja kontaktnog ugla kapljice tečnosti se razlikuju. Vremenski opseg trenutka merenja se kreće od nultog trenutka (Kittle *et al.*, 2012); 1 s nakon kontakta kapljice sa podlogom (Arnold, 2010; Pavlič, 2009); 2 s nakon kontakta kapljice sa podlogom; 15 s (Landry and Pierre, 2012); 20 s (Gindl *et al.*, 2004); 60 s (Nejad, 2011) do uravnoteženja brzine promene kontaktnog ugla (de Meijer and Militz, 2000; de Meijer, 1999). Prema rezultatima ispitivanja merenje kontaktnog ugla kapljice tečnosti i površine podloge u toku prve sekunde nije merodavno za određivanje površinske energije i afiniteta tečnosti i podloge (Mihulja, 2008). S obzirom na izuzetno brzo upijanje tečnosti od strane podloge, vrednost kontaktnog ugla je merena 1 s nakon kontakta kapljice tečnosti sa podlogom.

Ukupno vreme praćenja kontaktnog ugla je iznosilo 25 s, pri čemu je vrednost kontaktnog ugla merena na svakih 5 s. Snimanje kontaktnog ugla vršeno je optičkim mikroskopom (Olympus SZH) korišćenjem sočiva (Olympus DF PLAN) sa uvećanjem od $1.5 \times$. Vrednost kontaktnog ugla određena je na osnovu poznatih dimenzija kapljice (širine i visine) prema jednačini:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2 \times h}{d} \quad [^\circ] \quad (12)$$

gde je: θ – kontaktni ugao; h – visina kapljice [mm]; d – širina kapljice [mm].

Određivanje kontaktnog ugla kapljice tečnosti vršeno je u Laboratoriji za obradu površina na Biotehničkom fakultetu Univerziteta u Ljubljani.

4.4.1.4 Određivanje površinske energije drveta

Poznavanje vrednosti površinske energije predstavlja početni korak u sagledavanju sposobnosti kvašenja drveta. Uobičajen postupak za određivanje površinske energije podloge je putem određivanja vrednosti kontaktnog ugla tri tečnosti poznatog površinskog napona (Chibowski and Perea-Carpio, 2002). Iako je postupak jednostavan, postoji nekoliko različitih metoda za izračunavanje površinske energije: Zismanov metod; kiselinsko-bazni metod; jednačina stanja; jednačina harmonijske sredine; jednačina geometrijske sredine itd. Poređenjem različitih metoda za izračunavanje površinske energije zaključeno je da je kiselinsko-bazni metod najpogodniji za hemijski heterogene materijale kakvo je drvo, jer daje detaljniji uvid u hemijski sastav površine (Gindl *et al.*, 2001).

Rad adhezije (W_a) može se izračunati prema Dupré-ovoj jednačini:

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \text{ [mJ/m}^2\text{]} \quad (13)$$

Kombinacijom jednačina 1 i 13 dobija se Young-Dupré-ova jednačina:

$$W_a = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (14)$$

Prema kiselinsko-baznom metodu površinska energija predstavlja zbir nepolarne Lifshitz-van der Waals-ove komponente (γ_i^{LW}) i polarne Lewis-ove kiselo-bazne komponente (γ_i^{AB}). Lifshitz-van der Waals-ova komponenta se bazira na trenutnim silama privlačenja i odbijanja usled kretanja elektrona u svim molekulima, dok se Lewis-ova kiselo-bazna komponenta bazira na interakcijama akceptor/donor elektrona između polova molekula. Polarna komponenta se sastoji od elektron-akceptorskog (γ_i^+) i elektron-donorskog dela (γ_i^-), prema formuli:

$$\gamma_i = \gamma_i^{\text{LW}} + \gamma_i^{\text{AB}} = \gamma_i^{\text{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \text{ [mJ/m}^2\text{]} \quad (15)$$

gde je: γ_i – slobodna površinska energija (površinsko naprežanje); γ_i^{LW} – disperziona (nepolarna) Lifshitz-van der Waals-ova komponenta; γ_i^{AB} – polarna Lewis-ova kiselo-bazna komponenta; γ^+ – elektron-akceptorski deo polarne komponente; γ^- – elektron-donorski deo polarne komponente.

Kada se polarna i disperziona komponenta površinskog napona na granici tečne i čvrste faze predstave jednačinama dobija se:

$$\gamma_{sl}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{sv}^{LW}} \right)^2 \quad (16)$$

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (17)$$

Jednačina za međugranično naprežanje na granici tečnost/čvrsto stanje je data jednačinom:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2 \left[\left(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} \right) + \left(\sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \right) + \left(\sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right) \right] \quad (18)$$

Gde se oznaka u indeksu „l” odnosi na tečno stanje, a index „s” na čvrsto stanje.

Upotrebom jedne tečnosti poznatih parametara i dalje ostaju tri nezavisne promenljive: γ_s^{LW} , γ_s^+ i γ_s^- . Da bi se dobila vrednost tri nezavisne promenljive neophodne su tri jednačine tj. upotreba tri tečnosti poznatih karakteristika (Oss *et al.*, 1988).

Za određivanje površinske energije podloge korišćene su tri tečnosti (voda, formamid i diodometan) poznatog površinskog napona γ_l^{TOT} i poznatih komponenti površinskog napona (γ_l^{LW} , γ_l^+ i γ_l^-). U tabeli 6 dat je površinski napon tečnosti koje su korišćene u radu: vode, formamida i diodometana.

Tabela 6. Površinski napon korišćenih tečnosti za određivanje površinske energije drveta

Vrsta tečnosti	Površinski napon [mJ/m ²]
Voda	72,0
Formamid	58,3
Diodometan	50,8

Za izračunavanje površinske energije drveta korišćeni su isti uzorci koji su upotrebljeni za određivanje sposobnosti kvašenja drveta vodom i VTA premazom. Na svaku od 4 epruveti ($90 \times 30 \times 10$ mm) unutar svake podgrupe uzoraka nakapavano je po 5 kapljica ispitivanih tečnosti. Srednje vrednosti kontaktnog ugla 20 kapljica vode, formamida i diodometana na površini drveta za svaku podgrupu uzoraka uzete su za proračun površinske energije drveta.

Metod određivanja površinske energije pomoću kontaktnog ugla pokazuje dosta nedostataka (upijanje tečnosti od strane podloge, uticaj hrapavosti podloge na vrednosti kontaktnog ugla; nepostojanje termodinamičke ravnoteže, što zahteva Young-ova jednačina itd.). Ipak, podatak o površinskoj energiji podloge pokazuje značaj kada se koristi kao relativni pokazatelj promene svojstva materijala u površinskom sloju nakon odgovarajućih fizičko-hemijskih promena (Mittal, 2006).

Određivanje površinske energije uzoraka drveta vršeno je u Laboratoriji za obradu površina na Biotehničkom fakultetu Univerziteta u Ljubljani.

4.4.1.5 Određivanje stepena upijanja vode drveta

Određivanje stepena upijanja vode vršeno je nakapavanjem kapljica vode na površinu epruvete. Za sve podgrupe tretiranih uzoraka (18 podgrupa uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita i 1 podgrupa tretirana vodom), kao i za netretirane uzorke izabrano je po devet epruveta dimenzija $30 \times 30 \times 10$ mm. Kako bi se osiguralo upijanje vode samo sa šire stane epruveta, uže strane epruveta su, pre merenja, premazane nitroceluloznim premazom. Na svaku epruvetu postavljeno je 5 kapljica vode (ukupne približne mase 0,2 g), pomoću šprica (model TROJECTOR-3, proizvođač TROGE Hamburg) sa iglom za injekciju ($0,4 \times 19$ mm). U sklopu svake podgrupe uzoraka epruvete su podeljene u tri grupe, prema vremenu trajanja kontakta vode sa podlogom: 1 min, 2 min i 5 min. Vremenski intervali kontakta vode i epruveta izabrani su prema zapažanju da voda iz vodorazredivih premaza inicira bubrenje drveta ukoliko je drvo u kontaktu sa premazom 2 do 5 minuta (Frenzel *et al.*, 2011). Nakon isteka vremena kontakta vode i drveta, višak vode je uklonjen sa površine uzorka epruvete apsorbujućim materijalom. Stepem upijanja vode je izražen kao procenat povećanja mase uzorka nakon određenog vremena u odnosu na ukupnu masu nanetih kapljica vode, prema jednačini:

$$u = \frac{m_0 + m_{uv}}{m_0 + m_{kv}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (19)$$

gde je: u – stepen upijanja vode; m_0 – početna masa epruvete [g]; m_{uv} – masa vode koju je upila epruveta [g]; m_{kv} – masa vode koja je naneta na površinu epruvete [g].

Određivanje stepena upijanja vode vršeno je u Laboratoriji za površinsku obradu drveta Šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

4.4.1.6 Određivanje hemijskih karakteristika površine drveta

Hemijske karakteristike površine drveta ispitane su primenom FT-IR spektroskopije. Infracrvena (IR) spektroskopija predstavlja lako primenljivu metodu hemijske analize koja se zasniva na apsorpciji (refleksiji) elektromagnetnog zračenja u oblasti talasnih dužina od približno 1 do 1000 μm . Snimanjem IR spektara iz male količine uzorka moguće je dobiti podatke o hemijskim vezama u molekulu na osnovu karakterističnih traka (pikova) i njihovog intenziteta. Princip dobijanja apsorpcionih spektara u infracrvenom području zasniva se na interakciji hemijskih veza u uzorku i izvora monohromatskog zračenja. Hemijske veze ili grupe hemijskih veza osciluju odgovarajućim frekvencijama kojima odgovaraju određene talasne dužine infracrvenog zračenja.

Da bi se utvrdile promene u hemijskim karakteristikama površine drveta nakon adsorpcije rastvora polielektrolita, napravljeni su FT-IR snimci netretiranog uzoraka drveta i uzoraka drveta tretiranih rastvorom PEI i PDADMAC. Za snimanje FT-IR spektara uzoraka drveta mala količina fino usitnjenog drvnog brašna homogeno je izmešana sa kalijum-bromidom (KBr) (materijalom koji ne apsorbuje u IR području) i ispresovana u tanku okruglu pločicu (pastilu). Drvno brašno koje je upotrebljeno za formiranje pastile dobijeno je brušenjem površinskog sloja netretiranih i tretiranih uzoraka brusnom trakom numeracije P220. Pre početka snimanja spektara uzorka snimljen je spektar okruženja (“sredine”), kako bi se dobila relativna mera intenziteta zračenja tj. kako bi se isključile apsorpcione karakteristike koje su posledice samog radnog okruženja.

Snimanje FT-IR spektara obavljeno je na Katedri za organsku hemiju Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu na BOMEM Michelfan MB-102 FTIR spektrofotometru u transmisionom modu.

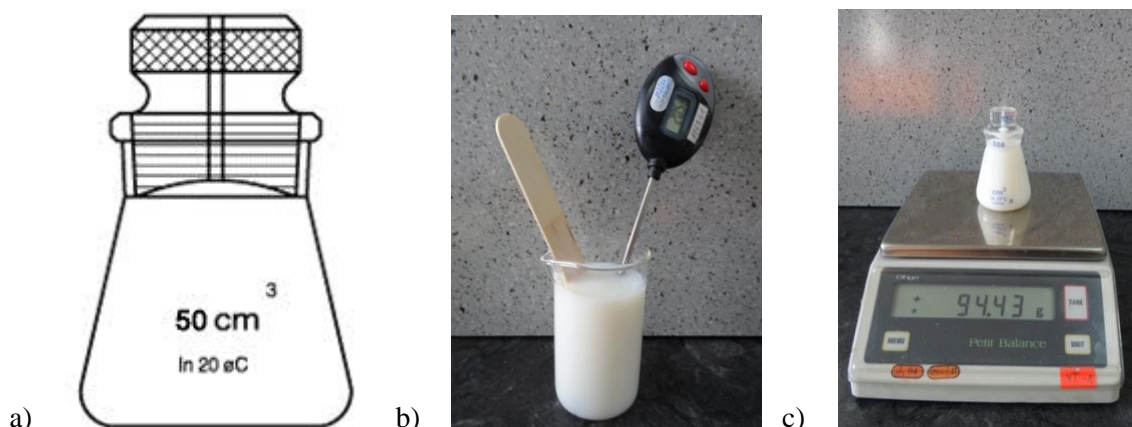
4.4.2 Određivanje parametara tečnog premaza

Pre početka ispitivanja svojstva tečnog premaza, premaz i oprema za ispitivanje kondicionirani su na temperaturu od $(23 \pm 0,5)$ °C, prema preporukama standarda (EN ISO 2811-1: 2011; EN ISO 3251: 2008 i EN ISO 2555: 2000). Ispitivanja su vršena u sredini temperature (23 ± 2) °C i relativne vlažnosti vazduha (50 ± 5) %. Za ispitivanje svojstava tečnog premaza korišćeni su sveži uzorci koji su neposredno pre ispitivanja homogenizovani ručnim mešanjem.

Određivanje gustine i sadržaja suve supstance premaza je obavljeno na Katedri za hemijsko-mehaničku preradu drveta Šumarskog fakulteta u Beogradu. Ispitivanja površinskog napona i dinamičkog viskoziteta premaza je rađeno u Laboratoriji za površinsku obradu Biotehničkog fakulteta Univerziteta u Ljubljani. Određivanje viskoziteta premaza metodom isticanja i pH vrednosti premaza sprovedeno je u Laboratoriji za površinsku obradu drveta na Šumarskom fakultetu u Beogradu.

4.4.2.1 Određivanje gustine tečnog premaza

Određivanje gustine tečnog premaza vršeno je metodom piknometra u skladu sa standardom EN ISO 2811-1: 2011. Određivanje gustine primenom ovog metoda podrazumeva određivanje mase tečnosti koja zauzima poznatu zapreminu suda. Za ispitivanje je korišćen piknometar po Hubbard-u, zapremine 50 ml, koji se koristi za ispitivanje gustine visokoviskoznih materijala (slika 37a).



Slika 37. Postupak određivanja gustine tečnog premaza: a) piknometar po Hubbard-u (<http://www.hofmann-glas.de/kat-shop/30645E.HTM>); b) određivanje temperature premaza; c) merenje mase piknometra sa premazom

Nakon kondicioniranja, izmerena je masa praznog piknometra poznate kalibrisane zapremine, kao i masa piknometra ispunjenog premazom. Tečni premaz sipan je u piknometar, vodeći računa da se spreči nastanak mehurića koji mogu uticati na rezultate ispitivanja. Poklopac piknometra je čvrsto postavljen u otvor piknometra. Višak materijala koji se prelio kroz kanal u središtu poklopca uklonjen je apsorbujućim materijalom natopljenim rastvaračem tj. vodom. Nakon toga spoljašnja površina piknometra i poklopca osušena je pamučnom tkaninom i izmerena je masa piknometra ispunjenog premazom. Merenje mase piknometra sa i bez premaza obavljeno je na analitičkoj vagi (model VT-1, proizvođač Chyo), sa tačnošću od 0,01 g (slika 37c).

Gustina tečnog premaza izračunata je prema formuli:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_t} \quad [\text{g/ml}] \quad (20)$$

gde je: ρ – gustina tečnog materijala; m_1 – masa piknometra [g]; m_2 – masa piknometra ispunjenog premazom na temperaturi ispitivanja [g]; V_t – zapremina piknometra na temperaturi ispitivanja [ml].

Za određivanje gustine tečnog premaza uzeta su tri sveža uzorka, od kojih je svaki uzorkovan iz nove posude sa premazom (fabrička kantica zapremine 0,7 l). Temperatura premaza je kontrolisana pomoću termometra sa tačnošću od 0,2 °C (slika 37b).

4.4.2.2 Određivanje sadržaja suve supstance tečnog premaza

Sadržaj neisparljivih komponenti tečnog premaza određen je u skladu sa standardom EN ISO 3251: 2008. Metod ispitivanja je zasnovan na utvrđivanju učešća mase očvrslulog premaza u masi tečnog premaza spremnog za nanošenje.

Za određivanje sadržaja neisparljivih komponenti korišćene su metalne posude prečnika 75 mm, i visine oboda 5 mm. Metalne posude su pre ispitivanja očišćene i osušene u sušnici i čuvane u eksikatoru do početka merenja.

Prvo je izmerena masa aluminijumskih posuda na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,01 g (model VT-1, proizvođač Chyo). Zatim je oko 1 g tečnog pripremljenog premaza ravnomerno raspoređeno u unutrašnjosti posude. Pripremljene posude sa uzorcima su ostavljene u sušnici na temperaturi od (105 ± 2) °C tokom 1h (prema preporuci navedenog standarda za akrilne smole). Po postizanju konstantne mase uzorka, posude sa uzorkom su vađene iz sušnice i postavljene u eksikator gde su ostavljene da se ohlade do sobne temperature, nakon čega je merena njihova masa.

Za ispitivanje su korišćena tri uzorka svežeg premaza, a sadržaj suve supstance (neisparljivih komponenti) premaza određen je prema jednačini:

$$NV = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \text{ [%]} \quad (21)$$

gde je: NV – sadržaj neisparljivih komponenti; m_0 – masa prazne posude [g]; m_1 – masa posude sa uzorkom [g]; m_2 – masa posude sa ostatkom nakon sušenja [g].

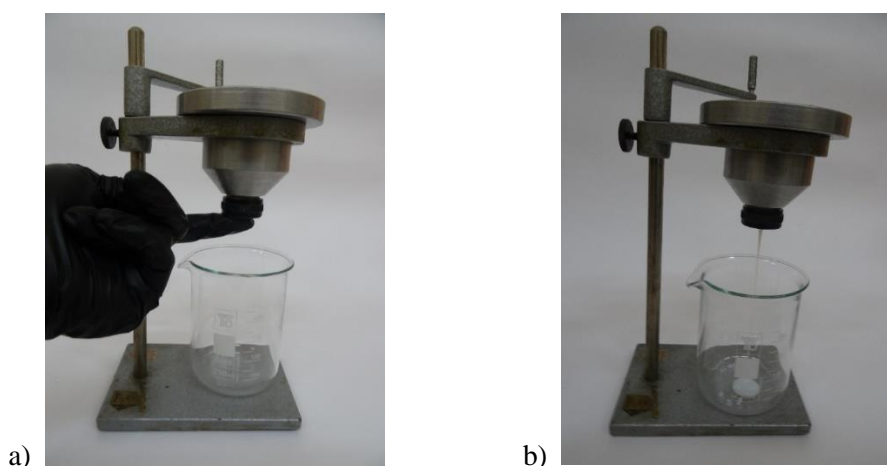
Standard EN ISO 3251:2008 predviđa da se postupak ispitivanja ponovi ukoliko rezultati dva merenja odstupaju za više od 0,5 % od srednje vrednosti. Rezultat je dat kao srednja vrednost tri merenja zaokružena na 0,1 %.

4.4.2.3 Određivanje viskoziteta tečnog premaza metodom isticanja

Određivanje viskoziteta metodom isticanja prema standardu EN ISO 2431: 2011 primenjuje se za njutnovske tečnosti i tečnosti koje su bliske njutnovskim. Za tečnosti koje pokazuju svojstva nenjutnovskih tečnosti (promena kinematskog viskoziteta sa

promenom napona na smicanje i/ili vremena) ova metoda nije pogodna. Imajući u vidu da veliki broj premaza usled dodatka tiksotropnih sredstava i drugih aditiva ispoljava svojstva nenjutnovskih tečnosti, izmereno je vreme isticanja iz DIN čaše do prvog prekida mlaza i upoređeno sa vremenom isticanja istog premaza nakon 60 s stajanja u čaši. Standard predviđa da ukoliko se rezultati ova dva merenja razlikuju za više od 10 % tečnost ima karakteristike nenjutnovskih materijala i metod se ne može primeniti za određivanje viskoziteta.

Postupak ispitivanja podrazumeva merenje vremena do prvog prekida mlaza premaza koji ističe iz čaše (slika 38). Čaša ima zapreminu od 100 ml i postavlja se na nosač tako da gornja površina čaše bude paralelna sa horizontalnom ravni. Čaša za isticanje ima mogućnost izbora prečnika otvora. Prečnik otvora treba izabrati tako da se vreme isticanja nalazi u opsegu od 30 do 100 s.

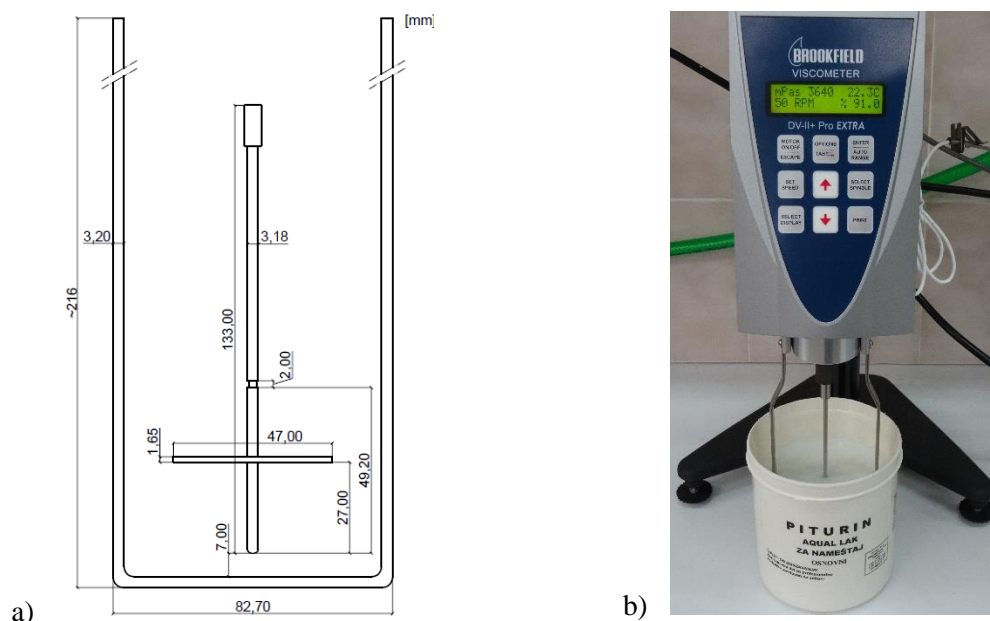


Slika 38. Određivanje viskoziteta premaza metodom isticanja: a) početak merenja; b) isticanje premaza iz čaše

4.4.2.4 Određivanje dinamičkog viskoziteta tečnog premaza

Određivanje dinamičkog viskoziteta obavljeno je u skladu sa standardom EN ISO 2555: 2000, korišćenjem rotacionog viskozimetra primenom Brookfield-ovog test metoda (DV-II + Pro *EXTRA*, Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA). Instrument se sastoji iz kućišta sa demontažnim metalnim graničnikom i seta izmenljivih metalnih poliranih vretena. Vretena nose oznake od 1 do 7 (pri čemu oznaka 1 odgovara najvećem, a oznaka 7 najmanjem disku na kraju vretena). Postupak određivanja

dinamičkog viskoziteta predviđen je pre svega za nenjutnovske tečnosti i podrazumeva merenje obrtnog momenta koji se javlja usled otpora koju tečnost pruža kada se vreteno uroni u tečnost i rotira konstantnom brzinom rotacije. Prema navedenom standardu vreteno odgovarajućeg broja treba izabrati na osnovu očekivane vrednosti viskoziteta, tražene preciznosti merenja i gradijenta brzine. Za najveću preciznost merenja potrebno je da izmerena vrednost dinamičkog viskoziteta predstavlja 45 do 95 % maksimalne vrednosti dinamičkog viskoziteta za odgovarajuće vreteno, pri odgovarajućoj brzini rotacije. Brzina rotacije vretena od 50 o/min izabrana je prema preporuci navedenog standarda za vodene disperzije (anex A). Viskozimetar je postavljen tako da je montirani metalni graničnik (u obliku latiničnog slova „U“) uronjen u posudu sa premazom, čime je osigurano rastojanje od minimum 10 mm između vretena i dna posude (slika 39a). Vreteno sa oznakom 2 uronjeno je pod uglom od 45° u posudu sa premazom, nakon čega je dovedeno u vertikalni položaj i pričvršćeno za kućište instrumenta. Vrednost dinamičkog viskoziteta očitana je nakon 1 min rotacije, prema preporuci navedenog standarda (slika 39b).

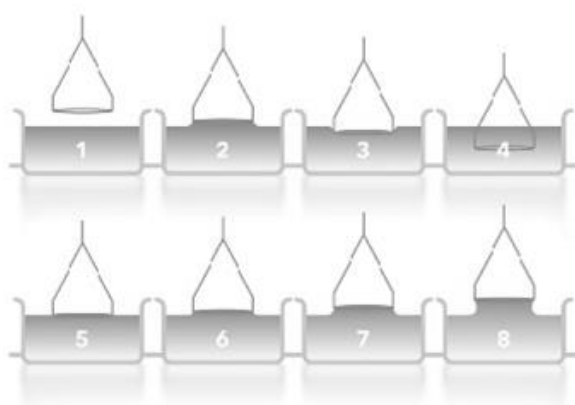


Slika 39. Viskozimetar po Brookfield-u: a) dimenzije vretena S02; b) očitavanje dinamičkog viskoziteta

4.4.2.5 Određivanje površinskog napona tečnog premaza

Površinski napon VTA premaza određen je u skladu sa standardom SRPS ISO 304: 2011, metodom Du Noüy prstena korišćenjem tenziometra (model K100M, proizvođača

KRÜSS GmbH, Nemačka). Metod je zasnovan na kretanju prstena kroz ispitivanu tečnost i merenju sile koja je neophodna za odvajanje prstena od površine tečnosti. Instrument se sastoji iz horizontalnog nosača uzorka koji ima mogućnost kretanja u vertikalnoj ravni; dinamometra kojim se meri primenjena sila po jedinici tečnosti (sa rezolucijom od $0,001 \text{ mJ/m}^2$); uređaja koji registruje vrednosti izmerene dinamometrom i žičanog prstena (prečnik žice $0,3 \text{ mm}$) tačno utvrđene geometrije. Prsten je izrađen od legure platine-iridijuma kako bi se obezbedilo dobro kvašenje tj. nizak kontaktni ugao tečnosti, zahvaljujući visokoj površinskoj energiji materijala. U cilju obezbeđenja kvašenja, pre početka merenja izvršeno je čišćenje prstena plamenikom. Uzorak vodorazredivog premaza nakon homogenizacije sipan je u stakleni sud (većeg prečnika u odnosu na prečnik prstena) i postavljen na nosač instrumenta, a prsten pozicioniran uz pomoć nosača, iznad uzorka u horizontalnoj ravni. Merenje je započeto podizanjem postolja i potapanjem prstena u unutrašnjost premaza (slika 40). U sledećoj fazi prsten je postepeno izvlačen iz premaza spuštanjem postolja brzinom od 12 mm/min . U trenutku prelaska iz tečne u gasovitu fazu na obodu sa donje strane prstena formiran je meniskus. Instrument meri maksimalnu silu koja se javlja na meniskusu, neposredno pre njegovog pucanja. Neposredno posle dostizanja maksimalne sile, meniskus sa donje površine prstena počinje da se skuplja pre finalnog odvajanja, pa primenom ovog metoda nije neophodno potpuno odvajanje prstena od tečnosti prilikom određivanja površinskog napona (Berg, 2010).



a)



b)

Slika 40. Postupak određivanja površinskog napona tečnog premaza: a) faze pozicije prstena tokom merenja (<http://www.bioline.com/attension/applications/?card=AA17>); b) izgled instrumenta sa postavljenim uzorkom

Površinski napon VTA premaza izračunat je prema jednačini (21) korišćenjem softverskog modula SW34. U formulu je uključen faktor korekcije f koji predstavlja masu potisnute tečnosti u trenutku kada je dostignuta najveća sila izvlačenja (Berg, 2010). Faktor f zavisi od prečnika prstena, debljine žice od koje je prsten izrađen, gustine tečnosti i zapremine tečnosti koja se izdiže iznad slobodne površine u momentu neposredno pred odvajanje donjeg meniskusa.

$$\sigma = \frac{F_{max}}{4 \times R \times \pi} \times f \text{ [mJ/m}^2\text{]} \quad (22)$$

gde je: σ – površinski napon tečnosti; F_{max} – maksimalna sila koja deluje na prsten [mN]; R – prečnik prstena [mm]; f – faktor korekcije.

U softverski modul uneta je prethodno izmerena vrednost gustine vodorazredivog premaza (tačka 4.4.2.1), dok su ostali parametri automatski obračunati.

4.4.2.6 Određivanje pH vrednosti tečnog premaza

pH vrednosti VTA premaza određena je pomoću pHmetra (model 206 - pH1Set, proizvođač Testo AG, UK). Princip merenja je zasnovan na potapanju staklene elektrode u premaz i očitavanju pH vrednosti nakon stabilizacije (slika 41). Instrument ima ugrađen termometar i sposobnost automatske kompenzacije temperature. Rezultat merenja se prikazuje kao brojčana vrednost na dve decimale.

Pre početka merenja izvršena je kalibracija instrumenta primenom dva pufera poznate pH vrednosti (pH = 4 i pH = 10). Merenje je vršeno na dva sveža uzorka (iz različitih kanti), a rezultat je prikazan kao srednja vrednost, zaokružena na jednu decimalu.

Generalno, pH vrednost vodorazredivih premaza se kreće između 7,5 i 9 (Van De Mark, 2003). Promene pH vrednosti vodorazredivog premaza mogu izazvati promene u svojstvima tečnog materijala: promena viskoziteta, stabilnosti pigmentata, vremena skladištenja premaza, kvašenje podloge itd. (Van De Mark, 2003).



Slika 41. Merenje pH vrednosti VTA premaza

4.4.3 Određivanja pozicije polielektrolita nakon adsorpcije

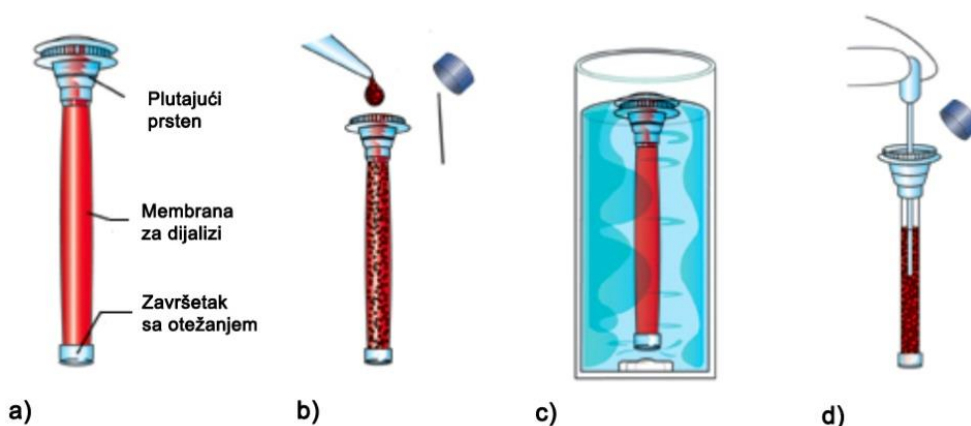
4.4.3.1 Određivanje pozicije (dubine penetracije) polielektrolita u drvetu

Pozicija polielektrolita nakon tretmana određenja je snimanjem pod epi-fluorescentnim mikroskopom i SEM mikroskopom uz upotrebu EDS analize.

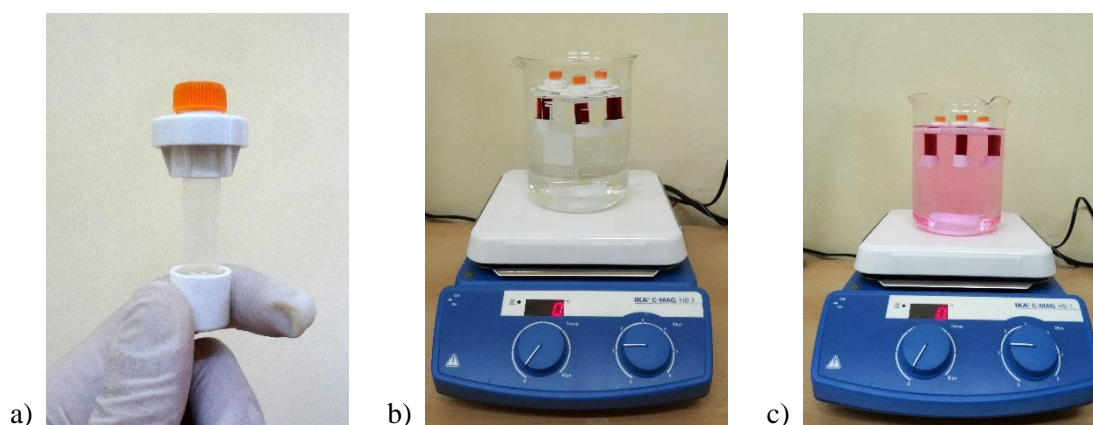
4.4.3.1.1 Snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu

Da bi se utvrdila lokacija polielektrolita različitog tipa i molekulske mase u tkivu drveta izvršeno je obojavanje polielektrolita fluorescentnim sredstvom za obojavanje prema postupku vrlo sličnom onome koji je dat u literaturi (Sunogrot *et al.*, 2011). Sredstvo za obojavanje rodamin B (proizvođač Centrohem d.o.o, Srbija) izabrano je zbog mogućnosti građenja kovalentnih veza sa molekulima PEI-a čime je omogućeno utvrđivanje tačne pozicije ovog polimera u ćelijskom zidu drveta posmatranjem pod epi-fluorescentnim mikroskopom. Molekuli DADMAC pokazuju ograničenu sposobnost građenja kovalentnih veza sa fluorescentnim sredstvima za obojavanje (Horvath, 2006). Iz tog razloga obojavanje se najčešće vrši kopolimerizacijom sa molekulima koji imaju sposobnost građenja kovalentnih veza sa sredstvom za obojavanje. Kako postupak kopolimerizacije može dovesti do izmene molekulske strukture PDADMAC-a ovaj postupak nije korišćen u ovom radu, već je PDADMAC obojen rodaminom B i vršeno je upoređivanje slika oba polielektrolita slične molekulske mase.

Postupak obojavanja se sastojao iz nekoliko faza. 0,042 g rodamina B rastvoreno je u 1 ml dejonizovane vode. U rastvor je dodato 0,035 g PEI-a male molekulske mase rastvoreno u 3 ml dejonizovane vode. Na ovaj način dobijen je rastvor sa $5 \times$ većom količinom rodamina u odnosu na PEI. Dodavanjem hlorovodonične kiseline (HCl) pH vrednost rastvora je podešena na 9. Rastvor je mešan na magnetnoj mešalici tokom 24 h. Odvajanje viška rodamina B koji se nije vezao za molekule PEI-a (slika 42) obavljeno je postupkom dijalize uz pomoć uređaja za dijalizu (Float-a-Lyzer, proizvođač Specrapur, USA) koji poseduje membranu sa veličinom otvora koja odgovara MWCO (*Molecular Weight Cut Off*) 500 – 1000 Da. Dijaliza je vršena tokom 2 nedelje, sa izmenom dejonizovane vode u funkciji pufera na svakih 24 h. Tokom postupka dijalize dolazi do obojavanja pufernog rastvora usled otpuštanja viška nevezanog sredstva za obojavanje (slika 43).

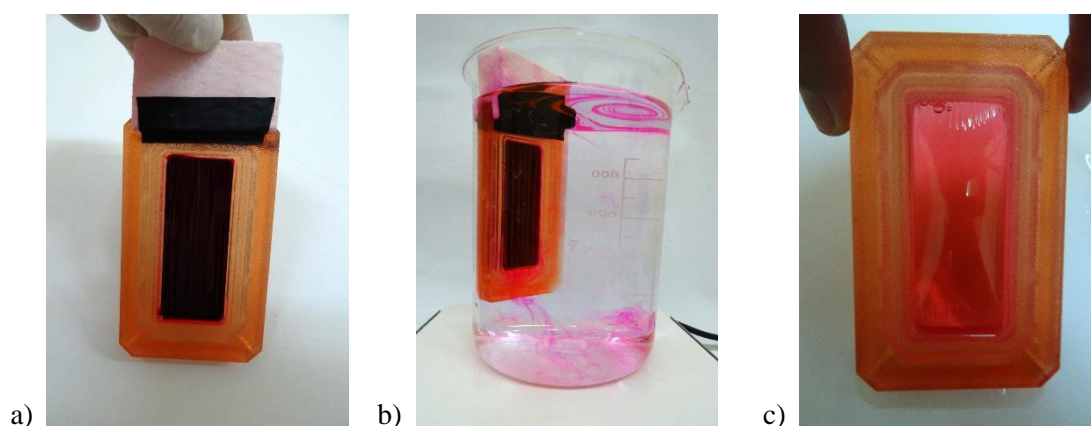


Slika 42. Shematski prikaz postupka dijalize: a) sastavni delovi uređaja za dijalizu; b) punjenje uređaja rastvorom; c) dijaliza rastvora; d) vađenje rastvora iz uređaja (<http://www.spectrumlabs.com/dialysis/FloatALyzer.html>)



Slika 43. Dijaliza PEI male molekulske mase u dejonizovanoj vodi: a) uređaj za dijalizu; b) početak dijalize; c) 24 h nakon početka dijalize

Postupak obojavanja ostalih polielektrolita vršen je po istom principu, samo je masa dodatog rodamina podešavana tako da je količina rodamina bila 5 puta veća od količine polielektrolita. Dijaliza polielektrolita visoke molekulske mase vršena je uz pomoć kaseta za dijalizu (Slide-a-Lyzer™, proizvođač Thermo Scientific, USA) sa veličinom MWCO od 10 KDa (slika 44). S obzirom na veću razliku u veličini otvora membrane i veličini molekula uzoraka, dijaliza rastvora polielektrolita visoke molekulske mase je vršena tokom 48 h, sa izmenom pufera nakon 4 h, 8 h i 16 h.



Slika 44. Odvajanje viška nevezanog rodamina B postupkom dijalize: a) izgled uređaja za dijalizu sa uzorkom pre početka dijalize; b) početak procesa dijalize; c) izgled uzorka po završenoj fazi dijalize

Nakon završetka dijalize pripremljeni su vodeni rastvori polielektrolita potrebne koncentracije. Pripremljeni rastvori su naneti na epruvete dimenzija $50 \times 30 \times 10$ mm, po postupku koji je ranije opisan (tačka 4.3.1). Nakon sušenja rastvora površina uzoraka je odvojena samolepljivom trakom, a na epruvete je nanet vodorazredivi premaz. Uloga premaza je bila isključivo formiranje zaštitnog filma kako bi se što manje oštetila tretirana površina epruveta prilikom udara mikrotomskog noža. Formirani mikrotomski preparati su postavljeni na staklene pločice i posmatrani pod epi-fluorescentnim mikroskopom (model Axio Observer Z1, proizvođač Carl Zeiss Microscopy, Nemačka) (slika 45).



Slika 45. Radno mesto epi-fluorescentnog mikroskopa

Snimanje na epi-fluorescentnom mikroskopu vršeno je u crno-belom formatu. U cilju boljeg vizuelnog uočavanja polielektrolita (i premaza u kasnoj fazi ispitivanja) u ćelijama drvnog tkiva vršeno je snimanje uzoraka primenom tri filtera: 49 DAPI (eksitacija na 358 nm; emisija na 461 nm), FAM (eksitacija na 490 nm; emisija na 520 nm) i DsRED (eksitacija na 563 nm; emisija na 581 nm). Primena DAPI filtera rezultuje autofluorescencijom ćelijskog zida drveta, pre svega usled fluorescencije lignina kao glavne fluorescirajuće komponente (Đikanović Golubović, 2013), koja se javlja na piknu od ≈ 445 nm, pri eksitacionom na 360 nm (Albinsson *et al.*, 1999). Pojedinačne fotografije koje su snimljene pomoću ova tri filtera kasnije su kompjuterski uklapanane u jedinstvenu fotografiju pomoću kompjuterskog programa (Photoshop). Postupak obrade je podrazumevao formiranje fotografije u RBG modu, gde je crvena boja dodeljena fotografiji snimljenoj sa DsRED filterom, plava boja fotografiji sa FAM filterom, a zelena boja fotografiji dobijenoj uz uključen DAPI filter.

Obojavanje i dijaliza rastvora polielektrolita je obavljena u Laboratoriji za površinsku obradu drveta Šumarskog fakulteta u Beogradu, dok su snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu rađena na Institutu za biološka istraživanja „Siniša Stanković“, Univerziteta u Beogradu.

4.4.3.1.2 Snimanja na SEM mikroskopu

Za kvalitativnu i kvantitativnu ocenu dubine penetracije polielektrolita korišćen je SEM (model Tescan Vega TS 5130MM, Češka Republika) opremljen – BSE (*Back-scattered electrons*) detektorom i EDS (*Energy dispersive X-ray Spectroscopy*) sistemom

(model INCAPentaFETx-3, Oxford Instruments, Engleska). Snimanja su obavljena u Institutu za multidisciplinarna istraživanja na Odseku za nauku o materijalima (slika 46).



Slika 46. SEM i oprema: a) radno mesto skenirajućeg elektronskog mikroskopa; b) postolje sa nosačima i nalepljenim uzorcima

Pored kvalitativne analize uzoraka na osnovu formirane slike, SEM tehnika (uz dodatak odgovarajuće aparature) se može koristiti za detekciju hemijskih grupa površine uzorka. Naime, jedan deo primarnih elektrona pobuđuje elektrone iz elektronskih nivoa elektrona što dovodi do emisije X zraka. Primenjen model SEM mikroskopa je snabdeven EDS sistemom, čime je omogućena detekcija hemijskih grupa površine na osnovu energije X zraka. Elementi malog atomskog broja se teško detektuju EDS-om prvenstveno usled manjeg broja elektrona i manje verovatnoće od sudara sa primarnim elektronima (Weldon, 2009). Formirani X zraci poseduju manju energiju pa je veća verovatnoća da će biti apsorbovani od atoma površine pre detekcije.

Snimanje SEM snimaka vršeno je na predstavnicima uzoraka različitih tipova (PEI i PDADMAC) i različite molekulske mase polielektrolita (LMW i HMW), sa i bez dodatka soli (NaCl) u slučaju PDADMAC. Koncentracija svih pripremljenih rastvora je bila 1 %. Snimanje SEM snimaka je vršeno na prethodno pripremljenim mikrotomskim preparatima. Priprema uzoraka za SEM analizu je podrazumevala lepljenje mikrotomskih preparata na metalne nosače uz pomoć provodne dvostrano lepljive trake od ugljenika. Tako nalepljeni nosači su obloženi slojem zlata u vrlo tankom sloju (približno 10 – 20 nm) postupkom naparavanja u komori u atmosferi inertnog gasa argona. Princip naparavanja podrazumeva jonizaciju argona pod dejstvom visokog napona. Udari jona

argona o katodu tj. omotač komore obložen zlatom izazvali su izbijanje atoma zlata i oblaganje uzorka.

Zahvaljujući većoj energiji u odnosu na sekundarne elektrone, „back-scattered” elektroni mogu da prodru dublje u površinu uzorka, pa je za karakterizaciju efekta tretmana polielektrolita formiranje slike vršeno upravo detekcijom odbijenih elastičnih elektrona.

Energetsko-disperziona spektroskopija je upotrebljena za karakterizaciju dubine i pozicije penetracije polielektrolita unutar ćelijskog zida. Imajući u vidu hemijski sastav molekula PEI (slika 12) mogućnost utvrđivanja dubine penetracije uzorka u unutrašnjosti drvnog tkiva na osnovu EDS metode je smanjena jer azot koji predstavlja karakterističan element poseduje mali atomski broj. Iz tog razloga EDS analiza je izvršena na uzorcima koji su tretirani rastvorom 1 % PDADMAC male i velike mase, gde je ocena koncentracije polielektrolita izvršena na osnovu sadržaja hlora. Primena EDS na uzorcima koji su tretirani rastvorom PDADMAC uz dodatak soli je takođe isključena usled nemogućnosti razlikovanja hlora iz vodenog rastvora od hlora koji je vezan za polielektrolit.

Da bi se analizirala dubina penetracije polielektrolita PDADMAC male i velike molekulske mase u anatomske elemente drvnog tkiva, EDS analiza izvršena je u površinskom sloju uzorka (u prvom redu ćelija u odnosu na film premaza) i dublje u unutrašnjosti drveta (približno oko 2 mm od površine uzorka). Na obe pozicije izabrano je nekoliko tačaka za utvrđivanje koncentracije hlora: u unutrašnjosti traheida; na središnjoj lameli i na lumenima ćelija.

4.4.4 Određivanje parametara očvrsnulog premaza

Pre početka ispitivanja svojstava očvrsnulog premaza, lakirani uzorci su kondicionirani tokom mesec dana u uslovima sobne klime, na temperaturi od (23 ± 2) °C i pri relativnoj vlažnosti vazduha od (50 ± 5) %.

Određivanje debljine i jačine adhezije suvog filma premaza obavljeno je u Laboratoriji za površinsku obradu drveta Šumarskog fakulteta u Beogradu.

4.4.4.1 Određivanje debljine suvog filma premaza

Za merenje debljine suvog filma premaza korišćena je ultrazvučna metoda koja omogućava merenje debljine bez oštećenja filma premaza. Ultrazvučni merač debljine suvog filma (PosiTector 200 Series, proizvođač DeFelsko, USA) radi na principu emisije ultrazvučnih talasa na površinu premaza. Uređaj se sastoji iz prenosnog kućišta i sonde koja je sa kućištem spojena kablom. Sonda ima oblik cilindra koji se postavlja na površinu filma premaza. Aktiviranje instrumenta se postiže pritiskanjem omotača sonde na dole, ka podlozi, što izaziva emisiju ultrazvučnih talasa. Talasi putuju kroz film premaza i pri nailasku na prepreku tj. podlogu odbijaju se i vraćaju u sondu. Uređaj meri vreme koje je potrebno da ultrazvučni talas koji se emituje odgovarajućom brzinom dođe do sonde, na osnovu čega se preračunava debljina filma premaza prema sledećoj jednačini:

$$d = v \cdot t \text{ [}\mu\text{m]} \quad (23)$$

gde je: d – debljina suvog filma premaza; v – brzina prostiranja ultrazvučnih talasa [m/s]; t – polovina vremena potrebnog za prelazak rastojanja od sonde do prve prepreke [s].

Imajući u vidu neravnine koje postoje na površini filma premaza neophodno je isključiti njihov uticaj na rezultate merenja. U suprotnom, izmerene vrednosti bi predstavljale vrednosti visinskih neravnina na površini tj. hrapavost filma premaza. Ovo je ostvareno nanošenjem kapljice gela na bazi vode i glicerina koja ima zadatak da ispuni neravnine koje postoje između glave sonde i površine filma premaza. Pomoćno sredstvo ima svojstva koja obezbeđuje nesmetan prelazak u sredinu očvrstnalog filma premaza.

Merenje debljine suvog filma premaza izvršeno je u skladu sa SRPS EN ISO 2808: 2011. Za svaku podgrupu uzoraka debljina suvog filma premaza je merena na 30 pozicija uz pomoć šablona koji je prethodno korišćen za pozicioniranje merača hrapavosti (slika 47). Debljina suvog filma premaza ukupno je izmerena na 570 pozicija.



Slika 47. Merenje debljine suvog filma premaza metodom ultrazvučnog merača

4.4.4.2 Određivanje hrapavosti površine očvrstnalog filma premaza

Hrapavost površine očvrstnalog filma premaza merena je prema prethodno opisanom postupku (tačka 4.4.1.2). Referentna dužina, ukupna dužina posmatranja i filter za obradu podataka ostali su nepromenjeni, odnosno instrument za merenje hrapavosti podešen je na isti način kao za određivanje hrapavosti drveta. Hrapavost lakirane površine izražena je parametrima R_a , R_z i R_t .

Hrapavost lakirane površine u okviru predispitivanja izmerena je na 10 pozicija, posebno za svaku fazu ispitivanja. U okviru osnovnih ispitivanja hrapavost lakirane površine određena je na 30 pozicija u okviru svake podgrupe uzoraka. Merač hrapavosti pozicioniran je uz pomoć šablona, tako da su merenja obavljena na istim pozicijama na kojima je izmerena i hrapavost površine drveta nakon brušenja i/ili tretmana rastvorima polielektrolita (slika 48). Ukupan broj merenja hrapavosti lakirane površine za osnovna ispitivanja je bio 570, za svaki parametar hrapavosti (R_a , R_z i R_t) posebno.



Slika 48. Određivanje parametra hrapavosti lakirane površine

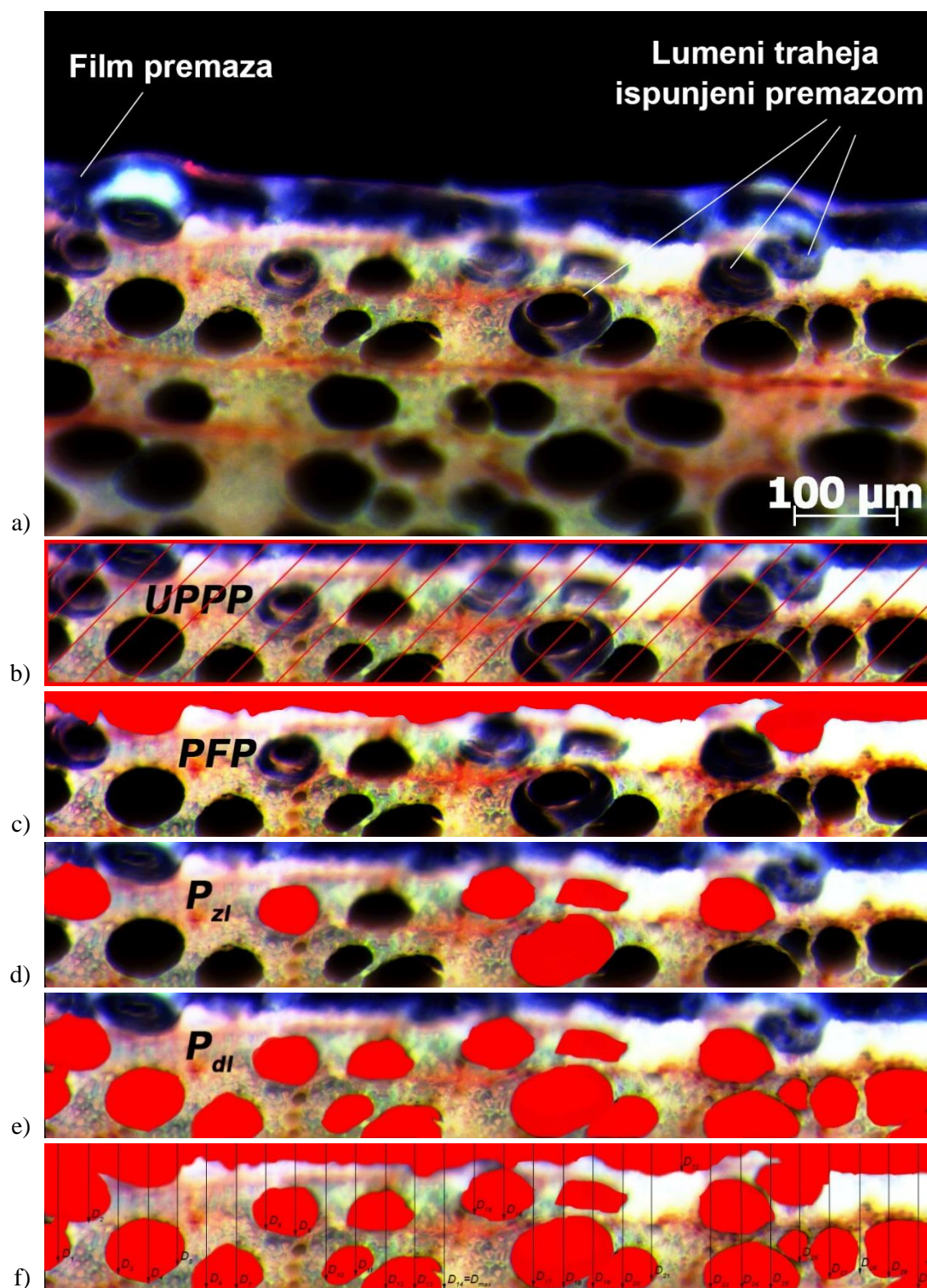
4.4.4.3 Određivanje dubine penetracije premaza

4.4.4.3.1 Snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu

Za kvalitativno i kvantitativno određivanje dubine penetracije VTA premaza korišćen je epi-fluorescentni mikroskop (tačka 4.4.3.1.1). Imajući u vidu da su autofluorescencija drveta i premaza slične (Van den Bulcke *et al.*, 2003), mogu se javiti poteškoće u razlikovanju ova dva materijala na snimcima koji se dobijaju primenom jednog eksitacionog/emisionog filtera. Da bi se postigla jasna determinacija premaza na površini i u površinskim slojevima drveta za snimanje uzoraka su korišćena tri filtera, koji su kasnije preklapani u kompjuterskom programu, po istom postupku koji je korišćen za determinisanje dubine penetracije polielektrolita (tačka 4.4.3.1).

Kvantitativno određivanje dubine penetracije premaza izvršeno je uz pomoć kompjuterskog programa Image J (<http://imagej.nih.gov/ij/index.html>).

U ovom radu dubina penetracije premaza je određena na osnovu nekoliko parametara: ukupne površina penetracije premaza ($UPPP$); površine filma premaza (PFP); površine zapunjenih lumena ćelija (P_{zj}) i površine dostupnih lumena ćelija (P_{dl}).



Slika 49. Primer proračuna parametra penetracije premaza: a) snimak mikrotomskog preparata; b) ukupna površina penetracije premaza ($UPPP$); c) površina filma premaza (PFP); d) površina zapunjenih lumena ćelija (P_{zl}); e) površina dostupnih lumena ćelija (P_{dl}); f) dubina penetracije premaza na 30 pozicija i maksimalna dubina penetracije premaza (D_{max})

UPPP (slika 49b) predstavlja zonu maksimalne penetracije premaza i određena je položajem početne ravni penetracije i ravni koja je postavljena paralelno sa prethodnom ravni kroz najnižu tačku u kojoj je vidljiv premaz. Početna ravan penetracije je provučena kroz najvišu tačku na posmatranom preseku drveta (Van den Bulcke *et al.*, 2003, 2010). Iako se dubina penetracije izražava u μm , *UPPP* je izražena u mm^2 , radi preglednijeg prikaza rezultata.

Nakon određivanja *UPPP* za svaku mikrofotografiju određivani su parametri i *PFP* (slika 49c), P_{zl} (slika 49d) i P_{dl} (slika 49e). Navedeni parametri su izraženi u μm . Imajući u vidu strukturu drveta bukve i mogućnosti uvećanja epi-fluorescentnog mikroskopa, na mikrofotografijama moguće je uočiti premaz u tkivu drveta jedino u zoni traheja, pa je zato bilo neophodno uključiti parametre P_{zl} i P_{dl} u analizu rezultata penetracije.

Na osnovu rezultata osnovnih parametara penetracije premaza izračunate su vrednosti koeficijenta U_1 , U_2 i U_3 prema formulama:

$$U_1 = \frac{PFP}{UPPP} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (24)$$

gde je U_1 – udeo površine filma premaza u ukupnoj površini penetracije premaza [%];

$$U_2 = \frac{P_{zl}}{UPPP} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (25)$$

gde je U_2 – udeo zapunjenih lumena ćelija u ukupnoj površini penetracije premaza [%];

$$U_3 = \frac{P_{zl}}{P_{dl}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (26)$$

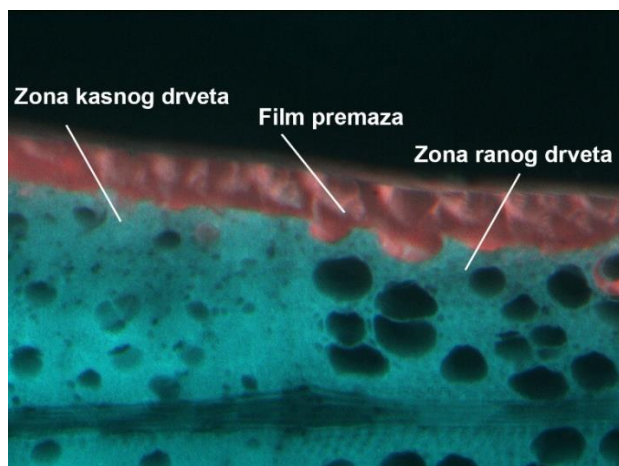
gde je U_3 – zapunjenost premazom dostupnih lumena ćelija unutar zone penetracije premaza [%].

Na svakoj mikrofotografiji izmerena je maksimalna dubina penetracije premaza (D_{max}), kao i srednja dubina penetracije premaza (D_s). Za proračun srednje dubine penetracije ukupna površina penetracije premaza podeljena je na 30 polja jednake širine. Unutar svakog polja određena je dubina penetracije, a srednja dubina penetracije VTA

premaza izračunata je kao aritmetička sredina dubine penetracije za 30 polja (pozicija) (slika 49f).

Za svaku podgrupu uzoraka napravljeno je 30 mikrotomskih preparata koji su snimljeni epi-fluorescentnim mikroskopom. Ukupan broj mikrofotografija na kojima je izmerena dubina penetracije premaza za sve podgrupe uzoraka je iznosio 570 (18 podgrupa tretiranih uzoraka i jedna podgrupa netretiranih uzoraka \times 30 snimaka).

Imajući u vidu da je prosečna širina uzoraka iznosila 10 mm, a da je širina mikrofotografije iznosila 900 μm , razlikuju se mikrofotografije na kojima je vidljiva samo zona ranog drveta ili zona kasnog drveta, kao i mikrofotografije na kojima je vidljiva zona ranog i zona kasnog drveta (slika 50). Usled odvajanja filma premaza koje se često javljalo usled udara mikrotomskog noža nije bilo moguće napraviti ravnomeran broj uzoraka sva tri tipa. Takođe uz ove tri grupe uzoraka, postojala je posebna grupa uzoraka gde su trake drveta bile locirane u samom površinskom sloju premaza.



Slika 50. Prikaz penetracije VTA premaza u zonu ranog i kasnog netretiranog drveta bukve

4.4.4.3.2 Snimanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM)

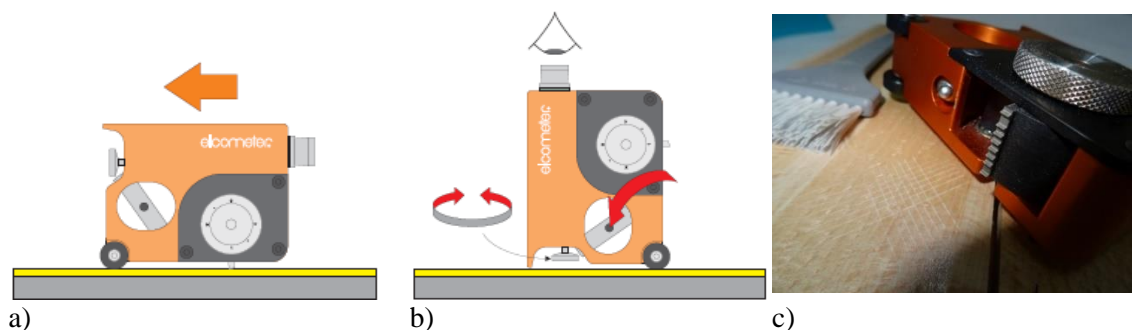
Za kvalitativnu ocenu dubine penetracije premaza korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (model Tescan Vega TS 5130MM, Češka Republika), prema postupku koji je prethodno detaljno opisan (tačka 4.4.3.1.2).

4.4.4.4 Određivanje jačine adhezije premaza

Za određivanje jačine adhezije korišćene su dve metode: metod rešetke i metod pečatnika. Obe metode su destruktivne metode, pri čemu se metod rešetke („*cross-cut*“ test) zasniva na merenju otpornosti na zasecanje očvrsnulog filma premaza, dok se metod pečatnika („*pull-off*“ test) zasniva na merenju otpornosti na kidanje filma premaza od podloge. S obzirom da se primenom metode rešetke rezultat iskazuje kao ocena, vrednostima od 0 do 5, ovaj metod se najčešće koristi u praksi za grubu procenu jačine adhezije između premaza i podloge. Za precizniju ocenu jačine adhezije premaza na površini drveta koristi se metod pečatnika gde je adhezija iskazana vrednošću otpornosti na kidanje pečatnika koji su zalepljeni na površinu filma premaza. Metod pečatnika omogućava poređenje različitih sistema premaza na osnovu vrednosti jačine adhezije.

4.4.4.4.1 Određivanje jačine adhezije premaza metodom rešetke

Ispitivanje jačine adhezije vršeno je u skladu sa standardom SRPS EN ISO 2409: 2010 (slika 51). Instrument za određivanje jačine adhezije metodom rešetke (Elcometer 121/4 Paint Inspection Gauge, Elcometer, Holandija) sastoji se od kućišta koje sadrži svetlosni izvor, mikroskopa sa okularom i sečiva za zasecanje.



Slika 51. Shematski prikaz postupka određivanja jačine adhezije premaza metodom rešetke (Elcometer 121/4/Paint inspection Gauge/ Operating Instructions): a) zasecanje podloge; b) vizuelna inspekcija stanja rešetke c) primer formirane rešetke na filmu premaza uzorka

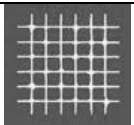
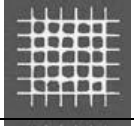
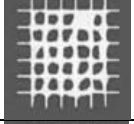
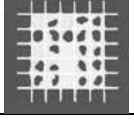
Sečiva kojima se vrši zasecanje moraju biti postavljena na odgovarajućem rastojanju koje zavisi od debljine suvog filma premaza (tabela 7). Iz tog razloga, ispitivanje jačine adhezije vrši se nakon određivanja debljine suvog filma premaza.

Tabela 7. Određivanje rastojanja između rezova rešetke na osnovu debljine filma premaza

Debljina suvog filma [μm]	Rastojanje između rezova [mm]
0-60	2
60-120	2
120-250	3

Postupak izrade rešetke podrazumeva ručno povlačenje instrumenta po površini lakiranog uzorka pod uglom od 45° u odnosu na pravac drvnih vlakana. Pritisak prilikom povlačenja je bio toliki da osigura prodiranje sečiva kroz premaz do površine drveta. U jednom prolazu formirano je 6 paralelnih rezova približne dužine oko 20 mm, nakon čega film premaza ponovo zasecan pod uglom od 90° u odnosu na prethodno formirane rezove. Ukrštanjem rezova formirana je „rešetka“. Odvojeni delovi premaza uklonjeni su sa površine rešetke mekom četkom u pravcu rezova. Provera penetracije sečiva u površinski sloj drveta obavljena je posmatranjem pod mikroskopom (sa uvećanjem $\times 50$) ugrađenim u instrument. Prema standardu SRPS EN ISO 2409: 2010 lepljiva traka zalepljena je na površinu rešetke u pravcu formiranih rezova i utrljana prstom kako bi se obezbedila dobra adhezija između trake i premaza. Nakon 5 minuta traka je povučena pod uglom od 60° brzim pokretom (u trajanju od 0,5 do 1s). Ocena jačine adhezije data je na osnovu vizuelne inspekcije površine rešetke prema tabeli za ocenjivanje (tabela 8).

Tabela 8. Klasifikacija ocena jačine adhezije prema metodi rešetke

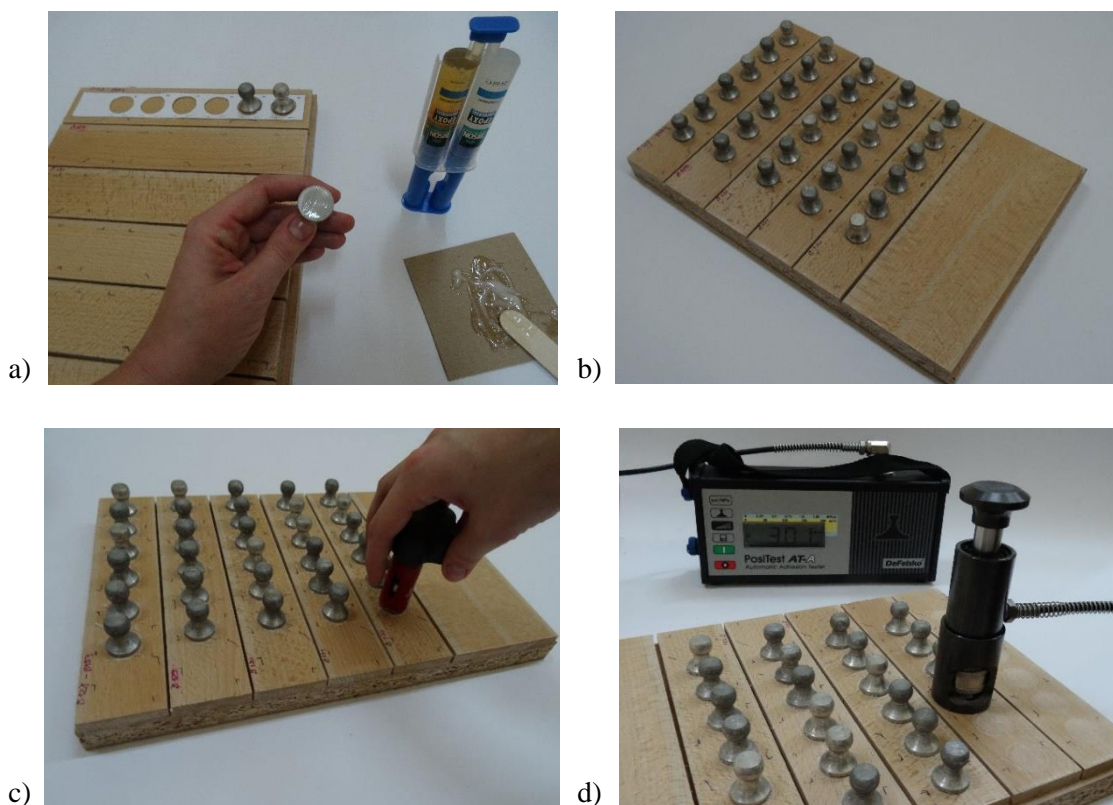
Ocena	Opis	Izgled rešetke
0	Ivice rezova su potpuno glatke, nijedan kvadrat rešetke nije odvojen	
1	Odvojen je mali deo premaza na mestima ukrštanja rezova. Oštećena površina nije veća od 5%	
2	Odvajanje je nastalo uzduž rezova i/ili na mestima ukrštanja. Oštećena površina je veća od 5% a manja od 15%.	
3	Premaz se odvaja duž rezova delimično ili potpuno u obliku traka i/ili se odvaja na različitim kvadratima. Oštećena površina je veća od 15% a manja od 35%.	
4	Premaz se odvaja duž rezova u obliku traka i /ili neki kvadrati su odlepljeni delimično ili potpuno. Oštećena površina je veća od 35% a manja od 65%.	
5	Oštećenje je veće od 65%	

Merenje jačine adhezije metodom rešetke obavljeno je na tri mesta na po jednom uzorku dimenzija $285 \times 100 \times 10$ mm, iz svake podgrupe uzoraka. Standard predviđa ponavljanje merenja na tri nova uzorka ukoliko se rezultati jačine adhezije razlikuju za više od jedne klasifikacione ocene.

4.4.4.4.2 Određivanje jačine adhezije premaza metodom pečatnika

Merenje jačine adhezije premaza metodom pečatnika izvršeno je u skladu sa standardom SRPS EN ISO 4624: 2005 (slika 52). Opremu za ispitivanje čini uređaj za kidanje i set pečatnika (model POSITest AT-A, proizvođač DeFelsko, USA). Uređaj za kidanje sastoji se od kućišta u kome se nalazi hidraulična pumpa, glave merača koja ima funkciju prihvatanja glave pečatnika i kabla koji povezuje kućište i glavu merača. Pečatnici su aluminijumska tela koja se pomoću lepka pričvršćuju za lakiranu površinu, donjom površinom kružnog oblika. Za ispitivanje jačine adhezije premaza na površinama od drveta preporučuju se pečatnici prečnika 20 mm. Pre početka merenja donja površina pečatnika očišćena je scotch-brite materijalom u nekoliko prolaza, kako bi se dobila ravna i glatka površina. Pečatnici su pričvršćivani za lakiranu površinu uzorka pomoću 2K epoksidnog lepka (Epoxy universal, Bison). Očvršćavanje lepka je obavljeno u uslovima sobne klime ($t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$; $\varphi = (50 \pm 5) \%$) tokom 24 h. Nakon očvršćavanja lepka, izvršeno je zasecanje premaza po obodu pečatnika cilindričnim sečivom sa reznom ivicom narezanom na obodu donje površine. Na ovaj način obezbeđen je proračun otpornosti na kidanje kao odnos primenjene sile na istezanje i površine ispod pečatnika. Stezanje pečatnika u glavu uređaja za kidanje obavljeno je pomoću kugličnih ležajeva, koji su smešteni u prstenu glave. Prsten stezne glave imao je i ulogu oslonca. Po aktiviranju uređaja, automatski je započinjao rad hidraulične pumpe koja ravnomerno povećava silu istezanja pečatnika, brzinom od 0,7 MPa/s. Porast otpornosti na kidanje, izražen kao odnos sile i površine pečatnika, automatski se prikazuje na ekranu instrumenta. U trenutku loma otpornost na kidanje tj. vrednost jačine adhezije ostaje vidljiva na ekranu instrumenta. Rezultat adhezije podrazumeva i ocenu loma, gde se utvrđuje mesto odvajanja pečatnika. Da bi se izmerena vrednost otpora na kidanje mogla prihvatiti kao mera jačine adhezije, neophodno je da do loma dođe na graničnoj površini između premaza i podloge.

Prema standardu SRPS EN ISO 4624: 2005 potrebno je izvršiti po 6 merenja za svaku seriju uzoraka. Da bi se dobili relevantni podaci, pre ispitivanja izvršeno je probno ispitivanje jačine adhezije na 30 merenja osnovnog vodorazredivog premaza na uzorcima bukve. Na osnovu vrednosti standardne devijacije skupa uzoraka usvojeno je 30 merenja za svaku podgrupu uzoraka za potrebe određivanja jačine adhezije metodom pečatnika. Za potrebe predispitivanja jačina adhezije je određena na 10 pozicija za ispitivanje uticaja svakog pojedinačnog faktora.



Slika 52. Određivanje jačine adhezije metodom pečatnika: a) nanošenje lepka na pečatnike; b) učvršćivanje pečatnika na lakiranu površinu; c) zasecanje žljeba oko pečatnika i d) kidanje pečatnika

4.5 Statistička obrada rezultata

Statistička obrada rezultata sastojala se iz proračuna osnovnih pokazatelja deskriptivne statistike: srednje vrednosti, minimalne i maksimalne vrednosti, standardne devijacije i koeficijenta varijacije (kada su poređenja različita svojstva). Da bi se utvrdilo da li postoji statistički značajna razlika između rezultata pojedinih svojstava korišćena je analiza varijanse sa jednim ili više faktora (ANOVA).

Jedna od pretpostavki za sprovođenje analize varijansi je normalan raspored vrednosti promenljivih. Za proveru normalnosti rasporeda korišćen je Shapiro-Wilks test.

Druga pretpostavka sprovođenja ANOVE podrazumeva jednakost varijansi. Procena jednakosti varijansi utvrđivana je na osnovu vrednosti Levene's testa. Ukoliko je navedeni test pokazao statističku značajnost ($p > 0,05$) usvajana je pretpostavka o jednakosti varijansi posmatranih skupova. Dalja post-hoc analiza rađena je primenom Dunnett testa u slučaju kada je bilo potrebno utvrditi da li postoji statistički značajna razlika između kontrolnih (netretiranih) uzoraka i uzoraka tretiranih pojedinim kombinacijama rastvora (podgrupama) polielektrolita. Da bi se utvrdilo između kojih tretiranih uzoraka postoji statistički značajna razlika u vrednosti posmatranog svojstva, korišćen je Tukey post-hoc test.

Ukoliko je značajnost Test of Homogeneity of Variances bila niska ($p < 0,05$), hipoteza o jednakosti varijansi je bila odbačena, za dalju analizu korišćena je modifikovana analiza varijanse (Welch ANOVA). Ukoliko je Welch ANOVA primenom Robust Tests of Equality of Means bila značajna ($p < 0,05$), zaključeno je da postoji statistički značajna razlika između uzoraka, a za dalju post-hoc analizu korišćen je Games-Howell test.

Statistička obrada podataka obavljena je u programu SPSS¹⁰ 20 (IBM).

¹⁰ SPSS – Statistical Package for Social Sciences

5 REZULTATI ISPITIVANJA I ANALIZA

5.1 Karakterizacija osnovnih materijala

5.1.1 Parametri podloge

5.1.1.1 Fizička svojstva drveta

Rezultati osnovnih fizičkih svojstava drveta: vlažnosti nakon perioda klimatizacije (v_a); gustine u apsolutnom stanju vlažnosti (ρ_0) i nakon perioda klimatizacije (ρ_v); zapreminske (P_z) i površinske poroznosti (P_p) i pH vrednosti dati su u tabeli 9.

Tabela 9. Vrednosti osnovnih fizičkih svojstava drveta

Statistički pokazatelji	Svojstvo drveta					
	v_a [%]	ρ_0 [g/cm ³]	ρ_v [g/cm ³]	P_z [%]	P_p [%]	pH vrednost
\bar{X}	9,53	0,691	0,714	46,20	11,85	5,31
<i>min</i>	9,15	0,652	0,674	43,49	8,49	5,20
<i>max</i>	10,00	0,725	0,750	48,50	15,81	5,41
<i>Sd</i>	0,23	0,024	0,024	1,63	2,39	0,15
<i>Cv</i>	2,46	3,464	3,385	3,54	20,12	0,028

Gde je \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija; *Cv* – koeficijent varijacije

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Vlažnost drveta je u granicama propisanim za drvo koje je namenjeno za upotrebu u unutrašnjem prostoru (Jaić i Živanović-Trbojević, 2000). Male vrednosti standardne devijacije ukazuju na ujednačenost vlažnosti nakon perioda klimatizacije. Imajući u vidu da izmerena vlažnost predstavlja u stvari vezanu vodu u zidovima ćelija drveta, ovaj rezultat je bitan pokazatelj dostupnosti pora drveta za adsorpciju vode.
- Vrednosti gustine drveta bukve su u skladu sa rezultatima ispitivanja drugih autora (Šoškić i Popović, 2002; Todorović, 2006).

- Zapreminska poroznost drveta bukve je nešto niža od vrednosti koje su pronađene u literaturi (58 % prema Popović, 2012). Ipak izmerena vrednost odgovara rezultatima ispitivanja zapreminske poroznosti drveta bukve (*Fagus sylvatica* L.) mereno putem prohodnosti žive (46,93 % prema Plötze and Niemz, 2011), čime se u stvari utvrđuje procenat dostupnih tj. otvorenih pora. Kako je zapreminska poroznost inverzno zavisna od vrednosti gustine, navedena razlika nije detaljnije analizirana, budući da je vrednost gustine u apsolutnom stanju vlažnosti u granicama rezultata drugih autora.
- U poređenju drvnih vrsta: kedar, bor, jela, smrča, ariš, breza i jasen vrednost površinske poroznosti drveta bukve koje su dobijene u ovom ispitivanju je najbliža vrednostima istog svojstva za drvo jasena (17,6 % prema Patjakin (1976), Šoškić i Popović, 2002), što se može objasniti time što je gustina drveta bukve najbliža gustini drveta jasena u odnosu na posmatrane drvene vrste.
- pH vrednost ispitivanih uzoraka je u rangu vrednosti ispitivanja pH vrednosti drveta bukve koje su dobili drugi autori (4,9 prema Miklečić, 2013; 5,46 prema Popović, 2012; 5,2 – 5,8 prema Ucar and Ucar, 2008).

5.1.1.2 Ostala svojstva drveta

Rezultati sposobnosti kvašenja drveta vodom i premazom, površinske energije, stepena upijanja vode, hrapavosti površine i hemijskih karakteristika površine drveta predstavljeni su uporedo sa navedenim svojstvima tretirane površine (tačke 5.3.1.1; 5.3.1.2; 5.3.1.3; 5.3.1.5 i 5.3.1.4, respektivno) kako bi se stekao bolji uvid u efekat različitih tretmana rastvora polielektrolita.

5.1.2 Parametri tečnog premaza

Rezultati ispitivanja osnovnih svojstava tečnog premaza: gustine (ρ); sadržaja suve supstance (NV); viskoziteta mereno metodom isticanja; dinamičkog viskoziteta; pH vrednosti i površinskog napona (σ) date su u tabeli 10.

Tabela 10. Vrednosti osnovnih svojstava tečnog VTA premaza

Svojstvo premaza						
Statistički pokazatelji	ρ [g/ml]	NV [%]	Viskozitet [s]	Dinamički viskozitet [mPa×s]	pH vrednost	σ [mJ/m ²]
\bar{X}	1,024	31,3	55,5	3460	7,34	28,149
Sd	0,000	0,58	2,12	0,42	0,17	0,068

Gde je \bar{X} – srednja vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Gustina premaza je u skladu sa očekivanim vrednostima, budući da voda ($\rho = 1$ g/ml) učestvuje u formulaciji premaza u značajnom procentu. Gustina vodorazredivih transparentnih akrilnih premaza, sličnog sadržaja suve supstance, prema podacima ispitivanja drugih autora kreće se u opsegu od 1,03 do 1,09 g/ml (Humar *et al.*, 2011; Miklečić, 2013; Pavlič, 2009).
- Sadržaj suve supstance tečnog premaza je u granicama vrednosti ovog svojstva vodorazredivog transparentnog akrilnog premaza prema rezultatima ispitivanja drugih autora (Humar *et al.*, 2011; Miklečić, 2013; Pavlič, 2009). Podatak o sadržaju suve supstance je značajan sa stanovišta dubine penetracije. Ovaj zaključak Bulcke *et al.*, 2003 su objasnili smanjenjem viskoziteta sa smanjenjem sadržaja suve supstance.
- Da bi se postiglo vreme isticanja premaza između 30 i 100 s, što je ulsov da bi se rezultat merenja prihvatio, korišćena je mlaznica sa prečnikom otvora \varnothing 8mm. Standardna devijacija rezultata viskoziteta dobijenih metodom isticanja su pokazala da ispitivani vodorazredivi akrilni premaz nema izražena svojstva tiksotropije, odnosno svojstvo nenjutnovskih tečnosti. Vreme isticanja premaza je pokazalo da nije potrebno dodatno razređivanje premaza za nanošenje tehnikom izvlačenja.
- Primenom Brookfild-ovog testa utvrđeno je da dinamički viskozitet iznosi 3460 mPa×s (vreteno S02, brzina rotacije = 50 o/min). Navedena vrednost predstavlja 91 % od maksimalne vrednosti dinamičkog viskoziteta koja se može postići primenom korišćenog vretena, što je u skladu sa preporukom standarda EN ISO 2555: 2000. Kao što je već navedeno viskozitet premaza je značajan sa stanovišta dubine penetracije.

- Izmerena pH vrednost VTA premaza od 7,34 je nešto niža od uobičajenih vrednosti vodorazredivih premaza (od 7,5 do 9 prema Van De Mark, 2003). Navedeni rezultat je u skladu sa prethodnim ispitivanjima.
- Izmerena vrednost površinskog napona VTA premaza ($28,15 \text{ mJ/m}^2$) je u rangu vrednosti ovog svojstva izmerenog metodom prstena, koje se sreće u literaturi, za transparentni akrilni vodorazredivi premaz ($31,4 \text{ mJ/m}^2$ prema Miklečić, 2013; $35,5 \text{ mJ/m}^2$ prema Pavlič, 2009; $35,1 \text{ mJ/m}^2$ prema Humar et al, 2011; $24,5 \text{ mJ/m}^2$ za vodorazredivi premaz primenom „pendant drop“ metoda prema Gindl et al, 2004). Mala razlika koja je uočena verovatno je posledica formulacije premaza. Uz to ispitivanja su pokazala da sa porastom sadržaja suve supstance usled dodatka aditiva u formulaciju premaza dolazi do smanjenja površinskog napona vodorazredivog premaza. Tako je dodatak ugušćivača u vodorazredivu akrilnu disperziju površinskog napona 33 mJ/m^2 doveo do porasta sadržaja suve supstance za 11 % i sniženja površinskog napona na 24 mJ/m^2 , izmereno „wilhelmy-plate“ metodom (de Meijer *et al.*, 2001a).

5.2 Rezultati predispitivanja

5.2.1 Uticaj pripreme drveta, debljine mokrog filma premaza i tretmana rastvorom polielektrolita na osnovna svojstva lakirane površine drveta

- Hrapavost površine drveta

Prikaz svih parametara hrapavosti efektivnog profila za pojedine sisteme brušenja dat je na primerima (prilog I/ str. 209).

U tabeli 11 su dati rezultati uticaja sistema brušenja na hrapavost površine drveta nakon brušenja. Hrapavost je iskazana pomoću tri najčešće korišćena parametra: R_a , R_z i R_t .

Tabela 11. Hrapavost površine drveta u funkciji sistema brušenja

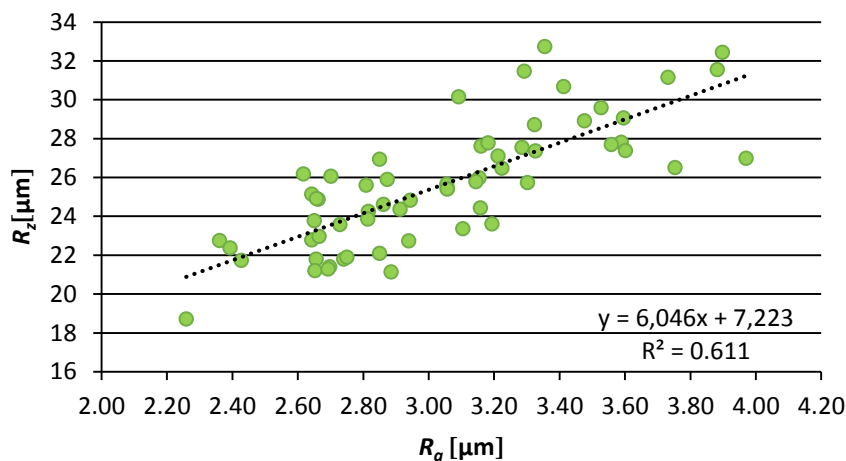
Sistem brušenja	Statistički pokazatelji	Hrapavost površine drveta [μm]		
		R_a	R_z	R_t
I sistem (P150)	\bar{X}	3,368	27,37	36,80
	<i>min</i>	2,815	23,37	28,47
	<i>max</i>	3,881	35,83	57,45
	<i>Sd</i>	0,269	2,32	5,58
II sistem (P150 – P180)	\bar{X}	2,976	26,01	35,88
	<i>min</i>	2,642	21,15	25,77
	<i>max</i>	3,458	35,83	59,94
	<i>Sd</i>	0,267	4,09	8,14
III sistem (P150 – P180 – P220)	\bar{X}	2,630	24,01	31,81
	<i>min</i>	2,259	18,72	22,77
	<i>max</i>	3,355	32,74	59,94
	<i>Sd</i>	0,304	3,244	7,67

\bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Srednje vrednosti sva tri posmatrana parametra hrapavosti pokazuju da sa porastom broja faza brušenja i sa porastom numeracije brusne trake hrapavost površine opada. Analiza varijanse sa jednim faktorom pokazala je da postoji statistički značajna razlika između hrapavosti podloge (izraženo sa R_a) kada se priprema podloge vrši različitim numeracijama brusne trake ($F_{2,57} = 34,57$; $p < 0,0005$). Višestrukom komparacijom (Tukey post-hoc test) utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika parametra R_a između sva tri sistema brušenja (prilog II, str. 224). Ista statistička obrada rezultata je primenjena i za parametre hrapavosti R_z i R_t . ANOVA je pokazala da postoji razlika između parametara R_z različitih sistema brušenja ($F_{2,57} = 5,254$; $p = 0,008$), a daljom post-hoc analizom utvrđena je statistička značajna razlika vrednosti samo između I i III sistema brušenja (prilog II, str. 224). U pogledu vrednosti parametra R_t nije utvrđena statistički značajna razlika uzoraka koji su obrađeni različitim sistemima brušenja ($F_{2,57} = 2,708$; $p = 0,075$) (prilog II, str. 225). Kako parametar R_t predstavlja najveću visinu neravnina, ujednačenost ovog parametra nakon obrade uzoraka u različitim sistemima može se pripisati nejednakom trošenju brusnih zrna tokom brušenja. Uz to, brusna zrna određene granulacije uvek imaju određeni raspon veličina. Usled navedenih faktora, u različitim sistemima brušenja uvek postoje veća brusna zrna (u odnosu na srednju vrednost granulacije) koja prave dublje ogrebotine na površini tokom brušenja.

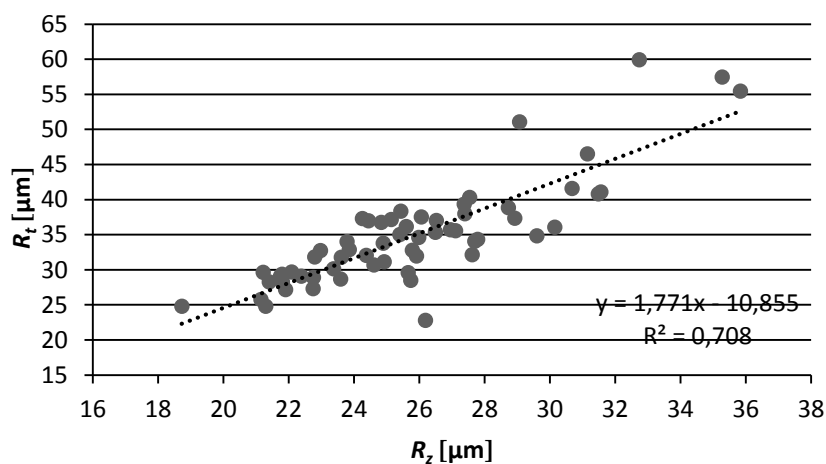
Niske vrednosti standardne devijacije upućuju na zaključak da se brušenje ručnom papučom, u završnom stepenu brušenja, može koristiti kao pouzdan metod za dobijanje ujednačene hrapavosti podloge.

Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije ($R^2 = 0,611$) može se zaključiti da postoji srednje jaka korelaciona veza između vrednosti parametara R_a i R_z površine drveta nakon brušenja u različitim sistemima (slika 53). Primenom t-testa dobija se da je ova veza statistički značajna.



Slika 53. Korelaciona zavisnost između parametra hrapavosti: R_a i R_z

Srednja jaka korelaciona veza ($R^2 = 0,701$) utvrđena je i između parametara hrapavosti R_z i R_t (slika 54). Ovaj rezultat upućuje na zaključak o ravnomernosti profila hrapavosti u pogledu ispupčenja i udubljenja po dužini posmatranog profila.



Slika 54. Korelaciona zavisnost između parametara hrapavosti: R_z i R_t

Na osnovu rezultata korelacije i u skladu sa većinom dosadašnjih ispitivanja iz oblasti hrapavosti drveta (de Almeida Varasquim *et al.*, 2012; de Moura and Hernández,

2006; Hernández and Cool, 2008; Richter *et al.*, 1995; Škaljić *et al.*, 2009) za karakterizaciju površine drveta nakon brušenja u daljem radu izabran je parametar R_a .

- **Hrapavost lakirane površine drveta**

U tabeli 12 prikazan je uticaj različitih sistema brušenja na hrapavost očvrstnalog filma premaza različitih teorijskih debljina mokrog filma.

Tabela 12. Hrapavost površine očvrstnalog filma premaza u funkciji sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma premaza

Sistem brušenja	Statistički pokazatelji	Hrapavost lakirane površine drveta [μm]					
		R_a	R_z	R_t	R_a	R_z	R_t
		Teorijska debljina mokrog filma premaza					
		d = 400 μm			d = 200 μm		
I sistem (P150)	\bar{X}	4,347	24,49	32,56	6,709	37,34	49,72
	<i>min</i>	4,125	22,62	22,16	6,140	30,95	38,63
	<i>max</i>	4,706	26,31	44,98	7,460	41,18	61,81
	<i>Sd</i>	0,204	1,20	5,97	0,520	3,240	7,100
II sistem (P150 – P180)	\bar{X}	3,973	22,59	29,15	5,961	40,41	59,71
	<i>min</i>	3,422	18,76	23,29	5,510	35,21	42,27
	<i>max</i>	4,603	27,42	39,18	6,990	47,18	79,71
	<i>Sd</i>	0,475	2,93	5,21	0,474	4,33	12,23
III sistem (P150 – P180 – P220)	\bar{X}	3,714	21,02	29,67	5,960	36,62	52,24
	<i>min</i>	3,159	19,23	24,73	4,470	29,14	43,27
	<i>max</i>	4,336	23,05	32,56	7,060	44,02	66,13
	<i>Sd</i>	0,391	1,24	2,33	0,681	4,27	7,14

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Srednje vrednosti parametara R_a , R_z i R_t lakirane površine pokazuju da sa porastom sistema brušenja hrapavost lakirane površine opada, za obe posmatrane debljine mokrog filma premaza. Analiza varijanse sa dva faktora (prilog II, str. 225) pokazala je da postoji statistički značajna razlika parametra R_a lakirane površine između uzoraka pripremljenih u različitim sistemima brušenja za obe debljine mokrog filma VTA premaza ($F_{2;54} = 8,29$; $p = 0,001$ za $d = 200 \mu\text{m}$ i $F_{2;54} = 4,48$; $p = 0,016$ za $d = 400 \mu\text{m}$). Kod uzoraka koji su lakirani VTA premazom u manjoj debljini mokrog filma hrapavost R_a lakirane površine je statistički značajno veća u odnosu na uzorke koji su lakirani dvostruko većom debljinom mokrog filma, za sve sisteme brušenja ($F_{1;54} = 123,67$; $p < 0,0005$ za I sistem brušenja; $F_{1;54} = 87,49$; $p < 0,0005$ za II sistem brušenja i $F_{1;54} = 111,76$; $p < 0,0005$ za III sistem brušenja). Navedeni rezultati upućuju na zaključak da je primenom finijih sistema brušenja moguće umanjiti hrapavost lakirane površine. Uz to, jasno je da se

povećanjem debljine mokrog filma premaza može umanjiti hrapavost koja nastaje brušenjem drveta nižim numeracijama brusne trake, što se vrlo često primenjuje u praksi.

U pogledu parametra R_z lakirane površine nije utvrđena statistički značajna razlika hrapavosti lakirane površine kada je podloga pripremljena u različitim sistemima brušenja ($F_{2,57} = 0,623$; $p = 0,540$) (prilog II, str. 226). Razlika u vrednosti parametra R_z lakirane površine utvrđena je kod različitih debljina mokrog filma premaza ($F_{1,58} = 296,91$; $p < 0,0005$).

Analiza varijanse sa dva faktora pokazala je nezavisnost parametra R_t lakirane površine od sistema brušenja uzoraka ($F_{2,54} = 0,667$; $p = 0,518$) kada je debljina filma premaza iznosila 400 μm (prilog II, str. 226). Sa druge strane kod uzoraka koji su lakirani debljinom filma VTA premaza od 200 μm , postojala je statistički značajna razlika u hrapavosti R_t lakirane površine između uzoraka koji su obrađeni u I i II drugom sistemu brušenja, kao i između uzoraka koji su bili obrađeni u II i III sistemu. Razlika u vrednostima R_t lakiranih uzoraka uočena je kod različitih debljina filma premaza, za iste sisteme brušenja.

Prethodna ispitivanja su pokazala da se sa porastom numeracije brusne trake stepen fibrilacije ćelijskih zidova povećava (Cool and Hernandez, 2011). Sa druge strane razvlaknjena struktura ćelijskih zidova doprinosi bubrenju drveta u površinskom sloju u kontaktu sa vodom (Landry *et al.*, 2013). Pretpostavlja se da niža hrapavost ostvarena u III sistemu brušenja nije značajno umanjila hrapavost lakirane površine (u odnosu na niže sisteme brušenja) upravo usled značajnijeg bubrenja razvlaknjenih ćelijskih zidova.

Parametri hrapavosti lakirane površine (R_a , R_z i R_t) nisu pokazali korelacionu zavisnost, pa je odlučeno da se karakterizacija lakirane površine u daljem ispitivanju radi sa sva tri navedena visinska parametra hrapavosti.

Uticaj debljine mokrog filma VTA premaza i pojedinih sistema brušenja uzoraka bukve na hrapavost lakirane površine mogu se uočiti na primerima snimaka efektivnog profila (prilog I, str. 212).

- **Jačina adhezije premaza**

U tabeli 13 date su vrednosti jačine adhezije VTA premaza. Za analizu jačine adhezije uzeti su u razmatranje samo rezultati merenja gde je prilikom kidanja pečatnika došlo do potpunog odvajanja premaza na graničnoj površini između premaza i podloge, (po celoj površini ispod pečatnika).

Tabela 13. Jačina adhezije VTA premaza za različite teorijske debljine mokrog filma premaza i različite sisteme brušenja, određena metodom pečatnika

Sistem brušenja	Statistički pokazatelji	Jačina adhezija premaza [MPa]	
		Teorijska debljina mokrog filma premaza	
		d = 400 μm	d = 200 μm
I sistem (P150)	\bar{X}	4,52	3,92
	<i>min</i>	3,48	3,36
	<i>max</i>	5,18	4,52
	<i>Sd</i>	0,55	0,43
II sistem (P150 – P180)	\bar{X}	4,33	3,81
	<i>min</i>	3,75	3,10
	<i>max</i>	5,19	4,35
	<i>Sd</i>	0,48	0,36
III sistem (P150 – P180 – P220)	\bar{X}	3,46	3,30
	<i>min</i>	2,70	2,43
	<i>max</i>	4,53	4,10
	<i>Sd</i>	0,54	0,48

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Iz tabele 13 jasno se vidi da sa smanjenjem teorijske debljine mokrog filma premaza jačina adhezije premaza opada. Analiza varijanse sa dva faktora (prilog II, str. 227) potvrdila je da postoji statistički značajna razlika u vrednostima jačine adhezije VTA premaza za različite debljine mokrog filma premaza ($F_{1;53} = 7,62$; $p = 0,008$). Osnovni nedostatak primene veće količine nanosa jeste povećana potrošnja premaza, što sa sobom povlači veće troškove materijala, ali i veće troškove obrade, uključujući i troškove sušenja, s obzirom da je veću količinu premaza neophodno nanositi u dva sloja kako bi se izbegle opasnosti od nastanka grešaka u procesu formiranja filma.

Sistem brušenja je imao uticaj na vrednosti jačine adhezije VTA premaza ($F_{2;52} = 12,68$; $p < 0,0005$), što potvrđuje značaj mehaničkog vezivanja za adheziju ove vrste premaza za podloge od drveta. Višestruka komparativna analiza (primenom Tukey testa) pokazala je da postoji statistički značajna razlika jačine adhezije VTA premaza

između uzoraka koji su pripremljeni u I i III sistemu brušenja, kao i uzoraka koji su pripremljeni u II i III sistemu brušenja. Između I i II sistema brušenja nije izmerena statistički značajna razlika u pogledu vrednosti jačine adhezije VTA premaza. S obzirom da jačina adhezije premaza opada sa daljim brušenjem brusnim trakama niže granulacije, optimalan sistem pripreme drveta bukve sa stanovišta jačine adhezije premaza bi podrazumevao brušenje u jednom stepenu sa papirom numeracije P150.

Sa porastom hrapavosti površine ostvarene su više vrednosti jačine adhezije premaza. Ipak, između vrednosti parametara hrapavosti (R_a , R_z i R_t) površinskog sloja drveta i jačine adhezije premaza nije utvrđena korelaciona zavisnost (koeficijent determinacije je imao vrednost ispod 0,2, za sva tri navedena parametra), pa se može zaključiti da je za dalji porast jačine adhezije ispitivanog premaza, bez izmene formulacije premaza, neophodno modifikovati svojstva površine drveta u hemijskom smislu.

Tretman rastvorom polielektrolita

- **Hrapavost lakirane površine drveta nakon tretmana 1 % rastvorom PEI HMW**

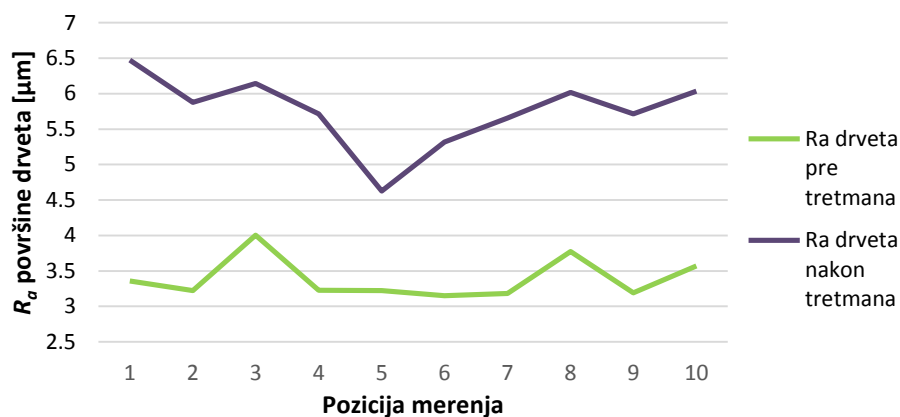
Tabela 14 prikazuje deskriptivnu statistiku osnovnih visinskih parametara uzoraka drveta brušenih u različitim sistemima, nakon tretmana 1 % rastvorom PEI HMW.

Tabela 14. Hrapavost površine drveta uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW u funkciji sistema brušenja

Sistem brušenja	Statistički pokazatelji	Hrapavost tretirane površine drveta [μm]		
		R_a	R_z	R_t
I sistem (P150)	\bar{X}	6,946	56,10	76,36
	<i>min</i>	5,511	39,73	53,37
	<i>max</i>	8,538	74,58	93,23
	<i>Sd</i>	0,815	8,00	11,70
II sistem (P150 – P180)	\bar{X}	5,821	46,83	62,69
	<i>min</i>	5,077	41,11	52,66
	<i>max</i>	6,623	54,14	78,33
	<i>Sd</i>	0,458	3,35	7,78
III sistem (P150 – P180 – P220)	\bar{X}	5,358	44,24	58,21
	<i>min</i>	3,766	35,87	45,50
	<i>max</i>	6,526	58,40	84,20
	<i>Sd</i>	0,800	5,39	8,96

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Srednje vrednosti parametara hrapavosti nakon tretmana drveta 1 % rastvorom PEI HMW pokazuju da sa porastom sistema brušenja hrapavost tretiranih uzoraka drveta opada. S obzirom da je utvrđeno da sa porastom sistema brušenja hrapavost netretiranog drveta u površinskom sloju opada, onda se može zaključiti da tretman 1 % rastvorom PEI dovodi do ravnomernog porasta hrapavosti. U prilog tome ide ujednačenost razlike u vrednostima hrapavosti R_a nakon brušenja i nakon tretmana 1 % rastvorom PEI HMW (slika 55), kada je hrapavost nakon tretmana merena na istim pozicijama na kojima je merana i hrapavost drveta nakon brušenja. Neujednačen porast parametra R_a nakon tretmana na određenim pozicijama merenja može se pripisati razlikama u anatomskoj građi uzoraka (uzorci iz različitih trupaca i različite pozicije u trupcu). Takođe, razlozi odstupanja rezultata R_a od prosečne vrednosti mogu se pripisati nemogućnosti postizanja mikrometerske preciznosti prilikom pozicioniranja merača hrapavosti.



Slika 55. Promena parametra R_a nakon tretmana površine drveta 1 % rastvorom PEI HMW

Analiza varijanse sa jednim faktorom (prilog II, str. 228) pokazala je da sistem brušenja utiče na hrapavost drveta nakon tretmana i da je razlika u veličini parametra R_a , R_z i R_t značajna između I i II i između I i III sistema brušenja. Razlike II i III sistema brušenja, sa stanovišta hrapavosti površine nakon tretmana, nisu statistički značajne.

Snimci efektivnih profila površine drveta tretirane 1 % rastvorom PEI HMW pre lakiranja, za pojedine sisteme brušenja i različite debljine mokrog filma premaza dati su na primerima (prilog I/ str. 215 i prilog I/ str. 221).

U tabeli 15 prikazani su osnovni visinski parametri hrapavosti lakirane površine uzoraka koji su nakon brušenja u različitim sistemima tretirani 1 % rastvorom PEI HMW, a zatim lakirani VTA premazom različite teorijske debljine filma premaza.

Tabela 15. Hrapavosti površine očvrstnalog filma premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW u funkciji sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma premaza

Sistem brušenja	Statistički pokazatelji	Hrapavost lakirane površine drveta [μm]					
		R_a	R_z	R_t	R_a	R_z	R_t
		Teorijska debljina mokrog filma premaza					
d = 400 μm			d = 200 μm				
I sistem (P150)	\bar{X}	2,845	16,44	22,48	3,507	23,79	30,27
	<i>min</i>	2,314	13,56	17,99	3,167	21,54	24,43
	<i>max</i>	3,733	20,60	33,01	4,050	26,32	39,16
	<i>Sd</i>	0,445	2,58	4,32	0,284	1,72	5,11
II sistem (P150 – P180)	\bar{X}	3,050	18,26	25,22	3,380	20,83	26,39
	<i>min</i>	2,724	15,92	22,52	2,690	16,43	20,01
	<i>max</i>	3,344	21,59	28,69	3,897	24,11	30,86
	<i>Sd</i>	0,219	1,76	2,05	0,394	2,41	3,86
III sistem (P150 – P180 – P220)	\bar{X}	3,256	18,49	24,83	3,386	22,77	30,97
	<i>min</i>	3,010	16,71	20,96	2,719	17,43	21,64
	<i>max</i>	3,559	20,65	28,53	4,458	27,23	45,02
	<i>Sd</i>	0,166	1,24	2,24	0,571	3,02	6,99

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Obradom rezultata ispitivanja (prilog II, str. 230) utvrđeno je da se dobijaju statistički značajno niže vrednosti hrapavosti R_a lakirane površine uzoraka pripremljenih u I i II sistemu brušenja, kada se za lakiranje koristi veća količina premaza ($F_{1;50} = 21,08$; $p < 0,0005$ za sistem I i $F_{1;50} = 7,53$; $p = 0,008$ za sistem II). Statistički značajna razlika hrapavosti R_a lakirane površine nije utvrđena između različitih debljina mokrog filma premaza uzorka koji su pripremljeni u III sistemu brušenja ($F_{1;50} = 0,037$; $p = 0,848$). Kod veće debljina mokrog filma premaza sistem brušenja je imao statistički značajan uticaj na hrapavost R_a lakirane površine ($F_{2;50} = 4,35$; $p = 0,018$) i to na razliku između uzoraka brušenih u I i III sistemu. Kod uzoraka sa manjom debljinom mokrog filma premaza nije uočen uticaj sistema brušenja na R_a hrapavost lakirane površine ($F_{2;50} = 1,14$; $p = 0,327$).

U pogledu hrapavosti R_z lakirane površine (prilog II, str. 231) korišćenjem veće debljine mokrog filma premaza umanjuje se hrapavost lakirane površine uzoraka brušenih u odgovarajućem sistemu ($F_{1;50} = 69,32$; $p < 0,0005$). Sistem brušenja imao je uticaja na hrapavost lakirane površine izraženo parametrom R_z samo kada su uzorci lakirani manjom debljinom mokrog filma premaza ($F_{2;50} = 5,58$; $p = 0,006$), pri čemu je statistički značajna razlika postojala između uzoraka brušenih u I i II sistemu.

U pogledu parametra R_t lakirane površine utvrđena je interakcija sistema brušenja i debljine mokrog filma VTA premaza (prilog II, str. 232). Sa porastom debljine mokrog filma premaza ostvarena je statistički niža hrapavost lakirane površine kada je brušenje obavljeno u I i III sistemu ($F_{1;51} = 20,24$; $p < 0,0005$ za I sistem i $F_{1;51} = 5,52$; $p = 0,023$ za III sistem), dok sistem brušenja nije imao uticaja na hrapavost lakirane površine u pogledu R_t ($F_{2;50} = 0,53$; $p = 0,594$).

Rezultati hrapavosti lakirane površine nakon tretmana 1 % rastvorom PEI HMW idu u prilog izboru numeracije P150 za završni stepen brušenja uzoraka drveta bukve, jer se na taj način, pored smanjivanja troškova materijala i obrade, dobija površina koja daje veće mogućnosti za mehaničko vezivanje premaza. Uz to, korišćenjem navedenog sistema brušenja umanjuje se stepen zapunjavanja pora bruševinom, usled čega putanje penetracije premaza ostaju otvorene. Manje zapunjavanje bruševinom vezano je za manji stepen oštećenja (sabijanja i fibrilacije ćelijskih zidova).

- **Jačina adhezije premaza nakon tretmana uzoraka 1 % rastvorom PEI HMW**

U tabeli 16 date su vrednosti jačine adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW.

Tabela 16. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW za različite teorijske debljine mokrog filma premaza i različite sisteme brušenja, određena metodom pečatnika

Sistem brušenja	Jačina adhezija premaza [MPa]		
	Statistički pokazatelji	Teorijska debljina mokrog filma premaza	
		d = 400 μm	d = 200 μm
P150	\bar{X}	3,97	3,72
	<i>min</i>	3,16	2,88
	<i>max</i>	5,37	4,40
	<i>Sd</i>	0,70	0,55
P150-P180	\bar{X}	3,82	3,21
	<i>min</i>	3,32	2,68
	<i>max</i>	4,31	4,08
	<i>Sd</i>	0,34	0,51
P150-P180-P220	\bar{X}	3,13	3,07
	<i>min</i>	2,70	2,68
	<i>max</i>	3,68	3,57
	<i>Sd</i>	0,34	0,26

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Iako su nešto više vrednosti jačine adhezije VTA premaza dobijene na tretiranim uzorcima lakiranim premazom u većem nanosu, analiza varijanse sa dva faktora (prilog II, str. 233) pokazala je da teorijska debljina filma premaza statistički ne utiče na vrednosti jačine adhezije ($F_{1,51} = 3,21; p = 0,079$). Primenjena analiza je pokazala da jačina adhezije zavisi od sistema brušenja ($F_{2,50} = 8,68; p = 0,001$). Post-hoc analiza (Games-Howell test) je pokazala da su više vrednosti jačine adhezije dobijene kada su uzorci pre tretmana brušeni u I sistemu, nego kada su uzorci brušeni u III sistemu. Statistički značajna razlika u jačini adhezije utvrđena je i između uzoraka brušenih u II i III sistemu. Razlika između I i II sistema brušenja nije statistički značajna za vrednosti jačine adhezije VTA premaza.

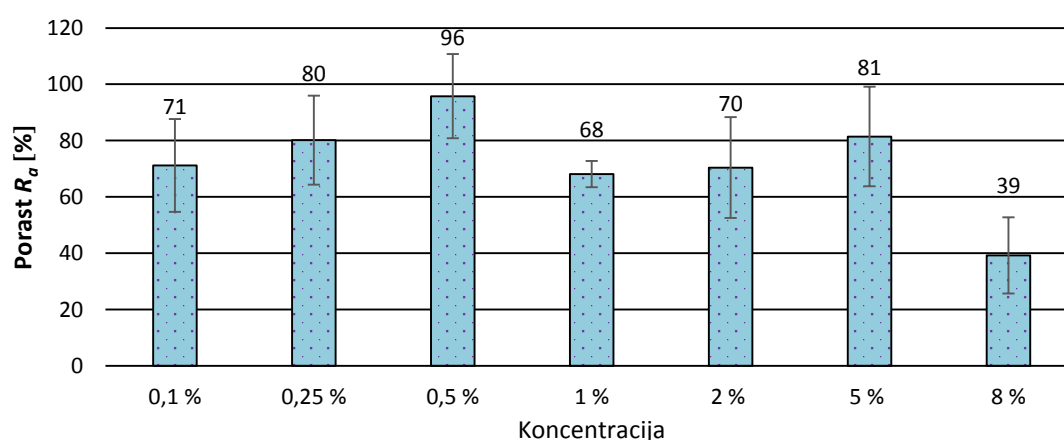
U poređenju tretiranih i netretiranih uzoraka iste teorijske debljine mokrog filma premaza, utvrđeno je da iako postoji razlika u jačini adhezije, ova razlika je statistički značajna samo kod uzoraka koji su brušeni u II sistemu i kod kojih je teorijska debljina mokrog filma premaza iznosila 200 μm . Kod svih ostalih poređenja uzoraka jednake teorijske debljine mokrog filma i istih postupaka pripreme, razlika u jačini adhezije tretiranih i netretiranih uzoraka nije statistički značajna (prilog II, str. 234).

U izabranom sistemu brušenja (I sistem) primena 1 % rastvora PEI rezultuje nižim vrednostima jačine adhezije VTA premaza u odnosu na netretirane uzorke, ali ove razlike nisu statistički značajne (prilog II, str. 235). Uz to, primenom navedenog rastvora vrednosti jačine adhezije VTA premaza za različite debljine mokrog filma premaza nisu statistički značajne za uzorke koji su pripremljeni brušenjem u I sistemu (II prilog, str. 236). Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da se primenom navedenog rastvora može umanjiti količina nanosa osnovnog premaza uz očuvanje jačine adhezije premaza. Druga pogodnost odnosi se na smanjivanje hrapavosti lakirane površine, gde se tretiranjem drveta 1 % rastvorom PEI HMW ostvaruje u proseku za 45 %, odnosno 41 %, odnosno 45 % niža hrapavost lakirane površine, za parametre hrapavosti R_a , R_z i R_t , respektivno.

5.2.2 Uticaj parametara rastvora polielektrolita na svojstva lakirane površine drveta

5.2.2.1 Uticaj koncentracije rastvora polielektrolita

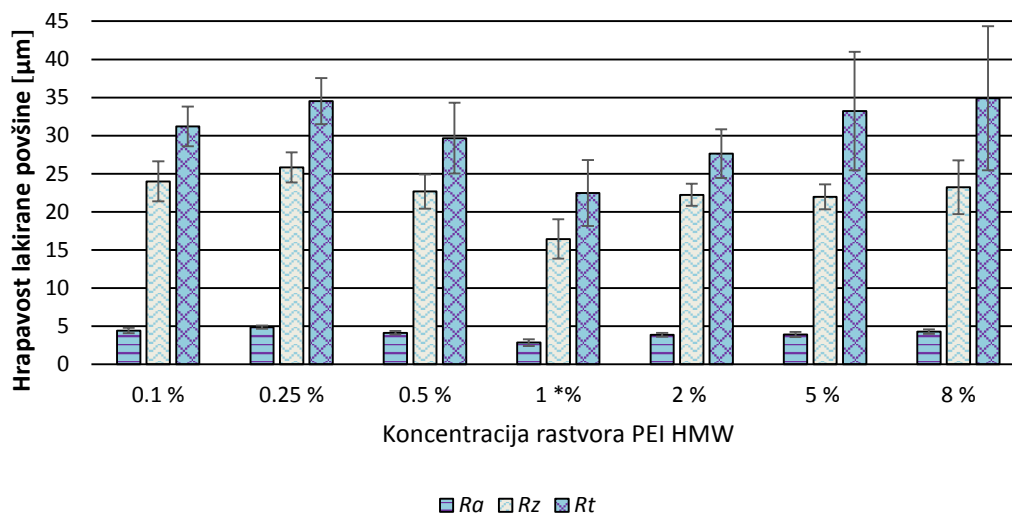
U cilju utvrđivanja optimalne koncentracije rastvora polielektrolita za tretiranje drveta analiziran je porast hrapavosti R_a drveta nakon tretmana rastvorom PEI HMW različitih koncentracija rastvora (slika 56).



Slika 56. Porast hrapavosti R_a površine drveta nakon tretmana rastvorom PEI HMW različitih koncentracija

Tretman površine drveta rastvorom PEI HMW ($\text{pH} = 10,5$) doveo je do porasta hrapavosti pri svim koncentracijama rastvora. U slučaju malih koncentracija rastvora (0,1; 0,25 i 0,5 %) očekivan je visok porast hrapavosti (izraženo parametrom hrapavosti R_a) što je predispitivanje i potvrdilo. Pri malim koncentracijama polielektrolita u rastvoru, nakon adsorpcije polielektrolita ostaju nezaklonjena mesta na površini drveta za koja se vezuju molekuli vode. Kod rastvora PEI HMW veće koncentracije (od 1 do 8 %) pretpostavlja se da su polimerni lanci na površini tretiranog drveta zbijeniji, odnosno na manjem rastojanju, pa je i veća sposobnost zadržavanja molekula vode, što za posledicu ima manju hrapavost tretirane površine.

Hrapavost površine uzoraka lakiranih VTA premazom (parametri R_a , R_z i R_t) posmatrana je u funkciji koncentracije rastvora PEI HMW, kojim su uzorci tretirani pre lakiranja (slika 57).



Slika 57. Uticaj koncentracije rastvora PEI HMW na hrapavost R_a , R_z i R_t lakirane površine

Najniže vrednosti hrapavosti lakirane površine pokazali su uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW ($R_a = 2,845$, tabela 15). Kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW koncentracije od 0,1 do 0,5 % hrapavost je bila bliska vrednostima hrapavosti kontrolnih lakiranih uzoraka, iste debljine filma premaza. Mala koncentracija polielektrolita očigledno nije pokazala dovoljnu efikasnost u pogledu smanjenja stepena upijanja vode, što je potvrđeno i visokim porastom parametra R_a površine nakon tretmana. Veće koncentracije polielektrolita (iznad 5 %) rezultovale su manjim povećanjem hrapavosti površine izraženo parametrom hrapavosti R_a . Međutim u pogledu parametra hrapavosti R_t ovi uzorci su pokazali hrapavost u rangu hrapavosti uzoraka tretiranih sa 0,1 i 0,25 % PEI HMW. Kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW koncentracija iznad 2 % primećena je pojava flokulacije čestica smole premaza. Po očvršćavanju premaza na površini formiran je nehomogeni film sa jasno uočljivim greškama. Ovaj efekat je naročito bio izražen kod uzoraka tretiranih 8 % rastvorom PEI HMW. Imajući u vidu da su navedene nepravilnosti na malom rastojanju, merenje hrapavosti nije pokazalo značajno veće vrednosti ovih uzoraka u odnosu na ostale tretirane uzorke. S obzirom da stepen adsorpcije polielektrolita zavisi od negativnog naboja drveta, kada je tretman vršen polielektrolitima veće koncentracije, na površini drveta je verovatno ostao višak slobodnih lanaca polielektrolita koji su stupili u reakciju sa molekulima smole, što je dovelo do formiranja nepravilnosti u filmu premaza.

Statističkom analizom rezultata utvrđeno je da postoji veća osetljivost parametra R_a u odnosu na parametre R_z i R_t lakirane površine u zavisnosti od koncentracije rastvora PEI HMW kojim je vršen tretman površine pre lakiranja (tabela 17). Na osnovu vrednosti parametra R_a moguće je grupisanje svih uzoraka prema hrapavosti lakirane površine na 4 grupa, dok se u pogledu parametra R_z diferencirane 3 grupe, a u pogledu parametra R_{max} 2 grupe.

Tabela 17. Statistički značajne razlike u hrapavosti R_a , R_z i R_t lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW različitih koncentracija

Koncentracija [%]	Hrapavost lakirane površine drveta [μm]		
	R_a	R_z	R_t
0,1	4,435 CD	24,00 bc	31,21 Z
0,25	4,878 D	25,82 c	34,51 Z
0,5	4,137 BC	22,67 bc	29,67 XY
1	2,923 A	16,67 a	22,81 X
2	3,874 B	22,24 bc	27,65 XY
5	3,899 B	21,98 b	33,22 Z
8	4,296 BC	23,23 bc	34,90 Z

gde je: slovima A, B, C i D označena statistički značajna razlika R_a hrapavosti lakirane površine; slovima a, b i c označena statistički značajna razlika R_z hrapavosti lakirane površine; a slovima X, Y i Z statistički značajna razlika R_t hrapavosti lakirane površine

U pogledu parametara R_a i R_z lakirane površine utvrđeno je da postoji statistička značajna razlika između tretmana rastvorom koncentracije 1 % PEI HMW i tretmana uzoraka ostalim koncentracijama.

U tabeli 18 je dat uticaj koncentracije rastvora PEI HMW na jačinu adhezije vodorazredivog premaza.

Tabela 18. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim rastvorom PEI HMW različitih koncentracija

Statistički pokazatelji	Jačina adhezije premaza [MPa]						
	Koncentracija rastvora PEI HMW [%]						
	0,1	0,25	0,5	1	2	5	8
\bar{X}	2,71	2,99	3,82	3,99	3,80	2,97	2,86
Sd	0,25	0,30	0,28	0,33	0,46	0,32	0,29

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; Sd – standardna devijacija

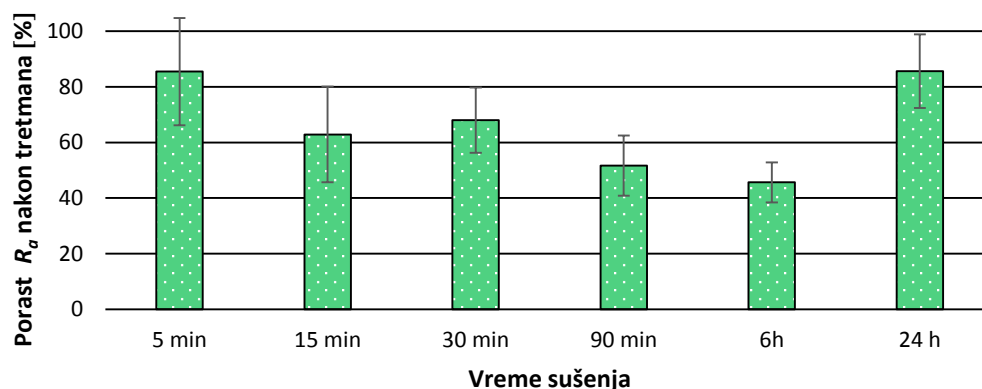
U pogledu jačine adhezije najviše vrednosti su ostvarili uzorci tretirani rastvorom PEI HMW koncentracije 0,5 i 1 %. Kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PEI HMW niske koncentracije (0,1; 0,25 i 0,5 %), visoka hrapavost površine nije doprinela porastu

jačine adhezije VTA premaza. Sa druge strane, jačina adhezije VTA premaza na uzorcima niske hrapavosti koji su tretirani rastvorom PEI HMW visoke koncentracije (5 i 8 %) bila je u rangu jačine adhezije na uzorcima visoke hrapavosti tretiranih rastvorom PEI HMW niske koncentracije. Navedeni rezultat pokazuje da adsorpcija polielektrolita utiče na mehanizam vezivanja VTA premaza na površini uzoraka drveta bukve.

Na snovu iznetih rezultata hrapavosti i jačine adhezije očvrstnalog filma premaza, odlučeno je da se dalje ispitivanje vrši sa koncentracijama rastvora polielektrolita od 0,5; 1 i 2 %.

5.2.2.2 Uticaj vremenskog intervala između tretmana rastvorom polielektrolita i lakiranja

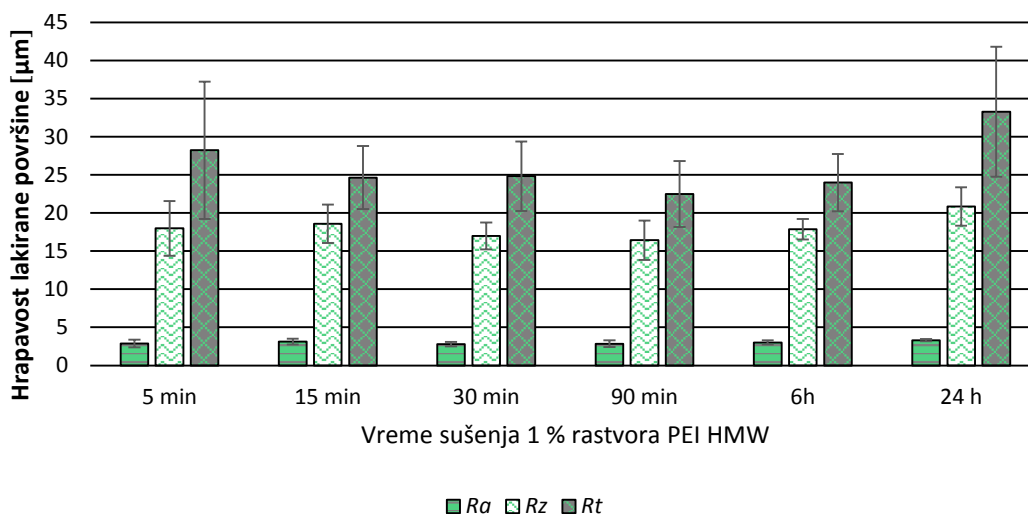
Kako bi se utvrdio optimalan vremenski razmak između tretiranja drveta rastvorom polielektrolita i nanošenja vodorazredivog premaza posmatrana je hrapavost tretirane površine drveta nakon različitog vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW (slika 58).



Slika 58. Uticaj vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW na porast hrapavosti R_a površine drveta

Visoke vrednosti hrapavosti površine drveta 5 min nakon nanošenja 1 % rastvora PEI HMW mogu biti posledica nepotpunog isparavanja vode iz rastvora iz površinskog sloja drveta. Sa druge strane visoke vrednosti hrapavosti površine drveta 24 h nakon tretmana rastvorom 1 % PEI HMW mogu biti posledica formiranja hemijski oslabljenog sloja na površini drveta.

Uticaj vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW na hrapavost lakirane površine uzoraka posmatran je na osnovu vrednosti sva tri visinska parametra hrapavosti (slika 59).



Slika 59. Hrapavost površine lakirane VTA premazom nakon određenog vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW nanetog na površinu drveta

U pogledu parametra R_a lakirane površine nije pronađena statistički značajna razlika uzoraka koji su lakirani nakon različitog vremena sušenja ($F_{5;44} = 2,44$; $p = 0,051$). U pogledu parametra R_z moguća je diferencijacija uzoraka ($F_{5;44} = 3,22$; $p = 0,015$) koji su lakirani nakon 30 i 90 min i uzoraka koji su lakirani nakon 24 h, od ostalih uzoraka. Parametar R_t pokazuje značajan porast hrapavosti lakirane površine uzoraka koji su lakirani 24 h nakon tretmana u odnosu na ostale uzorke iz ove faze predispitivanja, na osnovu utvrđene statističke razlike ($F_{5;44} = 3,88$; $p = 0,005$).

U praksi se lakiranje drveta vrši neposredno nakon brušenja i/ili odgovarajućeg tretmana kako bi se dobila sveža površina i uklonio potencijalni hemijski oslabljen sloj koji može nastati usled oksidacije površine, migracije ekstrakta na površinu, reorijentacije molekularnih funkcionalnih grupa na površini, zatvaranja mikro-pora ćelijskog zida i dr. Najveća hrapavost lakirane površine kod uzoraka koji su tretirani 1 % rastvorom PEI HMW 24 h nakon tretmana može se verovatno objasniti najvećim stepenom porasta hrapavosti nakon tretmana (86 %). Najveći porast hrapavosti nakon najdužeg vremena sušenja rastvora polielektrolita može biti posledica nekih od navedenih uzročnika formiranja hemijski oslabljenog sloja na površini drveta. Sa druge strane vreme

sušenja od 5 minuta do 6 časova nije značajno uticalo na hrapavost lakirane površine tretiranih uzoraka.

Tabela 19 pokazuje uticaj vremena sušenja 1 % rastvora PEI HMW na jačinu adhezije VTA premaza tretiranih uzoraka. Statistička analiza je pokazala da postoji razlika u jačini adhezije tretiranih uzoraka ($F_{5;42} = 7,61$; $p < 0,0005$) kada se lakiranje obavlja 24 h nakon tretmana i kada se lakiranje obavlja u kraćem vremenskom intervalu.

Tabela 19. Jačina adhezije VTA premaza na uzorcima tretiranim 1 % rastvorom PEI HMW pre lakiranja u funkciji vremena sušenja rastvora polielektrolita

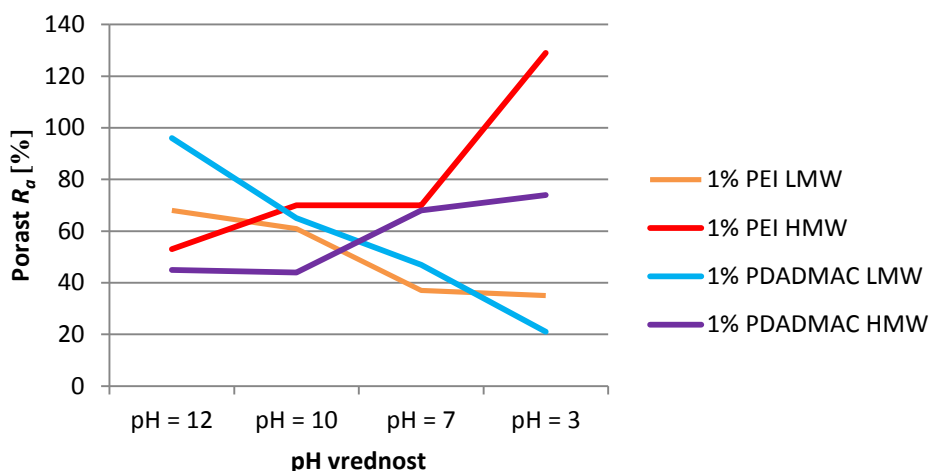
Statistički pokazatelji	Jačina adhezije [MPa]					
	Vremenski interval od tretmana do lakiranja					
	5 min	15 min	30 min	90 min	6 h	24 h
\bar{X}	4,08	3,49	3,70	3,99	3,80	2,87
<i>Sd</i>	0,46	0,46	0,59	0,33	0,40	0,42

gdje je: \bar{X} – srednja vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Optimalne vrednosti (srednje vrednosti) posmatranih svojstava lakirane površine postignute su lakiranjem uzoraka vodorazredivim premazom 90 minuta nakon tretmana 1 % rastvorom PEI HMW. Ukoliko se tretman navedenim rastvorom vrši 5 min do 6 h pre lakiranja, razlike u hrapavosti i adheziji očvrstnuloj filma vodorazredivog premaza neće biti statistički značajne. Za dalja ispitivanja, usvojeno je da se lakiranje vrši 90 minuta nakon tretmana iz tehničkih razloga. Na osnovu rezultata predispitivanja može se zaključiti da se nanošenjem VTA premaza neposredno nakon nanošenja rastvora polielektrolita mogu postići svojstva lakirane površine u rangu onih koja se postižu i nakon dužeg vremena sušenja rastvora, čime bi se troškovi obrade u praksi smanjili jer je isključen gubitak vremena usled sušenja rastvora.

5.2.2.3 Uticaj pH vrednosti rastvora polielektrolita

Promena hrapavosti podloge drveta, izražena parametrom hrapavosti R_a , nakon tretmana 1 % rastvorom PEI i PDADMAC različitih molekulskih masa, posmatrana je u funkciji pH vrednosti rastvora polielektrolita (slika 60).



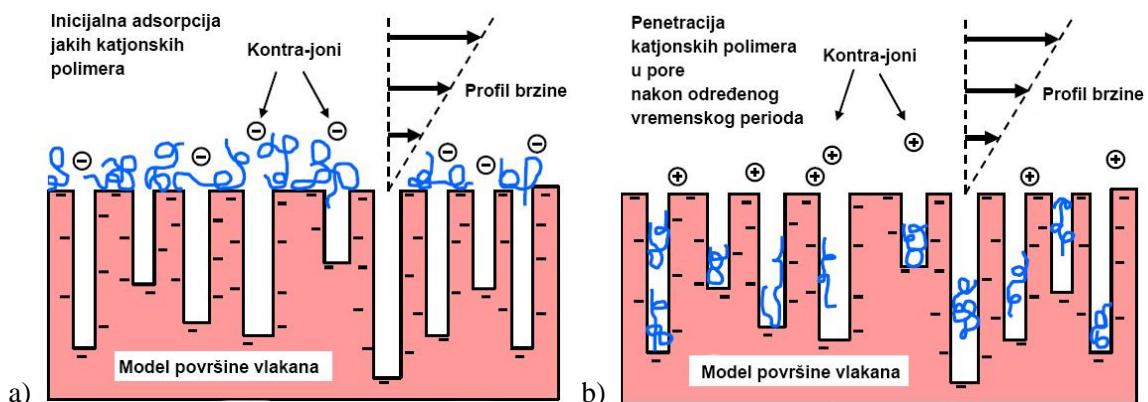
Slika 60. Promena R_a hrapavosti drveta nakon tretmana 1 % rastvorom polielektrolita različite vrste (PEI ili PDADMAC), molekulske mase (LMW ili HMW) i različite pH vrednosti (pH = 3; pH = 7; pH = 10 i pH = 12)

Kod polielektrolita PEI i PDADMAC velike molekulske mase primetno je da sa porastom pH rastvora dolazi do smanjenja hrapavosti površine izražene pomoću hrapavosti R_a . Kod obe vrste polielektrolita (PEI i PDADMAC) male molekulske mase trend je obrnut tj. sa porastom pH vrednosti dolazi do porasta hrapavosti površine tretiranih uzoraka. Uticaj pH vrednosti rastvora na elektrokinetički potencijal drveta je složen. Sa jedne strane pH vrednost utiče na stepen disocijacije kiselih grupa (karboksilnih i drugih grupa), a time i na afinitet drveta prema elektrostatičkom vezivanju (Zhou, 2008). Pri tome karboksilne grupe jonizuju u neutralnoj ili slabo kiseloj sredini, fenolne grupe lignina jonizuju u alkalnoj sredini, a alkoholne hidroksilne grupe jonizuju isključivo u sredini jakih alkalija (Sjostrom, 1993) Sa druge strane ispitivanja su pokazala da pH vrednost utiče na bubrenje drveta tj. relativnu količinu vode koja se zadržava u mikro-porama ćelijskih zidova (Hubbe, 2006a).

Kod tretmana uzoraka rastvorima polielektrolita visoke molekulske mase najniži porast hrapavosti, izražen parametrom hrapavosti R_a , zabeležen je pri pH = 12 (porast od 53 % za uzorke tretirane sa PEI HMW i porast od 48 % za uzorke tretirane sa PDADMAC HMW). Ispitivanja su pokazala da neutralizacija karboksilnih grupa celuloze katjonskim polielektrolitima može umanjiti bubrenje drveta pri višim pH vrednostima. Imajući u vidu visoki elektrostatički potencijal drveta i pretpostavljenu nemogućnost penetracije polielektrolita u ćelijski zid moguće je da su lanci polielektrolita penetrirali ispod površinskog sloja drveta oblažući ćelijske zidove. Imajući u vidu sposobnost

polielektrolita za vezivanjem molekula vode, moguće je da su na ovaj način molekuli vode najvećim delom “zadržani” izvan ćelijskih zidova mikrofibrila, što je umanjilo porast hrapavosti površine, izraženo parametrom R_a . Smanjenjem elektrostatičkog potencijala drveta usled snižavanja pH vrednosti ($\text{pH} = 3$), polielektroliti su ostali u površinskom sloju drveta obezbeđujući “nesmetan prolaz” molekulima vode u unutrašnjost ćelijskih zidova, što je dovelo do značajnog porasta hrapavosti podloge. Uzorci tretirani rastvorima polielektrolita visoke molekulske mase pokazali su najveći porast hrapavosti upravo pri $\text{pH} = 3$ (porast od 129 % za uzroke tretirane sa PEI HMW i porast od 95 % za uzorke tretirane sa PDADMAC HMW).

Prema modelu adsorpcije katjonskih polielektrolita na porozne podloge (slika 61), polielektroliti se u prvoj fazi adsorbuju na površinu podloge. U drugoj fazi sledi difuzija polielektrolita u pore drveta.



Slika 61. Adsorpcija polielektrolita na površinu podloge (Hubbe, 2006b): a) inicijalna adsorpcija katjonskih polielektrolita u površinske slojeve drveta, b) penetracija u pore u unutrašnjosti drveta nakon određenog vremena

Molekuli vode i molekuli polielektrolita pokazuju afinitet prema hidroksilnim ($-\text{OH}$) grupama komponenti drveta. Zahvaljujući pozitivnom naelektrisanju pretpostavka je da će prilikom tretmana drveta molekuli polielektrolita brže doći do reakcionih mesta u drvetu (Frenzel *et al.*, 2011). Na taj način stvara se barijera prolasku molekula vode u unutrašnjost drveta. Pretpostavka je da što je veća količina polielektrolita deponovana na površini drveta veća količina vode će biti “zaustavljena”. Gušće pakovanje se može postići i varijacijom pH vrednosti rastvora kod slabih polielektrolita. Pri $\text{pH} = 3$ PEI je u protonovanom stanju i konformacija polimernih lanaca je izdužena (Zhou, 2008) što rezultuje poroznijom barijerom na površini ćelijskih zidova, dok je pri $\text{pH} = 12$ uvijena

konformacija polimernih lanaca usled manjeg odbijanja verovatno omogućila gusto pakovanje polimernih lanaca, a time i jaku barijeru prolasku molekula vode. Kako pri $\text{pH} = 3$ protonovani polimerni lanac PEI sa sobom nosi najviše molekula vode (Choudhury and Roy, 2013), doći će do najvišeg stepena bubrenja tj. najveće hrapavosti. U neprotonovanom stanju polielektrolita ($\text{pH} = 10$ i $\text{pH} = 12$) sklonost drveta ka bubrenju je najveća, ali će polimerni lanci PEI HMW brže doći do reakcionih mesta i na taj način sprečiti bubrenje u većem stepenu. U ovom stanju količina molekula vode koja je vezana za polimerni lanac će biti najniža, pa će bubrenje biti najmanje. Tretman drveta rastvorima PEI HMW većih pH vrednosti ($\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 10$) izazvao je značajno niži porast parametra R_a u poređenju sa tretmanom rastvorom PEI HMW $\text{pH} = 3$ (porast približno 70 % u odnosu na netretiranu površinu).

Uzorci tretirani rastvorom PEI HMW kod kojih je porast hrapavosti R_a nakon tretmana bio najveći (pri $\text{pH} = 3$) i nakon lakiranja pokazali su najveću hrapavost lakirane površine. Kod ovih uzoraka izmerena hrapavost lakirane površine je ipak bila niža u odnosu na kontrolne uzorke obrađene samo premazom (niža za 8,25 %). Manja hrapavost tretirane površine pri $\text{pH} = 10$ i $\text{pH} = 12$ odrazila se i na hrapavost lakirane površine (približno za 47 % niža hrapavost u odnosu na kontrolne uzorke, za obe pH vrednosti). U pogledu jačine adhezije najviše vrednosti uočene su na uzorcima koji su tretirani rastvorom PEI HMW $\text{pH} = 3$, usled čega se može pretpostaviti da je mehanizam mehaničkog vezivanja ključan za adheziju vodorazredivog premaza na površinu drveta, budući da sa porastom hrapavosti raste i površina kontaktne zone između premaza i drveta.

U slučaju uzoraka tretiranih rastvorom PEI LMW polimerni lanci će u drugoj fazi difundovati u pore drveta (prema modelu na slici 61). Prema podacima iz prethodnih ispitivanja (Horvath, 2006) molekulska masa polielektrolita određuje dubinu penetracije. Polielektroliti male molekulske mase imaju dovoljno male dimenzije koje obezbeđuju (ukoliko su i ostali parametri ispunjeni) penetraciju u ćelijski zid. Na osnovu toga može se zaključiti da su polielektroliti male molekulske mase penetracijom u ćelijski zid “povukli” sa sobom i molekule vode. S obzirom da sa porastom pH vrednosti raste i sklonost drveta ka bubrenju ovaj efekat je izraženiji pri visokim vrednostima pH čime se

može objasniti porast parametra R_a od 68 % (pri pH = 12) u odnosu na netretirano drvo, kada je površina tretirana rastvorom PEI male molekulske mase.

Kod primene rastvora PEI LMW uočen je drugačiji uticaj pH vrednosti rastvora na posmatrana svojstva tretiranih uzoraka nakon lakiranja. Najniže vrednosti R_a hrapavosti lakirane površine pokazali su uzorci tretirani rastvorom PEI LMW pri pH = 12 i pri pH = 3. Najniža hrapavost R_a lakirane površine primenom rastvora PEI LMW je bila u rangu najviše hrapavosti lakiranih uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW pre lakiranja. Pretpostavka je da makromolekuli PEI male molekulske mase penetracijom u ćelijski zid blokiraju mesta za vezivanje vode iz vodorazredivog premaza, što je za posledicu imalo smanjenje hrapavosti lakirane površine. Takođe prisustvo makromolekula PEI u ćelijskom zidu moglo je imati pozitivan uticaj na vezivanje akrilne smole iz vodorazredivog premaza, budući da su slabi polielektroliti pri visokoj pH vrednosti rastvora sposobni za druge vidove neelektrostatičkog vezivanja. U prilog tome ide porast jačine adhezije premaza za približno 15 % na uzorcima koji su tretirani rastvorom 1 % PEI LMW pri pH = 12. Takođe, porast jačine adhezije vodorazredivog premaza nakon navedenog tretmana je u skladu sa prethodnom tezom o značaju mehaničkog mehanizma vezivanja u adheziji VTA premaza i drveta.

Kod primene PDADMAC velike molekulske mase najniži porast R_a hrapavosti površine drveta nakon tretmana izmeren je pri pH = 3. Najmanje bubrenje drveta u vidu najniže hrapavosti površine uzoraka nakon tretmana indirektno je uticalo na hrapavost lakirane površine, pa je tako kod ovih uzoraka izmerena najniža hrapavost lakirane površine. Ipak hrapavost lakirane površine je veća u odnosu na najnižu hrapavost koja je ostvarena primenom PEI HMW (za oko 24 %). Vrednosti jačine adhezije vodorazredivog premaza na uzorcima koji su tretirani rastvorima PDADMAC HMW različitih pH vrednosti su značajno niže od vrednosti jačine adhezije kontrolnih uzoraka (oko 30 %). Jedini izuzetak je PDADMAC HMW pH = 12 gde je zabeležena približno ujednačena vrednost jačine adhezije u poređenju sa kontrolnim netretiranim uzorcima.

Kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC LMW najniži porast hrapavosti R_a (samo 21 %) izmeren je pri pH = 3. Primenom navedenog rastvora ostvareni su približno ujednačeni parametri lakirane površine i jačine adhezije VTA premaza kao na uzorcima koji su pre lakiranja tretirani rastvorom PEI HMW pH = 12.

Ovi rezultati pokazuju da se podešavanjem parametara rastvora polielektrolita različitog hemijskog sastava i različitog tipa mogu ostvariti ujednačena svojstva lakirane površine.

Uticao hrapavosti tretirane površine na vrednosti jačine adhezije VTA premaza koji su uočeni kod tretiranja uzoraka rastvorom PEI visoke i niske molekulske mase, nije primećen kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC. Imajući u vidu sposobnost makromolekula PEI za građenje veza van polja elektrostatickog dejstva, može se pretpostaviti da je porast jačine adhezije na podlogama koje su tretirane ovim rastvorom i koje su pokazale najviši stepen porasta parametra R_a nakon tretmana, u stvari posledica ostvarivanja nejonskih veza između molekula smole iz premaza i makromolekula PEI. Najveća hrapavost podloge omogućila je u ovom slučaju najveću zonu kontakta i najviše mogućnosti za ostvarivanje ovog tipa veza između premaza i polielektrolita adsorbovanog na površini drveta.

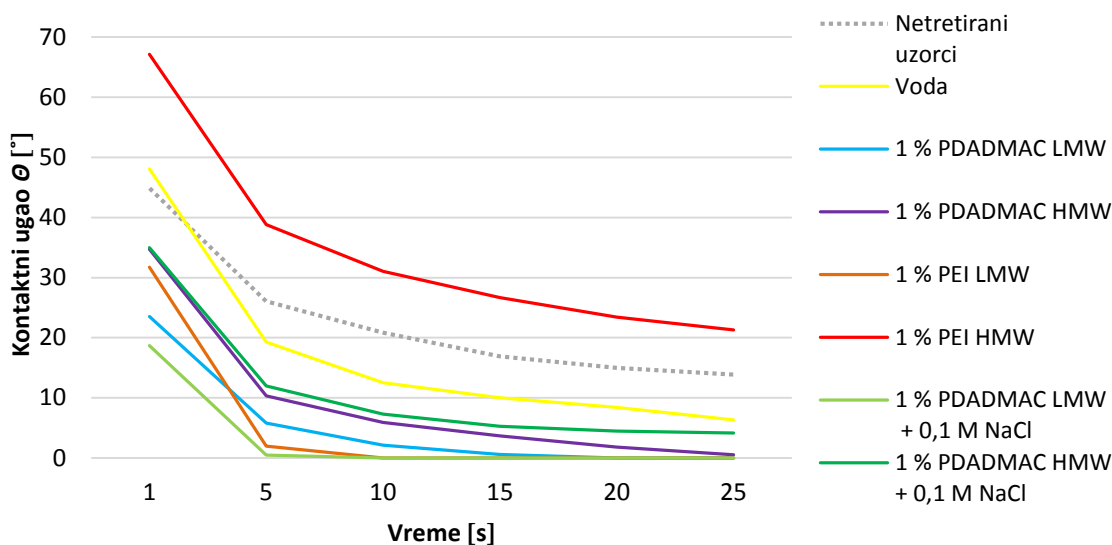
5.3 Rezultati osnovnih ispitivanja

5.3.1 Uticaj tretmana rastvorima polielektrolita na svojstva drveta

5.3.1.1 Kontaktni ugao kapljice tečnosti na površini drveta

- Kvašenje površine drveta vodom

Promena kontaktnog ugla kapljice vode tokom vremena praćena je na netretiranim uzorcima, uzorcima tretiranim vodom i uzorcima tretiranim rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa ili bez dodatka soli. U cilju jasnijeg prikaza rezultata ispitivanja iz svake grupe uzoraka izdvojeni su predstavnici na kojima je posmatrana promena kontaktnog ugla kapljice vode u periodu od 1 do 25 s, mereno od trenutka kontakta kapljice premaza i površine uzorka (slika 62). Predstavnici grupa su uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI i PDADMAC male i velike molekulske mase, bez i sa dodatkom 0,1 M NaCl. Kontaktni ugao je prikazan kao srednja vrednost dobijena na osnovu merenja kontaktnog ugla 5 pojedinačno postavljenih kapljica vode na 4 uzorka svake podgrupe.



Slika 62. Kontaktни ugao kapljice vode na površini netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih 1 % rastvorom polielektrolita male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa i bez dodataka 0,1 M NaCl tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

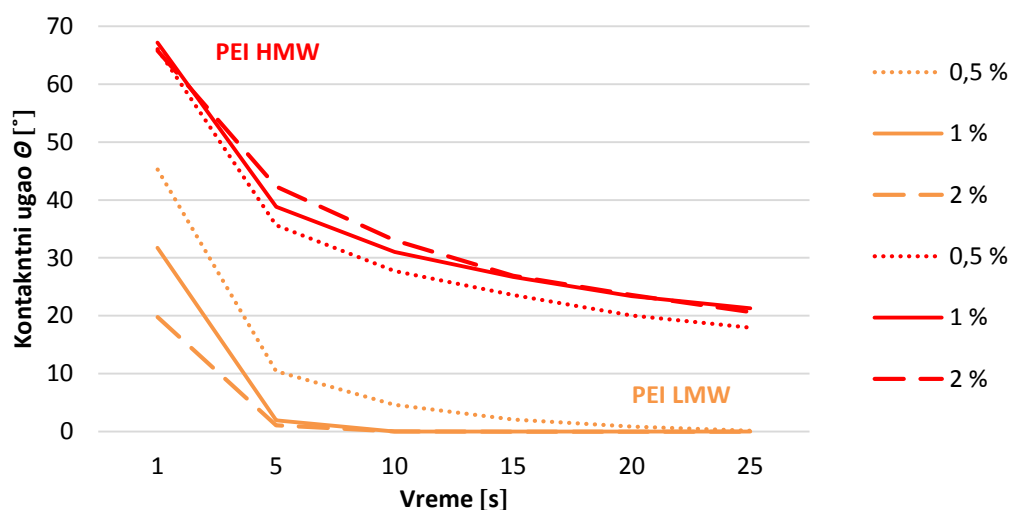
Generalno, tokom vremena dolazi do opadanja vrednosti kontaktnog ugla, usled razlivanja kapljica vode i upijanja vode u drvo (Kúdela, 2014; Shi and Gardner, 2001). Pri poređenju netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih vodom ili rastvorom polielektrolita, niže vrednosti kontaktnog ugla, a time i bolje kvašenje vodom, pokazali su tretirani uzorci. Izuzetak predstavljaju uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW koji su pokazali više vrednosti kontaktnog ugla vode u odnosu na netretirane uzorke.

Frenzel i saradnici (2011) su više vrednosti kontaktnog ugla vode na površini uzoraka furnira belog bora (*Pinus sylvestris*) i hrasta (*Quercus robur*) koji su prethodno bili tretirani različitim rastvorima polielektrolita, naveli kao potvrdu modifikacije površine drveta rastvorom polielektrolita. Prema objašnjenju autora, do opadanja kontaktnog ugla vode tretiranih uzoraka tokom vremena dolazi u većoj meri zbog isparavanja vode sa površine uzoraka, a u manjoj meri zbog upijanja vode u drvo.

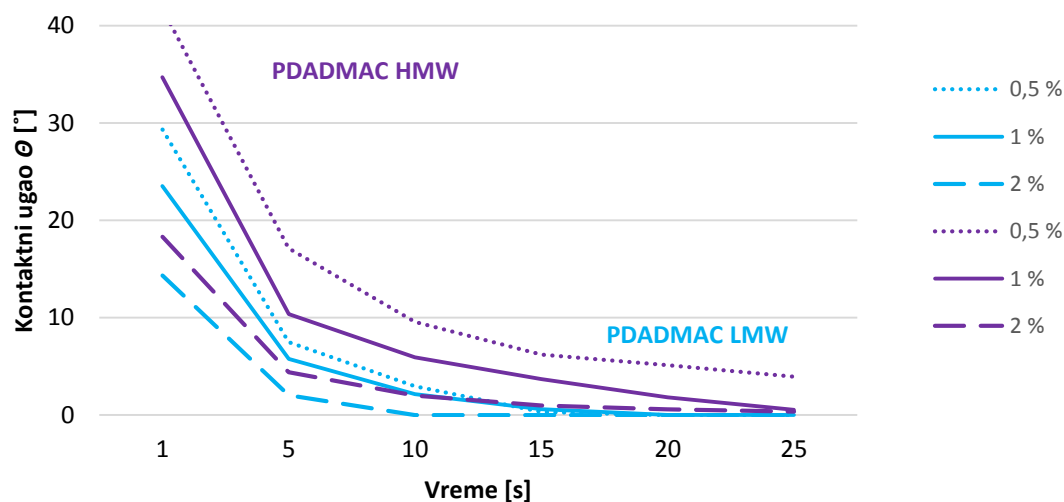
Jedan od faktora koji određuju razlivanje kapljice tečnosti na površini drveta je i površinska struktura (Qin *et al.*, 2014; Shi and Gardner, 2001). Niže vrednosti kontaktnog ugla na površini tretiranih uzoraka (izuzev uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI) ukazuju da je kod ovih uzoraka izmenjena struktura površinskog sloja drveta jer su vrednosti kontaktnog ugla niže u odnosu na vrednosti kontaktnog ugla netretiranih uzoraka. Nakon tretmana drveta vodom ili vodenim rastvorom polielektrolita dolazi do porasta hrapavosti

površine drveta, što je verovatno uticalo na snižavanje vrednosti kontaktnog ugla, jer je poznato da hrapavost drveta potpomaže procesu kvašenja (de Moura and Hernández, 2005).

Na osnovu rezultata ispitivanja nije moguće utvrditi jasan uticaj vrste polielektrolita (PEI ili PDADMAC) na svojstva kvašenja tretiranih uzoraka vodom. Sa druge strane, kvašenje vodom površine uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita zavisi od molekulske mase rastvorenih polielektrolita PEI (slika 63) i PDADMAC (slika 64).



Slika 63. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih rastvorom PEI-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

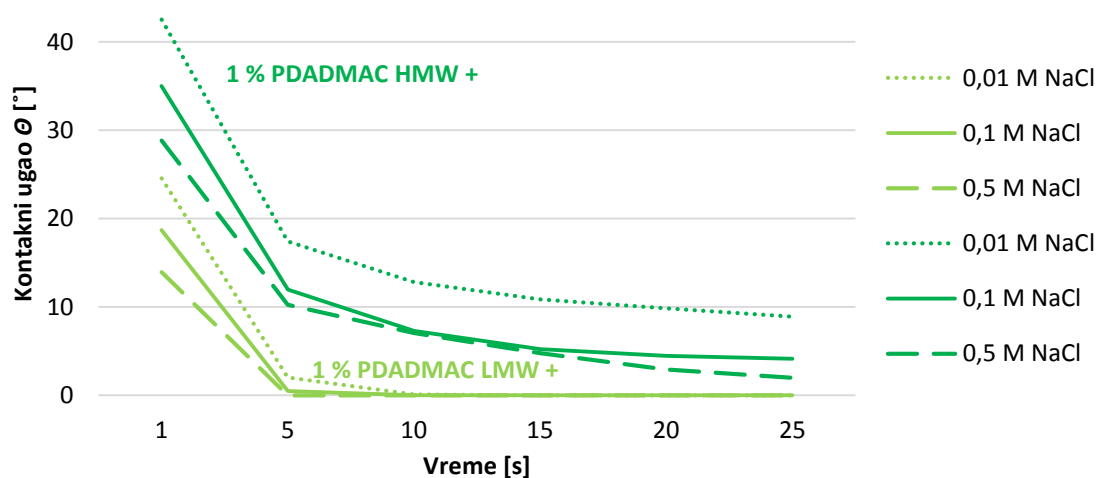


Slika 64. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

Bolje kvašenje vodom pokazali su uzorci koji su bili tretirani rastvorom polielektrolita visoke molekulske mase, nezavisno od tipa polielektrolita. Ipak, razlika u sposobnosti kvašenja vodom uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita različite molekulske mase je izraženija kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI.

Porastom koncentracije rastvora polielektrolita PEI male molekulske mase (slika 63) i PDADMAC male i velike molekulske mase (slika 64), vrednost kontaktnog ugla kapljica vode opada, odnosno kvašenje površine drveta se povećava. Obrnut trend je uočen kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PEI visoke molekulske mase, koji istovremeno predstavlja jedinu grupa tretiranih uzoraka koja je pokazala smanjivanje sposobnosti kvašenja vodom nakon tretmana.

Molekulska masa polielektrolita i količina dodate soli u rastvor uticala je na sposobnost kvašenja vodom uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC male i velike molekulske mase sa dodatkom NaCl u različitoj količini (slika 65).



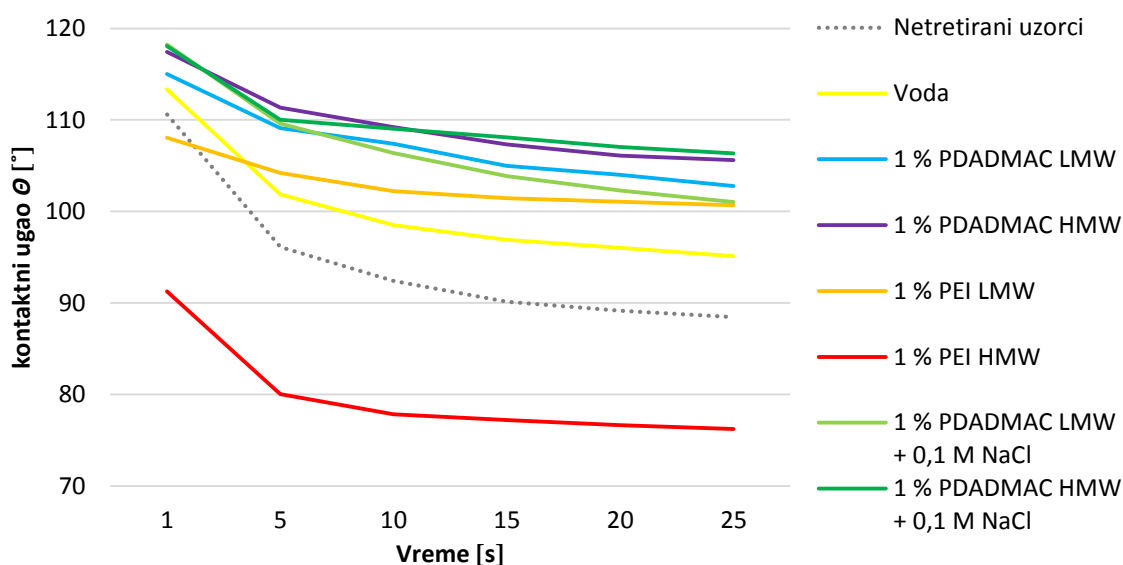
Slika 65. Kontaktni ugao kapljice vode na površini uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa dodatkom NaCl u različitoj količini, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

Najniže vrednosti kontaktnog ugla su pokazali uzorci tretirani rastvorom PDADMAC male molekulske mase sa dodatkom NaCl u količini od 0,5 M. Sa povećanjem količine NaCl u rastvoru PDADMAC kojim su uzorci tretirani, poboljšavala se sposobnost kvašenja vodom tretiranih uzoraka, s tim što je ovaj efekat bio naglašeniji kod uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC male molekulske mase. Dodatak NaCl nije prikrilo uticaj molekulske mase na mogućnost kvašenja tretiranih uzoraka vodom, pa su

uzorci tretirani rastvorom PDADMAC HMW pokazali slabiju sposobnost kvašenja vodom u odnosu na uzorke tretirane rastvorom PDADMAC LMW, nezavisno od količine dodate soli u rastvor.

- Kvašenje površine drveta VTA premazom

Sposobnost kvašenja VTA premazom uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita različite vrste, različite molekulske mase, različite koncentracije, bez i sa dodatkom NaCl ocenjena je na osnovu vrednosti kontaktnog ugla kapljice VTA premaza. U cilju jasnijeg prikaza rezultata ispitivanja, najpre su posmatrane promene kontaktnog ugla VTA premaza na netretiranim uzorcima, uzorcima tretiranim vodom i predstavnicima grupa uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita, odnosno na uzorcima tretiranim 1 % rastvorima PEI i PDADMAC, male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), bez i sa dodatkom 0,1 M NaCl (slika 66).



Slika 66. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i 1 % rastvorom polielektrolita male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), bez i sa dodatkom 0,1 M NaCl tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

Promena širine i visine kapljice VTA premaza tokom vremena posmatranja (1 – 25 s), odgovara I slučaju kvašenja (tačka 3.3.1), koji je inače karakterističan za ovaj tip premaza (de Meijer *et al.*, 2001a).

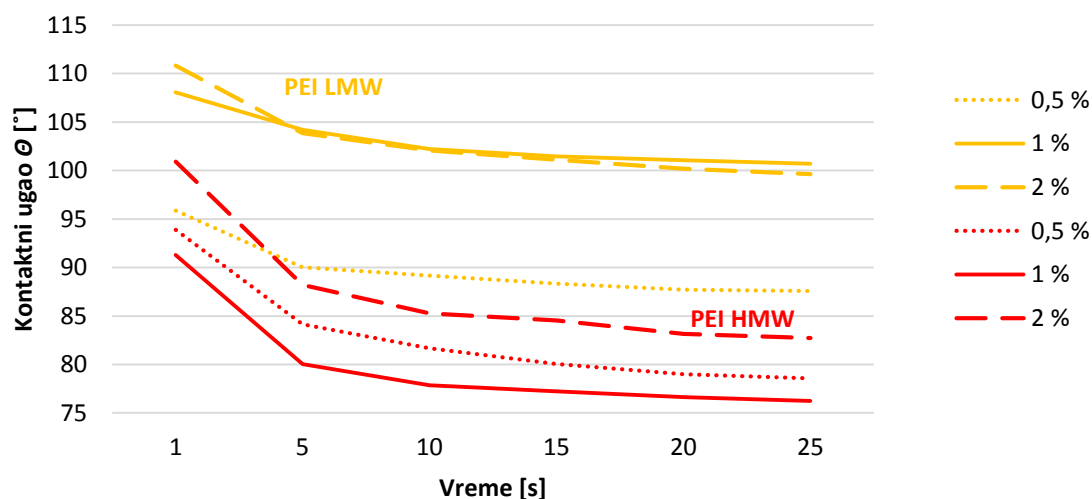
Visoke vrednosti kontaktnog ugla ($\theta \geq 90^\circ$) nisu neuobičajene za vodorazredive akrilne premaze. Ipak, vrednosti kontaktnog ugla iznad 100° se uglavnom vezuju za

pigmentirane vodorazredive premaze. Kod istih formulacija premaza bez dodatka pigmenta, vrednosti kontaktnog ugla premaza u trenutku kontakta sa podlogom na uzorcima smrče i belog bora bile su manje za 20 – 30 °(de Meijer *et al.*, 2001a).

Razlike u vrednostima početnog kontaktnog ugla kapljice VTA premaza i vode na netretiranim uzorcima mogu se objasniti razlikama u viskozitetu premaza i vode. Usled visokog viskoziteta umanjeno je upijanje premaza u drvo, pa se nakon prvih 10 – 15 s kontakta premaza i podloge, kada dolazi do blagog razlivanja kapljice premaza i popunjavanja dostupnih šupljina u površinskom sloju drveta, vrednost kontaktnog ugla ustaljuje.

Na osnovu vrednosti kontaktnog ugla može se zaključiti da su svi tretirani uzorci pokazali slabiju sposobnost kvašenja VTA premazom u odnosu na netretirane uzorke. Jedini izuzetak predstavljaju uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW, koji su pokazali značajno poboljšanje sposobnosti kvašenja nakon tretmana. Isti uzorci su imali najmanju sposobnost kvašenja vodom u odnosu na sve ostale posmatrane uzorke.

U pogledu tipa polielektrolita (PEI i PDADMAC) niže vrednosti kontaktnog ugla su ostvarene tretiranjem uzoraka rastvorom PEI. Jasan uticaj molekulske mase polielektrolita na kvašenje površine tretiranih uzoraka VTA premazom primetan je kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI (slika 67).

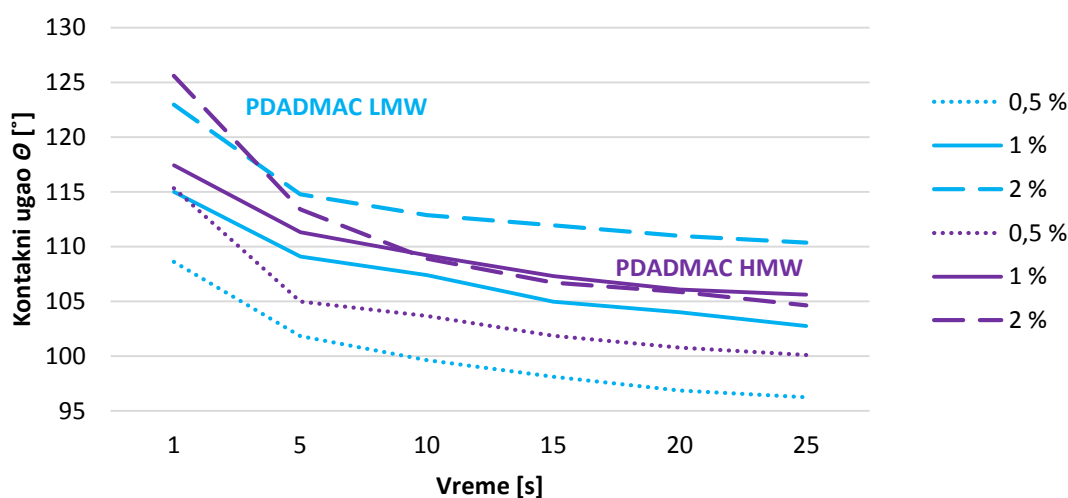


Slika 67. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja rastvorom PEI-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

Tretiranje uzoraka rastvorom PEI HMW visoke molekulske mase omogućilo je snižavanje vrednosti početnog kontaktnog ugla VTA premaza od 10 do 19 % (posmatrano za sve koncentracije ispitivanja).

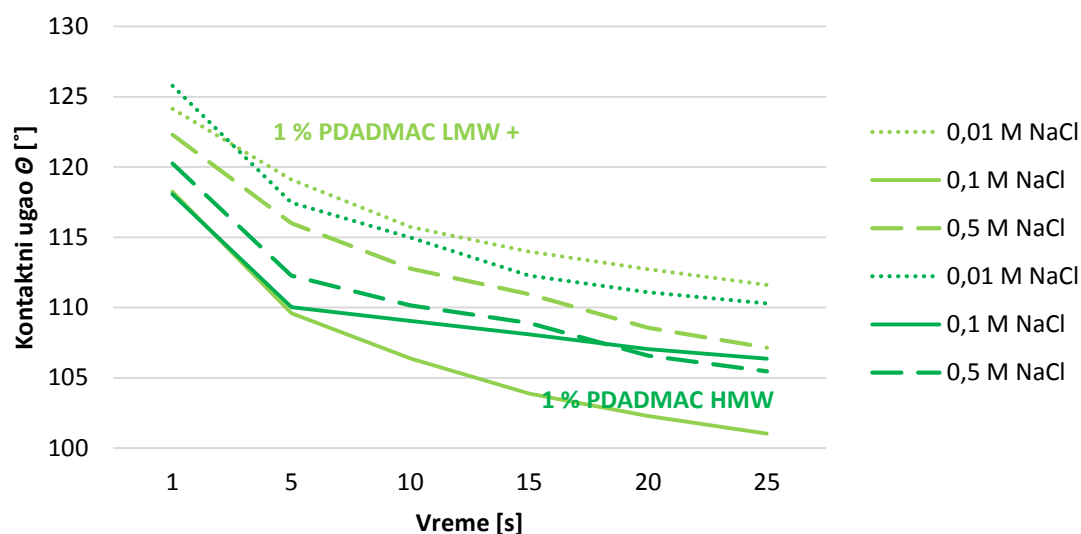
Sa porastom koncentracije rastvora PEI male molekulske mase vrednost kontaktnog ugla raste. Sličan trend je primetan i kod rastvora PEI visoke molekulske mase, gde sa porastom koncentracije rastvora kojim je tretirana površina drveta od 0,5 na 2 % početna vrednost kontaktnog ugla porasla za oko 7 %. Izuzetak predstavljaju uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW, koji pokazuju niže vrednosti kontaktnog ugla (za oko 3%) u odnosu na uzorke tretirane istom vrstom rastvora dvostruko manje koncentracije.

Pri poređenju parametara rastvora PDADMAC koncentracija rastvora je imala veći uticaj na sposobnost kvašenja VTA premazom uzoraka tretiranih navedenim rastvorom, u odnosu na molekulska masu polielektrolita u rastvoru (slika 68). Sa porastom koncentracije rastvora PDADMAC male i velike molekulske mase sposobnost kvašenja VTA premazom, ocenjena na osnovu vrednosti kontaktnog ugla, opada.



Slika 68. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja rastvorom PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

Dodatak soli u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase nije značajno uticao na vrednosti kontaktnog ugla kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih navedenim rastvorima (slika 69).



Slika 69. Kontaktni ugao kapljice VTA premaza na površini uzoraka tretiranih pre lakiranja 1 % rastvorom PDADMAC-a male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase, sa dodatkom NaCl u različitoj količini, tokom perioda posmatranja od 1 do 25 s

U pogledu dodatka NaCl najbolje kvašenje VTA premazom pokazali su uzorci tretirani 1 % rastvorom PDADMAC sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M.

Pri poređenju svih tretiranih uzoraka, najniže vrednosti kontaktnog ugla kapljice VTA premaza na površini drveta pokazali su uzorci koji su tretirani rastvorom polielektrolita PEI HMW. Isti tip polielektrolita je pokazao najviše vrednosti kontaktnog ugla kapljice vode. Uticaj koncentracije rastvora je nešto drugačiji u odnosu na rezultate kontaktnog ugla kapljice vode. Najniže vrednosti kontaktnog ugla kapljice premaza su pokazali uzorci tretirani rastvorom PEI HMW sledećih koncentracija: 1 %; 0,5 % i 2 % (od najniže do najviše vrednosti). U odnosu na vrednosti kontaktnog ugla kapljice vodorazredivog premaza na netretiranom drvetu tretman rastvorima drugih polielektrolita, sa izuzetkom 0,5 % PEI LMW, je doveo do povećanja vrednosti kontaktnog ugla. Ovaj rezultat je verovatno posledica porasta hrapavosti drveta nakon tretmana rastvorima polielektrolita. Sa druge strane kod uzoraka koji su tretirani rastvorima PEI HMW porast hrapavosti nakon tretmana nije imao uticaja na porast vrednosti kontaktnog ugla kapljice premaza.

Iako određivanje kontaktnog ugla metodom nakapavanja ne predstavlja visoko pouzdan metod, ipak utvrđena je veza između najvećih vrednosti kontaktnog ugla kapljice vode i najnižih vrednosti kontaktnog ugla kapljice VTA premaza kod uzoraka koji su

tretirani PEI HMW, kao i obrnut trend kod uzoraka koji su tretirani sa PDADMAC LMW sa dodatkom soli, potvrđuje zaključke drugih autora da se navedena metoda može koristiti u komparativne svrhe kada je potrebno dati ocenu različitih tretmana na istoj podlozi.

5.3.1.2 Površinska energija drveta

U tabeli 20 uporedno su prikazane vrednosti ukupne površinske energije, kao i disperzione i polarne komponente površinske energije drveta bukve do kojih su u ispitivanjima došli drugi autori i vrednosti navedenih parametara koji su izračunati u ovom ispitivanju.

Tabela 20. Uporedni prikaz vrednosti ukupne površinske energije i pojedinih komponenti površinske energije drveta bukve dobijenih u različitim istraživanjima

Istraživanje	Površinska energija drveta bukve [mJ/m ²]		
	γ	γ^{LW}	γ^{AB}
(Kúdela and Liptáková, 2006)	68,1	24,5	43,6
Ispitivanja u ovom radu	58,7	10,5	48,2
(Gérardin <i>et al.</i> , 2007)	58,6	9,1	49,5
(Kúdela, 2014)	55,3	25,2	41,1
(Miklečić, 2013)	52,6	13,9	38,7

Iako su uočljive razlike u vrednostima pojedinih komponenti i ukupne površinske energije za drvo evropske bukve, kod svih navedenih istraživanja vrednosti polarne komponente (γ^{AB}) su značajno veće (od 39 do 82 %) u odnosu na vrednosti nepolarne komponente površinske energije (γ^{LW}). Imajući u vidu sva ograničenja metode određivanja površinske energije na poroznim podlogama, može se smatrati da su dobijene vrednosti u opsegu očekivanih i da se navedeni metod može koristiti za analizu uticaja tretmana rastvorima polielektrolita na promene u površinskom sloju.

Vrednosti pojedinih komponenti i ukupne površinske energije drveta pre i nakon tretmana rastvorima vodom i rastvorima polielektrolita date su u tabeli 21.

Tabela 21. Rezultati nepolarne (γ^{LW}) i polarne (γ^{AB}) komponente; elektron-akceptorski deo polarne komponente (γ^+) i elektron-donorski polarne komponente (γ^-) i ukupne površinske energije (γ) netretiranih uzoraka, uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka NaCl

Tretman podloge	Vrsta tretmana	Koncentracija [%]	Dodatak NaCl	Površinska energija (mJ/m ²)				
				γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ
Ne	/ ¹¹	/	/	48,2	10,5	1,2	23,2	58,7
	Voda ¹²	/	/	44,0	12,2	1,8	20,8	56,2
Da	PEI LMW	0,5	/	47,1	10,6	1,2	23,5	57,6
		1	/	48,0	9,6	0,6	37,9	57,5
		2	/	47,6	7,8	0,3	49,8	55,5
	PEI HMW	0,5	/	40,8	8,1	2,1	7,7	48,9
		1	/	36,6	8,5	2,0	9,0	45,1
		2	/	35,3	6,3	0,7	14,9	41,6
	PDADMAC LMW	0,5	/	47,1	10,3	0,7	40,1	57,4
		1	/	45,9	11,3	0,7	45,0	57,2
		2	/	44,6	11,5	0,6	52,1	56,1
	PDADMAC HMW	0,5	/	46,2	12,0	1,4	26,3	58,2
		1	/	46,2	11,8	1,0	34,1	58,0
		2	/	43,7	11,5	0,6	50,9	55,2
PDADMAC LMW	1	0,01 M	47,6	9,8	0,5	44,1	57,5	
		0,1 M	46,8	10,0	0,5	48,9	56,8	
		0,5 M	48,3	8,4	0,3	51,8	56,7	
		0,01 M	43,8	14,2	2,0	24,8	58,0	
PDADMAC HMW	1	0,1 M	47,3	10,4	0,8	34,4	57,7	
		0,5 M	46,3	10,8	0,7	40,9	57,0	

Rezultati određivanja površinske energije uzoraka tretiranih rastvorom PEI i PDADMAC pokazali su da sa porastom koncentracije polielektrolita u rastvoru, nezavisno od vrste polielektrolita, ukupna površinska energija drveta opada.

Kod svih tretiranih uzoraka primećen je blagi pad vrednosti nepolarne komponente površinske energije (γ^{LW}). U pogledu polarne komponente površinske energije (γ^{AB}), gotovo svi uzorci tretirani rastvorom PEI male i velike molekulske mase pokazali su niže vrednosti u odnosu na netretirane uzorke. Jedini izuzetak predstavljaju uzorci tretirani rastvorom PEI LMW najniže koncentracije (0,5 %), koji su pokazali neznatno višu vrednost polarne komponente površinske energije (porast za oko 1 % u odnosu na netretirane uzorke). Kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC male i velike molekulske mase trend promene vrednosti γ^{AB} komponente površinske energije nakon tretmana rastvorom polielektrolita je obrnut, odnosno gotovo svi tretirani uzorci imali su

¹¹ Netretirani uzorci

¹² Uzorci tretirani vodom

više vrednosti γ^{AB} komponente. Jedini izuzetak predstavljaju uzorci tretirani rastvorom PDADMAC LMW najniže koncentracije (0,5 %), kod kojih je primećeno neznatno smanjenje polarne komponente (za oko 2 % u odnosu na netretirane uzorke).

Dodatkom NaCl u 1 % rastvor PDADMAC LMW vrednost raste (od 2 do 5 %), dok vrednost γ^{AB} komponente površinske energije opada (od 12 do 26 %), u zavisnosti od količine dodate soli u odnosu na uzorke tretirane istim rastvorom bez dodatka soli. Ovaj trend je uglavnom prisutan i kod uzoraka koji su tretirani 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom NaCl, pri čemu su promene vrednosti komponenti površinske energije bile nešto blaže (porast γ^{LW} do 2 %, za dodatak NaCl u količini od 0,5 M i smanjenje γ^{AB} od 8 do 12 %, za dodatak NaCl u količini od 0,1 M i 0,5 M, respektivno). Jedino odstupanje u pogledu vrednosti komponenti površinske energije nakon dodatka soli u rastvor pokazuju uzorci tretirani 1 % rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom NaCl u količini od 0,01 M (smanjenje γ^{LW} za 5 % i porast γ^{AB} za 20 %, u odnosu na uzorke tretirane istim rastvorom bez dodatka NaCl).

Najveće odstupanje vrednosti ukupne i pojedinih komponenti površinske energije od netretiranog drveta pokazali su uzorci tretirani rastvorom PEI HMW. Kod ovih uzoraka uočeno je znatno smanjenje ukupne površinske energije (od 17 do 29 %, za koncentracije od 0,5 do 2 %, respektivno), kao i vrednosti nepolarne komponente (od 15 do 27 %, za koncentracije od 0,5 do 2 %, respektivno) i polarne komponente površinske energije (od 19 do 40 %, za koncentracije od 1 do 2 %, respektivno¹³). Kod istih uzoraka izračunate su i najveće vrednosti kontaktnog ugla kapljice vode. Imajući u vidu da se metod određivanja površinske energije zasniva na merenju kontaktnog ugla kapljica tečnosti poznatog površinskog napona, jasno je da se niže vrednosti površinske energije mogu objasniti višim vrednostima kontaktnog ugla kapljice vode na površini tretiranih uzoraka.

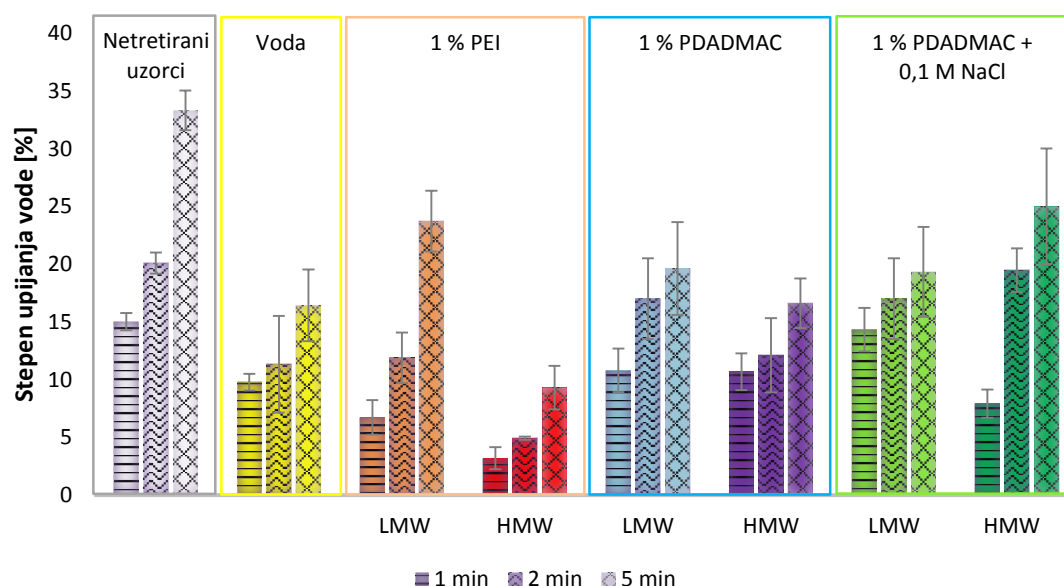
Prethodna ispitivanja su pokazala da porast hrapavosti površine drveta, nakon različitih postupaka mašinske obrade, dovodi do lakšeg kvašenja površine vodom usled olakšanog prostiranja tečnosti (de Moura and Hernández, 2006; Huang *et al.*, 2012). Ipak, da bi se moglo tvrditi da hrapavost površine drveta umanjuje slobodnu površinsku

¹³ Polarna komponenta površinske energije uzoraka tretiranih 0,5 % rastvorom PEI HMW je bila niža za 23 % u odnosu na netretirane uzorke

energiju, potrebno je utvrditi da li je smanjivanje slobodne površinske energije drveta usled porasta hrapavosti uzoraka posledica primenjene metode izračunavanja. Kao jedan od osnovnih nedostataka izračunavanja kontaktnog ugla na osnovu veličine i oblika kapljice tečnosti na površini drveta, jeste upravo uticaj hrapavosti uzoraka na rezultate ispitivanja (upravno i paralelno sa smerom drvnih vlakana) (de Meijer *et al.*, 2000).

5.3.1.3 Step en upijanja vode drveta

U cilju lakšeg praćenja rezultata ispitivanja, step en upijanja vode (srednja vrednost za 5 kapi, 20°) prikazan je za predstavnike svake grupe uzoraka, odnosno za netretirane uzorke, uzorke tretirane vodom i uzorke tretirane 1 % rastvorom PEI i PDADMAC različite molekulske mase, bez i sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M (slika 70).



Slika 70. Step en upijanja vode nakon 1 min; 2 min i 5 minuta kontrolnih (netretiranih uzoraka), uzoraka tretiranih vodom i uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI ili PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) bez i sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M

Analiza rezultata upijanja vode pokazuje da sa porastom vremena kontakta kapljice vode i površine drveta, kod svih posmatranih uzoraka, masa vode koju drvo upije raste. Frenzel je sa saradnicima (2011) utvrdio da drvena vrsta ima uticaja na brzinu upijanja vode. U navedenom ispitivanju, na uzorcima furnira belog bora (*Pinus sylvestris*) maksimalno upijanje ostvareno je u prvih 2 minuta, nakon čega step en upijanja ostaje nepromenjen (tokom 5 min posmatranja). Sa druge strane, kod uzoraka furnira hrasta

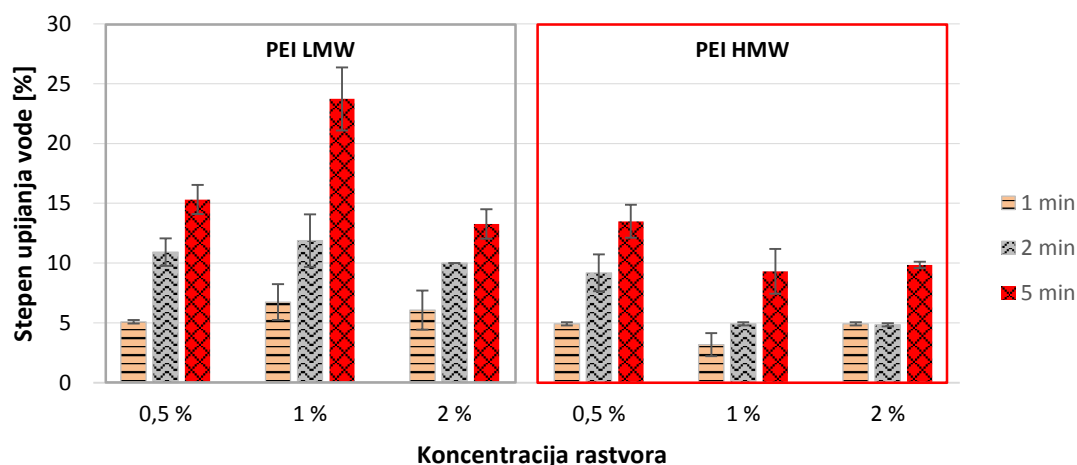
(*Quercus robur*) količina adsorbovane vode se postepeno povećavala nakon 1 min, 2 min i 5 min posmatranja. Navedene razlike se verovatno mogu pripisati manjoj gustini drveta belog bora u odnosu na drvo hrasta. Interesantno je da prisustvo velikih pora u površinskom sloju drveta hrasta nije doprinelo intenzivnom upijanju vode. Rezultati stepena upijanja vode netretiranih drveta bukve nakon 1 min, 2 min i 5 min kontakta kapljica vode i drveta su približno ujednačeni sa vrednostima stepena upijanja vode na netretiranim uzorcima furnira hrasta (Frenzel *et al.*, 2011). Imajući u vidu da su gustine drveta bukve i hrasta vrlo sličnih vrednosti, ovim se potvrđuje ranija pretpostavka o uticaju gustine na stepen upijanja vode.

Generalno, svi uzorci tretirani rastvorom polielektrolita su pokazali niži stepen adsorpcije vode u odnosu na netretirane uzorke. Čak i tretman običnom vodom dovodi do smanjenja stepena upijanja vode. Kada se površina drveta nakvasi vodom (tretman vodom) drvena vlakna u površinskom sloju bubre, a kada voda ispari na površini ostaju podignuta drvena vlakna koja daju hrapavost podlozi. Prilikom novog kvašenja tretirane površine (prilikom određivanja stepena upijanja vode) masa vode koju drvo upije značajno se smanjuje (od 35 do 50 % u odnosu na netretirano drvo za period kontakta vode i drveta od 1 do 5 min). Postoji mogućnost da je ovaj efekat posledica zatvaranja pora prilikom isparavanja vode tokom sušenja (*eng.* – hornification). Pojava nepovratnog zatvaranja pora vezuje se za isparavanje vode prilikom prvog sušenja drveta u sirovom stanju vlažnosti (nakon seče) (Stone and Scallan, 1968), ali i izdvajanje vode iz ćelijskih zidova drvnih vlakna u procesu proizvodnje papira (Fahlén, 2005). Pretpostavka je da se izradom uzoraka postupcima rezanja, glodanja i posebno brušenja, otvaraju nove fibrilarne strukture u površinskom sloju drveta, pri čemu se između segmenata fibrila obrazuju nove pore. Prilikom isparavanja vode iz nabubrelih drvnih vlakana, moguće je da dolazi do zatvaranja novonastalih pora između pojedinih vlakana, što umanjuje upijanje vode prilikom novog kvašenja. Uz to, nabubrela drvena vlakna u površinskom sloju drveta fizički zaklanjaju prolaz vode u dublje slojeve drvnog tkiva, što sigurno utiče na stepen upijanja vode.

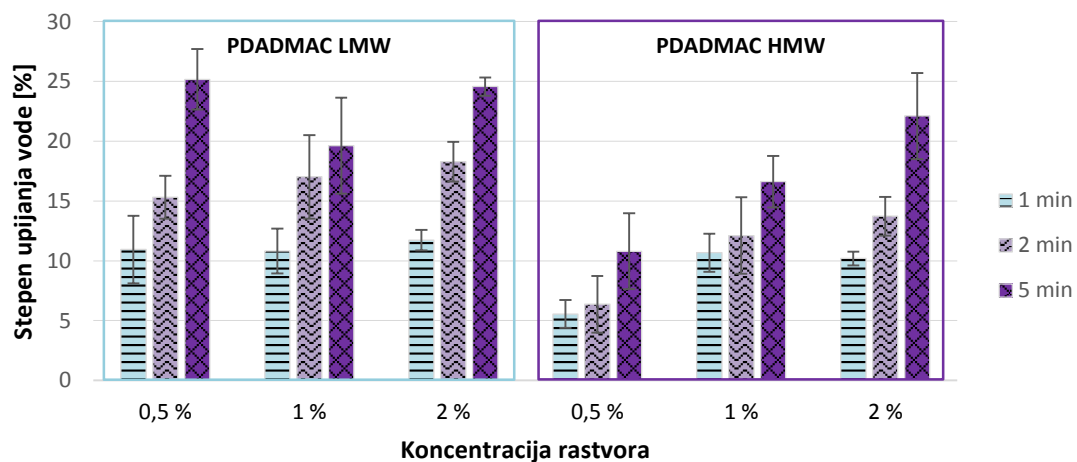
Pri poređenju netretiranih i uzoraka tretiranih različitim rastvorima polielektrolita u koncentraciji od 1 %, najniži stepen upijanja vode pokazali su uzorci tretirani rastvorom

PEI HMW. Kod istih uzoraka zabeležena je najniža vrednost površinske energije (tačka 5.3.1.2).

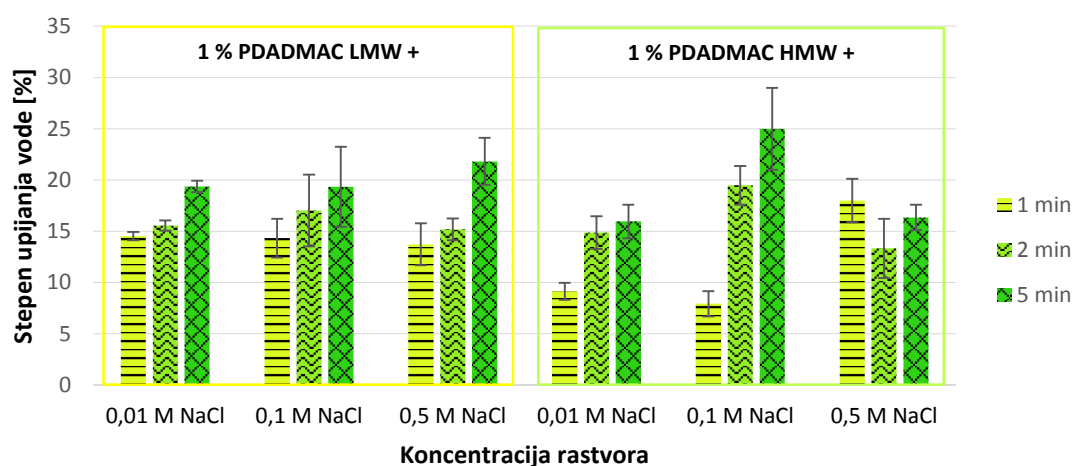
Uticaj koncentracije rastvora (0,5 %; 1 % i 2 %) polielektrolita PEI i PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW), bez i sa dodatkom NaCl u količinama od 0,01 M, 0,1 M i 0,5 M na stepen upijanja vode drveta, analiziran je nakon 1 min, 2 min i 5 min kontakta kapljica vode i površine drveta (slika 71 – 73).



Slika 71. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PEI male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase različite koncentracije nakon 1min, 2 min i 5 min



Slika 72. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase različite koncentracije nakon 1min, 2 min i 5 min



Slika 73. Stepen upijanja vode uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike (HMW) molekulske mase sa dodatkom NaCl u različitim količinama nakon 1 min, 2 min i 5 min

Analiza uticaja tretmana rastvora polielektrolita različite molekulske mase na stepen upijanja vode pokazala je da se izborom polielektrolita visoke molekulske mase može postići manje upijanje vode tretiranih uzoraka u odnosu na uzorke koji su tretirani istom vrstom polielektrolita male molekulske mase. S obzirom da polielektroliti visoke molekulske mase imaju ograničenu mogućnost penetracije u ćelijski zid, polielektroliti visoke molekulske mase oblažu lumene ćelijskih zidova i grade barijeru prodiranju molekula vode u unutrašnjost drvnog tkiva.

Pri poređenju različitih vrsta polielektrolita (PEI i PDADMAC) visoke molekulske mase smanjeno upijanje vode je bilo izraženije kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PEI. Najniži stepen adsorpcije polielektrolita pokazali su upravo uzorci tretirani rastvorom PEI HMW, nezavisno od koncentracije.

Rezultati stepena upijanja vode ne pokazuju jasnu vezu između koncentracije polielektrolita u rastvoru i stepena upijanja vode uzoraka tretiranih izabranim rastvorom. Upijanje vode uzoraka furnira hrasta koji su bili tretirani rastvorima PEI, PDADMAC i PAC (poli(akrilamida)) pokazalo je da koncentracija rastvora polielektrolita predstavlja ključni parametar optimizacije rastvora polielektrolita u funkciji minimalnog upijanja vode na površinama od drveta (Frenzel *et al.*, 2011). U navedenom ispitivanju, porastom koncentracije polielektrolita PEI i PDADMAC iznad 0,1 % (0,2 %, 0,5 % i 1 %) relativno upijanje vode se smanjuje. Nasuprot tome kod uzoraka furnira hrasta koji su bili tretirani

0,1 % rastvorom PEI i PDADMAC, došlo je do porasta relativnog upijanja vode. Autori ovog ispitivanja su navedenu pojavu objasnili „iskorišćenjem“ naelektrisanja polielektrolita za formiranje soli koje se obrazuju sa negativno naelektrisanim karboksilnim grupama prisutnim u površinskom sloju drveta. Uz to, prisustvo polielektrolita podstiče disocijaciju karboksilnih grupa u površinskom sloju drveta i formiranje soli, prihvatanjem jona vodonika. Time je naelektrisanje polielektrolita namenjeno za smanjivanje upijanja vode, zapravo iskorišćeno za obrazovanje soli.

Dodatak soli u rastvor polielektrolita dovodi do izmene konformacije polielektrolita (forma klupka) koja omogućava da se veća količina polielektrolita apsorbuje na površini drveta. Uz to, dodatak soli umanjuje bubrenje drveta oslobađanjem vezanih jonizujućih grupa u molekulima celuloze čime se umanjuje osmotski gradijent, a time i bubrenje (Florian *et al.*, 1990). Pri poređenju rezultata upijanja vode uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC male i velike molekulske mase sa i bez prisustva soli, dodatak NaCl nije doprineo smanjivanju stepena upijanja vode. Manje bubrenje drveta u prisustvu soli omogućava formiranje dvoslojnog električnog omotača u nanoporama ćelijskih zidova drvnih vlakana (Hubbe, 2006b). Kako je veličina ovih pora izuzetno mala, polielektroliti većih dimenzija nemaju mogućnost penetracije u njih. Ipak savijena konformacija polielektrolita omogućava difuziju u šire otvore (pore) ispod površine drveta, što može doprineti uvođenju molekula vode u masu drveta i dovesti do porasta upijanja vode.

Ovaj efekat opravdava izbor polielektrolita kao sredstva za smanjenje bubrenja drveta, a time i hrapavosti drveta, u površinskoj obradi drveta.

5.3.1.4 Hrapavost tretirane površine drveta

U tabeli 22 je data deskriptivna statistika hrapavosti R_a površine uzoraka drveta nakon tretmana vodom i rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka soli.

Tabela 22. R_a hrapavost nakon tretmana uzoraka rastvorima polielektrolita

Vrsta tretmana	Koncentracija [%]	Dodatak NaCl	R_a drveta nakon tretmana [μm]			
			\bar{X}	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>
Voda	/	/	10,217	8,328	14,042	1,470
	0,5	/	9,848	7,499	11,215	0,981
PEI LMW	1	/	9,093	7,255	10,831	1,096
	2	/	8,290	7,093	9,550	0,655
	0,5	/	7,623	6,378	8,877	0,689
PEI HMW	1	/	7,711	6,585	8,899	0,667
	2	/	7,643	6,501	8,801	0,631
	0,5	/	8,625	7,332	9,578	0,564
PDADMAC LMW	1	/	8,096	6,241	9,846	0,947
	2	/	8,431	6,723	9,639	0,818
	0,5	/	8,337	6,774	9,796	0,877
PDADMAC HMW	1	/	6,833	5,795	9,302	0,791
	2	/	6,582	3,532	7,614	0,763
	0,5	/	8,625	7,332	9,578	0,564
PDADMAC LMW	1	0,01 M	6,832	6,040	7,721	0,462
		0,1 M	7,316	5,959	8,509	0,796
		0,5 M	6,350	5,045	7,972	0,674
PDADMAC HMW	1	0,01 M	6,831	5,139	8,253	0,962
		0,1 M	6,495	4,941	8,353	1,057
		0,5 M	6,997	5,178	8,165	0,835

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Pri poređenju tretmana vodom i tretmana vodenim rastvorom polielektrolita veća hrapavost površinskog sloja uzoraka bukve izazvana je tretiranjem uzoraka vodom (parametar R_a uzoraka tretiranih vodom je veći za 3,7 do 60,9 % u odnosu na uzorke tretirane rastvorima polielektrolita), pa se može zaključiti da polielektroliti iz rastvora predstavljaju efikasno sredstvo zadržavanja vode.

Imajući u vidu veliki broj parametara rastvora polielektrolita najpre je analiziran uticaj vrste polielektrolita, molekulske mase i koncentracije polielektrolita u rastvoru na hrapavost R_a tretirane površine (prilog III, str. 236). Nakon toga analiziran je uticaj dodatka soli NaCl u različitoj količini na hrapavost R_a tretirane površine.

U tabeli 23 prikazani su rezultati statističke analize (ANOVA sa tri faktora) koji prikazuju uticaj vrste polielektrolita (PEI i PDADMAC), molekulske mase (LMW i HMW), kao i koncentracije rastvora polielektrolita na hrapavost R_a tretirane površine.

Tabela 23. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_a tretirane površine drveta

Molekulska masa	Koncentracija [%]	R_a tretirane površine drveta [μm]	
		Vrsta polielektrolita	
		PEI	PDADMAC
LMW	0,5	8,65 A a X	9,85 B b Z
	1	8,67 A b X	9,09 A b Y
	2	8,51 A b X	8,29 A b X
HMW	0,5	8,39 B a X	7,62 A a X
	1	6,83 A a X	7,71 B a X
	2	6,58 A a Y	7,64 B a X

gde je: slovima A i B označena statistički značajna razlika između tretmana različitim vrstama polielektrolita (za istu molekulska masu i koncentraciju rastvora); slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za istu vrstu polielektrolita i jednake koncentracije rastvora); a slovima X, Y i Z statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih koncentracija (za istu vrstu i molekulska masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_a hrapavosti lakirane površine.

Kako pokazuju rezultati statističke analize (tabela 23) uticaj vrste rastvora polielektrolita na R_a hrapavost nakon tretmana ne može se posmatrati nezavisno od molekulske mase i koncentracije rastvora, pa se može zaključiti da mehanizam vezivanja nema dominantan uticaj na porast hrapavosti površine drveta nakon tretmana.

Molekulska masa rastvora polielektrolita imala je statistički značajan uticaj na hrapavost površine drveta nakon tretmana. Generalno, tretman rastvorima polielektrolita veće molekulske mase dao je manju R_a hrapavost površine tretiranog drveta u odnosu na tretman rastvorima polielektrolita male molekulske mase. Jedini izuzetak predstavljaju uzorci tretirani 0,5 % rastvorom PEI kod kojih izmerena razlika u hrapavosti R_a površine drveta nakon tretmana uzoraka navedenim rastvorom različite molekulske mase, ali je ova razlika nije statistički značajna.

Koncentracija rastvora polielektrolita imala je statistički značajan uticaj na hrapavost R_a tretirane površine jedino kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC niske molekulske mase.

U tabeli 24 prikazan je uticaj dodatka soli u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase na R_a hrapavost tretirane površine drveta.

Tabela 24. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na R_a hrapavost tretirane površine drveta

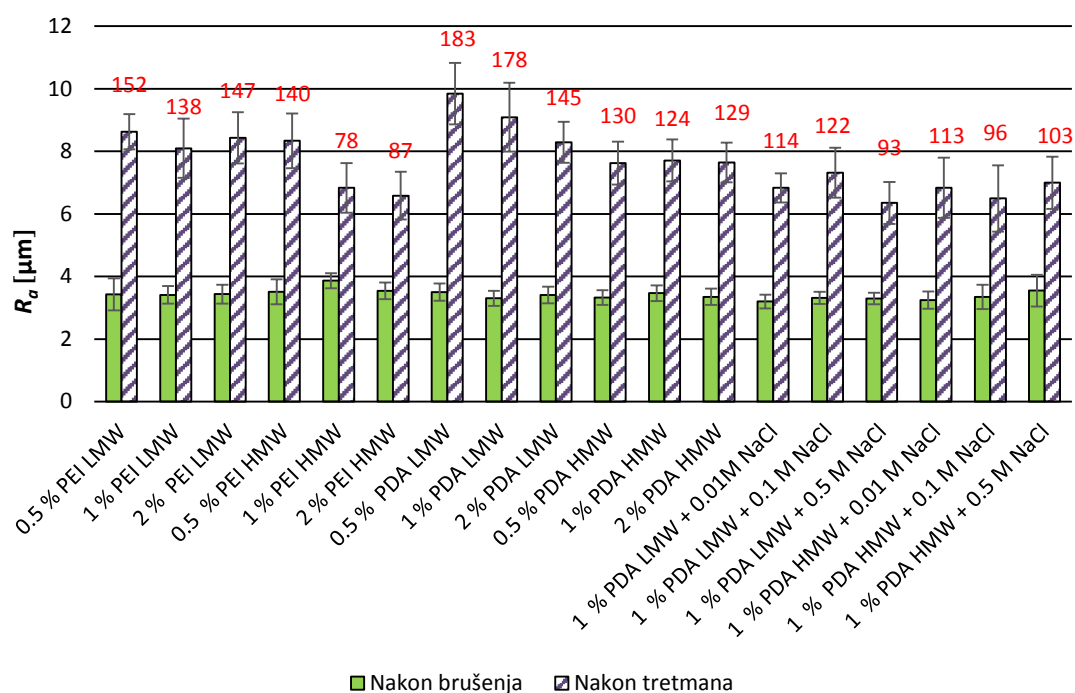
Molekulska masa	/	R_a tretirane površine drveta [μm]		
		Dodatak NaCl		
		0,01 M	0,1 M	0,5 M
LMW	8.61 b z	6.83 a x y	7.32 b y	6.35 a x
HMW	7.27 a y	6.83 a x	6.49 a x	7.00 b x

gde je: slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za jednak dodatak soli); a slovima x, y i z statistički značajna razlika između tretmana 1 % rastvorom PDADMAC sa različitim dodatkom NaCl (za istu molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_a hrapavosti lakirane površine.

Dodatak soli NaCl, nezavisno od količine, u 1 % rastvore PDADMAC LMW je dao statistički nižu hrapavost lakirane površine u odnosu na uzorke tretirane istim rastvorom bez dodatka soli. Kod uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW dodatak NaCl je statistički značajno umanjio R_a hrapavost tretirane površine jedino kada je so dodata u količini od 0,1 M.

Na osnovu rezultata ispitivanja sposobnosti kvašenja, površinske energije, stepena upijanja vode i hrapavosti drveta može se zaključiti da tretman rastvorima polielektrolita dovodi do modifikacije drveta u pogledu navedenih svojstava, čime je potvrđena prva hipoteza.

Hrapavost površine drveta nakon tretmana rastvorima polielektrolita posmatrana je kao apsolutna vrednost (hrapavost R_a tretirane površine) i kao relativna vrednost (porast hrapavosti R_a nakon tretmana rastvorom polielektrolita u odnosu na hrapavost drveta nakon brušenja) (slika 74). Može se uočiti da je hrapavost drveta kod svih grupa uzoraka nakon brušenja sa završnom numeracijom P150 bila ujednačena. Uticaj koncentracije rastvora polielektrolita na porast hrapavosti R_a nakon tretmana primetan je kod uzoraka koji su tretirani rastvorima PEI HMW i PDADMAC LMW. Primenom ova dva rastvora sa porastom koncentracije polielektrolita izmerena hrapavost tretirane površine je bila niža. Najnižu hrapavost nakon tretmana pokazali su uzorci tretirani 1 % i 2 % rastvorom PEI HMW (77 % i 86 %, respektivno). Dodatak soli u rastvore PDADMAC male i velike molekulske mase rezultovao je manjom hrapavošću površine nakon tretmana u odnosu na površinu koja je tretirana čistim rastvorima navedenih polielektrolita (bez dodatka soli).



Slika 74. Hrapavost R_a nakon brušenja i nakon tretmana drveta različitim rastvorima polielektrolita (crvenom bojom je označen procentualni porast hrapavosti R_a nakon tretmana)

Tretman 1 % rastvorom PEI HMW koji je dao najmanji porast hrapavosti tretirane površine drveta ujedno je pokazao i najbolje rezultate sa stanovišta upijanja vode, kvašenja i površinske energije.

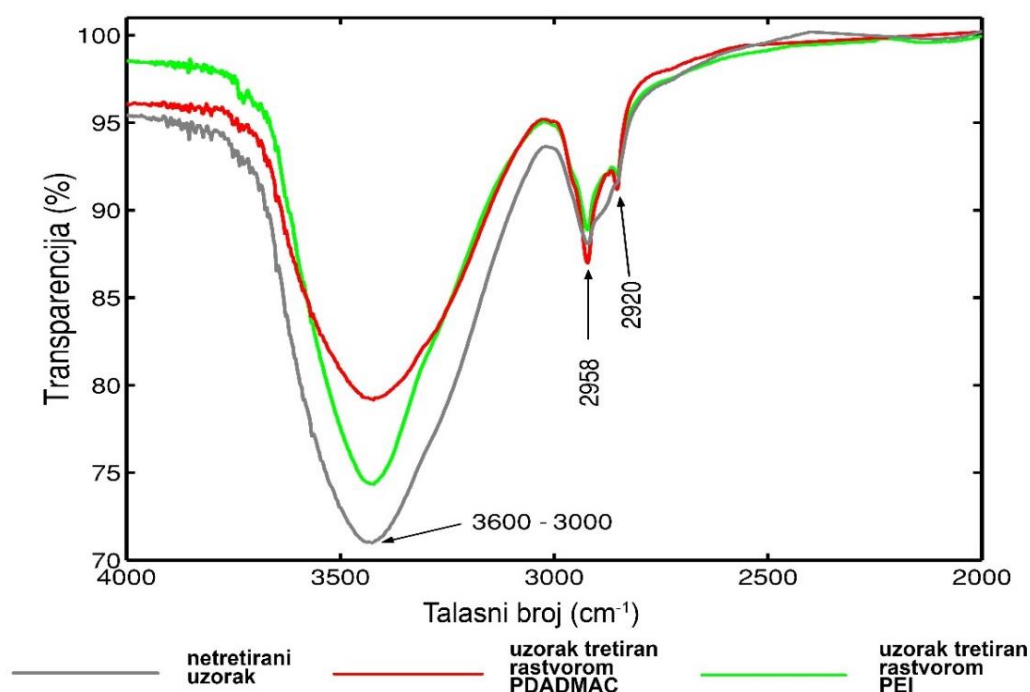
Može se zaključiti da parametri rastvora polielektrolita utiču na hrapavost površine drveta nakon tretmana, čime je potvrđena druga hipoteza.

5.3.1.5 Analiza hemijskih karakteristika drveta primenom FT-IR spektroskopije

Preklapanjem FT-IR spektara uzorka tretiranih rastvorom PDADMAC, rastvorom PEI i netretiranog uzorka (slika 75 – 76) moguće je analizirati efekat tretmana polielektrolita na hemijske interakcije konstituenata drvnog tkiva bukve.

FT-IR spektri sva tri uzorka pokazuju postojanje široke apsorpcione trake u području od $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (slika 75), koja se pripisuje vibracijama hidrosilnih ($-\text{OH}$) grupa (Tolvaj, 2009) i adsorpciji vode (Mohebbi, 2005). Kod uzoraka koji su tretirani rastvorima polielektrolita intenzitet ove trake je smanjen u odnosu na kontrolne netretirane uzorke. Opadanje intenziteta se može objasniti raskidanjem vodoničnih veza

između lanaca celuloze i hemiceluloze prilikom prodiranja vodenih rastvora polielektrolita u ćelijske zidove. Vodonične veze postoje između susednih lanaca celuloze, kao i između molekula hemiceluloza i lanaca celuloze u amorfnom području. Prema Gibsonu (Florian *et al.*, 1990), tokom sorpcije i desorpcije molekuli vode se brzo kreću kroz materijal, sa jednog slobodnog mesta za vezivanje na drugo, uz formiranje novih i kidanje starih vodoničnih veza. Prilikom bubrenja drveta dolazi do prostorne reorganizacije susednih molekula celuloze, dok tokom desorpcije tenziono naprezanje koje se javlja usled gubitka molekula vode smanjuje rastojanje između novoformiranih regiona. U procesu gubitka vode smanjenje rastojanja između lanaca celuloze i hemiceluloze omogućuje formiranje jačih vodoničnih veza između njih.



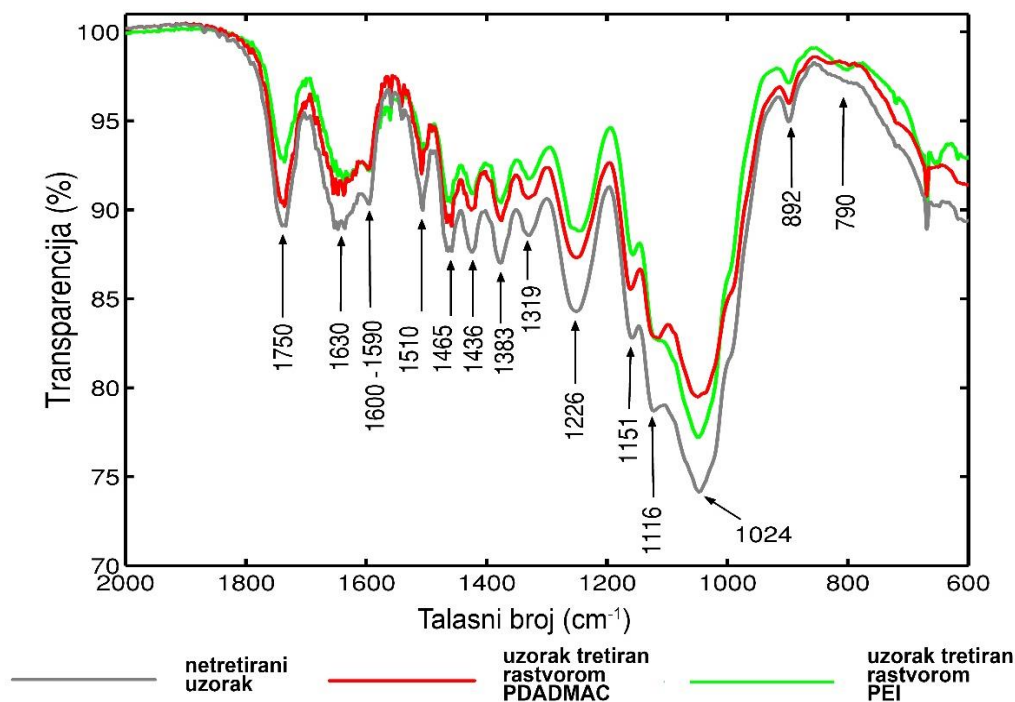
Slika 75. Preklapljeni FT-IR spektri netretiranog uzorka i uzoraka tretiranih rastvorom PEI i rastvorom PDADMAC u intervalu od 4000 do 2000 cm⁻¹

Intenzitet posmatrane trake u području od 3600-3000 cm⁻¹ je manji kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC ((C₈H₁₆NCl)_n) u odnosu na uzorke koji su tretirani rastvorom PEI ((C₂H₅N)_n). Kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI-a može se pretpostaviti da dolazi do formiranja novih vodoničnih veza između elektronegativnog atoma azota (3,0 prema Paulingovoj skali elektronegativnosti) i protona konstitutivnih elemenata koji ulaze u sastav ćelijskog zida drveta. Takođe, vodonične veze se mogu formirati između molekula celuloze u amorfnom području (intermolekularne vodonične

veze) i između paralelnih lanaca celuloze u kristalnom području (intramolekularne vodonične veze). Vibracija apsorpcione trake oko 3335 cm^{-1} ukazuje na intramolekularne vodonične veze (prema Liang and Marchessault (1959) u Đikanović Golubović, 2013). Formiranje vodoničnih veza između paralelnih lanaca celuloze u kristalnom području je moguće usled razmicanja ravni paralelnih lanaca celuloze u alkalnoj sredini, pri čemu se kristalna rešetka ne narušava već se samo transformiše (Stevanović-Janežić, 1993). Visoka pH vrednost rastvora PDADMAC i PEI (pH = 10) u postupku tretiranja uzorka utiče na reorganizaciju kristalne strukture a time i na bubrenje ćelijskog zida. Promena konformacije molekula celuloze se na mikroskopskom nivou manifestuje bubrenjem zida ćelija drveta što potvrđuju i SEM snimci (slike 81 – 86).

Apsorpciona traka na talasnom broju od približno 2958 cm^{-1} i 2920 cm^{-1} ima karakteristične pikove, što se pripisuje asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama CH i CH_2 grupa, respektivno (Tolvaj, 2009). U regionu od $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ postoji veliki broj jasno definisanih pikova. Vibraciona traka na 1750 cm^{-1} , pripisuje se istezanju nekonjugovane C=O veze u karboksilnim grupama, koje su prisutne u ksilanu (Soltani *et al.*, 2013). U regionu od $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ preklapaju se vibracije koje se pripisuju istezanju C-O grupa u konjugovanim sistemima (Tolvaj, 2009) prisutne u α -CO grupama konjugovanim sa p-hidroksi supstituisanim aromatičnim prstenom i o- i p- hinonim strukturama lignina (Solár *et al.*, 2007). Pored toga, ovaj region je takođe karakterističan i za N – H vibracije primarnih amina.

Posmatranjem vibracione frekvence na 1750 cm^{-1} , uočava se da je intenzitet ovog pika kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI niži u odnosu na kontrolne uzorke, što može da ukaže na smanjenje sadržaja karboksilnih grupa (slika 76). Sa druge strane pojava pika kod istih uzoraka na približno $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara NH savijanju kod amidnih veza (II tipa) može da ukaže na hemijsko vezivanje karboksilnih grupa drveta i jona azota PEI-a. Formiranje amidnih veza na navedenom piku je uočeno u reakciji celuloze sa PEI u molskom odnosu 4:1 (Fabo, 2004).



Slika 76. Preklapljeni FT-IR spektri netretiranog uzorka i uzoraka tretiranih rastvorom PEI i rastvorom PDADMAC u region od 2000 do 600 cm^{-1}

Vibraciona traka koja se javlja na talasnom broju od približno 1630 cm^{-1} odgovara vibracijama aromatičnog prstena sa istezanjem C–C veza u ligninu i C=O grupa u uronskim kiselinama hemiceluloza (Solár *et al.*, 2007). Traka sa talasnim brojem na približno 1510 cm^{-1} odgovara aromatičnim skeletnim vibracijama (Tolvaj, 2009). Asimetrične deformacije C–H veza u ligninu i ugljenim hidratima se javljaju na talasnom broju od 1465 i 1436 cm^{-1} , dok se simetrične deformacije C–H veza u molekulima celuloze i hemiceluloze sreću na talasnom broju od 1383 cm^{-1} (Mohebbly, 2005; Soltani *et al.*, 2013).

Traka na 1319 cm^{-1} je karakteristična za vibracije C–H grupe u molekulima celuloze i C₁–O vibracije u siringil derivatima, koji se sreću u molekulima lignina (Mohebbly, 2005; Solár *et al.*, 2007). Talasni broj 1226 cm^{-1} odgovara istezanju siringil prstena i C–O grupa u molekulima lignina i ksilana (Mohebbly, 2005). Vibracije C–O–C grupa u celulozi i hemicelulozama su vidljive na talasnom broju 1151 cm^{-1} , dok pik na talasnom broju 1116 cm^{-1} odgovara istezanju aromatičnog skeleta i C–O veza (Mohebbly, 2005; Tolvaj, 2009). Istezanja C–O veza u molekulima celuloze i hemiceluloza su registrovana na nižoj frekvenciji od 1024 cm^{-1} . Apsorpciona traka na približno 892 cm^{-1} odgovara deformacijama C–H veza u molekulima celuloze (Mohebbly, 2005; Tolvaj, 2009).

Slaba traka sa talasnim brojem od približno 790 cm^{-1} uočena je na FT-IR spektrima uzoraka koji su tretirani rastvorom PEI. Ova traka odgovara vibraciji NH jona izvan ravni u amino grupama, što pokazuje da je PEI samo u određenoj količini učestvovao u hemijskom vezivanju sa karboksilnim grupama celuloze (amidne grupe oko 1600 cm^{-1}).

Na osnovu ove analize može se konstatovati da molekuli PEI zahvaljujući prisustvu atoma azota imaju veći afinitet ka formiranju vodoničnih veza u odnosu na molekule PDADMAC, kao i mogućnost hemijskog vezivanja sa karboksilnim grupama drveta, zbog čega ovaj polielektrolit ima sposobnost ne samo da formira elektrostatičku interakciju sa suprotno naelektrisanim atomima već i mogućnost građenja veza van elektrostatičkog polja.

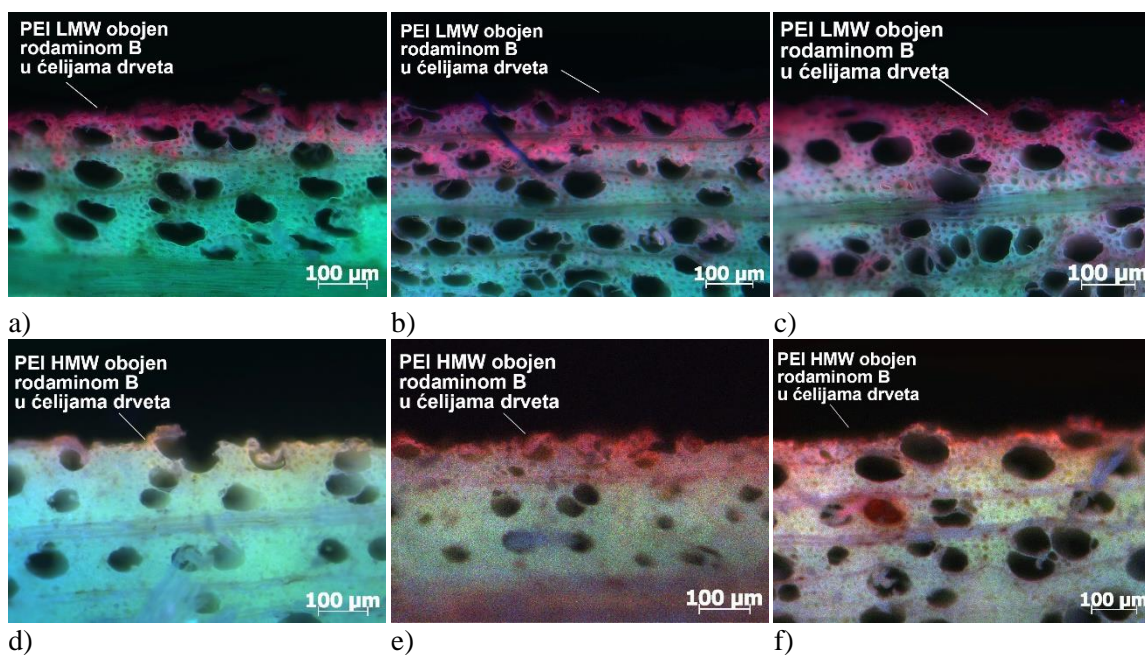
5.3.1.6 Penetracija polielektrolita u drvo

- Rezultati snimanja na epi-fluorescentnom mikroskopu

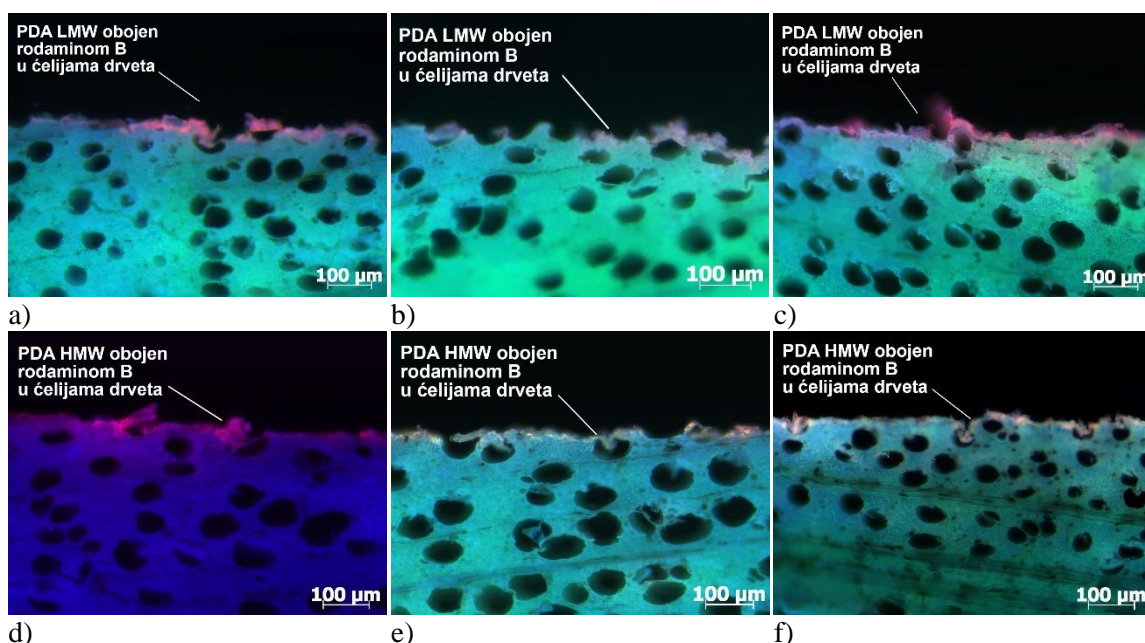
Preklapanjem slika dobijenih na epi-fluorescentnom mikroskopu sa različitim filterima (DAPI, FAM i DsRed) dobijene su slike na kojima se jasno može uočiti dubina penetracije polielektrolita zahvaljujući prisustvu rodamina B, koji fluorescencira (slika 77-79). U poređenju različitih vrsta polielektrolita, PEI (slika 77) je pokazao značajno veću dubinu penetracije, dok je penetracija PDADMAC (slika 78) ograničena na površinski sloj drveta. S obzirom da se ocena dubine penetracije daje kvalitativno (na osnovu vizuelnog zapažanja) dalja analiza dubine penetracije se odnosi samo na uzorke tretirane sa PEI, jer razlike u pogledu molekulske mase i koncentracije rastvora polielektrolita nisu uočene kod uzoraka tretiranih sa PDADMAC. Uz to, dodatak soli u rastvore PDADMAC nije imao uticaja na penetraciju polielektrolita, sa kvalitativne tačke gledišta (slika 79).

Kod uzoraka tretiranih sa PEI primećena je veća koncentracija polielektrolita u površinskim slojevima drveta kod uzoraka veće molekulske mase (slika 77 d – f), u odnosu na uzorke koji su tretirani rastvorom ovog polielektrolita male molekulske mase (slika 77 a – c). U pogledu koncentracije rastvora, uočeno je da sa porastom koncentracije raste i dubina penetracije. Iako su uzorci iz istog reza, pozicija sržnih zraka se razlikuje u zavisnosti od mesta preseka. Uočeno je da sržni zraci koji se nalaze na samoj površini, ili

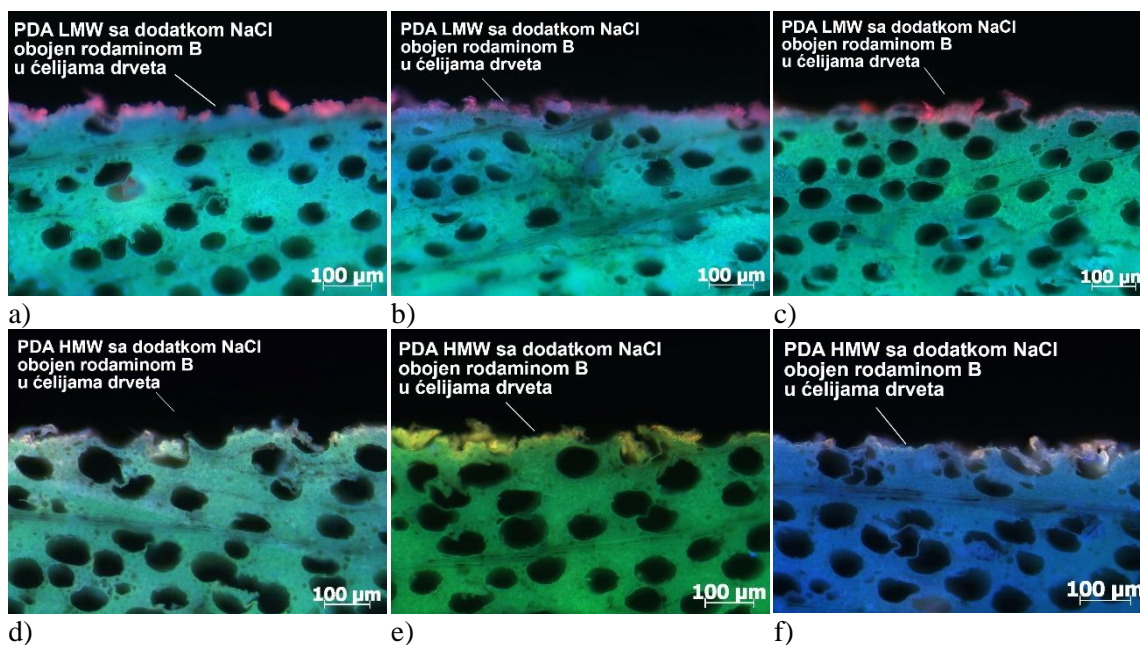
nekoliko redova ćelija ispod površine, umanjuju penetraciju polielektrolita. Ova pojava se može objasniti putanjama transporta materije kroz tkivo drveta.



Slika 77. Epi-fluorescentni snimci penetracije rastvora polielektrolita PEI male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) različite koncentracije, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera: a) 0,5 % PEI LMW; b) 1 % PEI LMW; c) 2 % PEI LMW; d) 0,5 % PEI HMW; e) 1 % PEI HMW; f) 2 % PEI HMW



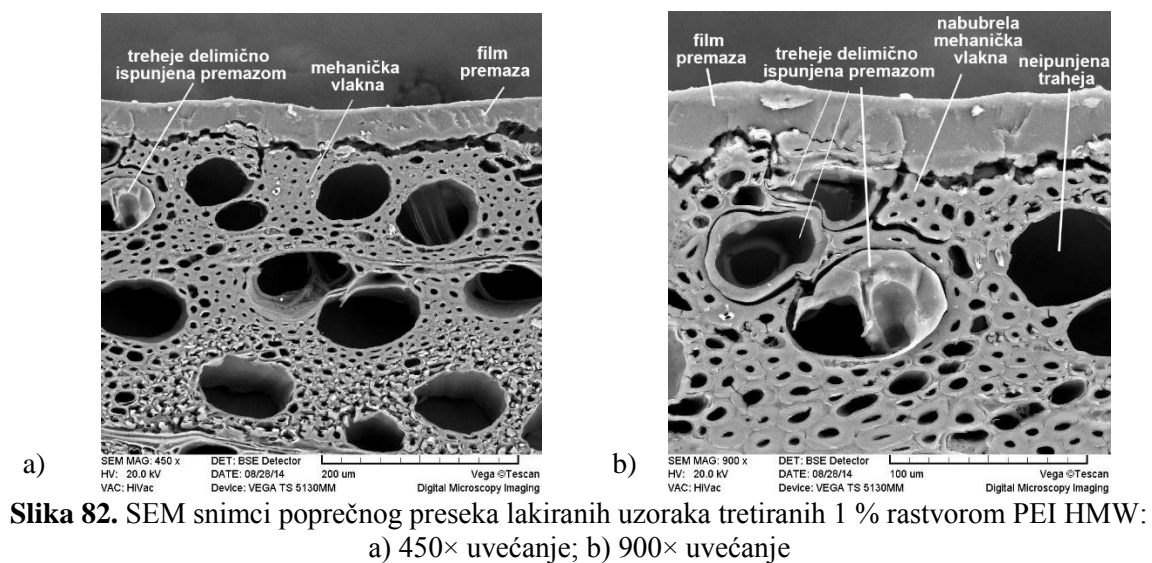
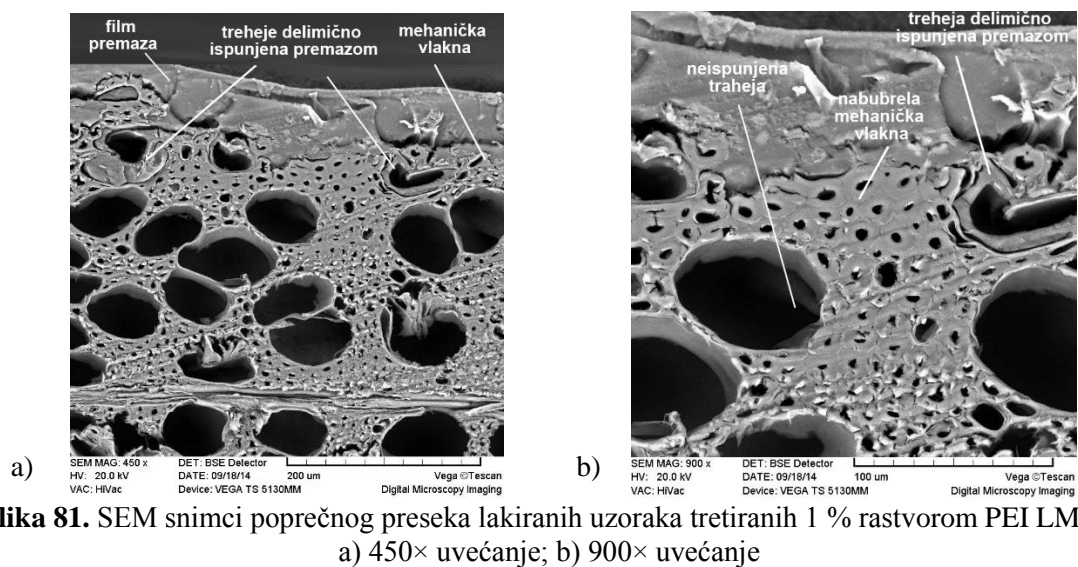
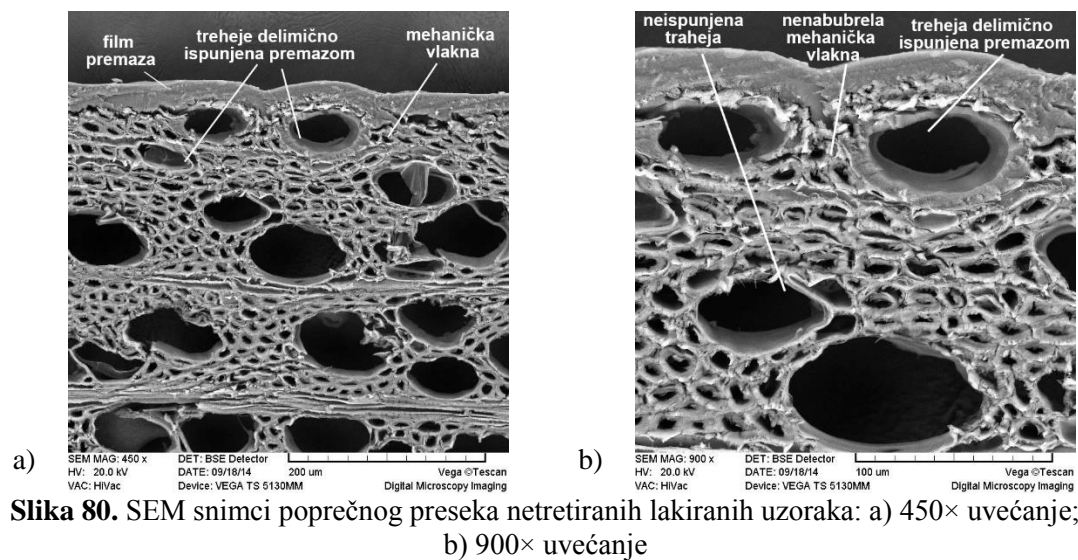
Slika 78. Epi-fluorescentni snimci penetracije rastvora polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) različite koncentracije, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera: a) 0,5 % PDADMAC LMW; b) 1 % PDADMAC LMW; c) 2 % PDADMAC LMW; d) 0,5 % PDADMAC HMW; e) 1 % PDADMAC HMW; f) 2 % PDADMAC HMW

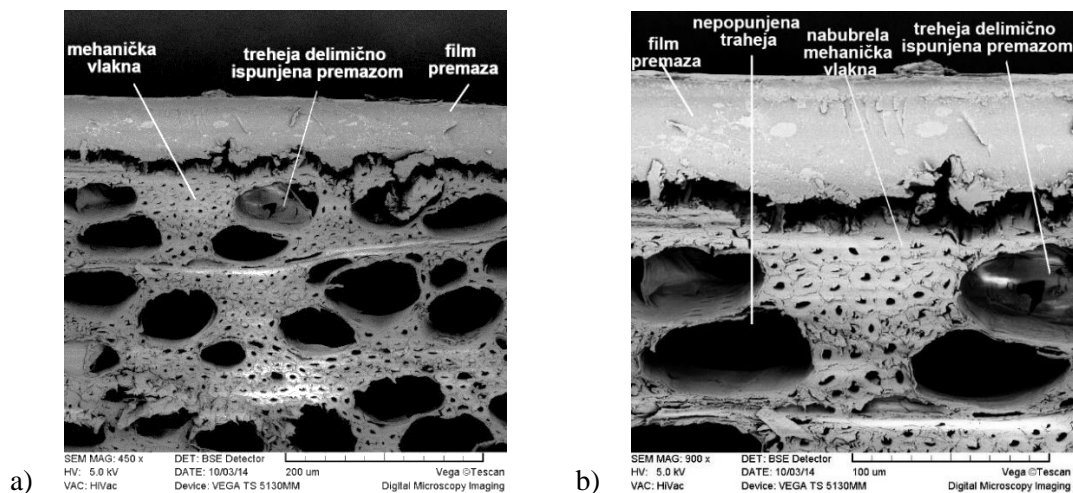


Slika 79. Epi-fluorescentni snimci penetracije 1 % rastvora polielektrolita PDADMAC male (LMW) i velike molekulske mase (HMW) sa dodatkom NaCl u različitoj količini, obojenog sa rodaminom B u površinski sloj drveta, dobijeni preklapanjem DAPI, FAM i DsRED filtera:
a) 1 % PDADMAC LMW + 0,01 M NaCl; b) 1 % PDADMAC LMW + 0,1 M NaCl;
c) 1 % PDADMAC LMW + 0,5 M NaCl; d) 1 % PDADMAC HMW + 0,01 M NaCl;
e) 1 % PDADMAC HMW + 0,1 M NaCl; f) 1 % PDADMAC HMW + 0,5 M NaCl

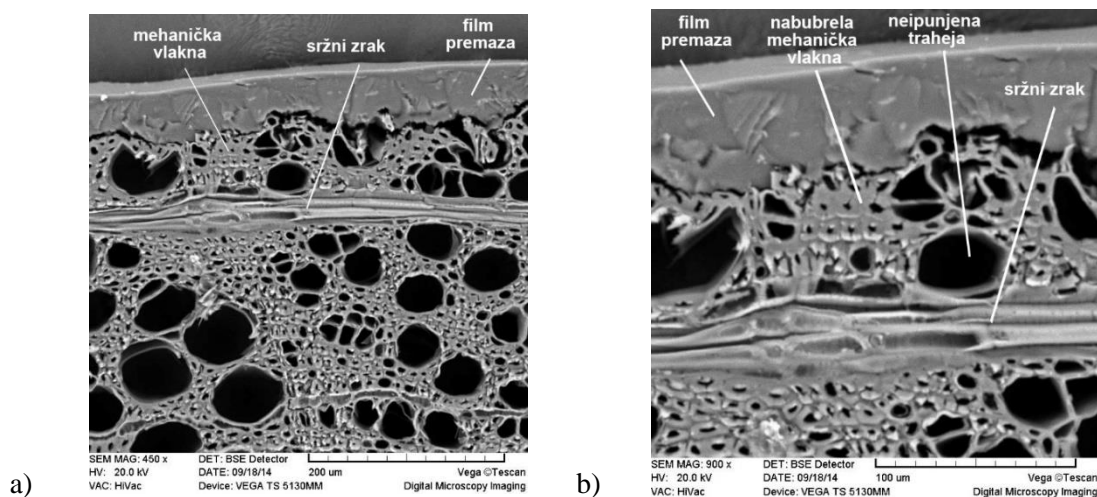
- Rezultati snimanja na SEM mikroskopu

SEM snimanje poprečnog preseka lakiranih netretiranih uzoraka (slika 80), i lakiranih uzoraka koji su pre lakiranja tretirani rastvorom polielektrolita (slika 81 – 86), obavljeno je na mikrotomskim preparatima u cilju jasnijeg uočavanja premaza u lumenima traheja u unutrašnjosti drvnog tkiva. Naime, zbog crno-belog formata SEM snimaka mogu se javiti poteškoće pri uočavanju premaza u lumenima ćelija kod uzoraka veće debljine, budući da su lumeni traheja nepravilno raspoređeni po debljini uzoraka, usled čega dolazi do preklapanja lumena prilikom posmatranja poprečnog preseka. Snimanje je vršeno sa dva uvećanja: $450 \times$ i $900 \times$, da bi se dobila jasnija slika modifikacije strukture drveta nakon tretmana polielektrolita, kao i dubine prodiranja VTA premaza u drvo.

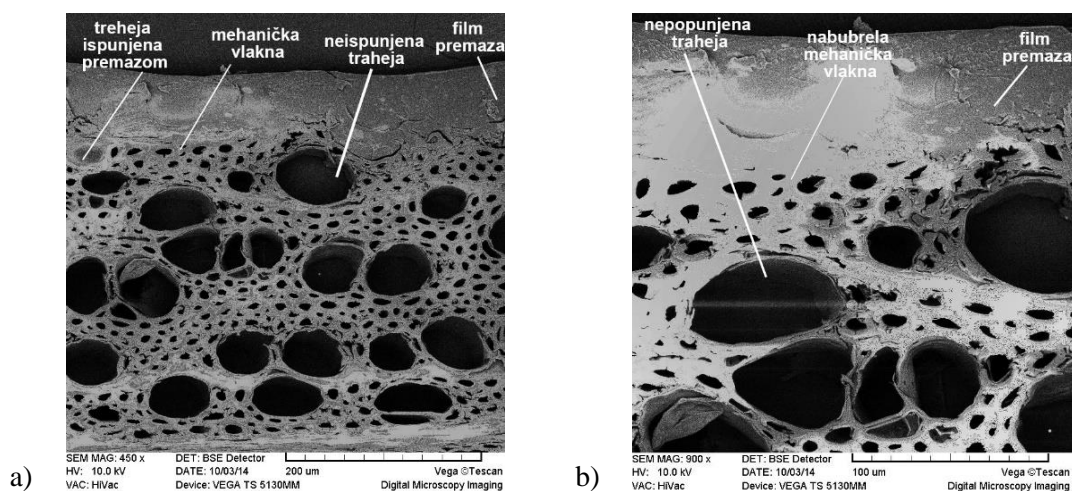




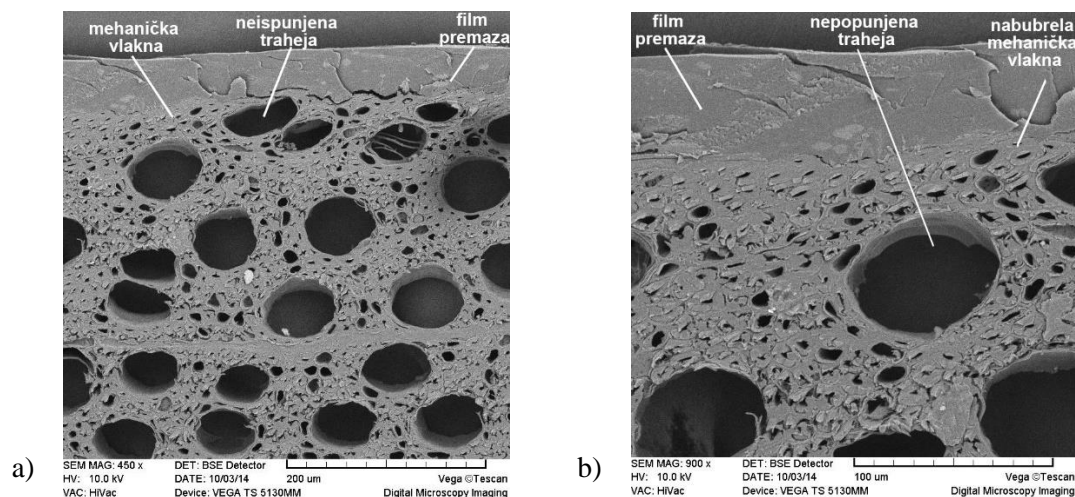
Slika 83. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje



Slika 84. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje



Slika 85. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom 0,1 M NaCl: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje



Slika 86. SEM snimci poprečnog preseka lakiranih uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom 0,1 M NaCl: a) 450× uvećanje; b) 900× uvećanje

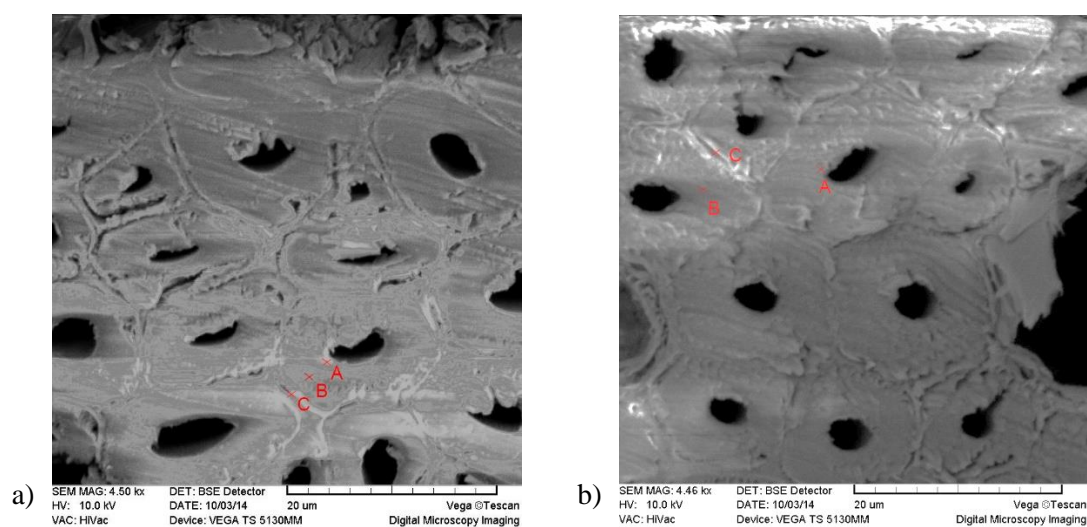
Kako se sa SEM snimaka može videti, kod uzoraka koji su tretirani rastvorima polielektrolita (slike 81 – 86) primetna je razlika u strukturi ćelija u površinskim slojevima drveta u odnosu na one koji se nalaze u dubljim slojevima uzorka. Razlika u strukturi se odnosi pre svega na smanjenje prečnika otvora drvnih vlakana u prvim redovima ćelija uzoraka koji su tretirani rastvorom polielektrolita. Ova pojava ukazuje da je došlo do zapunjavanja ćelijskih zidova (*eng.* – bulking) polielektrolitima, što je dovelo do povećanja zapremine samih zidova. Takođe, vidljiva je razlika u teksturi ćelija u površinskom sloju uzoraka tretiranog drveta. Navedene ćelije su „glatkije teksture“ što može predstavljati rezultat poboljšanja osnovnih mehaničkih svojstava tretiranog drveta zbog zapunjavanja ćelija, usled čega se dobija glatkiji rez prilikom udara mikrotomskog noža.

U pogledu penetracije VTA premaza u uzorke bukve ispunjenost lumena traheja vidljiva je isključivo u pojedinim ćelijama prvog reda netretiranih i tretiranih uzoraka.

SEM snimci pokazuju da je kod najvećeg broja uzoraka prisutno odvajanje filma premaza od površine uzoraka. Ova pojava je najverovatnije posledica postupka izrade mikrotomskih preparata koji je podrazumevao direktan udar oštrice noža o površinu filma premaza. Ipak, kod uzoraka koji su tretirani 1 % rastvorom PDADMAC male i velike molekulske mase sa dodatkom 0,1 M NaCl nije primetno odvajanje premaza. Da bi se utvrdilo da li je ova pojava posledica dodatka soli u rastvor polielektrolita, potrebno je

uporediti ove rezultate sa rezultatima snimanja istih uzoraka na epi-fluorescentnom mikroskopu.

Na SEM snimcima (slika 87) dat je primer pozicije tačaka merenja u kojima je izvršena EDS uzorka tretiranog 1 % rastvorom PDADMAC LMW u površinskom sloju (a) i dublje, u unutrašnjem sloju uzorka, posmatrano na poprečnom preseku uzorka u odnosu na film premaza (b).



Slika 87. Primer pozicija tačaka merenja sadržaja ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) na uzorku tretiranom 1 % rastvorom PDADMAC LMW: a) u površinskom sloju; b) u unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)

U tabeli 25 su dati rezultati EDS analize sadržaja ugljenika, kiseonika i hlora prema sloju posmatranja i tačkama merenja na uzorcima koji su pre lakiranja tretirani 1 % vodenim rastvorom PDADMAC LMW. Tačke merenja su postavljene na pozicije značajne za transport materijala kroz ćelije drveta: tačka A – na granici unutrašnjeg sloja sekundarnog ćelijskog zida (S3), na strani lumena; tačka B – u unutrašnjem sloju sekundarnog ćelijskog zida (S2); tačka C – u području srednje lamele i primarnog ćelijskog zida (CML).

Tabela 25. Sadržaj ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC LMW prema pozicijama merenja u površinskom i dubljem, unutrašnjem sloju uzorka (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)

Pozicija merenja	Površinski sloj uzorka Sadržaj elemenata [%]			Unutrašnji sloj uzorka Sadržaj elemenata [%]		
	C	O	Cl	C	O	Cl
Tačka A	66,00	33,56	0,44	61,38	38,07	0,55
Tačka B	62,86	36,77	0,37	66,03	33,74	0,24
Tačka C	64,40	34,54	1,07	66,82	32,59	0,60
Srednja vrednost	64,42	34,96	0,63	64,74	34,80	0,46
Minimalna vrednost	62,86	33,56	0,37	61,38	32,59	0,24
Maksimalna vrednost	66,00	36,77	1,07	66,82	38,07	0,60
Standardna devijacija	1,57	1,65	0,39	2,94	2,89	0,20

Pozicija i sadržaj PDADMAC LMW u ćelijama drveta procenjeni su na osnovu podataka o sadržaju hlora dobijenih pomoću EDS analize. Rezultati pokazuju da je prosečan sadržaj hlora, a time i polielektrolita u površinskom sloju uzorka (0,63 %) veći oko 1,4 puta u odnosu na dublji, unutrašnji sloj (0,46 %) uzorka.

U površinskom sloju uzorka (slika 87a), na osnovu razlika u koncentraciji hlora u različitim tačkama merenja (tabela 25), može se zaključiti da je sadržaj polielektrolita u okolini srednje lamele (tačka C) veći od 2,4 do 2,9 puta u odnosu na sadržaj polielektrolita u sloju ćelijskog zida bliskog lumenu (tačka A) i u unutrašnjosti sekundarnog ćelijskog zida (tačka B), respektivno. Približno ujednačen sadržaj hlora u unutrašnjosti ćelijskog zida na pozicijama različito udaljenim od lumena ćelije (tačka A i tačka B), ukazuje na penetraciju PDADMAC male molekulske mase u unutrašnjost ćelijskih zidova.

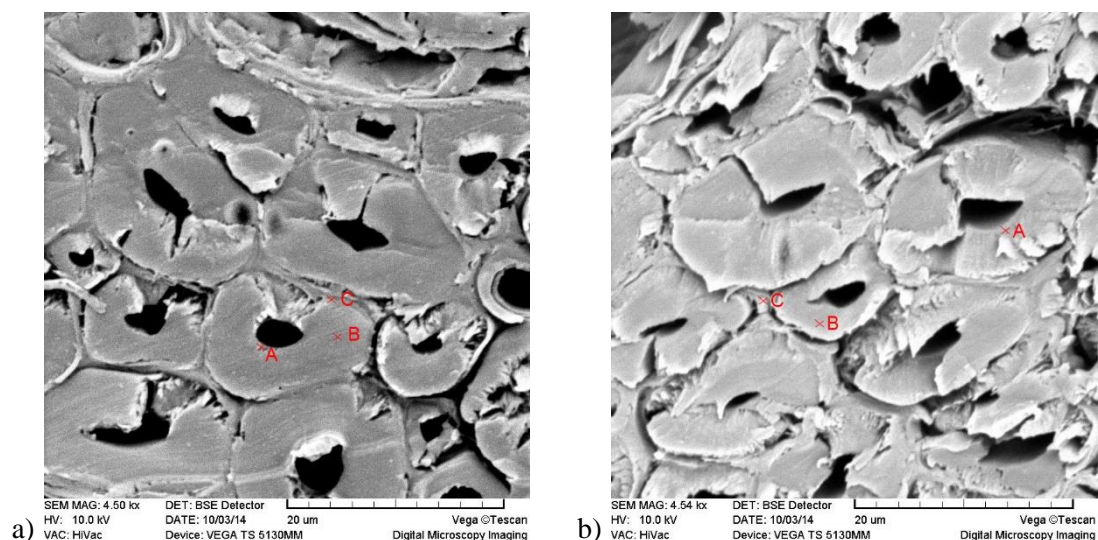
U dubljim (unutrašnjim) slojevima uzorka (slika 87b) postoji jasnija razlika u koncentraciji hlora (tabela 25) u spoljašnjim slojevima ćelijskog zida (tačka A i tačka C) u odnosu na koncentraciju hlora u unutrašnjim slojevima ćelijskog zida (tačka B). Sadržaj hlora u dubljim slojevima uzorka je od 2,3 do 2,4 puta veći u graničnim slojevima ćelije (tačka A i tačka C, respektivno) i u odnosu na učešće polielektrolita u unutrašnjosti sekundarnog ćelijskog zida (tačka B), što se može objasniti smanjenom moći penetracije.

Kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC LMW u oba sloja posmatranja (površinski i unutrašnji sloj uzorka) najveći sadržaj hlora je uočen u području srednje lamele (tačka C), dok je najniži sadržaj hlora uočen u unutrašnjosti sekundarnog ćelijskog zida (tačka B). Ipak, sadržaj hlora u površinskom sloju uzorka je bio gotovo dvostruko

veći u odnosu na unutrašnji sloj uzorka za odgovarajuće pozicije posmatranja (oko 1,8 puta veći sadržaj hlora u području srednje lamele i oko 1,6 puta veći sadržaj hlora u unutrašnjosti ćelijskog zida u površinskom sloju uzorka u odnosu na iste pozicije merenja u unutrašnjem sloju uzoraka).

Imajući u vidu nedostatke EDS analize u pogledu preciznosti rezultati merenja se mogu uzeti samo kao orijentacioni. Ipak ovi rezultati potvrđuju da polielektrolit male molekulske mase penetrira u ćelijske zidove, prodirući kroz lumene ćelija kroz koje se nadalje transportuje u dublje slojeve drvnog tkiva.

Na SEM snimcima (slika 88) dat je primer pozicije tačaka u kojima je izvršena EDS analiza uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW u površinskom sloju (a) i dubljem, unutrašnjem sloju (b) uzorka.



Slika 88. Pozicije merenja sadržaja ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) na uzorku tretiranom 1 % rastvorom PDADMAC HMW: a) u površinskom sloju; b) u unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)

U tabeli 26 dati su rezultati EDS analize sadržaja ugljenika, kiseonika i hlora prema sloju posmatranja uzorka i tačkama merenja na uzorcima tretiranim pre lakiranja 1 % vodenim rastvorom PDADMAC HMW.

Tabela 26. Sadržaj ugljenika (C), kiseonika (O) i hlora (Cl) uzorka tretiranog 1 % rastvorom PDADMAC HMW prema pozicijama merenja u površinskom i dubljem, unutrašnjem sloju (posmatrano u odnosu na film premaza na poprečnom preseku uzorka)

Pozicija merenja	Površinski sloj uzorka Sadržaj elemenata [%]			Unutrašnji sloj uzorka Sadržaj elemenata [%]		
	C	O	Cl	C	O	Cl
Tačka A	72,2	21,92	5,88	65,8	33,34	0,86
Tačka B	69,64	28,99	1,38	66,59	33,14	0,28
Tačka C	72,07	26,47	1,47	75,58	24,08	0,34
Srednja vrednost	71,30	25,79	2,91	69,32	30,18	0,49
Minimalna vrednost	69,64	21,92	1,38	65,80	24,08	0,28
Maksimalna vrednost	72,20	28,99	5,88	75,58	33,34	0,86
Standardna devijacija	1,44	3,58	2,57	5,43	5,29	0,32

EDS analiza na uzorcima koji su pre lakiranja tretirani 1 % rastvorom PDADMAC HMW pokazala je da veća molekulska masa polielektrolita dovodi do drugačije distribucije polielektrolita unutar ćelija drvnog tkiva u odnosu na distribuciju polielektrolita kada se tretman vrši rastvorom istog polielektrolita male molekulske mase. Trend veće koncentracije polielektrolita u površinskim slojevima drvnog tkiva u odnosu na unutrašnje slojeve je potvrđen i kod polielektrolita velike molekulske mase, ali je koncentracija hlora u površinskom sloju uzorka (2,91 %) bila značajno veća (oko 5,9 puta) u odnosu na koncentraciju hlora u dubljim, unutrašnjim slojevima drvnog tkiva (0,49 %).

U površinskom sloju (slika 88a) i u unutrašnjem sloju uzoraka (slika 88b) najveći sadržaj hlora (tabela 26) je uočen u području ćelijskog zida u blizini lumena ćelija (tačka A). Sadržaj hlora na ostalim pozicijama merenja opada, pa je tako u površinskom sloju uzorka izmerena višestruko manja (od 4 do 4,3 puta) koncentracija hlora u području srednje lamele (tačka C) i u unutrašnjosti sekundarnog ćelijskog zida (tačka B), respektivno. U unutrašnjem sloju uzorka sadržaj hlora u području srednje lamele (tačka C) i u unutrašnjosti sekundarnog ćelijskog zida (tačka B) je od 2,5 do 3,1 puta bio manji od sadržaja hlora u području oko lumena ćelije (tačka A). Ovi rezultati se mogu objasniti smanjenom sposobnošću penetracije polielektrolita visoke molekulske mase u unutrašnjost ćelijskih zidova. Sa povećanjem udaljenosti zone (sloja ćelija) posmatranja od mesta nanošenja polielektrolita, ovaj efekat slabi, pri čemu je procenat smanjenja sadržaja hlora u unutrašnjem sloju uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC HMW u

odnosu na površinski sloj približno ujednačeno na svim tačkama posmatranja (tačka A – oko 85 %; tačka B – oko 80 % i tačka C – oko 77 %).

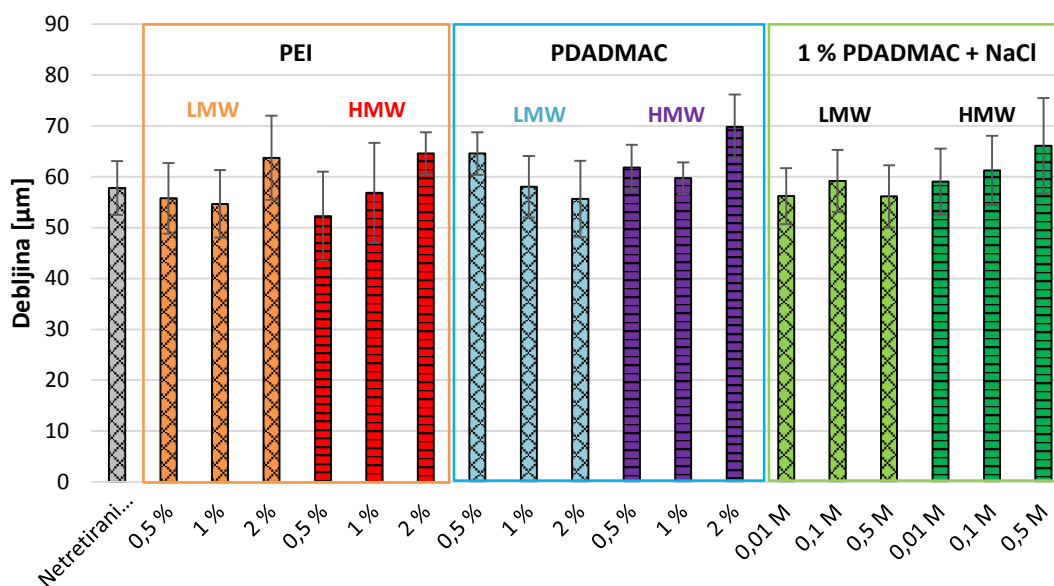
EDS analiza na uzorcima koji su pre lakiranja tretirani rastvorom PDADMAC različite molekulske mase je pokazala da postoji razlika u efektu tretmana u pogledu koncentracije hlora na različitim pozicijama posmatranja unutar ćelija drvnog tkiva uzoraka. Prosečna vrednost sadržaja hlora u površinskom sloju uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC je bila veća u odnosu na unutrašnji sloj uzorka, s tim što je ova razlika mnogo izraženija kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC visoke molekulske mase (oko 83 %) u odnosu na uzorke koji su tretirani rastvorom PDADMAC niske molekulske mase (oko 26 %).

Prilikom postavljanja eksperimenta izbor molekulske mase polielektrolita bio je zasnovan na činjenici da polielektroliti visoke molekulske mase nemaju mogućnost da penetriraju u zidove ćelija drveta. Međutim, rezultati EDS analize pokazuju da je do penetracije ipak došlo, što se može objasniti bubrenjem ćelijskih zidova u prisustvu molekula koji imaju sposobnost građenja i raskidanja vodoničnih veza između hemijskih konstituenata drvnog tkiva, čime je obezbeđena prohodnost tj. penetracija u unutrašnjost ćelijskog zida (Hill, 2006). Bubrenju ćelijskih zidova i otvaranju pora za penetraciju doprinosi i voda u funkciji medijuma za transport polielektrolita.

5.3.2 Uticaj rastvora polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza

5.3.2.1 Debljina suvog filma premaza

Debljina suvog filma VTA premaza prikazana je u vidu srednjih vrednosti za netretirane uzorke i uzorke tretirane rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka soli, na osnovu 30 merenja za svaku podgrupu uzoraka (slika 89).



Slika 89. Debljina suvog filma premaza različitih podgrupa uzoraka

Prosečna vrednost debljine filma VTA premaza na netretiranim uzorcima je iznosila oko 58 µm. Imajući u vidu da je teorijska debljina mokrog filma iznosila 200 µm, a da je procenat neisparljivih materija iznosio 31,3 % (tabela 10), srednja vrednost izmerene debljine suvog filma VTA premaza predstavlja približno 92 % od teorijske debljine. Ovaj procenat je dosta veći od očekivanog (60 – 70 %) prema podacima proizvođača (Erichsen, Nemačka) i može se objasniti manjim smicanjem premaza prilikom izvlačenja traka premaza, usled visokog viskoziteta i svojstva tečenja VTA premaza.

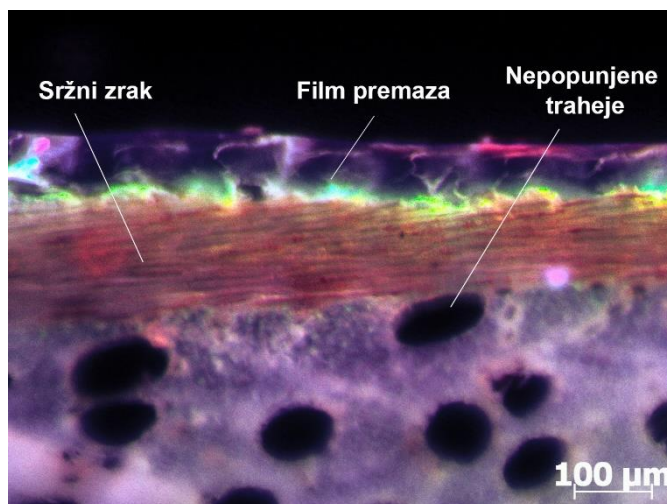
Statistička obrada rezultata pokazala je da ne postoji statistički značajna razlika debljine suvog filma VTA premaza različitih grupa i podgrupa uzoraka. Izračunate vrednosti standardne devijacije verovatno su posledica izabrane metode određivanja debljine suvog filma premaza. Naime princip merenja debljine suvog filma premaza podrazumeva emitovanje ultrazvučnog signala sa glave sonde, koji se zatim odbija o prvu prepreku. Kod hrapavih površina, kao što je drvo, teško je definisati ravan površine (prepreku), jer drvena vlakna u površinskom sloju izlaze iz ove ravni. Iz tog razloga moguće su nepreciznosti prilikom merenja, pre svega kod uzoraka koji imaju visoku hrapavost¹⁴. Imajući u vidu neravnine koje postoje u površinskom sloju drveta, naročito

¹⁴ Poteškoće prilikom određivanja ravni površine drveta javljaju se i kod drugih metoda određivanja debljine suvog filma premaza. Prednost ultrazvučnog metoda je mogućnost dobijanja velikog broja merenja bez destrukcije filma premaza i bez komplikovane pripreme uzoraka.

kod uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita, kao i postupak nanošenja premaza (ručno izvlačenje) odstupanja od srednje vrednosti se mogu smatrati očekivanim.

5.3.2.2 Penetracija premaza u drvo

Analizom snimaka dobijenih epi-fluorescentnim mikroskopom primećeno je da u zavisnosti od mesta preseka drveta prilikom formiranja uzorka iz radijalnog reza moguća pojava sržnih zraka neposredno ispod filma premaza, odnosno na graničnoj površini premaza i drveta. U takvim slučajevima premaz nije penetrirao u dublje slojeve drveta, odnosno penetracija premaza je ograničena do dubine na kojoj se nalaze sržni zraci (slika 90). Kod takvih uzoraka rezultati parametara dubine penetracije VTA premaza su bili značajno niži, usled nepopunjenosti lumena ćelija (P_{zl}) ispod filma premaza.



Slika 90. Nepopunjenost lumena traheja VTA premazom uzorka kod kojeg su prisutni sržni zraci u kontaktnoj zoni premaza i drveta

U cilju dobijanja preciznog podatka o penetraciji VTA premaza u netretirane i tretirane uzorke, uzorci kod kojih je primećeno prisustvo sržnih zraka na graničnoj površini premaza i drveta, odnosno kod kojih je vrednost parametra P_{zl} bila jednaka nuli su isključeni iz dalje analize.

U tabeli 27 prikazani su rezultati ukupne površine penetracije VTA premaza, učešće površine filma premaza i ispunjenih lumena ćelija u ukupnoj površini penetracije premaza i procenat zapunjenosti lumena ćelija u zoni penetracije netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka soli.

Tabela 27. Parametri penetracije premaza: ukupna površina penetracije premaza ($UPPP$), učešće filma premaza (U_1) i ispunjenih lumena ćelija u ukupnoj površini premaza (U_2) i zapunjenost lumena ćelija netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita (U_3)

Tretman podloge	Rastvor polielektrolita	Koncentracija rastvora [%]	Dodatak NaCl	Parametri penetracije premaza												
				$UPPP$ [mm ²]			U_1 [%]			U_2 [%]			U_3 [%]			
				Statistički pokazatelji												
				\bar{X}			\bar{X}			\bar{X}			\bar{X}			
<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>					
Ne	/	/	/	0,073			33,2			4,2			37,6			
				0,038	0,109	0,017	18,7	56,6	9,7	0,4	11,3	2,7	2,9	70,9	18,8	
				0,068			43,2			4,3			29,5			
	PEI LMW	0,5	/	/	0,067			42,3			3,3			37,8		
					0,034	0,118	0,017	8,8	67,3	13,7	0,5	26,2	5,1	3,7	60,5	16,4
					0,056			43,2			5,2			55,3		
	PEI HMW	1	/	/	0,052			63,0			9,6			0,3		
					0,052	0,102	0,015	25,8	63,0	9,6	0,3	9,2	2,5	5,3	73,7	19,6
					0,056			43,2			5,2			55,3		
	PEI HMW	2	/	/	0,039			0,082			13,3			66,0		
					0,039	0,082	0,013	13,3	66,0	12,2	0,3	20,1	4,6	21,2	95,9	21,3
					0,049			44,4			2,8			40,3		
PDA- DMAC LMW	0,5	/	/	0,035			0,061			0,010			33,0			
				0,035	0,061	0,010	33,0	56,2	6,7	0,3	12,9	2,6	5,9	95,4	22,1	
				0,058			34,2			3,8			32,3			
PDA- DMAC LMW	1	/	/	0,036			0,099			0,017			21,4			
				0,036	0,099	0,017	21,4	51,9	9,5	1,1	10,7	2,5	9,1	73,5	16,5	
				0,054			43,6			5,4			47,7			
PDA- DMAC LMW	2	/	/	0,039			0,082			0,012			28,1			
				0,039	0,082	0,012	28,1	59,9	10,2	0,8	12,0	3,6	19,7	82,0	15,8	
				0,065			36,7			5,2			58,8			
PDA- DMAC LMW	1	/	/	0,035			0,134			0,024			21,3			
				0,035	0,134	0,024	21,3	49,3	6,7	2,2	12,2	2,1	37,6	82,8	13,5	
				0,061			44,2			5,3			62,5			
PDA- DMAC LMW	2	/	/	0,035			0,084			0,012			29,0			
				0,035	0,084	0,012	29,0	56,5	7,4	1,9	10,9	2,4	41,7	89,4	14,2	
				0,066			43,7			4,5			50,3			
Da	0,5	/	/	0,046			0,091			0,012			27,6			
				0,046	0,091	0,012	27,6	57,1	8,7	1,4	11,5	2,8	13,5	83,7	17,7	
				0,065			36,2			4,5			40,1			
PDA- DMAC HMW	1	/	/	0,044			0,089			0,012			24,6			
				0,044	0,089	0,012	24,6	53,0	8,2	1,5	8,7	2,2	11,4	86,0	17,4	
				0,066			41,2			4,7			54,8			
PDA- DMAC HMW	2	/	/	0,032			0,096			0,017			23,8			
				0,032	0,096	0,017	23,8	61,1	9,1	1,2	9,6	2,3	15,1	92,8	23,9	
				0,063			42,3			3,9			48,3			
PDA- DMAC LMW	1	0,01	M	0,059			25,2			5,0			55,3			
				0,032	0,118	0,022	11,2	47,9	9,0	1,3	9,0	2,5	32,1	77,3	14,8	
				0,062			33,0			4,0			53,7			
PDA- DMAC LMW	1	0,1	M	0,038			0,123			0,019			16,9			
				0,038	0,123	0,019	16,9	48,1	8,3	2,0	7,8	1,6	21,7	87,5	20,3	
				0,060			35,4			4,5			36,2			
PDA- DMAC LMW	1	0,5	M	0,032			0,098			0,017			5,9			
				0,032	0,098	0,017	5,9	57,2	11,6	0,9	15,6	3,2	11,6	75,6	17,4	
				0,079			36,4			8,8			62,3			
PDA- DMAC HMW	1	0,01	M	0,035			0,134			0,024			17,0			
				0,035	0,134	0,024	17,0	59,5	10,9	0,0	18,5	5,6	22,0	93,4	21,6	
				0,102			28,0			11,7			61,7			
PDA- DMAC HMW	1	0,1	M	0,057			0,162			0,023			8,1			
				0,057	0,162	0,023	8,1	59,9	12,3	3,6	19,0	4,4	24,4	98,1	17,6	
				0,075			35,5			10,1			55,7			
PDA- DMAC HMW	1	0,5	M	0,034			0,178			0,029			12,7			
				0,034	0,178	0,029	12,7	54,1	10,0	1,1	84,2	15,6	23,8	91,3	21,6	
				0,075			35,5			10,1			55,7			

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Analiza varijanse sa jednim faktorom pokazala je da postoji statistički značajna razlika u ukupnoj površini penetracije premaza (*UPPP*) između netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih različitim rastvorima polielektrolita ($F_{18;436} = 10,11$; $p < 0,0005$). Statistički nižu površinu penetracije premaza pokazali su uzorci tretirani rastvorom PEI HMW svih koncentracija, kao i uzorci tretirani 2 % rastvorom PEI LMW. U poređenju sa kontrolnim (netretiranim uzorcima) jedino su uzorci tretirani 1 % rastvorom PDADMAC sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M pokazali omogućili veću penetraciju VTA premaza, u pogledu parametra *UPPP*. Kod ostalih podgrupa uzoraka površina penetracije premaza je bila u rangu netretiranih uzoraka (prilog III, str. 240).

Kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI HMW koncentracija rastvora nije imala statistički bitan uticaj na ukupnu površinu penetracije premaza. Imajući u vidu da je kod primene većine tretmana *UPPP* bila u rangu netretiranih uzoraka, nije bilo potrebe da se ispita uticaj pojedinih parametara rastvora na vrednosti navedenog svojstva.

Pri poređenju uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita najveću *UPPP* pokazao je tretman rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom soli, pri čemu je ova vrednost statistički značajna.

U tabeli 28 prikazane su vrednosti maksimalne (D_{max}) i srednje dubine penetracije (D_s) VTA premaza netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije, sa i bez dodatka soli.

Tabela 28. Maksimalna (D_{max}) i srednja dubina penetracije (D_s) VTA premaza netretiranih i uzoraka tretiranih rastvorom polielektrolita

Tretman podloge	Rastvor polielektrolita	Koncentracija rastvora [%]	Dodatak NaCl	Dubina penetracije premaza [μm]						
				D_{max}			D_s			
				Statistički pokazatelji						
				\bar{X}	\bar{X}	Sd	\bar{X}	\bar{X}	Sd	
<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>					
Ne	/	/	/	84,18			43,31			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				44,38	125,62	19,40	28,10	80,14	11,67	
	PEI LMW	0,5	/	/	80,05			48,33		
					<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>
					55	135,62	18,17	23,52	89,11	13,26
		1	/	/	68,65			37,55		
					<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>
					28,75	118,75	21,60	18,60	62,54	11,17
	PEI HMW	2	/	/	56,95			32,20		
					<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>
					32,5	95,00	16,71	18,58	47,74	8,36
0,5		/	/	57,56			33,21			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				41,25	71,25	11,59	22,62	43,06	5,86	
1	/	/	66,12			30,13				
			<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>		
			41,25	113,75	19,27	19,17	44,83	8,37		
PDADMAC LMW	2	/	/	62,35			35,46			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				45	95,00	13,44	26,73	49,33	6,53	
	0,5	/	/	68,30			39,95			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				41,88	156,25	26,39	25,16	86,08	12,78	
PDADMAC HMW	1	/	/	69,49			43,37			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				41,25	97,50	14,06	26,87	60,81	10,26	
	2	/	/	75,85			43,68			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				52,5	105,00	14,56	29,79	58,48	7,59	
Da	0,5	/	/	75,06			37,54			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				51,25	103,75	13,96	25,96	57,67	8,48	
	1	/	/	76,02			42,06			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				37,5	111,25	19,19	22,60	77,56	11,91	
PDADMAC LMW	2	/	/	73,44			41,46			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				55	105,00	11,90	27,48	63,59	9,07	
	0,01 M	/	/	45,15			28,24			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				22,48	77,92	15,90	15,79	56,96	12,36	
0,1 M	/	/	44,52			24,98				
			<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>		
			21,26	86,99	18,13	14,62	62,54	10,57		
0,5 M	/	/	67,32			43,10				
			<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>		
			28,97	112,50	22,90	5,90	80,11	15,53		
PDADMAC HMW	0,01 M	/	/	99,19			49,78			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				32,5	180,00	37,57	21,81	77,34	17,33	
	0,1 M	/	/	117,60			60,10			
				<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	
				117,60	181,60	26,00	21,53	104,58	15,99	
0,5 M	/	/	85,16			39,26				
			<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>		
			39,60	206,64	34,34	17,37	74,17	13,96		

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

U poređenju srednje dubine penetracije VTA premaza analiza varijanse sa jednim faktorom je pokazala da postoji statistički značajna razlika ($F_{18;159,05} = 9,97; p < 0,0005$)

između netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih različitim rastvorima (podgrupama) polielektrolita (prilog III, str. 241). Uzorci drveta tretirani 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom NaCl u količinama od 0,01 M i 0,1 M pokazali su veću dubinu penetracije u odnosu na netretirane uzorke. Sa druge strane uzorci tretirani 1 % rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M kao i uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW pokazali su statistički niže vrednosti dubine penetracije VTA premaza u odnosu na netretirane uzorke.

U poređenju maksimalne dubine penetracije VTA premaza takođe je utvrđena statistički značajna razlika ($F_{18;158,88} = 16,38; p < 0,0005$) između netretiranih uzoraka i uzoraka koji su tretirani različitim rastvorima (grupama) polielektrolita (prilog III, str. 242). Statistički veća dubina penetracije potvrđena je kod uzoraka koji su tretirani 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom NaCl u količini od 0,1 M. Statistički značajna razlika u maksimalnoj dubini penetracije osim kod uzoraka koji su tretirani 1 % rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom NaCl u količini od 0,01 M i 0,1 M, uočena je i kod uzoraka koji su tretirani rastvorima PEI HMW u koncentraciji od 0,5 i 2 %, kao i kod uzoraka tretiranim 2 % rastvorom PEI LMW.

Iako je nešto veća dubina penetracije izmerena kod uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PDADMAC HMW sa dodatkom soli, nije potvrđen uticaj visoke molekulske mase na dubinu penetracije VTA premaza kod uzoraka koji su tretirani rastvorima PEI I PDADMAC (bez dodatka soli) visoke molekulske mase. Imajući u vidu da su vrednosti dubine penetracije VTA premaza kod ostalih podgrupa uzoraka u rangu ili ispod vrednosti dubine penetracije premaza kod netretiranih uzoraka, četvrta hipoteza koja pretpostavlja veću dubinu penetracije premaza u drvo nakon tretmana rastvorima polielektrolita je delimično opovrgnuta.

Imajući u vidu postojanje više definicija dubine penetracije premaza koje se sreću u literaturi, kao i specifičnosti sistema drvo – premaz, korišćenjem samo jednog parametra za izražavanje dubine penetracije nije dovoljno pouzdan pristup. U cilju dobijanja jasnije slike penetracije premaza u drvo neophodno je uključiti veći broj parametara u proračun dubine penetraciji, što razlike u rezultatima penetracije između podgrupa uzoraka u pogledu parametra D_s i D_{max} potvrđuju.

Vrednosti srednje dubine penetracije VTA premaza u drvo bukve su u rangui očekivanih vrednosti. U ispitivanju penetracije različitih formulacija premaza u drvo bukve, vodorazredivi akrilni premazi sličnih osnovnih svojstava su penetrirali do dubine od oko 50 μm (Van den Bulcke *et al.*, 2003).

Na jako malu dubinu penetracije VTA premaza u drvo bukve netretiranih (srednja vrednost D_s 43,3 μm) i tretiranih uzoraka (srednja vrednost D_s svih tretiranih uzoraka 39,5 μm) verovatno je uticao visok viskozitet samog premaza (tabela 10). U ispitivanju je upotrebljen nerazređen VTA premaz viskog viskoziteta koji je odgovarao ručnom postupku nanošenja premaza tehnikom izvlačenja.

Pretpostavlja se da bi nanošenje VTA premaza u proizvodnim uslovima uobičajenim tehnikama nanošenja (npr. prskanja) doprinelo povećanju dubine penetracije premaza, a time i jačini adhezije premaza na tretiranim uzorcima, usled nižeg viskoziteta premaza. Naime, za nanošenje premaza postupkom vazdušnog prskanja (jedan od najčešće korišćenih postupka za mala i srednja preduzeća), neophodno je razređivanje premaza vodom radi podešavanja na radni viskozitet. Razređivanje VTA premaza se postiže dodatkom vode, što je pogodno sa stanovišta regulativa o emisiji organskih komponenti u vazduh. Dodatno razređivanje vodom ne donosi nove poteškoće u pogledu kvaliteta površine, jer je tretirana površina već modifikovana tako da umanjuje upijanje vode u drvo.

5.3.2.3 Hrapavost lakirane površine drveta

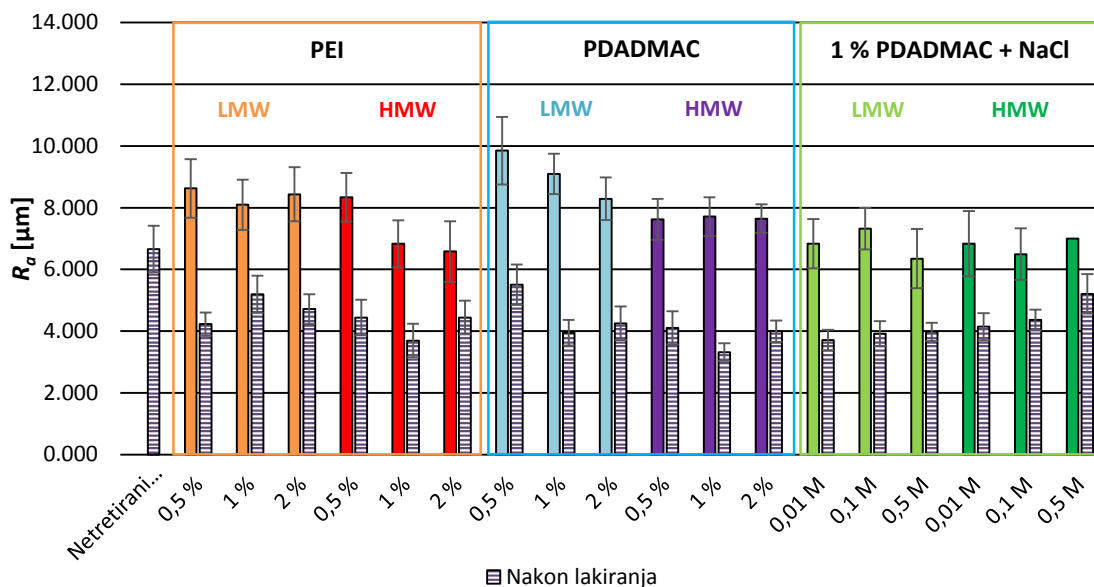
U tabeli 29 dati su rezultati parametra R_a , R_z i R_t lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorima polielektrolita različite vrste (PEI ili PDADMAC), molekulske mase (LMW ili HMW), koncentracije (0,5 %; 1 % i 2 %), sa i bez dodatka soli.

Tabela 29. R_a , R_z i R_t lakirane površine u funkciji tretmana podloge rastvorima polielektrolita

Tretman podloge	Rastvor polielektrolita	Koncentracija rastvora [%]	Dodatak NaCl	Hrapavost lakirane površine drveta [μm]											
				R_a			R_z			R_t					
				Statistički pokazatelji											
				\bar{X}			\bar{X}			\bar{X}					
<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>							
Ne	/	/	/	6,659			38,84			54,20					
				5,640	8,670	0,752	24,70	50,20	5,42	38,63	79,80	9,66			
				PEI LMW	0,5	/	5,508			32,91			43,44		
							4,168	7,131	0,653	20,09	42,75	4,74	28,60	54,40	5,98
							1	/	3,949			24,55			32,41
				3,166	4,610	0,418			20,80	29,78	2,21	23,71	40,81	4,22	
				2	/	4,253			26,14			34,25			
						3,249	5,240	0,546	20,08	31,81	2,98	28,14	43,24	3,51	
				PEI HMW	0,5	/	4,106			26,71			38,80		
							3,053	5,020	0,537	17,62	34,89	3,50	26,92	54,33	6,73
							1	/	3,318			21,14			30,93
				2,635	3,752	0,287			16,71	26,93	2,90	23,86	40,65	4,02	
2	/	3,997			24,35			33,86							
		3,256	4,742	0,344	19,23	30,56	2,87	24,60	48,70	6,04					
PDADMAC LMW	0,5	/	4,225			26,90			36,69						
			3,520	4,952	0,379	21,13	32,68	2,59	27,56	44,87	4,29				
			1	/	5,192			30,55			41,68				
3,887	6,196	0,601			22,40	36,45	3,59	31,20	60,71	6,95					
2	/	4,715			27,86			38,18							
		3,841	5,837	0,483	21,05	36,27	2,90	27,93	48,09	6,05					
PDADMAC HMW	0,5	/	4,440			27,76			38,26						
			3,260	5,512	0,575	20,47	34,78	3,97	25,50	51,16	6,22				
			1	/	3,694			22,99			29,81				
2,485	4,717	0,541			15,69	28,16	3,35	20,05	41,07	5,24					
2	/	4,440			27,28			38,34							
		3,605	5,674	0,543	21,26	33,26	3,64	27,03	54,37	7,77					
PDADMAC LMW	0,01	M	3,714			22,85			32,24						
			2,804	4,331	0,333	17,18	30,98	3,58	22,69	52,43	6,79				
			0,1	M	3,917			25,72			32,83				
3,146	4,618	0,406			19,90	33,23	3,25	25,39	42,71	4,20					
0,5	M	3,978			24,07			31,23							
		3,304	4,518	0,296	20,57	30,46	2,28	24,44	39,70	3,77					
PDADMAC HMW	0,01	M	4,145			26,21			34,23						
			3,476	5,084	0,441	19,54	33,02	3,28	23,33	43,24	5,02				
			0,1	M	4,360			27,47			37,18				
3,740	4,952	0,338			22,29	33,35	2,77	27,61	51,00	5,81					
0,5	M	5,209			29,39			42,27							
		3,754	6,408	0,637	2,48	41,22	6,53	32,52	59,55	7,72					

gdje je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Radi lakšeg praćenja rezultata uporedno je prikazana hrapavost drveta, u vidu parametra R_a , nakon tretmana različitim rastvorima polielektrolita i hrapavost površina tretiranih i netretiranih uzoraka nakon lakiranja VTA premazom (slika 91).



Slika 91. Hrapavost R_a površine nakon tretmana rastvorima polielektrolita i nakon lakiranja

Nizak koeficijent determinacije ($R^2=0,141$) kod tretiranih uzoraka pokazuje da hrapavost lakirane površine (izraženo parametrom R_a) ne zavisi od hrapavosti drveta nakon tretmana rastvorom polielektrolita (izraženo parametrom R_a). Na osnovu ovog rezultata može se zaključiti da neravnine na površini filma premaza na tretiranim uzorcima ne prate neravnine površinskog sloja drveta koje nastaju nakon tretmana rastvorima polielektrolita. Ni kod netretiranih uzoraka ne postoji zavisnost hrapavosti lakirane površine od početne hrapavosti pre lakiranja (izraženo parametrom R_a , $R^2=0,111$). Ovi rezultati se mogu objasniti povijanjem podignutih drvnih vlakana koja ostaju nakon brušenja i/ili tretmana rastvorom polielektrolita pod težinom premaza. Sa druge strane, snopovi vlakana i presečeni ćelijski zidovi u površinskom sloju bubre pod dejstvom vode usled čega je hrapavost lakirane površine u rangu vrednosti ili iznad vrednosti hrapavosti brušenog drveta.

SEM snimci (slike 81 – 86) su pokazali da tretman rastvorima polielektrolita, nezavisno od tipa, molekulske mase, koncentracije i dodatka soli, dovodi do zapunjavanja ćelijskih zidova usled čega je mogućnost daljeg bubrenja u kontaktu sa vodom iz vodorazredivog premaza izuzetno mala. Uz to, obzirom da sa zapunjavanjem ćelijskih

zidova (*eng.* – bulking) mehanička svojstva ćelija opadaju, podignuta drvena vlakna se verovatno „lakše“ povijaju pod težinom premaza usled čega je i hrapavost lakirane površine manja. Sa druge strane, kod netretiranih uzoraka, kapacitet za adsorpcijom vode u ćelijske zidove je visok, usled niske početne vlažnosti drveta (ispod 10 %, tabela 9). Prethodna ispitivanja su pokazala da prilikom lakiranja vodorazredivim premazom dolazi do selektivne adsorpcije vode iz premaza u ćelijske zidove (de Meijer *et al.*, 2001a). Upijanje vode izaziva bubrenje ćelijskih zidova i „podizanja“ drvnih vlakana na površini. Pored snopova vlakana, ispitivanja su pokazala da je stepen bubrenja fibriliranih ćelijskih zidova veći u odnosu na stepen bubrenja snopova vlakana koja ostaju na površini nakon brušenja (Landry *et al.*, 2013). Kako je vreme potrebno da voda iz vodorazredivog premaza napusti film premaza relativno dugo, porast viskoziteta vodorazredivog premaza teče relativno sporo što omogućava podizanje drvnih vlakana u visokom stepenu, jer je pritisak tečnog materijala na drvena vlakna nizak. Usled toga, hrapavost lakirane površine, izraženo parametrom R_a , je za prosečno 102 % viša od hrapavosti brušenog drveta.

Statistička analiza rezultata hrapavosti R_a , R_z i R_t lakirane površine (prilog III, str. 236) pokazala je da se tretiranjem površine drveta bukve bilo kojim od posmatranih rastvora polielektrolita umanjuje hrapavost lakirane površine VTA premaza. Ovim je potvrđena treća hipoteza da tretman rastvorima polielektrolita umanjuje hrapavost lakirane površine drveta.

U pogledu R_a hrapavosti lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorima PEI i PDADMAC analiza varijanse sa tri faktora je pokazala da postoji interakcija sva tri parametra rastvora polielektrolita: vrste polielektrolita, koncentracije i molekulske mase (prilog III, str. 238).

Na osnovu rezultata statističke analize u tabeli 30 je prikazan uticaj pojedinih parametara rastvora PEI i PDADMAC: vrste i molekulske mase polielektrolita, kao i koncentracije rastvora polielektrolita na R_a hrapavost lakirane površine.

Tabela 30. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_a lakirane površine drveta

Molekulska masa	Koncentracija [%]	R_a lakirane površine drveta [μm]	
		Vrsta polielektrolita	
		PEI	PDADMAC
LMW	0,5	5,51 B b Y	4,22 A a X
	1	3,95 A b X	5,19 B b Z
	2	4,25 A b X	4,72 B b Y
HMW	0,5	4,11 A a Y	4,44 B a Y
	1	3,32 A a X	3,69 B a X
	2	4,00 A a Y	4,44 B a Y

gde je: slovima A i B označena statistički značajna razlika između tretmana različitim vrstama polielektrolita (za istu molekulsku masu i koncentraciju rastvora); slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za istu vrstu polielektrolita i jednake koncentracije rastvora); a slovima X, Y i Z statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih koncentracija (za istu vrstu i molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_a hrapavosti lakirane površine.

U pogledu vrste polielektrolita niža R_a hrapavost lakirane površine je ostvarena kada je površina drveta pre lakiranja tretirana rastvorima PEI u odnosu na rastvore PDADMAC, nezavisno od molekulske mase. Jedini izuzetak predstavlja tretman rastvorima polielektrolita visoke molekulske mase u najnižoj koncentraciji (0,5 %), gde je niža hrapavost R_a lakirane površine ostvarena tretiranjem drveta rastvorom PDADMAC u odnosu na rastvor PEI, pri navedenim parametrima rastvora.

Generalno sa porastom molekulske mase polielektrolita u rastvoru (PEI i PDADMAC) R_a hrapavost lakirane površine opada. Jedini izuzetak predstavljaju uzorci drveta tretirani 0,5 % rastvorom PDADMAC gde je hrapavost R_a lakirane površine bila ujednačena (nije bilo statističke razlike) nezavisno od molekulske mase polielektrolita. Ukoliko se ovaj rezultat posmatra sa stanovišta dubine penetracije polielektrolita jasno je da penetracija u ćelijski zid ćelija drveta u većem procentu daje veću hrapavost lakirane površine. Moguće objašnjenje ove pojave je veća slobodna zapremina za adsorpcijom vode u ćelijskim zidovima uzoraka koji su tretirani polielektrolitima male molekulske mase. Kada hemijske komponente ispune ćelijske zidove i molekuli rastvarača ispare, dimenzionalna stabilnost drveta je određena stepenom dodatnog bubrenja koji zavisi od slobodne zapremine ćelijskog zida, koja ostaje nakon hemijskog tretmana (Hill, 2006). Sa druge strane veliko učešće polielektrolita visoke molekulske mase na spoljašnjim zidovima i srednjoj lameli ćelijskog zida predstavlja barijeru prodiranju molekula vode u dublje slojeve ćelijskog zida, usled čega je dalje bubrenje u kontaktu sa vodom verovatno umanjeno.

U pogledu koncentracije rastvora polielektrolita najniža hrapavost R_a ostvarena je pri koncentraciji rastvora od 1 % za obe vrste polielektrolita. Izuzetak predstavljaju uzorci tretirani rastvorom PEI male molekulske mase gde je najniža hrapavost ostvarena pri koncentraciji rastvora od 0,5 %.

Na osnovu rezultata statističke analize (prilog III, str. 239) u tabeli 31 prikazan je uticaj dodatka soli u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase na hrapavost R_a lakirane površine drveta.

Tabela 31. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_a lakirane površine drveta

Molekulska masa	/	R_a lakirane površine drveta [μm]		
		Dodatak NaCl		
		0,01 M	0,1 M	0,5 M
LMW	4,71 b y	3,71 a x	3,92 a x	3,98 a x
HMW	4,19 a x	4,15 a x	4,36 a x	5,21 b y

gde je: slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulske mase (za jednak dodatak soli); a slovima x i y statistički značajna razlika između tretmana 1 % rastvorom PDADMAC sa različitim dodatkom NaCl (za istu molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_a hrapavosti lakirane površine.

Dodatkom NaCl u 1 % rastvor PDADMAC menja se uticaj molekulske mase polielektrolita na hrapavost R_a lakirane površine, odnosno niža hrapavost se postiže kada se tretman obavlja rastvorom niže molekulske mase. Dodatak soli NaCl, nezavisno od količine, u 1 % rastvora PDADMAC LMW dao je statistički nižu hrapavost R_a lakirane površine u odnosu na uzorke tretirane istim rastvorom bez dodatka soli. Sa druge strane dodatak soli u 1 % rastvora PDADMAC HMW dao je statistički višu R_a hrapavost lakirane površine u odnosu na uzorke tretirane istim rastvorom bez dodatka soli, nezavisno od količine dodate soli. Sa dodatkom soli menja se konformacija polielektrolita. U slučaju PDADMAC LMW dodatkom soli polielektroliti zauzimaju oblik koji sa sobom nosi najmanje molekula vode i u takvom obliku penetriraju u ćelijske zidove. Pretpostavlja se da je sklupčana konformacija polielektrolita male molekulske mase omogućila veći stepen penetracije i zapunjavanja ćelijskih zidova, čime se smanjuje mogućnost fizičkog upijanja vode iz vodorazredivog premaza. U prilog tome ide i vrlo mala promena stepena upijanja vode tokom vremena na uzorcima tretiranim rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom soli (slika 73). Moguće je da je zapunjavanje ćelijskih zidova suzilo lumene (koji predstavljaju putanje penetracije premaza) i na taj način umanjilo dubinu penetracije premaza u drvo. U prilog tome ide najniža dubina penetracije

VTA premaza izmerena kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom soli (tabela 28).

Sa druge strane konformacija se menja i kod PDADMAC visoke molekulske mase sa dodatkom soli, samo je zapunjavanje ćelijskih zidova manje. Kod uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC HMW dodatak soli u rastvor verovatno je omogućio formiranje guste mreže polimernih lanaca na površini koja je „zaustavila“ molekule vode od prodiranja u dublje slojeve. U prilog tome idu i najveći rezultati dubine penetracije VTA premaz kod navedenih uzoraka (tabela 28). Visoke vrednosti hrapavosti R_a lakirane površine mogu se objasniti većom interakcijom molekula vode i površinskih vlakana drveta, upravo usled slabije penetracije molekula vode u unutrašnje slojeve drveta.

Molekulska masa rastvora PDADMAC imala je uticaja na R_a hrapavost lakirane površine samo u slučaju najveće količine (0,5 M) dodate soli u rastvor.

U pogledu R_z hrapavosti lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorima PEI i PDADMAC analiza varijanse sa tri faktora je pokazala da postoji interakcija sva tri parametra rastvora polielektrolita: vrste polielektrolita, koncentracije i molekulske mase (prilog III, str. 239). U tabeli 32 je prikazan je uticaj pojedinih faktora rastvora polielektrolita PEI i PDADMAC (bez dodatka soli) na R_z hrapavost lakirane površine tretiranih uzoraka.

Tabela 32. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_z lakirane površine drveta

Molekulska masa	Koncentracija [%]	R_z lakirane površine drveta [μm]	
		Vrsta polielektrolita	
		PEI	PDADMAC
LMW	0,5	32,91 B b Y	26,90 A a X
	1	24,55 A b X	30,55 B b X
	2	26,14 A b X	27,86 B a Y
HMW	0,5	26,71 A a Z	27,76 B a Y
	1	21,14 A a X	22,99 B a X
	2	24,35 A a Y	27,28 B a Y

gde je: slovima A i B označena statistički značajna razlika između tretmana različitim vrstama polielektrolita (za istu molekulsku masu i koncentraciju rastvora); slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za istu vrstu polielektrolita i jednake koncentracije rastvora); a slovima X i Y statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih koncentracija (za istu vrstu i molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_z hrapavosti lakirane površine.

U pogledu vrste polielektrolita kojim je tretirana površina drveta generalno niže vrednosti hrapavosti R_z lakirane površine se dobijaju kada se za tretman koristi rastvor PEI. Jedini izuzetak su uzorci tretirani 0,5 % rastvorom polielektrolita gde su više vrednosti u pogledu R_z hrapavosti lakirane površine izmerene na uzorcima tretiranim rastvorom PDADMAC. Uticaj vrste rastvora polielektrolita na hrapavost lakirane površine je isti za parametre R_a i R_z .

Pri poređenju uticaja molekulske mase, veća hrapavost R_z lakirane površine je ostvarena kada je površina tretirana rastvorom PDADMAC niske molekulske mase, nezavisno od koncentracije. Kod tretmana uzoraka rastvorom PDADMAC, uticaj molekulske mase nije tako jasan iako su vrednosti hrapavosti R_z lakirane površine uzoraka tretiranih navedenim rastvorom niske molekulske mase niže ili u rangu uzoraka tretiranih istim rastvorom visoke molekulske mase.

U pogledu koncentracije generalno najniže vrednosti R_z hrapavosti površine su pokazali uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI i PDADMAC, nezavisno od molekulske mase.

U tabeli 33 prikazan je uticaj dodatka soli u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase na hrapavost R_z lakirane površine drveta, na osnovu rezultata statističke analize (prilog III, str. 239).

Tabela 33. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_z lakirane površine drveta

Molekulska masa	/	R_z lakirane površine drveta [μm]		
		Dodatak NaCl		
		0,01 M	0,1 M	0,5 M
LMW	30,55 b z	22,85 a x	25,72 a y	24,07 a xy
HMW	22,99 a x	26,21 b y	27,47 b yz	29,39 b z

gde je: slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za jednak dodatak soli); a slovima x, y i z statistički značajna razlika između tretmana 1 % rastvorom PDADMAC sa različitim dodatkom NaCl (za istu molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_z hrapavosti lakirane površine.

Uticaj dodatka soli NaCl u rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase na hrapavost R_z lakirane površine je isti kao kod R_a hrapavosti lakirane površine, odnosno niža hrapavost se postiže kada se tretman obavlja rastvorom PDADMAC male molekulske mase sa dodatkom soli.

Analiza varijanse sa tri faktora je pokazala da u pogledu R_t hrapavosti lakirane površine uzoraka tretiranih rastvorima PEI i PDADMAC postoji interakcija sva tri parametra rastvora polielektrolita: vrste polielektrolita, koncentracije i molekulske mase (prilog III, str. 240). U tabeli 34 je prikazan je uticaj pojedinih faktora rastvora polielektrolita PEI i PDADMAC na R_z hrapavost lakirane površine tretiranih uzoraka.

Tabela 34. Uticaj parametara rastvora PEI i PDADMAC na hrapavost R_t lakirane površine drveta

Molekulska masa	Koncentracija [%]	R_t lakirane površine drveta [μm]	
		Vrsta polielektrolita	
		PEI	PDADMAC
LMW	0,5	43,44 B b Y	36,69 A a X
	1	32,41 A a X	41,68 B b Y
	2	34,25 A a X	38,18 B a XY
HMW	0,5	38,80 A a Y	38,26 A a Y
	1	30,93 A a X	29,81 A a X
	2	33,86 A a X	38,33 B a Y

gde je: slovima A i B označena statistički značajna razlika između tretmana različitim vrstama polielektrolita (za istu molekulsku masu i koncentraciju rastvora); slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za istu vrstu polielektrolita i jednake koncentracije rastvora); a slovima X i Y statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih koncentracija (za istu vrstu i molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_t hrapavosti lakirane površine.

Vrsta i molekulske masa rastvora polielektrolita utiču na R_t hrapavost lakirane površine uglavnom na isti ili sličan način kao i na R_a i R_z hrapavost lakirane površine. U pogledu uticaja koncentracije rastvora postoji razlika u hrapavosti R_a , R_z i R_t lakirane površine.

Na osnovu rezultata statističke analize (prilog III, str. 240) u tabeli 35 je prikazan uticaj dodatka soli u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase na hrapavost R_t lakirane površine drveta.

Tabela 35. Uticaj dodatka soli u rastvor polielektrolita na hrapavost R_t lakirane površine drveta

Molekulska masa		R_t lakirane površine drveta [μm]		
		Dodatak NaCl		
	/	0,01 M	0,1 M	0,5 M
LMW	41,68 b y	32,24 a x	32,83 a x	31,23 a x
HMW	29,81 a x	34,23 a y	37,18 b y	42,27 b z

gde je: slovima a i b označena statistički značajna razlika između tretmana rastvorima polielektrolita različitih molekulskih masa (za jednak dodatak soli); a slovima x, y i z statistički značajna razlika između tretmana 1 % rastvorom PDADMAC sa različitim dodatkom NaCl (za istu molekulsku masu polielektrolita u rastvoru) u pogledu R_t hrapavosti lakirane površine.

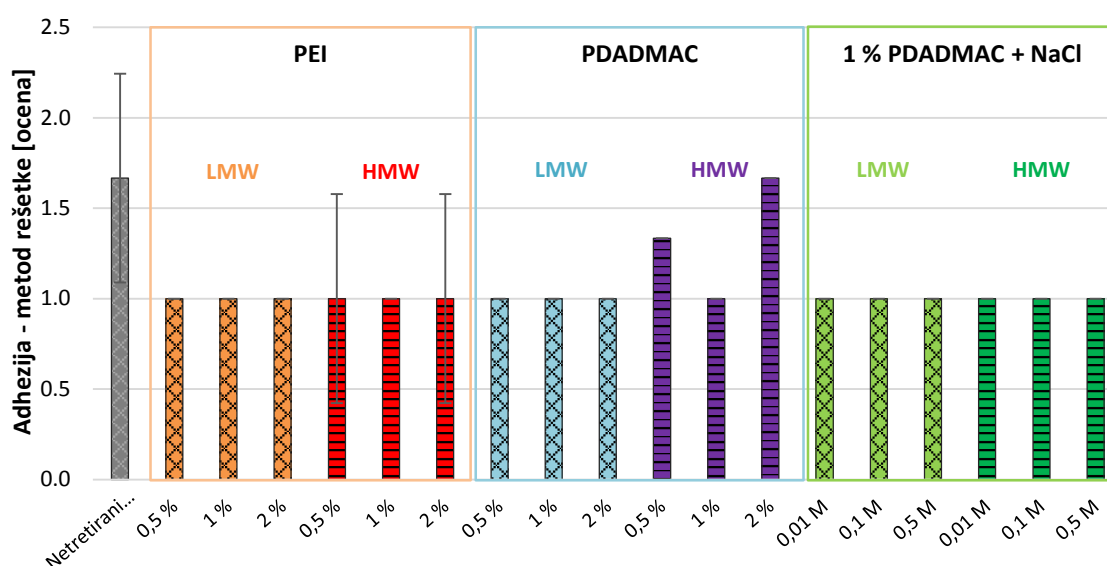
U pogledu dodatka soli NaCl u 1 % rastvor PDADMAC male i velike molekulske mase hrapavost R_t lakirane površine je pokazala vrlo slične promene pri variranju količine dodate soli i molekulske mase primenjenog polielektrolita kao i parametri hrapavost R_a i R_z lakirane površine. Ipak, imajući u vidu da parametar R_t predstavlja najveću visinu neravnina u okviru posmatrane dužine profila, karakterisanje podloge putem samo ovog parametara nije dovoljno pouzdano.

U poređenju efekta svih tretmana na hrapavost lakirane površine najbolji rezultat pokazali su uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW gde je hrapavost lakirane površine smanjena za 44,5; 40,8 i 45,0 % za parametre R_a , R_z i R_t , respektivno.

5.3.2.4 Jačina adhezije premaza na površini drveta

Jačina adhezije VTA premaza na netretiranim uzorcima i uzorcima tretiranim rastvorima polielektrolita prikazana je kao srednja vrednost 3 merenja (slika 92).

Prosečna vrednost jačine adhezije VTA premaza na netretiranim uzorcima iznosila je 1,67. Tretman rastvorima polielektrolita generalno je doprineo poboljšanju jačine adhezije VTA premaza (ocena jačine adhezije 1) na površini bukovog drveta. Izuzetak predstavlja tretman rastvorima PDADMAC HMW u koncentracijama od 0,5 i 2 %. Naime, kod uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC HMW jačina adhezije VTA premaza je bila nešto lošija kada je koncentracija rastvora iznosila 0,5 % (ocena 1,33) i jednaka jačini adheziji VTA premaza na netretiranim uzorcima, kada je koncentracija rastvora iznosila 2 % (ocena 1,67).



Slika 92. Jačina adhezije VTA premaza na netretiranim uzorcima i uzorcima tretiranim rastvorom polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije sa i bez dodatka soli

Osnovni nedostatak metoda rešetke za određivanje adhezije premaza je rezultat u vidu ocene od 0 do 5. Ovakav način predstavljanja vrednosti adhezije ne pruža uvid u neznatne razlike koje se mogu javiti kod različitih grupa uzoraka, a koje mogu biti izražene kod drugih metoda određivanja adhezije.

U tabeli 36 data je deskriptivna statistika jačine adhezije VTA premaza određene metodom pečatnika za različite grupe uzoraka. Jačina adhezije premaza metodom pečatnika određena je na 30 pozicija (pečatnika) u okviru svake podgrupe uzoraka.

Tabela 36. Jačina adhezije određene metodom pečatnika uzoraka lakiranih VTA premazom sa i bez tretmana rastvorima polielektrolita različite vrste, molekulske mase, koncentracije sa i bez dodatka soli

Tretman podloge	Rastvor polielektrolita	Koncentracija rastvora [%]	Dodatak NaCl	Jačina adhezija premaza [MPa]			
				\bar{X}	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Sd</i>
Da	Ne	/	/	3,54	2,39	4,62	0,58
	PEI LMW	0,5	/	3,44	2,84	4,97	0,59
		1	/	3,10	2,35	4,17	0,43
		2	/	3,28	2,43	4,10	0,47
	PEI HMW	0,5	/	3,15	2,46	3,78	0,38
		1	/	3,55	2,86	4,76	0,51
		2	/	3,50	2,61	4,58	0,48
	PDADMAC LMW	0,5	/	3,79	2,83	5,13	0,61
		1	/	3,46	2,80	4,41	0,39
		2	/	3,06	2,48	3,78	0,37
	PDADMAC HMW	0,5	/	3,70	2,89	5,37	0,59
		1	/	3,72	2,68	4,77	0,49
		2	/	3,45	2,62	4,76	0,60
	PDADMAC LMW	1	0,01 M	3,04	2,33	3,70	0,36
			0,1 M	3,21	2,67	4,20	0,43
			0,5 M	3,08	2,33	3,88	0,41
	PDADMAC HMW	1	0,01 M	3,63	2,94	4,87	0,49
			0,1 M	3,46	2,73	4,24	0,37
			0,5 M	3,48	2,93	4,29	0,34

gde je: \bar{X} – srednja vrednost; *min* – minimalna vrednost; *max* – maksimalna vrednost; *Sd* – standardna devijacija

Statističkom obradom rezultata jačine adhezije utvrđeno je da postoji značajna razlika ($F_{18;556} = 7,50$; $p < 0,0005$) između netretiranih uzoraka i uzoraka tretiranih pojedinim rastvorima polielektrolita (prilog III, str. 242). Tretman 1 % rastvorom PDADMAC sa dodatkom NaCl u količini od 0,01 M i 0,5 M, kao i tretman uzoraka 1 % rastvorom PEI LMW i 2 % rastvorom PDADMAC LMW uticao je na slabljenje adhezivnih veza VTA premaza i površine drveta. Navedeni tretmani rastvorima polielektrolita nisu umanjili srednju dubinu penetracije VTA premaza (tabela 28), pa se može pretpostaviti da je došlo do formiranja hemijski oslabljenog sloja u zoni kontakta premaza i drveta. Vrednosti jačine adhezije VTA premaza ostalih podgrupa uzoraka bile su u rangu netretiranih uzoraka, čime je delimično potvrđena peta hipoteza prema kojoj su očekivane ujednačene ili veće vrednosti jačine adhezije vodorazredivog premaza na uzorcima tretiranim rastvorima polielektrolita.

Imajući u vidu ujednačenost jačine adhezije najvećeg broja podgrupa tretiranih uzoraka, nije bilo potrebe za analizom uticaja pojedinih faktora rastvora polielektrolita.

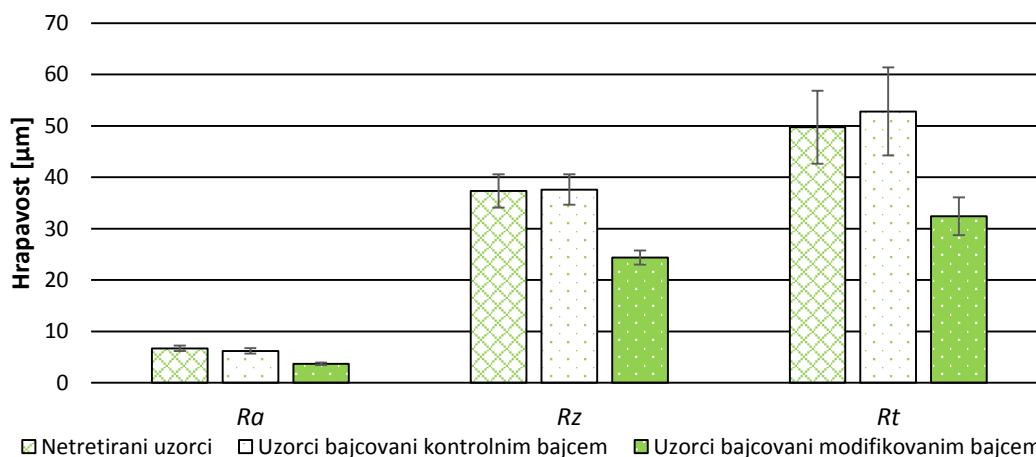
SEM snimci (slika 81 – 86) su pokazali da tretman rastvorima polielektrolita dovodi do zapunjavanja ćelijskih zidova, što može dovesti do slabljenja mehaničkih svojstva drveta u površinskom sloju (Bjurhager, 2011), usled smanjenja broja mikrofibrila po jedinici površine. Kako adhezija premaza zavisi od mehaničkih svojstava podloge (Jaić i Palija, 2012), zapunjavanje ćelijskih zidova može umanjiti adheziju premaza i drveta. Sa druge strane, tretman rastvorima polielektrolita doveo je do porasta hrapavosti u površinskom sloju drveta pa je zona kontakta premaza i drveta veća. Ispitivanja su pokazala da je mehaničko vezivanje jedan od dominantnih mehanizama adhezije vodorazredivih premaza (Jaić *et al.*, 2014). Moguće je da je porast hrapavosti, a time i porast kontaktne zone između premaza i drveta kod tretiranih uzoraka umanjio gubitke u adhezivnim vezama koje se očekuju usled opadanja mehaničkih svojstava ćelija u površinskom sloju drveta.

Kod uzoraka koji su tretirani rastvorom PDADMAC LMW sa dodatkom NaCl vrednosti jačine adhezije mereno metodom rešetke bile su u rangi netretiranih uzoraka, dok je tretman istim rastvorom pokazao statistički značajno nižu jačinu adhezije VTA premaza mereno metodom pečatnika tretiranih uzoraka, u odnosu na netretirane uzorke. Navedeni rezultati potvrđuje neophodnost korišćenja većeg broja metoda za određivanje jačine adhezije (Jaić i Palija, 2012; Palija *et al.*, 2013a), u cilju celovitog sagledavanja adhezionog vezivanja premaza i podloge.

Niske vrednosti koeficijenta korelacije ($R^2 = 0,091$ i $R^2 = 0,193$) pokazale su da dubina penetracije VTA premaza (izražena parametrima D_s i D_{max} , respektivno) nema uticaja na adheziju premaza na tretiranim i netretiranim uzorcima bukve.

5.3.3 Mogućnosti modifikacije bajca

Da bi se dobio modifikovani bajc pigmentna pasta je rastvorena u 1 % rastvoru PEI HMW. Navedeni rastvor polielektrolita je pokazao najbolja svojstva lakiranih uzoraka u pogledu hrapavosti i jačine adhezije VTA premaza, pa je stoga odabran za modifikaciju bajca. Hrapavost bajcovanih lakiranih uzoraka ocenjena je na osnovu vrednosti sva tri visinska parametra hrapavosti: R_a , R_z i R_t , poređenjem uzoraka koji su bajcovani modifikovanim bajcem sa uzorcima koji su bajcovani kontrolnim bajcem, kao i sa kontrolnim, nebajcovanim lakiranim uzorcima (slika 93).



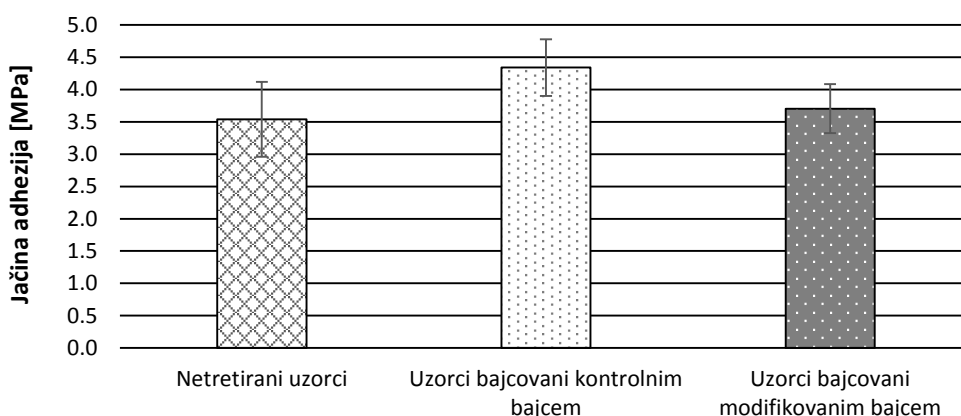
Slika 93. Hrapavost lakirane površine nebjacovanih uzoraka i uzoraka bajcovanih kontrolnim i modifikovanim bajcem

U pogledu parametara hrapavosti R_a , R_z i R_t lakirane površine utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika između bajcovanih i nebjacovanih uzoraka ($F_{2; 56} = 119,34$; $p < 0,0005$; $F_{2; 56} = 62,35$; $p < 0,0005$ i $F_{2; 56} = 36,32$; $p < 0,0005$) i to između hrapavosti lakiranih kontrolnih uzoraka (srednja vrednost $R_a = 6,633 \mu\text{m}$, srednja vrednost $R_z = 24,38 \mu\text{m}$ i srednja vrednost $R_t = 32,44 \mu\text{m}$) i uzoraka koji su pre lakiranja bajcovani modifikovanim bajcem (srednja vrednost $R_a = 3,694 \mu\text{m}$, srednja vrednost $R_z = 38,87 \mu\text{m}$ i srednja vrednost $R_t = 54,18 \mu\text{m}$). Uz to, potvrđeno je da vrsta bajca utiče na hrapavost R_a lakirane površine. Primenom modifikovanog bajca dobija se značajno niža hrapavost lakirane površine, nego kada se bajcovanje vrši kontrolnim bajcem (srednja vrednost $R_a = 6,198 \mu\text{m}$, srednja vrednost $R_z = 37,61 \mu\text{m}$ i srednja vrednost $R_t = 52,82 \mu\text{m}$). Bajcovanje uzoraka kontrolnim bajcem bez dodatka polielektrolita nije umanjilo hrapavost lakirane površine u pogledu parametra R_a , R_z i R_t (prilog III, str. 243).

Nešto niža hrapavost lakiranih bajcovanih uzoraka (parametar R_a) u odnosu na lakirane nebjacovane uzorke može se pripisati formulaciji pigmente paste koja u sebi sadrži organske rastvarače. Rezultati prethodnih ispitivanja primenom iste paste, pokazali su da vrsta rastvarača za rastvaranje pigmentne paste određuje stepen podizanja drvnih vlakana, odnosno hrapavost bajcovane površine (Palija *et al.*, 2013a). U navedenom ispitivanju na uzorcima trešnje (*Prunus avium* L.) bajcovanje uzoraka vodenim (kontrolnim) bajcem dovelo je do porasta hrapavosti površine za 49,1 % (mereno parametrom R_a upravno na pravac drvnih vlakana), dok je porast hrapavosti nakon bajcovanja natro-bajcem doveo do porasta hrapavosti od 5,1 %.

Na osnovnu prethodnih ispitivanja može se pretpostaviti da prisustvo organskih rastvarača u pigmentnoj pasti, može umanjiti hrapavost lakirane površine nakon bajcovanja. Ipak, statistički značajna razlika između parametara R_a lakirane površine uzoraka bajcovanih kontrolnim bajcem i nebajcovanih uzoraka nije pronađena. Pri poređenju lakiranih bajcovanih uzoraka statistički značajno nižu hrapavost, u vidu sva tri parametra hrapavosti, pokazali su uzorci koji su pre lakiranja tretirani modifikovanim bajcem, pa se može zaključiti da je dodatak rastvora PEI HMW efikasan u smanjivanju hrapavosti lakirane površine i u slučaju kada se u njemu rastvara pigmentna pasta.

Pri poređenju jačine adhezije VTA premaza (slika 94) najviše vrednosti pokazali su uzorci bajcovani kontrolnim vodenim bajcem (4,21 MPa), nešto niže vrednosti su imali uzorci bajcovani modifikovanim bajcem (3,83 MPa), dok su najniže vrednosti imali nebajcovani uzorci (3,62 MPa).



Slika 94. Jačina adhezije VTA premaza nebajcovanih uzoraka i uzoraka bajcovanih kontrolnim i modifikovanim bajcem

Analiza varijanse sa jednim faktorom ($F_{2;57} = 6,93$; $p = 0,002$) je pokazala da je jačina adhezije VTA premaza značajno niža od jačine adhezije VTA premaza koji su bajcovani pre lakiranja (prilog III, str. 245). Vrsta bajca (klasičan ili modifikovani bajc) nije imala uticaja na vrednost jačine adhezije VTA premaza.

Navedeni rezultati pokazuju da se dodatkom PEI HMW u količini od 1 % u rastvor bajca može umanjiti hrapavost lakirane površine bez narušavanja jačine adhezije premaza, čime je potvrđena šesta hipoteza.

6 ZAKLJUČCI

Tretiranjem površine drveta bukve (*Fagus moesiaca* C.) rastvorima polielektrolita različitih vrsta (PEI i PDADMAC), molekulske mase (LMW i HMW), koncentracije (0,5; 1 i 2 %) bez i sa dodatkom NaCl u različitoj količini (0,01; 0,1 M i 0,5 M) uočena su izmenjena svojstva površine uzoraka u pogledu sposobnosti kvašenja površine, površinske energije, stepena upijanja vode, hrapavosti, kao i promene u hemijskim karakteristikama površine drveta.

Efekat modifikacije površine sa stanovišta interakcije drveta i VTA premaza ocenjen je na osnovu vrednosti dubine penetracije, kao i adhezivnih i estetskih svojstva lakirane površine, odnosno hrapavosti površine.

SEM snimci i EDS analiza pokazali su da je došlo do zapunjavanja ćelijskih zidova drvnih vlakana nakon tretmana drveta vodenim rastvorom polielektrolita, što je za posledicu imalo generalno manju dubinu penetracije VTA premaza u tkivo drveta tretiranog rastvorima polielektrolita. Zapunjavanjem ćelijskih zidova, smanjuje se lumen ćelija što dovodi do sužavanja putanja penetracije premaza. Sa druge strane u ispitivanju je korišćen nerazređen premaz (pogodnog viskoziteta za postupak nanošenja ručnim izvlačenjem), što se verovatno odrazilo na smanjenje dubine penetracije premaza kod svih uzoraka, a posebno kod tretiranih uzoraka sa suženim putanjama penetracije.

Vrednosti jačine adhezije VTA premaza na tretiranim uzorcima su generalno bile u rangu vrednosti netretiranih uzoraka, što može biti posledica smanjivanja broja mikrofibrila po jedinici površine ćelijskog zida. Veća hrapavost površine drveta koja doprinosi mehaničkom aspektu vezivanja premaza i drveta verovatno je umanjila uticaj smanjene dubine penetracije i povećane krtosti ćelija u površinskom sloju.

Tretman drveta vodenim rastvorom polielektrolita doveo je do porasta hrapavosti tretirane površine (od 78 do 183 %, izraženo parametrom R_a). Veća hrapavost površine tretiranog drveta umanjila je hrapavost lakirane površine. Ovaj na prvi pogled oprečan efekat objašnjava se zapunjenošću ćelijskih zidova podignutih vlakana na površini drveta. Ova vlakna imaju vrlo malu fizičku mogućnost upijanja vode, pa je njihovo bubrenje usled adsorpcije vode iz vodorazredivog premaza minimalno. Lakiranjem uzoraka

tretiranih rastvorima polielektrolita verovatno dolazi do povijanja vlakana pod težinom premaza pa je hrapavost formiranog filma premaza zapravo niža u odnosu na netretirane uzorke.

U pogledu različitih kombinacija rastvora polielektrolita najbolji efekat u pogledu interakcije drveta i VTA premaza dali su uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI visoke molekulske mase. U poređenju tretiranih uzoraka navedeni tretman je dao najviše vrednosti kontaktnog ugla kapljice vode i najviše vrednosti kontaktnog ugla kapljice VTA premaza, kao i gotovo najniže vrednosti slobodne površinske energije drveta ($45,1 \text{ mJ/m}^2$, u odnosu na $58,7 \text{ mJ/m}^2$ kod netretiranih uzoraka). Uz to uzorci tretirani 1 % rastvorom PEI HMW pokazali su najmanji stepen upijanja vode (4,9 % u odnosu na 15 % kod netretiranih uzoraka, nakon 1 min posmatranja) i najmanji porast hrapavosti tretirane površine (78 %, izraženo parametrom R_a), kao i značajno nižu dubinu penetracije premaza (srednja dubina penetracije niža za oko 30 %). Hrapavost lakirane površine uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW bila je manja u odnosu na hrapavost netretiranih lakiranih uzoraka za 44,5; 40,8 i 45,0 % za parametre R_a , R_z i R_t , respektivno. Izbor navedenog tretmana je opravdan i sa stanovišta adhezije, jer je statistička analiza pokazala da se primenom ovog tretmana ne narušavaju adhezivne veze premaza i podloge.

Tretman drveta rastvorima PDADMAC visoke molekulske mase (u rangu PEI HMW) nije imao isti efekat kao tretman rastvorom PEI HMW. Epi-fluorescentni snimci penetracije polielektrolita u površinski sloj drveta pokazuju značajno veći stepen adsorpcije PEI-a u odnosu na PDADMAC. Kod uzoraka tretiranih rastvorom PEI uočeno je da se sa porastom koncentracije rastvora dubina penetracije polielektrolita povećava. Uz to, PEI manje molekulske mase penetrirali su dublje u strukturu drveta u odnosu na PEI visoke molekulske mase. Kod uzoraka tretiranih rastvorom PDADMAC nije uočen uticaj molekulske mase, koncentracije i dodatka soli NaCl na dubinu penetracije.

Brušenjem drveta brusnom trakom numeracije P150 i dalje tretiranje 1 % rastvorom PEI HMW moguće je umanjiti troškove obrade sa nekoliko aspekata uz očuvanje i/ili poboljšanje ukupnih parametara lakirane površine. Korišćenjem numeracije brusnog papira P150 u završnom stepenu brušenja, smanjuju se troškovi materijala i obrade i dobija površina koja daje veće mogućnosti za mehaničko vezivanje premaza. Uz to,

korišćenjem navedenog sistema brušenja umanjuje se stepen zapunjavanja pora bruševinom, usled čega putanje penetracije premaza ostaju otvorene. Navedeni sistem brušenja u kombinaciji sa tretmanom 1 % rastvorom PEI HMW omogućava dvostruko smanjivanje količine materijala (sa 400 μm na 200 μm teorijske debljine mokrog filma) uz očuvanje jačine adhezije premaza i smanjivanje hrapavosti lakirane površine za približno 47 % (izraženo parametrom R_a). Pored smanjenja troškova materijala smanjuju se i ukupni troškovi obrade jer se obezbeđuje nanošenje ukupne količine temeljnog premaza u jednom sloju.

S obzirom da se tretiranje površine rastvorima polielektrolita može uvesti kao operacija koja prethodi lakiranju vodorazredivim premazima u realnim proizvodnim uslovima bez izmene postojeće tehnologije i bez značajnijih investicija, uvođenje tretmana drveta 1 % rastvorom PEI mogao bi unaprediti svojstva lakirane površine drveta primenom vodorazredivih premaza.

7 PREDLOZI ZA DALJA ISPITIVANJA

Drvo je prirodni materijal pa je poželjno da i materijali kojima se drvo obrađuje budu ekološki podobni. U skladu sa tim, tretmani koji se primenjuju u površinskoj obradi drveta, a koji prethode nanošenju vodorazredivih premaza, trebalo bi da budu neškodljivi za okolinu. Materijali koji su korišćeni za tretiranje drveta pre nanošenje VTA premaza su polielektroliti sintetskog porekla u količinama koje su ispod donje granične vrednosti za koje je potreban proračun štetnosti, pa se mogu smatrati neškodljivim. Ipak, imajući u vidu poreklo drveta, dalji pravac istraživanja modifikacije površine bi mogao ići ka korišćenju prirodnih polimera koji imaju svojstva polielektrolita, kako bi se dobila optimalna interakcija drveta i vodorazredivih premaza i dalje poboljšala svojstva lakirane površine. Polielektroliti prirodnog porekla koji se mogu iskoristiti za modifikaciju površine su: hitozan (iz hitina), skrob, celuloza itd.

Rezultati ove disertacije su pokazali da se primenom polielektrolita može poboljšati interakcija drveta i vodorazredivih transparentnih akrilnih premaza, pre svega u pogledu hrapavosti lakirane površine. Iako vrednosti jačine adhezije VTA premaza nisu umanjene, dalja istraživanja bi mogla da idu u pravcu povećanja jačine adhezije vodorazredivog transparentnog akrilnog premaza na drvetu tretiranom rastvorom polielektrolita. SEM snimci i EDS analiza su pokazali da su polielektroliti penetrirali u ćelijski zid drvnih vlakana, čak i kada je molekulska masa polielektrolita bila visoka (razred 10^5 Da). Jedan od mogućih pravaca poboljšanja jačine adhezije premaza na tretiranim uzorcima je „zadržavanje“ polielektrolita na samoj graničnoj površini između premaza i podloge, čime bi se omogućila i veća efikasnost u sprečavanju prodiranja molekula vode u dublje slojeve drvnog tkiva. Primenom plazme (koronarnog pražnjenja) moguće je oksidisati površinu i na taj način povećati vezivanje polimernih snopova na površini. Razvoj postupaka modifikacije površine kreće se u pravcu uvođenja novih tehnologija, pa se primena plazme već sreće u istraživanjima u oblasti površinske obrade drveta. Utvrđivanje optimalnih parametara samog zračenja za izabrani rastvor polielektrolita i odgovarajuću podlogu, moglo bi da doprinese poboljšanju jačine adhezije vodorazredivih akrilnih transparentnih premaza na drvenim površinama.

Jedan od problema koji se sreće kod primene vodorazredivih premaza u površinskoj obradi drveta je diskoloracija premaza usled rastvaranja vodorastvorih ekstrakta u vlažnom filmu nanetog premaza. Uz to, moguće je da se diskoloracija pojavi nakon određenog vremena upotrebe lakiranog proizvoda drveta usled migracije ekstrakta iz unutrašnjih slojeva u površinske slojeve drveta (npr. prilikom promene vlažnosti okolnog vazduha). Postoje nagoveštaji da bi primena polielektrolita mogla da umani diskoloraciju drveta lakiranog vodorazredivim premazom. Izlaganjem lakiranog drveta simuliranim uslovima radne sredine (ubrzani test starenja), mogla bi se ispitati efikasnost tretmana drveta rastvorom polielektrolita na otpornost prema diskoloraciji transparentnog vodorazredivog premaza.

U cilju smanjivanja broja parametara, ispitivanja uticaja rastvora polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza obavljena su na uzorcima jedne drvene vrste - bukve (*Fagus moesiaca* C.), koja je ujedno jedna od najzastupljenijih domaćih drvnih vrsta. Kako bi se utvrdila efikasnost tretmana rastvorom polielektrolita pre nanošenja VTA premaza potrebno je uključiti i druge drvene vrste u dalja ispitivanja, posebno jer su rezultati ispitivanja drugih autora pokazali da je stepen upijanja vode tvrdih i mekih drvnih vrsta nakon tretmana rastvorom polielektrolita različit

8 LITERATURA

- Albinsson, B., S. Li, K. Lundquist and R. Stomberg (1999), The origin of lignin fluorescence, *Journal of Molecular Structure* 508, 19–27.
- Anderson, A.B. (1950), Chemistry of weatern pines pine knots and paint durability, *Industrial and engineering chemistry* 42(3), 565–569.
- Arnold, M. (2010), Planing and sanding of wood surfaces - effects on surface properties and coating performance, *PRA`s 7th International Woodcoating Congress "Reducing the Enviromental Footprint"*, PRA Coatings Technology Centre, UK, 1–11.
- Bardage, S.L. and J. Bjurman (1998), Adhesion of waterborne paints to wood, *Journal of Coatings Technology* 70(878), 39–47.
- Berg, J.C. (2010), *An introduction to interfaces & colloids: the bridge to nanoscience*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 68–69.
- Bessières, J., V. Maurin, B. George, S. Molina, E. Masson and A. Merlin (2013), Wood-coating layer studies by x-ray imaging, *Wood Science and Technology* 47, 853–867.
- Bieleman, J. (2000), *Additives for coatings*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 124–125.
- Bjurhager, I. (2011), *Effects of cell wall structure on tensile properties of hardwood*, Doctoral Thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Sweden.
- Brock, T., M. Groteklaes and P. Mischke (2000), *European coatings handbook*, Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 165–166; 250–252.
- Budakç1, M., A. Sönmez and H. Pelit (2012), The color changing effect of the moisture content of wood materials on water borne varnishes, *BioResources* 7(4), 5448–5459.
- Burke, E., N. Slavik, T. Bonura, D. Connelly, T. Faris, A. Nebelsick, B. Stuart, S. Williams and A.C. Wiedenhoft (2010), Understanding extractive bleed, *CoatingsTech* 7(3), 48–53.
- Chibowski, E. and R. Perea-Carpio (2002), Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Advances in colloid and interface science* 98(2), 245–264.
- Choudhury, C.K. and S. Roy (2013), Structural and dynamical properties of polyethylenimine in explicit water at different protonation states: a molecular dynamics study, *Soft Matter* 9(7), 2269–2281.
- Cool, J. and R.E. Hernandez (2011), Improving the sanding process of black spruce wood for surface quality and water-based coating adhesion, *Forest Products Journal* 61(5), 372–380.

- de Almeida Varasquim F., M. de Sampaio Alves, Gonçalves M., Santiago L. and A. de Souza (2012), Influence of belt speed, grit sizes and pressure on the sanding of *Eucalyptus grandis* wood, *Cerne* 18(2), 231–237.
- de Meijer, M. (1999), *Interactions between wood and coatings with low organic solvent content*, Doctoral Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- de Meijer, M. (2001), Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content, *Progress in Organic Coatings* 43(4), 217–225.
- de Meijer, M. and H. Militz (2000), Wet adhesion of low-VOC coatings on wood a quantitative analysis, *Progress in Organic Coatings* 38, 223–240.
- de Meijer, M., B. van de Velde and H. Militz (2001b), Rheological approach to the capillary penetration of coating into wood, *Journal of Coatings Technology* 73(914), 39–51.
- de Meijer, M., K. Thurich and H. Militz (1998), Comparative study on penetration characteristics of modern wood coatings, *Wood Science and Technology* 32(5), 347–365.
- de Meijer, M., K. Thurich and H. Militz (2001a), Quantitative measurements of capillary coating penetration in relation to wood and coating properties, *Holz als Roh- und Werkstoff* 59, 35–45.
- de Meijer, M., S. Haemers, W. Cobben and H. Militz (2000), Surface energy determinations of wood: comparison of methods and wood species, *Langmuir* 16(24), 9352–9359.
- de Moura, L.F. and R.E. Hernández (2005), Evaluation of varnish coating performance for two surfacing methods on sugar maple wood, *Wood and Fiber Science* 37(2), 355–366.
- de Moura, L.F. and R.E. Hernández (2006), Effects of abrasive mineral, grit size and feed speed on the quality of sanded surfaces of sugar maple wood, *Wood Science and Technology* 40(6), 517–530.
- Deng, Y. and M. Abazeri (1998), Contact angle measurement of wood fibers in surfactant and polymer solutions, *Wood and Fiber Science* 30(2), 155–164.
- Dermer, O. (1969), *Ethylenimine and other aziridines: chemistry and applications*, Academic Press, New York, 360–364.
- Đikanović Golubović, D. (2013), *Strukturna ispitivanja ćelijskog zida i lignina različitog porekla*, Doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu.
- Dobrynin, a and M. Rubinstein (2005), Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Progress in Polymer Science* 30(11), 1049–1118.
- Đorđević, M.B. (2002), *Kvalitet površinske obrade drveta u zavisnosti od načina pripreme podloge i primenjenog sistema zaštite*, Magistarski rad, Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

- EN ISO 2555:2000 Plastics — Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test method.
- Enarsson, L.-E. (2006), *Polyelectrolyte adsorption on oppositely charged surfaces - Conformation and adsorption kinetics*, Doctoral Thesis, Fibre And Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Fabo, A. (2004), *Untersuchungen zur wech selwirkung von polyethy lenimin (PEI) mit holzkomponenten*, Dissertation, Universität Hamburg, Germany.
- Feola, R. and M.D.I. Gobec (2005), New waterborne cationic binders for primer applications, *Paint & Coating Industry* 86–90.
- Fahlén, J. (2005), *The cell wall ultrastructure of wood fibres – effects of the chemical pulp fibre line*, Doctoral Thesis, Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- Florian, M.-L., D. Kronkright and R. Norton (1990), *The conservation of artifacts made from plant materials*, The J. Paul Getty Trust, Princeton University, 20–25; 145–153.
- Franco, B. and J.A. Graystone (2009), *Industrial wood coatings theory and practice*, Elsevier B.V, The Netherlands, 113; 246–247; 293–297.
- Frenzel, R., C. Swaboda, G. Petzold, R. Emmeler and F. Simon (2011), Controlling the water uptake of wood by polyelectrolyte adsorption, *Progress in Organic Coatings* 72(1-2), 88–95.
- Gagro, D. (2014), Market overview, *The European Coatings Conference "Parquet and furniture coatings"*, Düsseldorf, Germany.
- Gérardin, P., M. Petrič, M. Petrissans, J. Lambert and J.J. Ehrhardt (2007), Evolution of wood surface free energy after heat treatment, *Polymer Degradation and Stability* 92, 653–657.
- Gimåker, M. (2007), *Influence of adsorbed polyelectrolytes and adsorption conditions on creep properties of paper sheets made from unbleached kraft pulp*, Doctoral Thesis, Fiber and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- Gindl, M., A. Reiterer, G. Sinn and S.E. Stanzl-Tschegg (2004), Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood, *Holz als Roh- und Werkstoff* 62(4), 273–280.
- Gindl, M., G. Sinn, W. Gindl, A. Reiterer and S. Tschegg (2001), A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 181(1-3), 279–287.
- Goeppert, A., M. Czaun, R. May, G.Surya Prakash, G. Olah and S. Narayanan (2011), Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based, *Journal of the American Chemical Society* (133), 20164–20167.
- Gurau, L., H. Mansfield-Williams and M. Irle (2006), Filtering the roughness of a sanded wood surface, *Holz als Roh- und Werkstoff* 64(5), 363–371.

- Gutowski, V. (2015), Bonding connections, *European Coatings Journal*, 18–22.
- Hernández, R.E. and J. Cool (2008), Effects of cutting parameters on surface quality of paper birch wood machined across the grain with two planing techniques, *Holz als Roh- und Werkstoff* 66(2), 147–154.
- Hill, C. (2006), *Wood modification: Chemical, thermal and other processes*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 19–37; 52–55; 149–150.
- Horvath, A.E. (2006), *The effects of cellulosic fiber charges on polyelectrolyte adsorption and fiber-fiber interactions*, Doctoral Thesis, Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Hse, C.-Y. and M. Kuo (1988), Influence of extractives on wood gluing and finishing – a review, *Forest Products Journal* 38(1), 52–56.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylenimine>
- <http://www.biolinscientific.com/attension/applications/?card=AA17>
- http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/zeta_potential_%28an013%29_streaming_potential.pdf <http://www.hofmann-glas.de/kat-shop/30645E.HTM>
- <http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/409014?lang=en®ion=SX>
- <http://www.spectrumlabs.com/dialysis/FloatALyzer.html>
- <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/DADM.htm>
- Huang, X., D. Kocaefe, Y. Boluk, Y. Kocaefe and A. Pichette (2012), Effect of surface preparation on the wettability of heat-treated jack pine wood surface by different liquids, *European Journal of Wood and Wood Products* 70, 711–717.
- Hubbe, M. (2006a), Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces, *BioResources* 1(1), 116–149.
- Hubbe, M. (2006b), Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strengthening agents - a review, *Bioresources* 1(2), 281–318.
- Hubbe, M., H. Nanko and M. McNeal (2009), Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: a review, *BioResources* 4(2), 850–906.
- Humar, M., M. Pavlič, D. Žlindra, M. Tomažič and M. Petrič (2011), Performance of waterborne acrylic surface coatings on wood impregnated with cu-ethanolamine preservatives, *Bulletin of Materials Science* 34(1), 113–119.
- Islam, Md. S., S. Hamdan, M. Rusop, Md.R. Rahman, A.S. Ahmed and M. M. Idrus (2012), Dimensional stability and water repellent efficiency measurement of chemically modified tropical light hardwood, *BioResources* 7(1), 1221–1131.

- ISO 2811-1:2011 Paints and varnishes — Determination of density -- Part 1: Pycnometer method.
- ISO 3130:1975 Wood — Determination of moisture content for physical and mechanical tests.
- ISO 3131:1975 Wood — Determination of density for physical and mechanical tests.
- ISO 3251:2008 Paints, varnishes and plastics — Determination of non-volatile-matter content.
- ISO 4287:1997 Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — terms, definitions and surface texture parameters.
- ISO 4288:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method -- Rules and procedures for the assessment of surface texture.
- Jaić, M. i R. Živanović (1993), *Površinska obrada drveta: Svojstva materijala, Kvalitet obrade*, SITZAMS, Beograd, 32–37.
- Jaić, M. i R. Živanović-Trbojević (2000), *Površinska obrada drveta: teorijske osnove, tehnološki procesi*, Dr Milan Jaić, Beograd, 13–18.
- Jaić, M. i T. Palija (2012), Uticaj vrste drveta i sistema površinske obrade na adheziju premaza, *Zaštita materijala* 53(4), 299–303.
- Jaić, M., R. Živanović, J. Miljković, J. Filipović and D. Petrović-Đakov (1996), Investigation of the interaction between a polyurethane coating and the surface of some hardwood species, *Journal of the Serbian Chemistry Society* 61(3), 197–205.
- Jaić, M., T. Palija and M. Đorđević (2014), The impact of surface preparation of wood on the adhesion of certain types of coatings, *Zaštita materijala* 55(1), 1–7.
- Jaić, M., T. Palija i J. Dobić (2010), Uticaj sistema brušenja *Paulownia Siebold et Zucc.* na sposobnost kvašenja, *Glasnik Šumarskog fakulteta* (101), 67–80.
- Jovanović, S., M. Krgović i D. Ošap (2007), Primena prirodnih i sintetskih polimera u proizvodnji papira, *Hemijska industrija* 61(4), 171–185.
- Jovanović, S., M. Krgović i D. Ošap (2008), Štetne supstance i njihovo uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka, *Hemijska Industrija* 62(4), 251–263.
- Kaygin, B. and E. Akgun (2008), Comparison of conventional varnishes with nanolacke uv varnish with respect to hardness and adhesion durability, *International Journal of Molecular Sciences* 9, 476–485.
- Keskin, H. and A. Tekin (2011), Abrasion resistances of cellulosic, synthetic, polyurethane, waterborne and acidhardening varnishes used woods, *Construction and Building Materials* 25(2), 638–643.
- Kittle, J.D. (2012), *Characterization of cellulose and chitin thin films and their interactions with bio-based polymers*, Doctoral Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.

- Koetz, J. and S. Kosmella (2007), *Polyelectrolytes and nanoparticles*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1–5; 93–96.
- Kollmann, F.F.P. and W.A. Côté (1968), *Principles of wood science and technology: solid wood*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 26–28; 57–65.
- Kretschmann, D. (2003), Natural materials: velcro mechanics in wood, *Nature Materials* 12(12), 775–776.
- Kúdela, J. (2014), Wetting of wood surface by a liquids of a different polarity, *Wood Research* 59(1), 11–24.
- Kúdela, J. and E.V.A. Liptáková (2006), Adhesion of coating materials to wood, *Journal of Adhesion Science and Technology* 20(8), 875–895.
- Kuljanin, T., N. Mišljenović, G. Koprivica, L. Jevrić i J. Grbić (2013), Uticaj bakarnih i aluminijumovih jona i njihovih smeša na izdvajanje pektina iz soka šećerne repe, *Hemijska industrija* 67(1), 69–76.
- Landry, V. and B. Pierre (2012), Surface preparation of wood for application of waterborne coatings, *Forest Products Journal* 62(1), 39–45.
- Landry, V., P. Blanchet and L.M. Cormier (2013), Water-based and solvent-based stains: Impact on the grain raising in yellow birch, *Bioresources* 8(2), 1997–2009.
- Lichtenegger, H., A. Reiterer, S. Stanzl-Tschegg and P. Fratzl (1999), Variation of cellulose microfibril angles in softwoods and hardwoods – a possible strategy of mechanical optimization, *Journal of Structural Biology* 128, 257–269.
- Lingström, R., L. Wågberg and P.T. Larsson (2006), Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: influence on wettability and fibre/fibre interaction, *Journal of colloid and interface science* 296(2), 396–408.
- Magnus, W. (2000), *Wetting phenomena on wood: factors influencing measurements of wood wettability*, Doctoral Thesis, Manufacturing System Wood Technology and Processing, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- Meier, U. and C. Schlapfer (1998), Interaction between Cl⁻ and linear and branched polyethyleneimine in aqueous solution studied by ³⁵Cl⁻ and ³⁷Cl⁻ - γ R, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102(8), 1011–1018.
- Mihulja, G. (2008), *Činitelji koji utječu na slobodnu površinsku energiju drva*, Doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Miklečić, J. (2013), *Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu*, Doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Mittal, K.L. (2006), *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume IV*, CRS Press, Taylor&Francis Group, USA, 115–130.

- Mohebbi, B. (2005), Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood, *International Biodeterioration & Biodegradation* 55(4), 247–251.
- Nejad, M. (2011), *Coating performance on preservative treated wood*, Doctoral Thesis, Department of Forestry, University of Toronto, Canada.
- Oss, C.J. Van, R.J. Good and M.K. Chaudhurys (1988), Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir* 4 (4), 884–891.
- Ozdemir, T. (2009), Influence of surface roughness and species on bond strength between the wood and the finish, *Forest Products Journal* 59(6), 90–94.
- Ozdemir, T. and S. Hiziroglu (2007), Evaluation of surface quality and adhesion strength of treated solid wood, *Journal of Materials Processing Technology* 186, 311–314.
- Palija, T., A. Vučković, P. Jevtić and M. Jaić (2013b), The impact of wood staining on the adhesion of certain types of coating, *24th International Scientific Conference, Wood Is Good - User Oriented Material, Technology, and Design*, Faculty of Forestry, University of Zagreb, Croatia.
- Palija, T., D. Jaić i M. Jaić (2013a), Uticaj bajcovanja drveta trešnje (*Prunus Avium* L.) na adheziju premaza, *Zaštita materijala* 4, 396–403.
- Pavlič, M. (2009), *Lastnosti površinskih premazov v odvisnosti od njihovih interakcij s termično modificiranim lesom*, Doktorska disertacija, Biotehniška fakulteta, Univerzitet u Ljubljani.
- Plötze, M. and P. Niemz (2011), Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry, *European Journal of Wood and Wood Products* 69, 649–657.
- Popović, M. (2012), *Očvršćavanje urea-formaldehidnog adheziva za ploče iverice u prisustvu nekih domaćih drvnih vrsta*, Doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Qin, Z., Q. Gao, S. Zhang and J. Li (2014), Surface free energy and dynamic wettability of differently machined poplar woods, *BioResources* 9(2), 3088–3103.
- Ratnasingam, J. and F. Scholz (2006), Optimal surface roughness for high-quality finish on Rubberwood (*Hevea brasiliensis*), *Holz als Roh- und Werkstoff* 64, 343–345.
- REGULATION (EC) No 1272/2008, of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006, *Official Journal of the Europe*, L 353/1.
- Richter, K., W. Feist and M. Knaebe (1995), The effect of surface roughness on the performance of finishes. Part 1. Roughness characterization and stain performance, *Forest Products Journal* 45(7), 91–97.

- Riedl, B., C. Angel, J. Prégent, P. Blanchet and L. Stafford (2013), Wood surface modification by atmospheric-pressure plasma and effect on waterborne coating adhesion, *Lignocellulose* 2(1), 292–306.
- Rijckaert, V., M. Stevens, J. Van Acker, M. De Meijer and H. Militz (2001), Quantitative assessment of the penetration of water-borne and solvent-borne wood coatings in Scots pine sapwood, *Holz als Roh- und Werkstoff* 59, 278–287.
- Rizzo, M. and G. Bruno (2009), *Surface coatings*, Nova Science Publishers Inc., New York, USA, 177–179.
- Roberts, J. (2006), *The Chemistry of Paper*, RSC Publishing, London, UK, 89–100.
- Rowell, R. (1984), *Penetration and reactivity of cell wall components*, In *The Chemistry of Solid Wood*, R.M. Rowell (ed), American Chemical Society, Washington, 175–210.
- Salcă, E.-A. and S. Hiziroglu (2012), Analysis of surface roughness of black alder as function of various processing parameters, *Pro ligno* 8(2), 68–79.
- Sandlund, A.B. (2004), *A study of wood adhesion and interactions using DMTA*, Doctoral Thesis, Division of Wood Material Science, Luleå University of Technology, Sweden.
- Scheerder, J., J. Bouman, R. Marcs and D. Twene (2011), Tying up the knots. Waterborne cationic emulsion resists bleed discolouration from wood, *European Coatings Journal* (9), 42–48.
- Schwalm, R. (2006), *UV coatings basics, recent developments and new application*, Elsevier Science, Oxford, London, UK, 2–3.
- Sernek, M. (2002), *Comparative analysis of inactivated wood surfaces comparative analysis of inactivated wood surfaces*, Dissertation, Wood Science and Forest products, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.
- Shi, S.Q. and D.J. Gardner (2001), Dynamic adhesive wettability of wood, *Wood and fiber science* 33(1), 58–69.
- Shmulsky, R. and D.P. Jones (2011), *Forest products and wood science, sixth edition*, Wiley-Blackwell, A John Wiley & Sons, Inc., UK, 45–65; 141–175.
- Simpson, W. and A. TenWolde (2007), *Physical Properties and Moisture Relations of Wood* in *Wood Handbook: wood as an engineering material*, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 3–21.
- Sjostrom, E. (1993), *Wood chemistry: Fundamentals and applications*, Academic Press Inc., California, USA.
- Skaar, C. (1988), *Wood-water relations*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 283.

- Solár, R., S. Kurjatko, M. Mamon, B. Košíková, E. Neuschlová, E. Výbohová and J. Hudec (2007), Selected properties of beech wood degraded by brown-rot fungus *Coniophora puteana*, *Drvna Industrija* 58(1), 3–11.
- Soltani, M., A. Najafi, S. Yousefian, H. Reza Naji and E. Suhaimi Bakar (2013), Water repellent effect and dimension stability of beech wood impregnated with nano-zinc oxide, *BioResources* 8(4), 6280–6287.
- Sönmez, A., M. Budakçı and H. Pelit (2011), The effect of the moisture content of wood on the layer performance of water-borne varnishes, *Bioresources* 6(3), 3166–3178.
- Sönmez, A., M. Budakci and M. Bayram (2009), Effect of wood moisture content on adhesion of varnish coatings, *Scientific Research and Essay* 4(12), 1432–1437.
- SRPS EN ISO 2409:2010 Boje i lakovi — Ispitivanje unakrsnim prosecanjem.
- SRPS EN ISO 2808:2011 Boje i lakovi — Određivanje debljine filma.
- SRPS EN ISO 2815:2007 Boje i lakovi — Ispitivanje utiskivanjem prema Buholcu (Buchholz).
- SRPS EN ISO 4624:2005 Boje i lakovi Ispitivanje prijanjanja otkidanjem.
- SRPS ISO 304:2011 Površinski aktivne materije — Određivanje površinskog napona izvlačenjem tečnih filmova.
- Stehr, M. and I. Johansson (2000), Weak boundary layers on wood surfaces, *Journal of Adhesion Science & Technology* 14(10), 1211–1124.
- Stevanović-Janežić, T. (1993), *Hemija drveta sa hemijskom preradom*, Jugoslavijapublik, Beograd, 89–90.
- Stone, J. and A. Scallan (1968), A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules, *Cell Chem Technol* 2, 343–358.
- Sunoqrot, S., J.W. Bae, S.-E. Jin, R. Pearson, Y. Liu and S. Hong (2011), Kinetically controlled cellular interactions of polymer-polymer and polymer-liposome nanohybrid systems, *Bioconjugate chemistry* 22(3), 466–474.
- Škaljić, N., R. Beljo Lučić, A. Čavlović and M. Obućina (2009), Effect of feed speed and wood species on roughness of machined surface, *Drvna industrija* 60(4), 229–234.
- Šoškić, B. i Z. Popović (2002), *Svojstva drveta*, Beograd, 32–40; 92–93; 102–105; 149–154; 285–286.
- Tabet, T. and F. Abdul Aziz (2013), *Cellulose microfibril angle in wood and its dynamic mechanical significance*, In: *Cellulose - Fundamental Aspects*, Canada, 113-142.
- Todorović, N. (2006), *Aksijalno utezanje drveta bukve (Fagus moesiaca C.), hrasta kitnjaka (Quercus sessiliflora S.) i smrče (Picea excelsa L.)*, Magistarski rad, Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

- Tolvaj, L. (2009), Monitoring of photodegradation for wood by infrared spectroscopy, *COST Action IE0601 Conference, "Wood Science for Conservation of Cultural Heritage"*, *International Conference on Wooden Cultural Heritage: Evaluation of Deterioration and Management of Change*, Hamburg, Germany.
- Treusch, O. G. and Petutschnigg, A. (2012), A combination of polyethylenimine and phenolic resin as an adhesive for wood-based panels, *BioResources* 7(1), 789–798.
- Ucar, M.B. and G. Ucar (2008), Variation of wood acidity in hard-and softwoods during storage up to one year, *Wood Research* 53(4), 105–114.
- Utsel, S. (2010), *Surface modification of cellulose - based fibres for use in advanced materials*, Licentiate thesis, Fibre Technology, KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Van De Mark, M. (2003), The importance of pH in waterbornes, *PCI–Paint&Coatings Industry, Coatings R&D Notebook*.
- Van den Bulcke, J., M. Boone, J. Van Acker and L. Van Hoorebeke (2010), High-resolution X-ray imaging and analysis of coatings on and in wood, *Journal of Coatings Technology and Research* 7(2), 271–277.
- Van Den Bulcke, J., V. Rijckaert, J. Van Acker and M. Stevens (2003), Quantitative measurement of the penetration of water-borne coatings in wood with confocal laser microscopy and image analysis, *Holz als Roh- und Werkstoff* 61, 304–310.
- Vilotić, D. (2000), *Uporedna anatomija drveta*, Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 107–109.
- Vitosyte, J., K. Ukvalbergiene and G. Keturakis (2012), The effects of surface roughness on adhesion strength of coated ash (*Fraxinus excelsior* L.) and birch (*Betula* L.) wood, *Materials Science* 18(4), 347–351.
- Walker, J.C.F. (2006), *Primary wood processing: principles and practice 2nd edition*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 1–5; 23–59.
- Wallstrom, L. and K. Lindberg (1999), Measurement of cell wall penetration in wood of water-based chemicals using SEM/EDS and STEM/EDS technique, *Wood Science and Technology* 33, 111–122.
- Wang, Q. and P.J. Hauser (2009), New characterization of layer-by-layer self-assembly deposition of polyelectrolytes on cotton fabric, *Cellulose* 16(6), 1123–1131.
- Weldon, D.G. (2009), *Failure analysis of paints and coatings*, revised edition. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 9–24; 152–201.
- Wicks, Z., F. Jones, S.P. Pappas and D. Wicks, (2007), *Organic coatings science and technology*, third edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 121–125; 524 – 534.

Wiedenhoeft, A.C. (2007), *The central role of wood biology in understanding the durability of wood --coating interactions*, In: Proceedings of the Coatings Wood and Wood Composites: Designing for Durability, Doubletree Seattle Airport, 1–25.

Williams, S. (2010), *Finishing of Wood*, In: Wood in Handbook Wood as an Engineering Material, Chapter 16, Forest Product Laboratory, USA, 1–37.

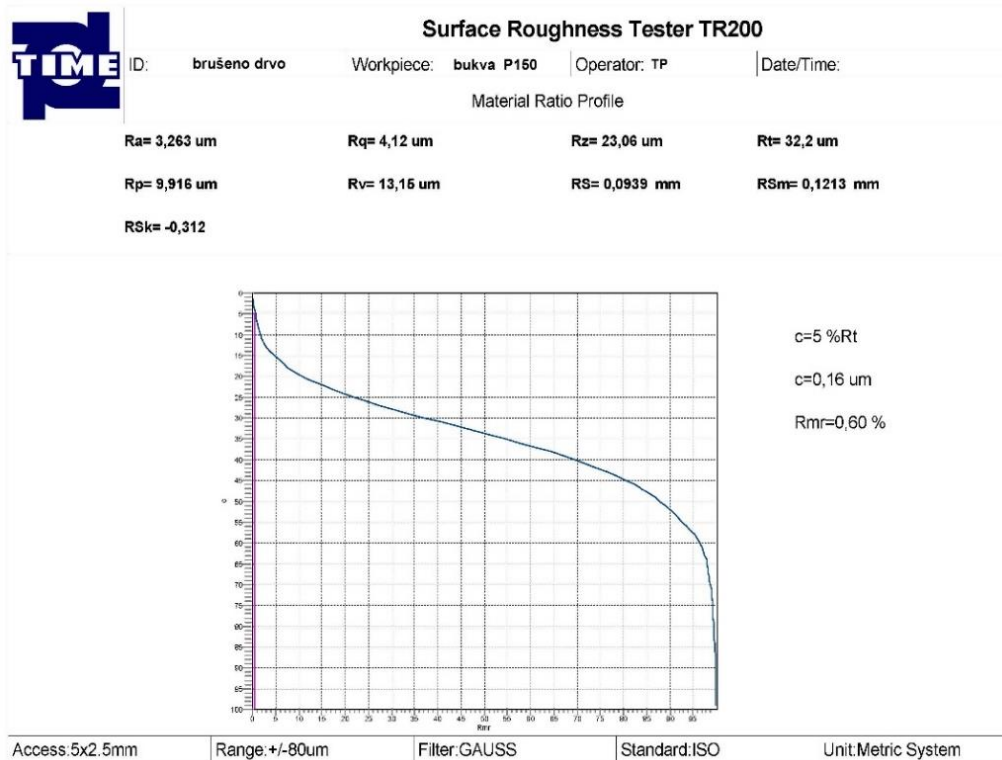
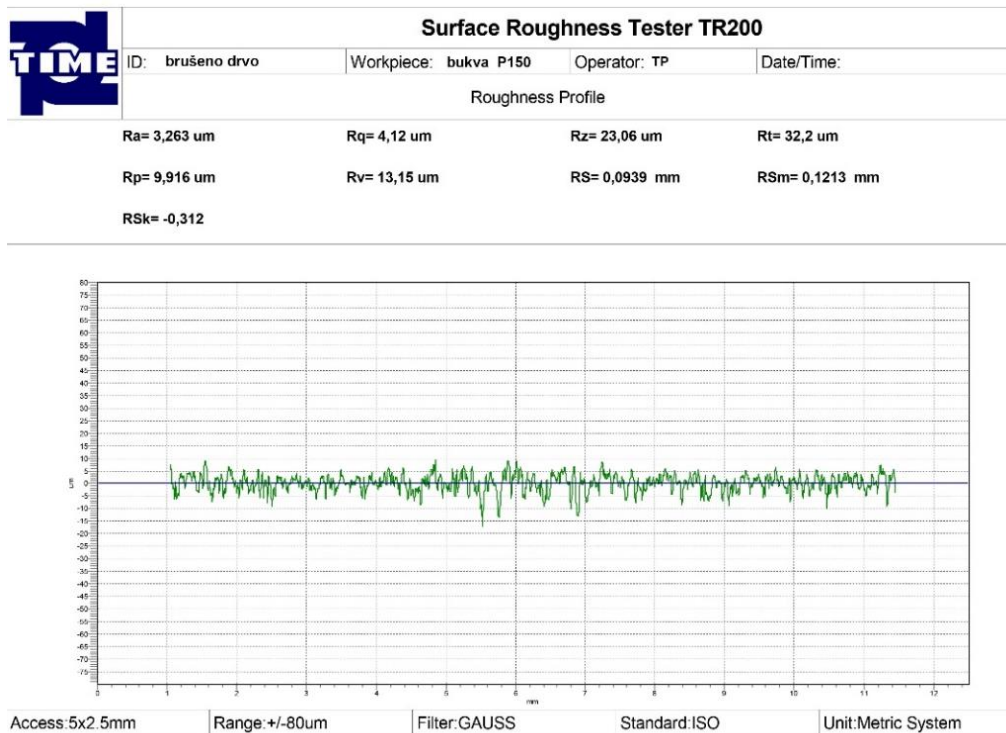
Yoshimoto, T. (1989), *Chemicals extraneous to the lignocellulosic cell wall*, In: Natural Products of Woody Plants, Springer-Verlag, Berlin, 920–931.

Zhou, Y. (2008), *Nanoscale surface modification of wood veneers for adhesion*, Master's Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.

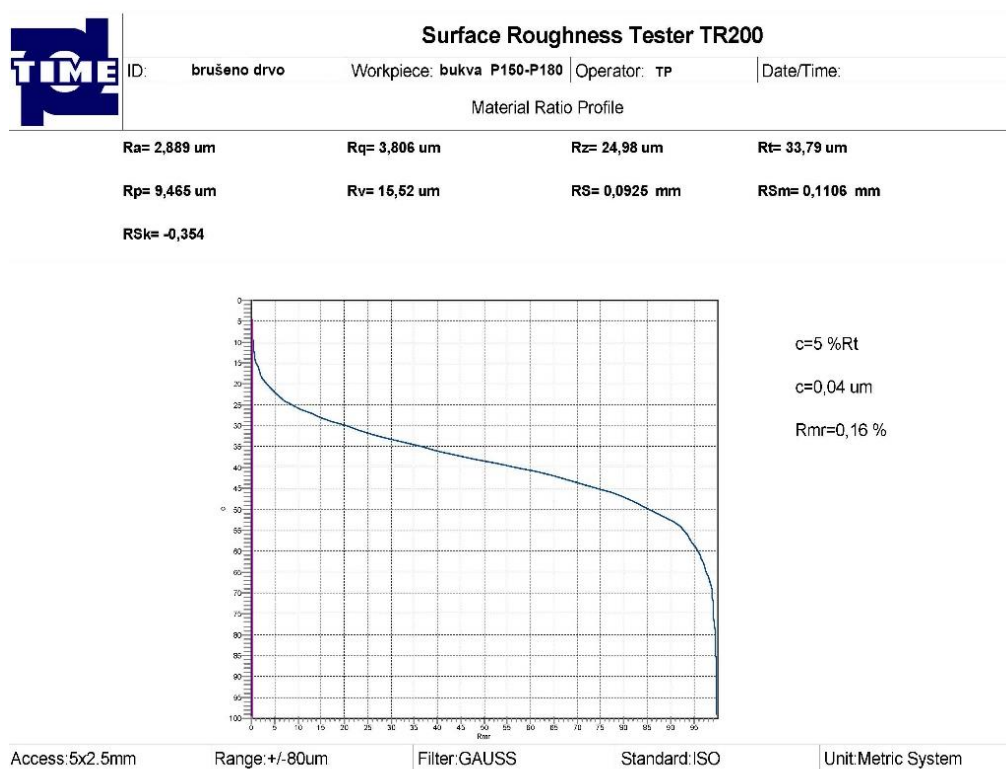
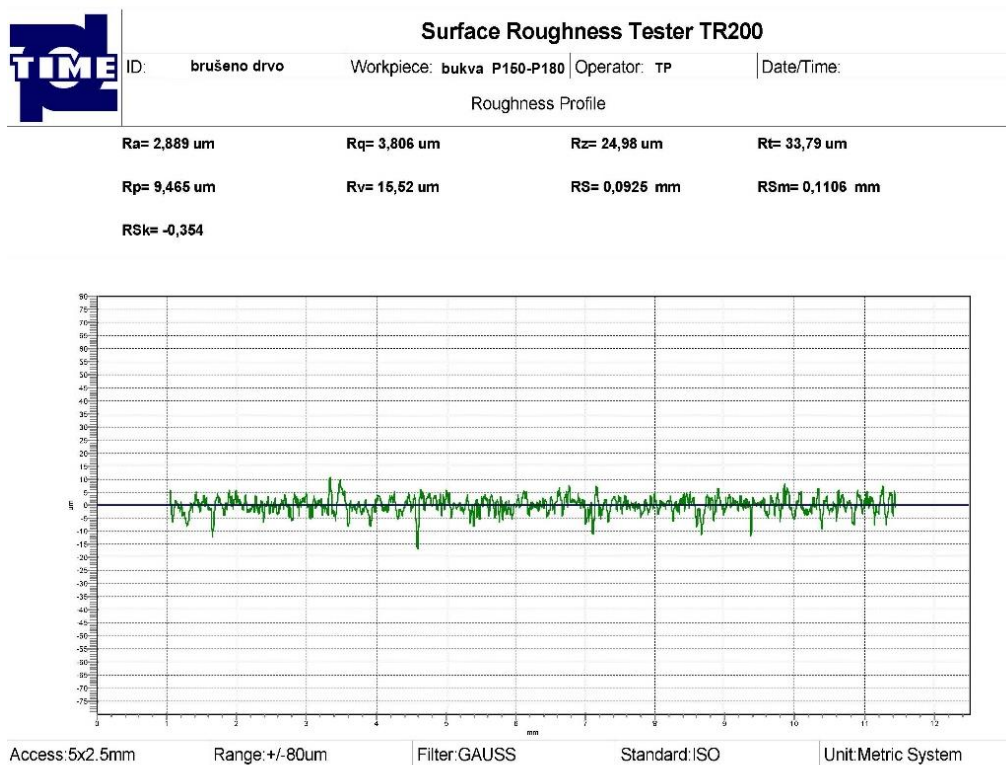
Živanović, R. (1995), *Istraživanja međusobnog odnosa poliuretanskih premaza i kvaliteta obrađenih površina drveta*, Magistarski rad, Šumarski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

9 PRILOZI

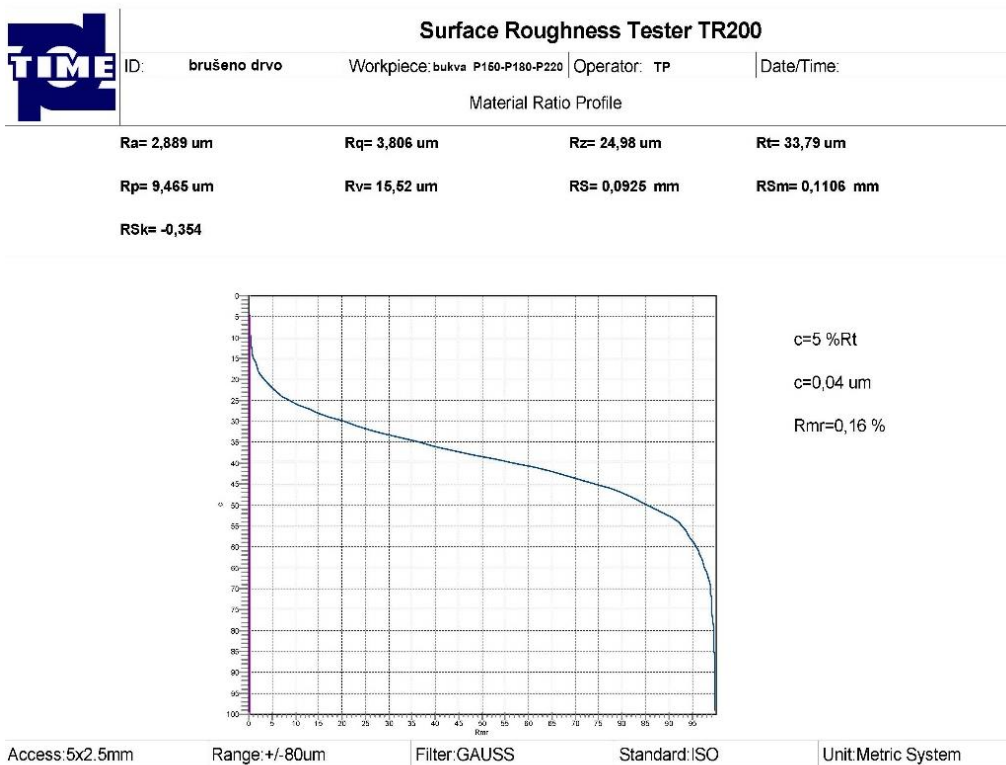
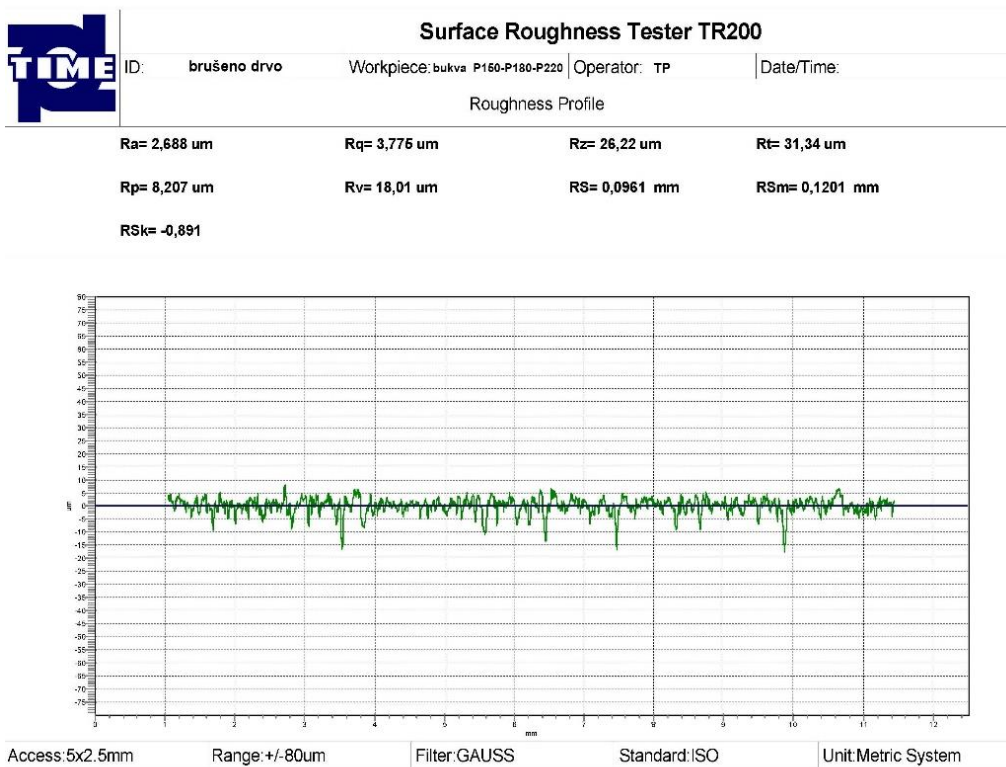
I Snimci efektivnog profila i krive nošenja profila površine



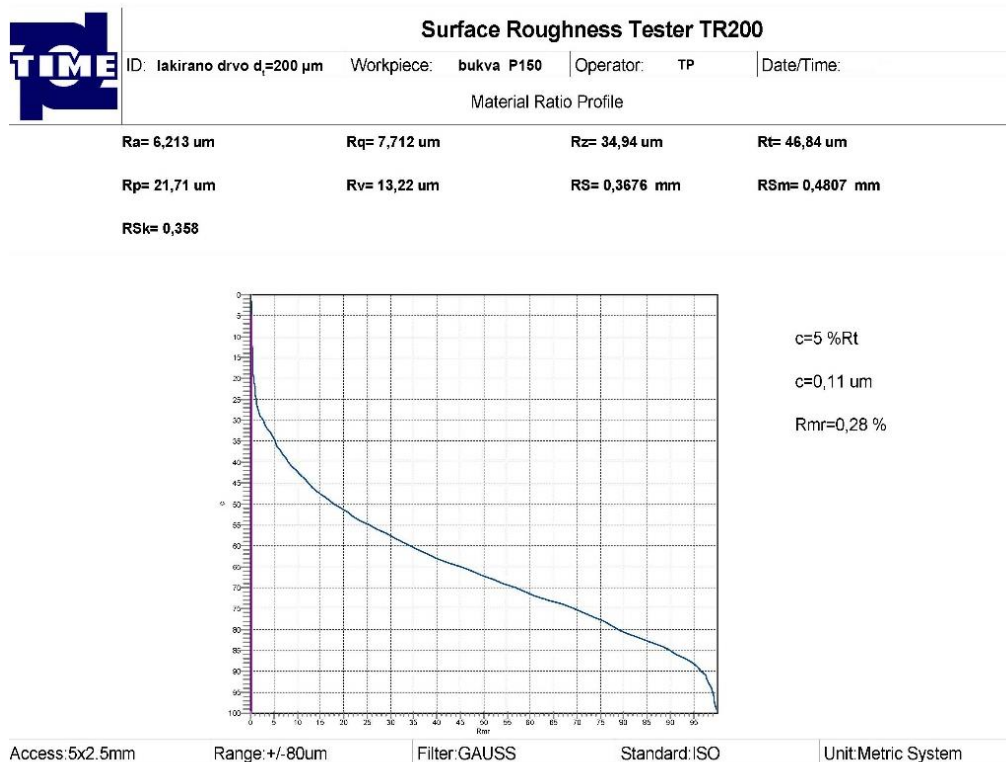
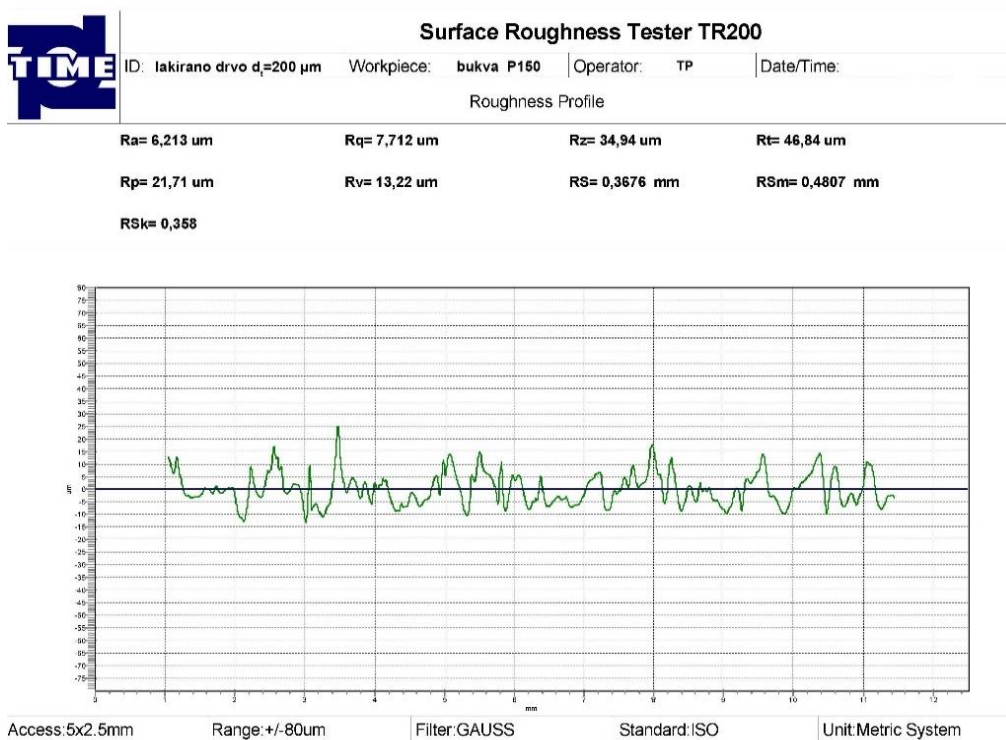
Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve (ručno brušenje: P150)



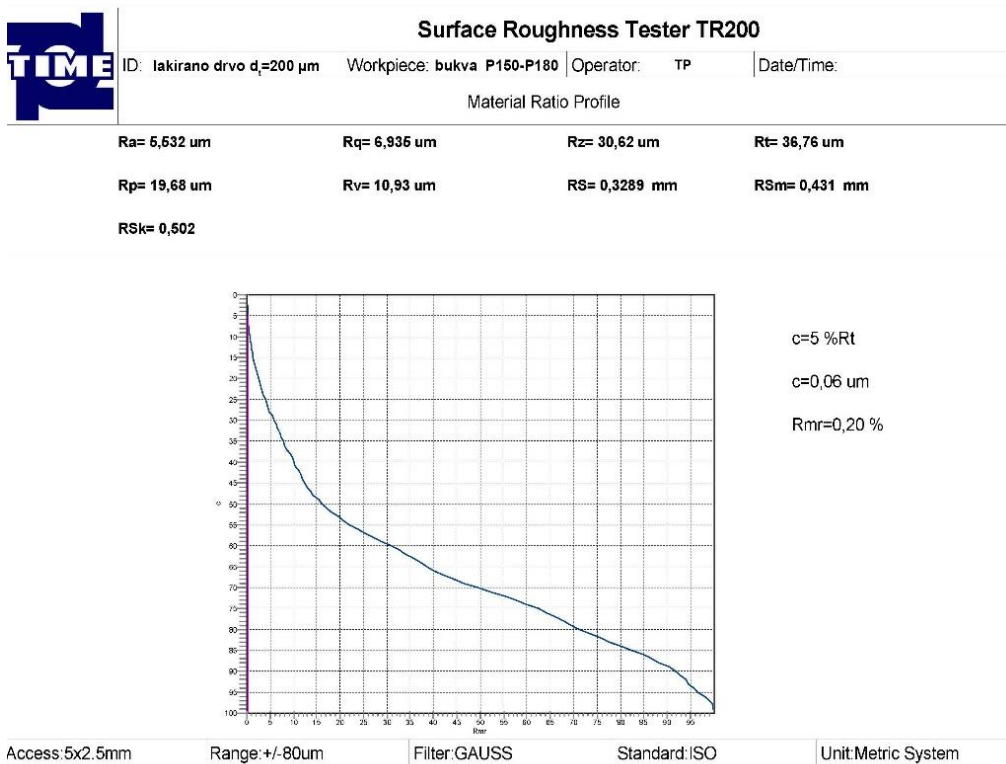
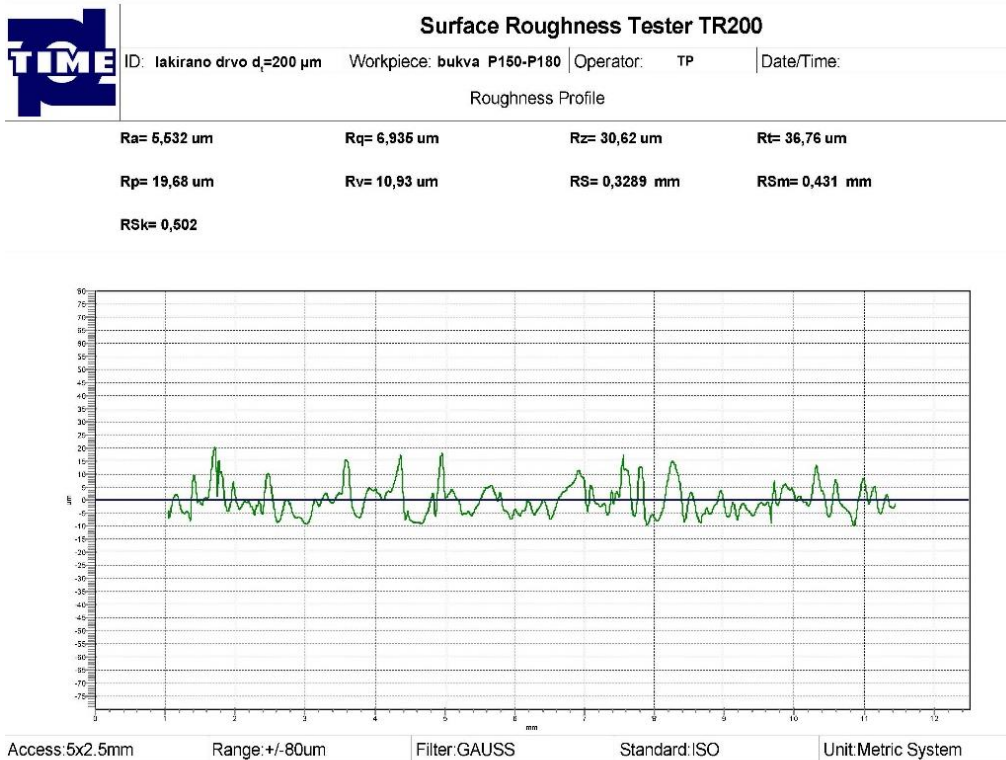
Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve (ručno brušenje: P150 – P180)



Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve
(ručno brušenje: P150 – P180 –P220)



Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150; teorijska debljina mokrog filma premaza: $200\ \mu\text{m}$)



Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180; teorijska debljina mokrog filma premaza: 200 μm)

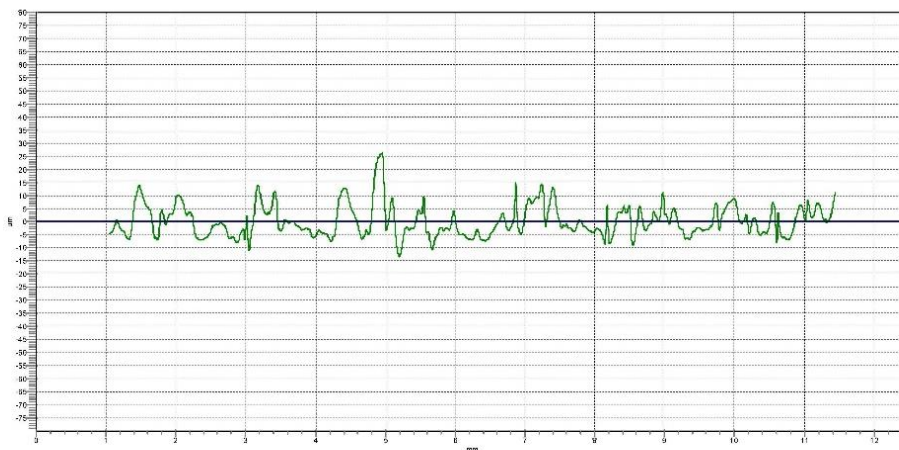


Surface Roughness Tester TR200

ID: lakirano drvo $d_f=200 \mu\text{m}$ Workpiece: bukva P160-P180-P220 Operator: TP Date/Time:

Roughness Profile

Ra= 5,8 μm Rq= 7,175 μm Rz= 32,86 μm Rt= 48,71 μm
 Rp= 19,62 μm Rv= 13,23 μm RS= 0,3676 mm RSm= 0,4629 mm
 RSk= 0,738



Access: 5x2.5mm Range: +/-80 μm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System

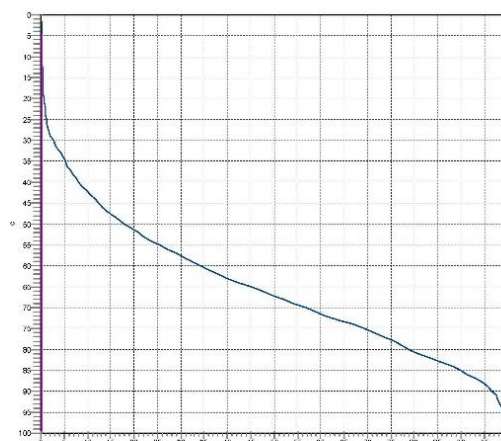


Surface Roughness Tester TR200

ID: lakirano drvo $d_f=200 \mu\text{m}$ Workpiece: bukva P150 Operator: TP Date/Time:

Material Ratio Profile

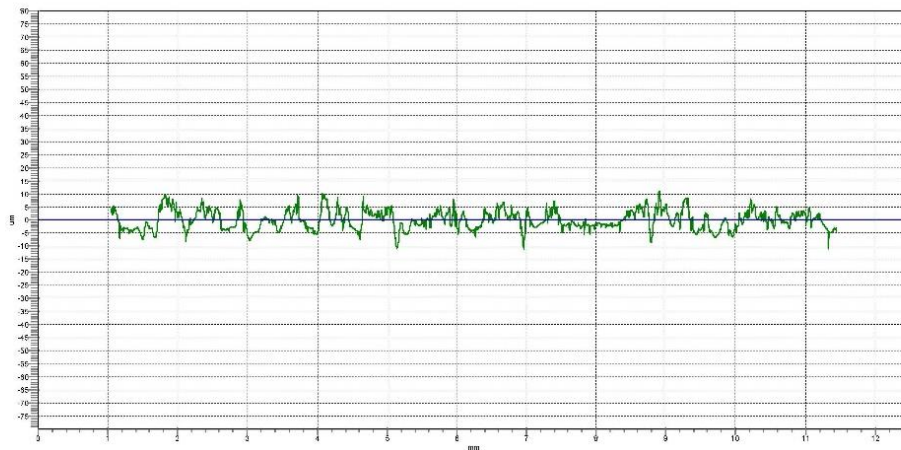
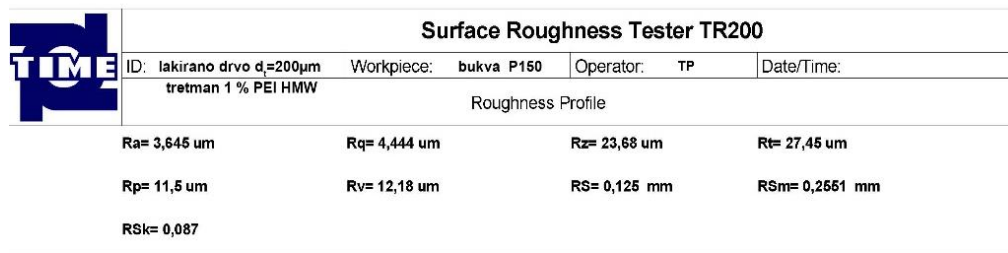
Ra= 6,213 μm Rq= 7,712 μm Rz= 34,94 μm Rt= 46,84 μm
 Rp= 21,71 μm Rv= 13,22 μm RS= 0,3676 mm RSm= 0,4807 mm
 RSk= 0,358



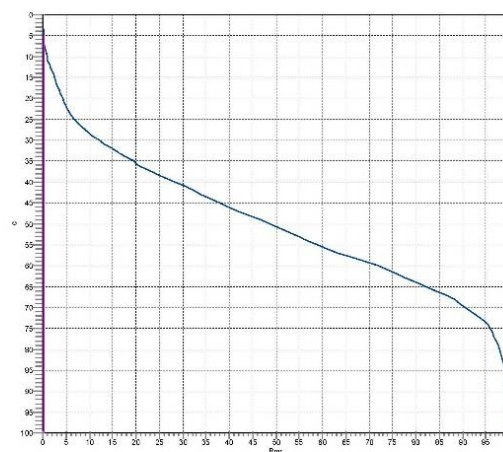
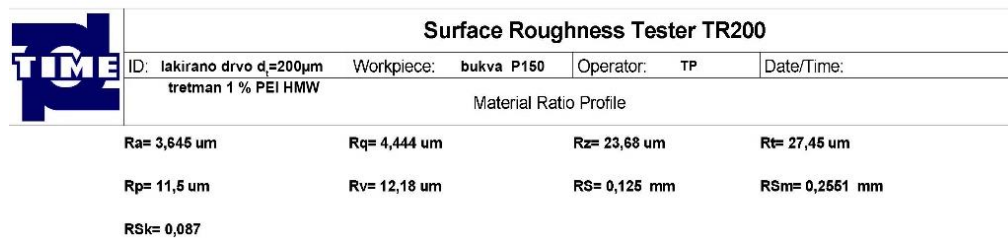
c=5 %Rt
 c=0,11 μm
 Rmr=0,28 %

Access: 5x2.5mm Range: +/-80 μm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180 – P220; teorijska debljina mokrog filma premaza: 200 μm)



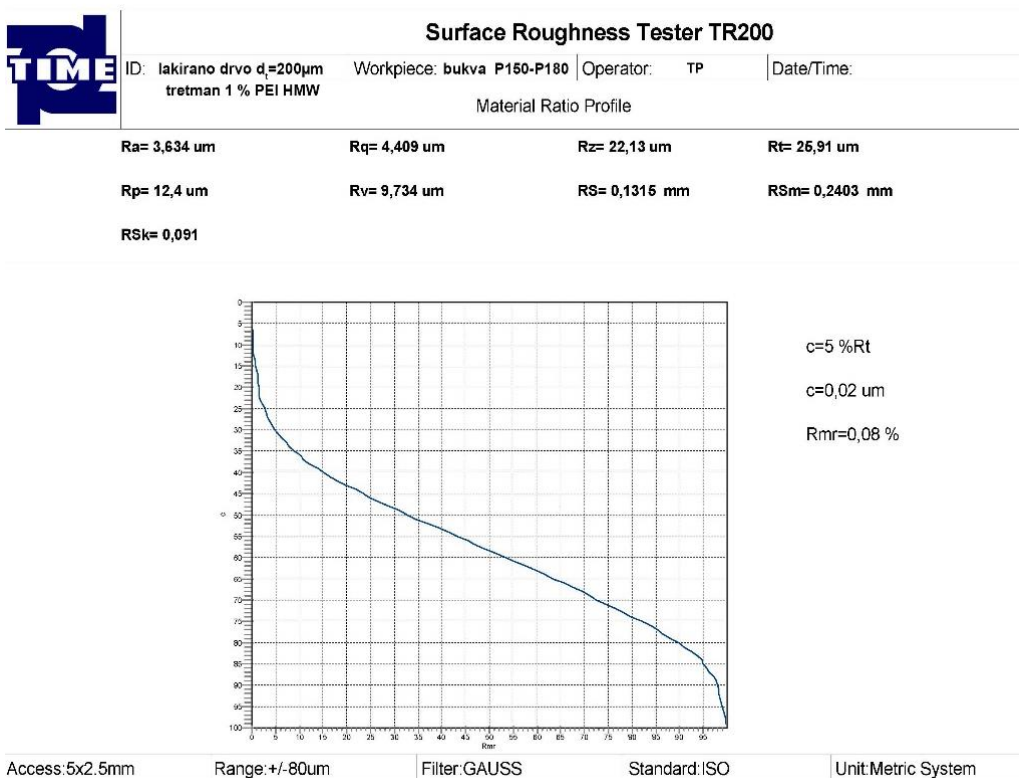
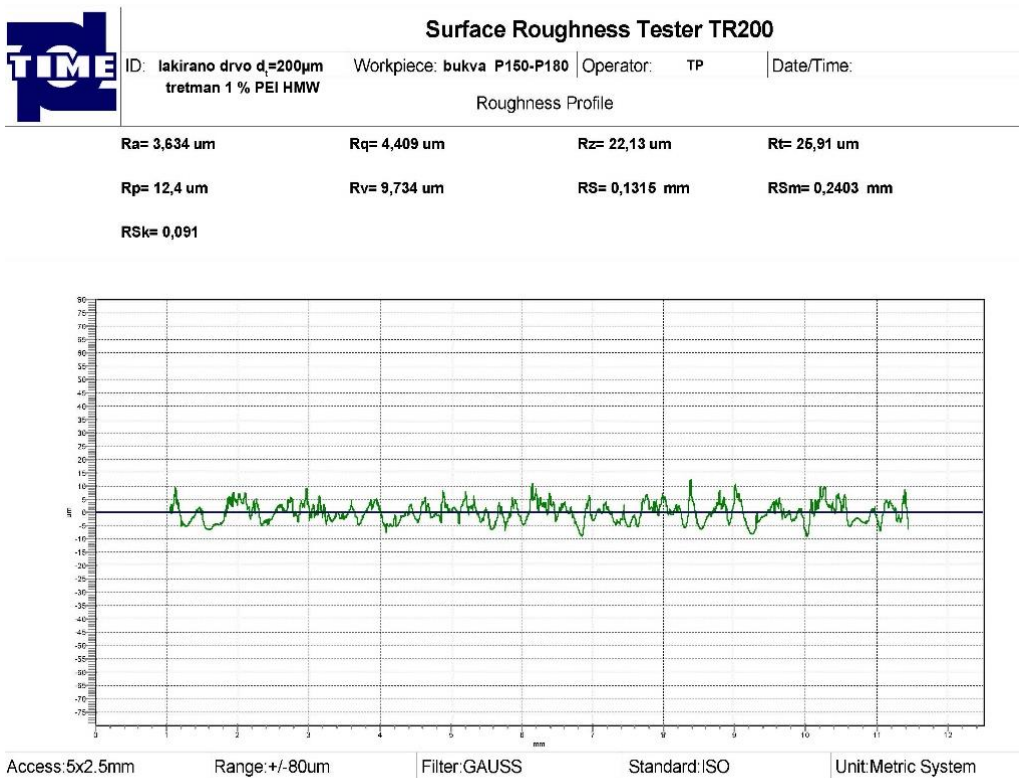
Access: 5x2.5mm Range: +/-80µm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System



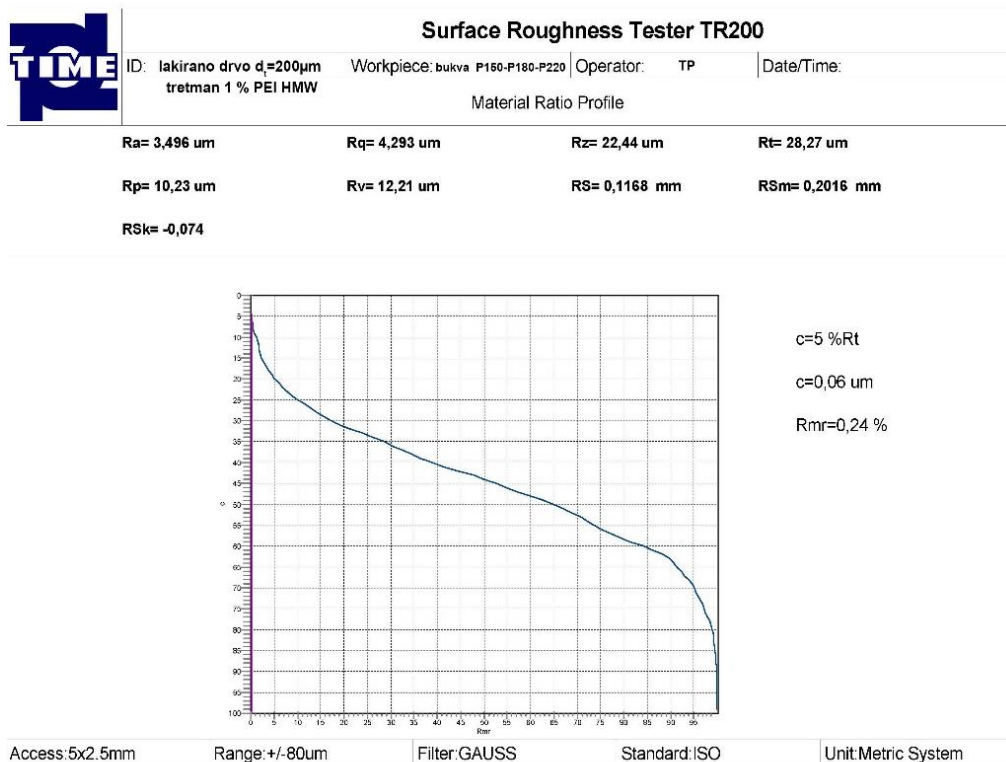
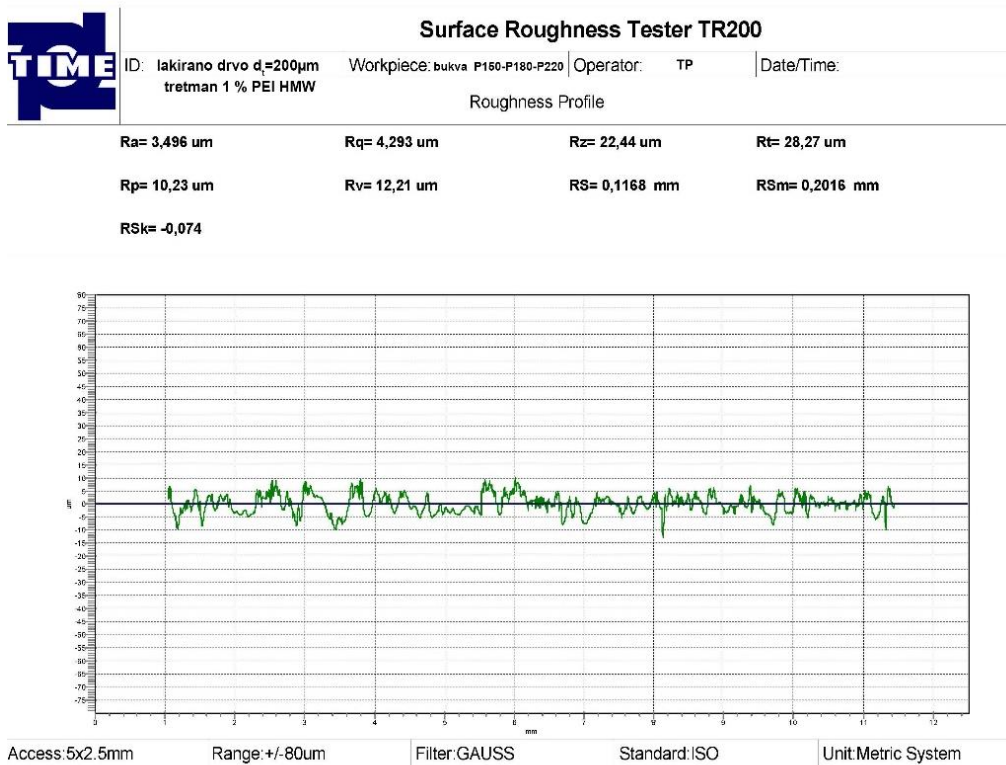
c=5 %Rt
c=0,04 µm
Rmr=0,16 %

Access: 5x2.5mm Range: +/-80µm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150; teorijska debljina mokrog filma premaza: 200 µm)

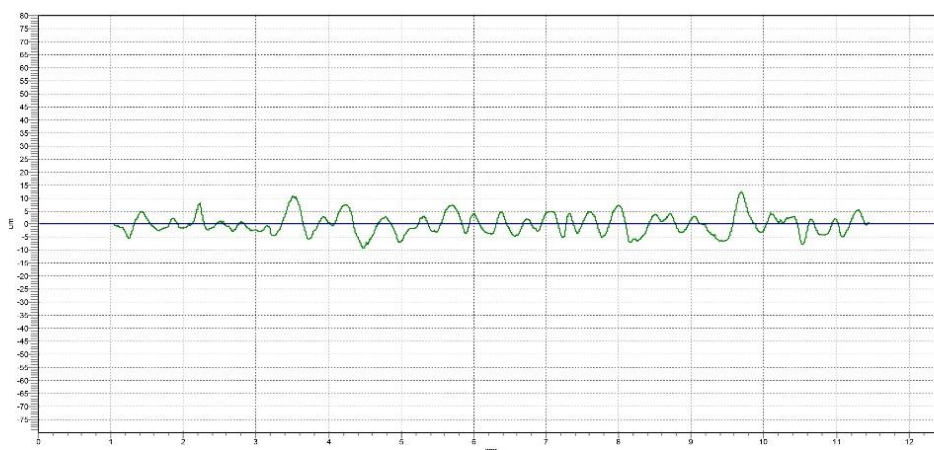


Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180; teorijska debljina mokrog filma premaza: 200 μm)



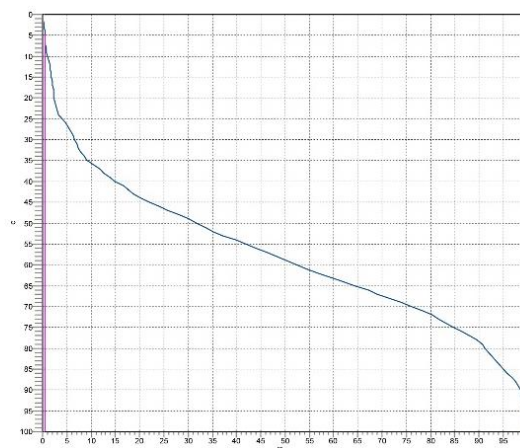
Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180 – P220; teorijska debljina mokrog filma premaza: 200 μm)

TIME	Surface Roughness Tester TR200			
	ID: lakirano drvo d _f =400 μm	Workpiece: bukva P150	Operator: TP	Date/Time:
Roughness Profile				
Ra= 3,672 μm	Rq= 4,494 μm	Rz= 19,69 μm	Rt= 26,63 μm	
Rp= 11,15 μm	Rv= 8,543 μm	RS= 0,4166 mm	RSm= 0,4629 mm	
RSk= 0,251				



Access: 5x2.5mm	Range: +/-80um	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------

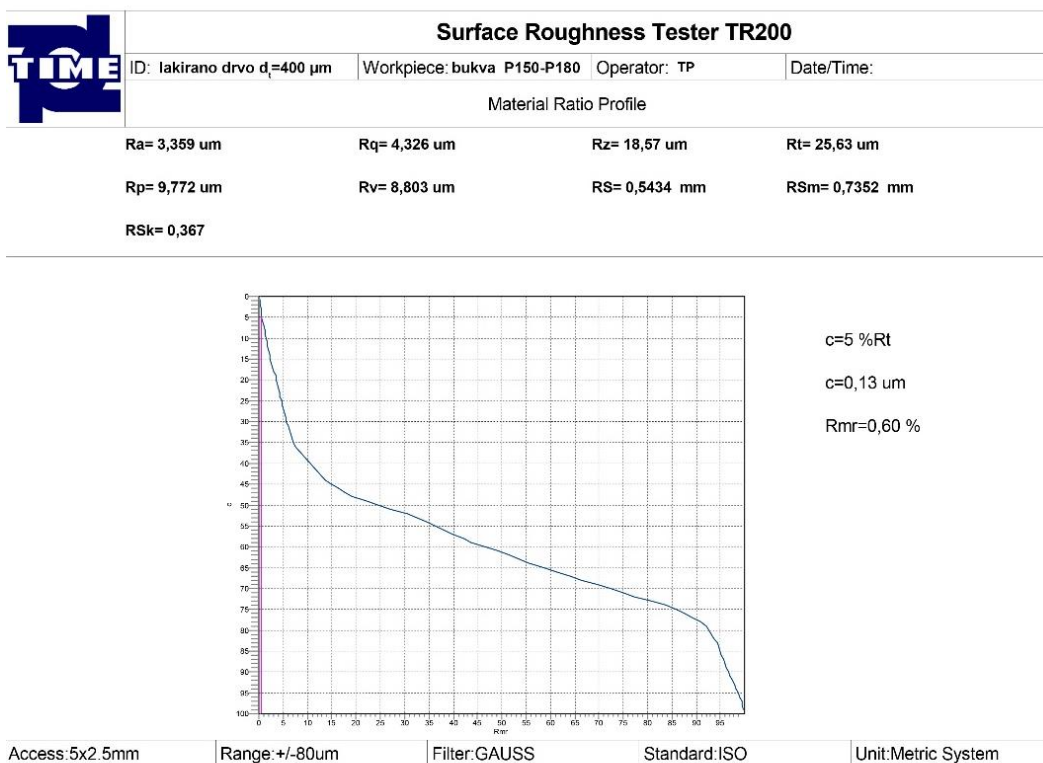
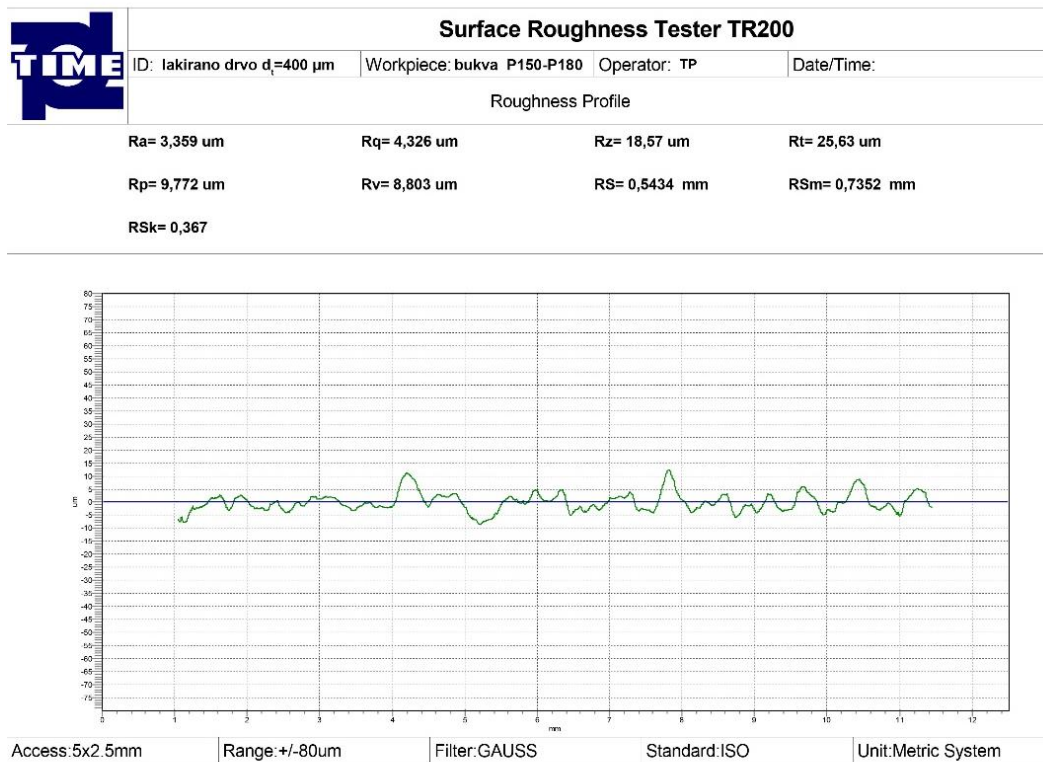
TIME	Surface Roughness Tester TR200			
	ID: lakirano drvo d _f =400 μm	Workpiece: bukva P150	Operator: TP	Date/Time:
Material Ratio Profile				
Ra= 3,672 μm	Rq= 4,494 μm	Rz= 19,69 μm	Rt= 26,63 μm	
Rp= 11,15 μm	Rv= 8,543 μm	RS= 0,4166 mm	RSm= 0,4629 mm	
RSk= 0,251				



c=5 %Rt
c=0,11 μm
Rmr=0,52 %

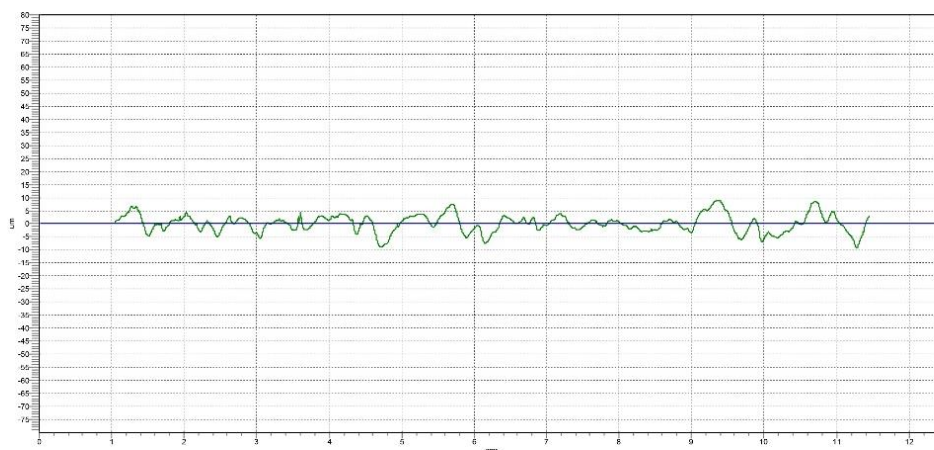
Access: 5x2.5mm	Range: +/-80um	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150; teorijska debljina mokrog filma premaza: 400 μm)



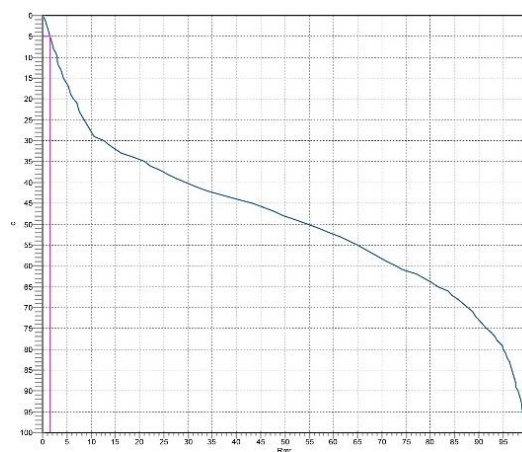
Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180; teorijska debljina mokrog filma premaza: $400 \mu\text{m}$)

Surface Roughness Tester TR200			
TIME	ID: lakirano drvo d=400 µm	Workpiece: bukva P150-P180-P220	Operator: TP
	Date/Time:		
	Roughness Profile		
Ra= 3,211 µm	Rq= 4,049 µm	Rz= 17,43 µm	Rt= 22,31 µm
Rp= 8,937 µm	Rv= 8,495 µm	RS= 0,4464 mm	RSm= 0,6944 mm
RSk= 0,034			



Access: 5x2.5mm	Range: +/-80µm	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------

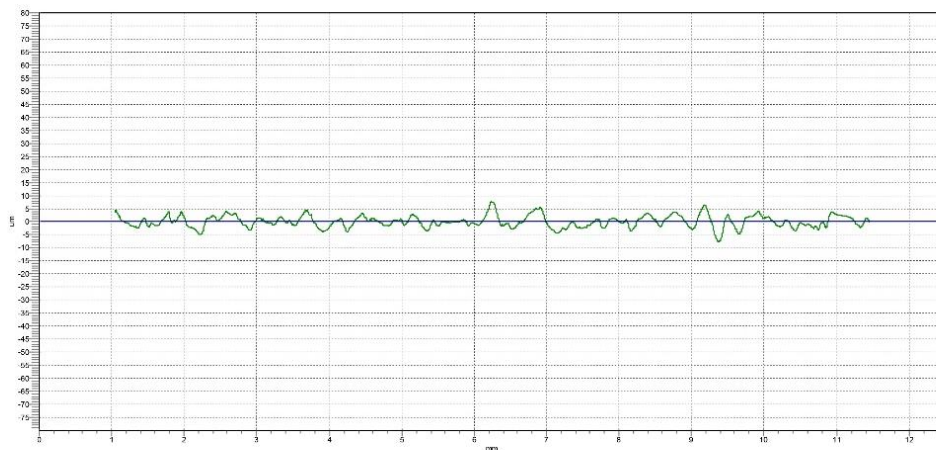
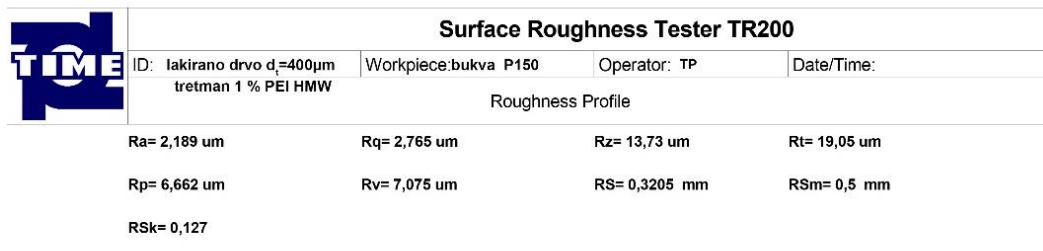
Surface Roughness Tester TR200			
TIME	ID: lakirano drvo d=400 µm	Workpiece: bukva P150-P180-P220	Operator: TP
	Date/Time:		
	Material Ratio Profile		
Ra= 3,211 µm	Rq= 4,049 µm	Rz= 17,43 µm	Rt= 22,31 µm
Rp= 8,937 µm	Rv= 8,495 µm	RS= 0,4464 mm	RSm= 0,6944 mm
RSk= 0,034			



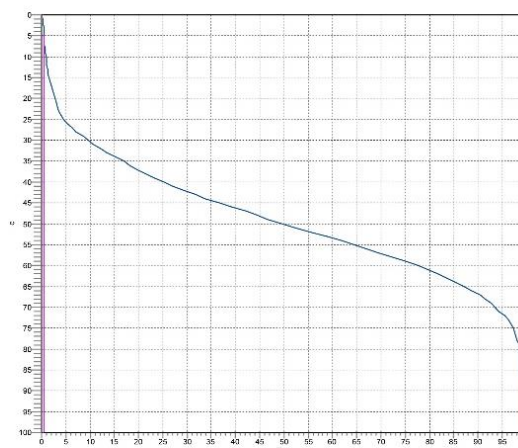
c=5 %Rt
c=0,29 µm
Rmr=1,60 %

Access: 5x2.5mm	Range: +/-80µm	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180 – P220; teorijska debljina mokrog filma premaza: 400 µm)



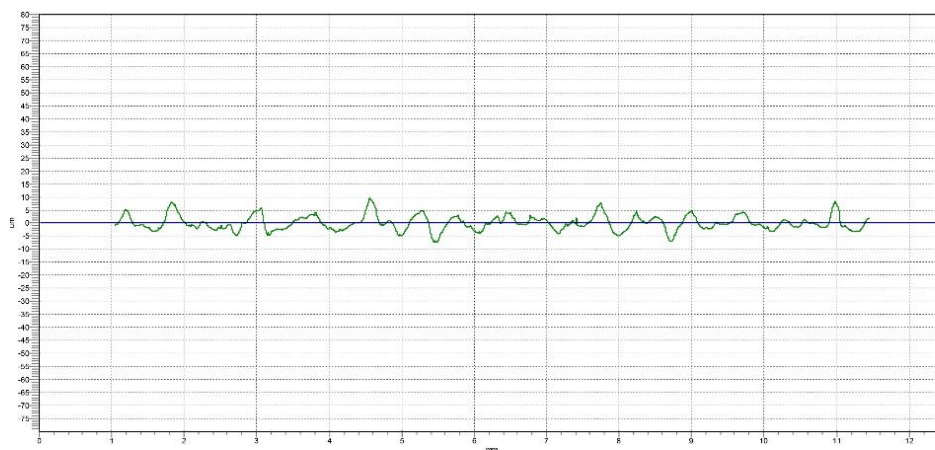
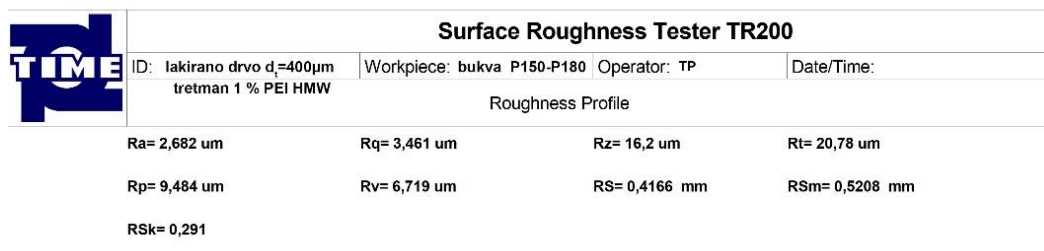
Access: 5x2.5mm Range: +/-80µm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System



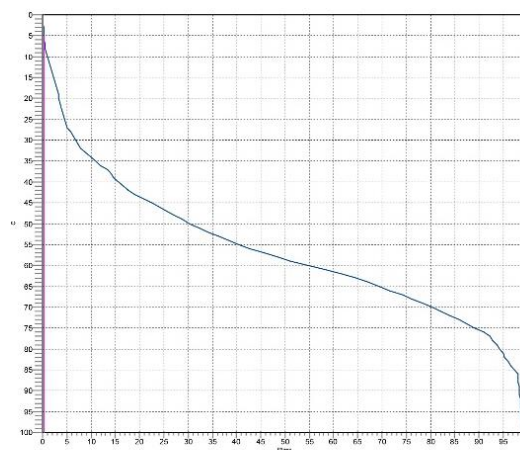
c=5 %Rt
c=0,09 µm
Rmr=0,60 %

Access: 5x2.5mm Range: +/-80µm Filter: GAUSS Standard: ISO Unit: Metric System

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150; teorijska debljina mokrog filma premaza: 400 µm)



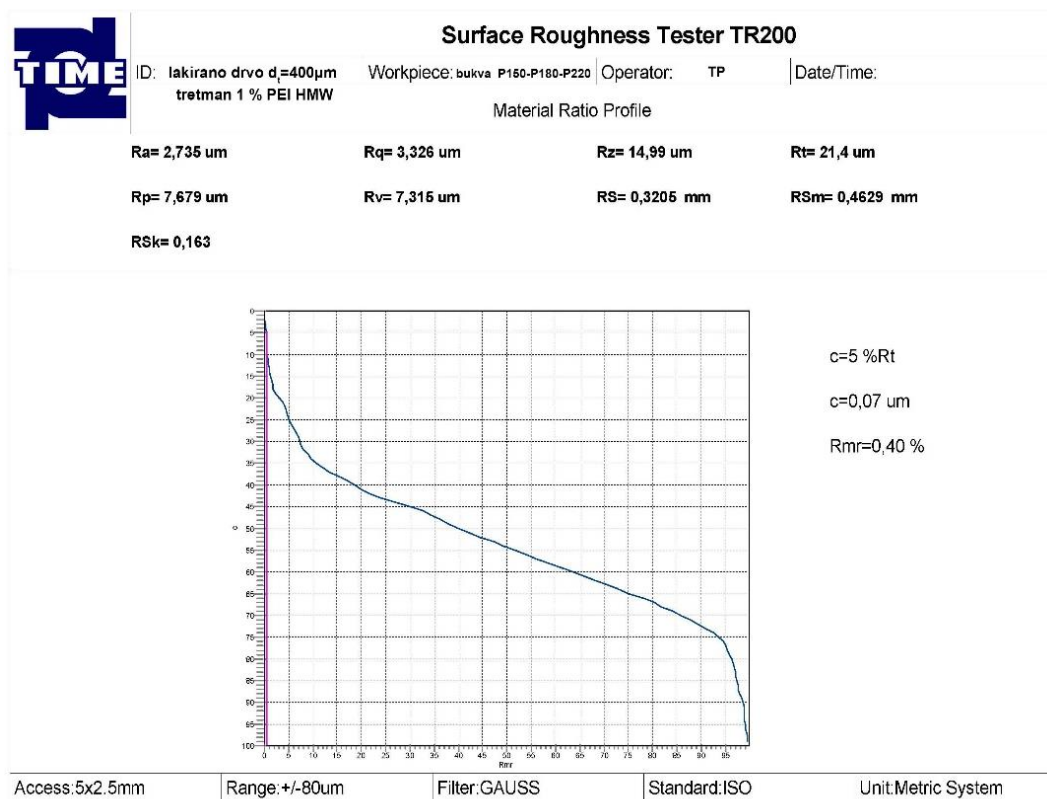
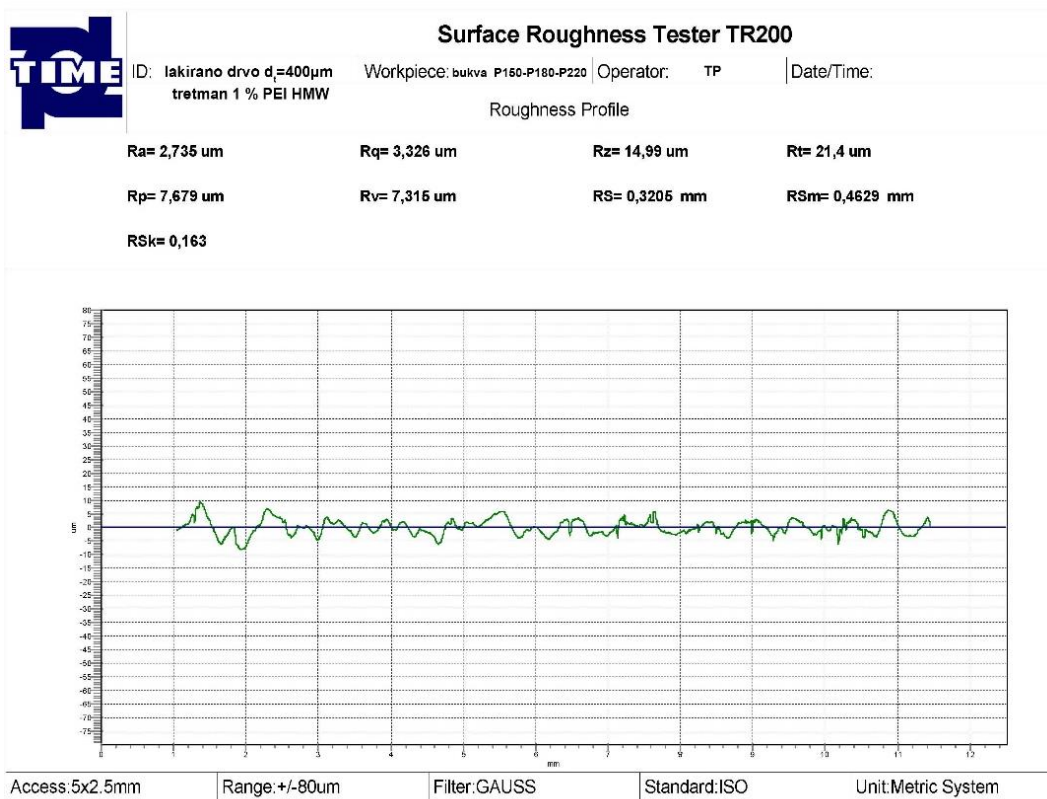
Access: 5x2.5mm	Range: +/-80um	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------



c=5 %Rt
c=0,05 μm
Rmr=0,28 %

Access: 5x2.5mm	Range: +/-80um	Filter: GAUSS	Standard: ISO	Unit: Metric System
-----------------	----------------	---------------	---------------	---------------------

Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180; teorijska debljina mokrog filma premaza: 400 μm)



Efektivni profil i kriva nošenja profila površine drveta bukve lakirane tretirane 1 % rastvorom PEI HMW i lakirane VTA premazom (ručno brušenje: P150 – P180 – P220; teorijska debljina mokrog filma premaza: 400 µm)

II Statistička obrada rezultata predispitvanja

Uticaj sistema brušenja na parametre hrapavosti površine drveta

- Parametar hrapavosti R_a

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: R_a

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Sistem.brusenja	5.443	2	2.722	34.574	.000
Error	4.487	57	.079		
Corrected Total	9.930	59			

a. R Squared = .548 (Adjusted R Squared = .532)

Post Hoc Tests

Dependent Variable: R_a

Tukey HSD

(I) sistem brušenja	(J) sistem brušenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	.39150*	.088722	.000
	P150-P180-P220	.73730*	.088722	.000
P150-P180	P150	-.39150*	.088722	.000
	P150-P180-P220	-.34580*	.088722	.001
P150-P180-P220	P150	-.73730*	.088722	.000
	P150-P180	-.34580*	.088722	.001

- Parametar hrapavosti R_z

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: R_z

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Sistem.brusenja	114.304	2	57.152	5.254	.008
Error	620.032	57	10.878		
Corrected Total	734.336	59			

198.R Squared = .156 (Adjusted R Squared = .126)

Post Hoc Tests

(I) sistem brušenja	(J) sistem brušenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	1.3525	1.04296	.403
	P150-P180-P220	3.3597*	1.04296	.006
P150-P180	P150	-1.3525	1.04296	.403
	P150-P180-P220	2.0072	1.04296	.141
P150-P180-P220	P150	-3.3597*	1.04296	.006
	P150-P180	-2.0072	1.04296	.141

- **Parametar hrapavosti R_t**

Tests of Between-Subjects EffectsDependent Variable: R_t

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	282.073	2	141.036	2.708	.075
Error	2969.150	57	52.090		
Corrected Total	3251.222	59			

198.R Squared = .087 (Adjusted R Squared = .055)

Uticaj sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma VTA premaza na hrapavost lakirane površine

- **Parametar R_a lakirane površine**

Analiza varijanse sa dva faktora

Dependent Variable: Ra.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
sistem.brusenja	5.394	2	2.697	11.950	.000	.307
debljina	72.508	1	72.508	321.284	.000	.856
sistem.brusenja * debljina	.369	2	.185	.818	.447	.029
Error	12.187	54	.226			
Corrected Total	90.457	59				

Univariate Tests

Dependent Variable: Ra.lakiranih

debljina	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
d200 Contrast	3.741	2	1.870	8.287	.001	.235
d200 Error	12.187	54	.226			
d400 Contrast	2.022	2	1.011	4.480	.016	.142
d400 Error	12.187	54	.226			

Each F tests the simple effects of sistem brusenja within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Univariate Tests

Dependent Variable: Ra.lakiranih

sistem brusenja	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
P150 Contrast	27.909	1	27.909	123.668	.000	.696
P150 Error	12.187	54	.226			
P150-P180 Contrast	19.745	1	19.745	87.490	.000	.618
P150-P180 Error	12.187	54	.226			
P150-P180-P220 Contrast	25.223	1	25.223	111.762	.000	.674
P150-P180-P220 Error	12.187	54	.226			

Each F tests the simple effects of debljina within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

- Parametar R_z lakirane površine

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	114.304	2	57.152	5.587	.006
debljina	38.721	1	38.721	3.785	.057
sistem.brusenja * debljina	28.869	2	14.434	1.411	.253
Error	552.442	54	10.230		
Corrected Total	734.336	59			

a. R Squared = .248 (Adjusted R Squared = .178)

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Sistem.brusenja	93.573	2	46.787	.623	.540	.021
Error	4280.538	57	75.097			
Corrected Total	4374.111	59				

a. R Squared = .021 (Adjusted R Squared = -.013)

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Debljina	3659.297	1	3659.297	296.915	.000	.837
Error	714.814	58	12.324			
Corrected Total	4374.111	59				

a. R Squared = .837 (Adjusted R Squared = .834)

- Parametar R_t lakirane površine

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rt.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	171.878	2	85.939	1.696	.193
debljina	8328.931	1	8328.931	164.336	.000
sistem.brusenja * debljina	484.512	2	242.256	4.780	.012
Error	2736.846	54	50.682		
Corrected Total	11722.168	59			

a. R Squared = .767 (Adjusted R Squared = .745)

debljina	(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. ^b
d200	P150	P150-P180	-10.400*	3.184	.006
		P150-P180-P220	-2.516	3.184	1.000
	P150-P180	P150	10.400*	3.184	.006
		P150-P180-P220	7.884*	3.184	.049
	P150-P180-P220	P150	2.516	3.184	1.000
		P150-P180	-7.884*	3.184	.049
d400	P150	P150-P180	3.413	3.184	.865
		P150-P180-P220	2.889	3.184	1.000
	P150-P180	P150	-3.413	3.184	.865
		P150-P180-P220	-.524	3.184	1.000
	P150-P180-P220	P150	-2.889	3.184	1.000
		P150-P180	.524	3.184	1.000

Univariate Tests

debljina		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
d200	Contrast	588.826	2	294.413	5.809	.005
	Error	2736.846	54	50.682		
d400	Contrast	67.565	2	33.782	.667	.518
	Error	2736.846	54	50.682		

Each F tests the simple effects of sistem brusenja within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Univariate Tests

Dependent Variable: Rt.lakiranih

sistem brusenja		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
P150	Contrast	1471.985	1	1471.985	29.043	.000
	Error	2736.846	54	50.682		
P150-P180	Contrast	4796.014	1	4796.014	94.629	.000
	Error	2736.846	54	50.682		
P150-P180-P220	Contrast	2545.445	1	2545.445	50.224	.000
	Error	2736.846	54	50.682		

Each F tests the simple effects of debljina within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Uticaj sistema brušenja i debljine mokrog filma premaza na jačinu adhezije VTA premaza

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	7.089	2	3.544	15.668	.000
debljina	2.507	1	2.507	11.084	.002
sistem.brusenja * debljina	.485	2	.243	1.072	.350
Error	11.085	49	.226		
Corrected Total	21.126	54			

a. R Squared = .475 (Adjusted R Squared = .422)

Tests of Between-Subjects Effect

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	6.926	2	3.463	12.682	.000
Error	14.200	52	.273		
Corrected Total	21.126	54			

a. R Squared = .328 (Adjusted R Squared = .302)

Multiple Comparisons

Dependent Variable: adhezija

Tukey HSD

(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	.1484	.15431	.604
	P150-P180-P220	.8304*	.15879	.000
P150-P180	P150	-.1484	.15431	.604
	P150-P180-P220	.6820*	.15879	.000
P150-P180-P220	P150	-.8304*	.15879	.000
	P150-P180	-.6820*	.15879	.000

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	2.655	1	2.655	7.617	.008
Error	18.472	53	.349		
Corrected Total	21.126	54			

a. R Squared = .126 (Adjusted R Squared = .109)

Uticaj sistema brušenja na parametre hrapavosti površine uzoraka drveta tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW

- R_a površine tretiranog drveta

Analiza varijanse sa jednim faktorom**Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: Ra.nakon.tretmana

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	26.683	2	13.341	26.434	.000
Error	28.769	57	.505		
Corrected Total	55.451	59			

a. R Squared = .481 (Adjusted R Squared = .463)

(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	1.12535*	.224658	.000
	P150-P180-P220	1.58805*	.224658	.000
P150-P180	P150	-1.12535*	.224658	.000
	P150-P180-P220	.46270	.224658	.108
P150-P180-P220	P150	-1.58805*	.224658	.000
	P150-P180	-.46270	.224658	.108

- R_z površine tretiranog drveta

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz.nakon.tretmana

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	1555.471	2	777.735	22.355	.000
Error	1983.036	57	34.790		
Corrected Total	3538.506	59			

a. R Squared = .440 (Adjusted R Squared = .420)

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Rz.nakon.tretmana

Tukey HSD

(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	9.2650*	1.86521	.000
	P150-P180-P220	11.8630*	1.86521	.000
P150-P180	P150	-9.2650*	1.86521	.000
	P150-P180-P220	2.5980	1.86521	.351
P150-P180-P220	P150	-11.8630*	1.86521	.000
	P150-P180	-2.5980	1.86521	.351

- R_t površine tretiranog drveta

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rt.nakon.tretmana

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
sistem.brusenja	3575.142	2	1787.571	19.303	.000
Error	5278.431	57	92.604		
Corrected Total	8853.573	59			

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Rt.nakon.tretmana
Tukey HSD

(I) sistem brusnja	(J) sistem brusnja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	13.6700*	3.04309	.000
	P150-P180-P220	18.1480*	3.04309	.000
P150-P180	P150	-13.6700*	3.04309	.000
	P150-P180-P220	4.4780	3.04309	.312
P150-P180-P220	P150	-18.1480*	3.04309	.000
	P150-P180	-4.4780	3.04309	.312

Uticaj sistema brušenja i teorijske debljine mokrog filma VTA premaza na hrapavost lakirane površine uzoraka tretiranih 1 % PEI HMW

- Parametra R_a lakirane površine uzoraka tretiranih 1 % PEI HMW

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Ra.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	1.940	1	1.940	18.668	.000
sistem.brusnja	.130	2	.065	.627	.539
debljina * sistem.brusnja	.995	2	.498	4.788	.013
Error	5.196	50	.104		
Corrected Total	8.264	55			

a. R Squared = .371 (Adjusted R Squared = .308)

Univariate Tests

Dependent Variable: Ra.lakiranih

sistem brusnja		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
P150	Contrast	2.191	1	2.191	21.079	.000
	Error	5.196	50	.104		
P150-P180	Contrast	.782	1	.782	7.528	.008
	Error	5.196	50	.104		
P150-P180-P220	Contrast	.004	1	.004	.037	.848
	Error	5.196	50	.104		

Each F tests the simple effects of debljina within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

debljina	(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. ^b
d200	P150	P150-P180	.129	.144	1.000
		P150-P180-P220	.222	.148	.419
	P150-P180	P150	-.129	.144	1.000
		P150-P180-P220	.094	.148	1.000
	P150-P180-P220	P150	-.222	.148	.419
		P150-P180	-.094	.148	1.000
d400	P150	P150-P180	-.098	.159	1.000
		P150-P180-P220	-.411*	.144	.019
	P150-P180	P150	.098	.159	1.000
		P150-P180-P220	-.313	.159	.162
	P150-P180-P220	P150	.411*	.144	.019
		P150-P180	.313	.159	.162

Univariate Tests

Dependent Variable: Ra.lakiranih

debljina		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
d200	Contrast	.238	2	.119	1.143	.327
	Error	5.196	50	.104		
d400	Contrast	.905	2	.453	4.355	.018
	Error	5.196	50	.104		

Each F tests the simple effects of sistem brusenja within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

- **Parametar R_z lakirane površine uzoraka tretiranih 1 % PEI HMW**

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	288.466	1	288.466	69.323	.000
sistem.brusenja	8.886	2	4.443	1.068	.352
debljina * sistem.brusenja	55.378	2	27.689	6.654	.003
Error	208.059	50	4.161		
Corrected Total	572.241	55			

a. R Squared = .636 (Adjusted R Squared = .600)

Univariate Tests

Dependent Variable: Rz.lakiranih

sistem brusenja		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
P150	Contrast	270.333	1	270.333	64.966	.000
	Error	208.059	50	4.161		
P150-P180	Contrast	42.232	1	42.232	10.149	.002
	Error	208.059	50	4.161		
P150-P180-P220	Contrast	47.881	1	47.881	11.507	.001
	Error	208.059	50	4.161		

Each F tests the simple effects of debljina within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Univariate Tests

Dependent Variable: Rz.lakiranih

debljina		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
d200	Contrast	46.444	2	23.222	5.581	.006
	Error	208.059	50	4.161		
d400	Contrast	21.304	2	10.652	2.560	.087
	Error	208.059	50	4.161		

Each F tests the simple effects of sistem brusenja within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

debljina	(I) sistem brusenja	(J) sistem brusenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. ^b
d200	P150	P150-P180	2.965*	.912	.006
		P150-P180-P220	2.116	.937	.085
	P150-P180	P150	-2.965*	.912	.006
		P150-P180-P220	-.849	.937	1.000
	P150-P180-P220	P150	-2.116	.937	.085
		P150-P180	.849	.937	1.000
d400	P150	P150-P180	-1.185	1.005	.732
		P150-P180-P220	-2.058	.912	.085
	P150-P180	P150	1.185	1.005	.732
		P150-P180-P220	-.873	1.005	1.000
	P150-P180-P220	P150	2.058	.912	.085
		P150-P180	.873	1.005	1.000

- Parametar R_t lakirane površine uzoraka tretiranih 1 % PEI HMW

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rt.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	265.890	1	265.890	17.735	.000
sistem.brusenja	15.795	2	7.898	.527	.594
debljina * sistem.brusenja	98.934	2	49.467	3.299	.045
Error	749.633	50	14.993		
Corrected Total	1153.339	55			

a. R Squared = .350 (Adjusted R Squared = .285)

Univariate Tests

Dependent Variable: Rt.lakiranih

debljina		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
d200	Contrast	86.960	2	43.480	2.900	.064
	Error	749.633	50	14.993		
d400	Contrast	36.678	2	18.339	1.223	.303
	Error	749.633	50	14.993		

Each F tests the simple effects of sistem brusenja within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rt.lakiranih

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	280.067	1	280.067	17.318	.000
Error	873.272	54	16.172		
Corrected Total	1153.339	55			

a. R Squared = .243 (Adjusted R Squared = .229)

Univariate Tests

Dependent Variable: Rt.lakiranih

sistem brusenja		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
P150	Contrast	303.498	1	303.498	20.243	.000
	Error	749.633	50	14.993		
P150-P180	Contrast	6.076	1	6.076	.405	.527
	Error	749.633	50	14.993		
P150-P180-P220	Contrast	82.795	1	82.795	5.522	.023
	Error	749.633	50	14.993		

Each F tests the simple effects of debljina within each level combination of the other effects shown. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Uticaj sistema brušenja i debljine mokrog filma premaza na jačinu adhezije VTA premaza uzoraka tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	1.289	1	1.289	6.095	.017
sistem.brusenja	4.495	2	2.247	10.627	.000
debljina * sistem.brusenja	1.180	2	.590	2.790	.072
Error	9.939	47	.211		
Corrected Total	16.593	52			

a. R Squared = .401 (Adjusted R Squared = .337)

- debljina**

ANOVA

adhezija

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	.982	1	.982	3.209	.079
Within Groups	15.610	51	.306		
Total	16.593	52			

- sistem brušenja**

ANOVA

adhezija

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	4.275	2	2.137	8.676	.001
Within Groups	12.318	50	.246		
Total	16.593	52			

Multiple Comparisons

Dependent Variable: adhezija
Games-Howell

(I) sistem brušenja	(J) sistem brušenja	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
P150	P150-P180	.31405	.19291	.248
	P150-P180-P220	.68833*	.15801	.001
P150-P180	P150	-.31405	.19291	.248
	P150-P180-P220	.37428*	.14884	.048
P150-P180-P220	P150	-.68833*	.15801	.001
	P150-P180	-.37428*	.14884	.048

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Poređenje jačine adhezije VTA premaza uzoraka brušenih u istim sistemima sa istom debljinom mokrog filma premaza, sa i bez prethodnog tretmana 1 % rastvorom PEI HMW

- **Teorijska debljina mokrog filma 200 µm**

I sistem brušenja**Analiza varijanse sa jednim faktorom****Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III 234µm f Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	.196	1	.196	.857	.367
Error	4.119	18	.229		
Corrected Total	4.315	19			

a. R Squared = .045 (Adjusted R Squared = -.008)

II sistem brušenja**Analiza varijanse sa jednim faktorom****Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III 234µm f Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	1.735	1	1.735	9.518	.006
Error	3.280	18	.182		
Corrected Total	5.015	19			

a. R Squared = .346 (Adjusted R Squared = .310)

III sistem brušenja**Analiza varijanse sa jednim faktorom****Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	.100	1	.100	.653	.431
Error	2.445	16	.153		
Total	189.821	18			
Corrected Total	2.545	17			

a. R Squared = .039 (Adjusted R Squared = -.021)

Poređenje jačine adhezije VTA premaza uzoraka brušenih u sistemu I sa istim debljinama mokrog filma, sa i bez prethodnog tretmana 1 % rastvorom PEI HMW

- $d = 200 \mu\text{m}$

Analiza varijanse sa jednim faktorom**Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	.196	1	.196	.857	.367
Error	4.119	18	.229		
Corrected Total	4.315	19			

a. R Squared = .045 (Adjusted R Squared = -.008)

- $d = 400 \mu\text{m}$

Analiza varijanse sa jednim faktorom**Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	1.314	1	1.314	3.363	.087
Error	5.863	15	.391		
Corrected Total	7.178	16			

a. R Squared = .183 (Adjusted R Squared = .129)

Poređenje jačine adhezije VTA premaza uzoraka brušenih u sistemu I i tretiranih 1 % rastvorom PEI HMW različitih debljina mokrog filma premaza

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
debljina	.263	1	.263	.718	.409
Error	5.861	16	.366		
Corrected Total	6.124	17			

a. R Squared = .043 (Adjusted R Squared = -.017)

III Statistička obrada rezultata osnovnih ispitivanja

Hrapavost tretirane površine

Uticaj vrste, molekulske mase i koncentracije rastvora polielektrolita na hrapavost R_a tretirane površine

Analiza varijanse sa tri faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: porast_Ra

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tretman	16.490	1	16.490	20.011	.000
MW	171.729	1	171.729	208.408	.000
koncentracija	46.457	2	23.228	28.190	.000
tretman * MW	.120	1	.120	.146	.703
tretman * koncentracija	2.793	2	1.397	1.695	.185
MW * koncentracija	2.415	2	1.208	1.465	.232
tretman * MW * koncentracija	42.776	2	21.388	25.956	.000
Error	286.753	348	.824		
Corrected Total	569.533	359			

a. R Squared = .497 (Adjusted R Squared = .481)

Hrapavost lakirane površine

Poređenje hrapavosti lakirane površine tretiranih i netretiranih uzoraka drveta

- R_a lakirane površine

ANOVA

Ra lakirane površine

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	325.05	18.00	18.06	73.19	.00
Within Groups	135.95	551.00	.25		
Total	460.99	569.00			

Post Hoc Tests

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Ra lakirane površine

Games-Howell

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
Netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	1.15*	.18	.00
	1 % PEI LMW	2.71*	.16	.00
	2 % PEI LMW	2.41*	.17	.00
	0,5 % PEI HMW	2.55*	.17	.00
	1 % PEI HMW	3.34*	.15	.00
	2 % PEI HMW	2.66*	.15	.00
	0,5 % PDADMAC LMW	2.43*	.15	.00
	1 % PDADMAC LMW	1.47*	.18	.00
	2 % PDADMAC LMW	1.94*	.16	.00
	0,5 % PDADMAC HMW	2.22*	.17	.00
	1 % PDADMAC HMW	2.97*	.17	.00
	2 % PDADMAC HMW	2.22*	.17	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	2.95*	.15	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	2.74*	.16	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	2.68*	.15	.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	2.51*	.16	.00
1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	2.30*	.15	.00	
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	1.45*	.18	.00	

The mean difference is significant at the 0.05 level.*

- R_z lakirane površine

Post Hoc Tests

Multiple Comparisons

Dependent Variable: R_z lakirane površine

Games-Howell

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
Netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	5.93*	1.31	.00
	1 % PEI LMW	14.29*	1.07	.00
	2 % PEI LMW	12.70*	1.13	.00
	0,5 % PEI HMW	12.13*	1.18	.00
	1 % PEI HMW	17.70*	1.12	.00
	2 % PEI HMW	14.49*	1.12	.00
	0,5 % PDADMAC LMW	11.94*	1.10	.00
	1 % PDADMAC LMW	8.29*	1.19	.00
	2 % PDADMAC LMW	10.98*	1.12	.00
	0,5 % PDADMAC HMW	11.08*	1.23	.00
	1 % PDADMAC HMW	15.85*	1.16	.00
	2 % PDADMAC HMW	11.56*	1.19	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	15.99*	1.19	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	13.12*	1.15	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	14.77*	1.07	.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	12.63*	1.16	.00
1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	11.37*	1.11	.00	
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	9.45*	1.55	.00	

The mean difference is significant at the 0.05 level.*

- R_t lakirane površine

Post Hoc Tests

Multiple Comparisons

Dependent Variable: R_t lakirane površine
Games-Howell

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
Netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	10.76*	2.07	.00
	1 % PEI LMW	21.79*	1.92	.00
	2 % PEI LMW	19.95*	1.88	.00
	0,5 % PEI HMW	15.40*	2.15	.00
	1 % PEI HMW	23.27*	1.91	.00
	2 % PEI HMW	20.34*	2.08	.00
	0,5 % PDADMAC LMW	17.51*	1.93	.00
	1 % PDADMAC LMW	12.52*	2.17	.00
	2 % PDADMAC LMW	16.02*	2.08	.00
	0,5 % PDADMAC HMW	15.94*	2.10	.00
	1 % PDADMAC HMW	24.39*	2.01	.00
	2 % PDADMAC HMW	15.86*	2.26	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	21.96*	2.16	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	21.37*	1.92	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	22.97*	1.89	.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	19.97*	1.99	.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	17.02*	2.06	.00
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	11.93*	2.26	.00	

The mean difference is significant at the 0.05 level.*

Analiza uticaja vrste polielektrolita (PEI i PDADMAC), molekulske mase (LMW i HMW) i koncentracije (0,5; 1 i 2 %) na R_a hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa tri faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: R_a lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	36.985	1	36.985	145.779	.000
tretman	6.203	1	6.203	24.451	.000
koncentracija	17.105	2	8.553	33.711	.000
MW * tretman	1.336	1	1.336	5.266	.022
MW * koncentracija	9.676	2	4.838	19.070	.000
tretman * koncentracija	26.353	2	13.176	51.936	.000
MW * tretman * koncentracija	23.909	2	11.955	47.120	.000
Error	88.289	348	.254		
Corrected Total	209.857	359			

a. R Squared = .579 (Adjusted R Squared = .566)

Analiza uticaja dodatka soli NaCl u različitoj količini (0,01 M; 0,1 M i 0,5 M) u 1 % rastvor PDADMAC različitih molekulskih masa (LMW i HMW) na R_a hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Ra lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	11.334	1	11.334	38.189	.000
NaCl	18.601	3	6.200	20.892	.000
MW * NaCl	39.872	3	13.291	44.783	.000
Error	104.464	352	.297		
Corrected Total	163.689	359			

a. R Squared = .362 (Adjusted R Squared = .349)

Analiza uticaja vrste polielektrolita (PEI i PDADMAC), molekulske mase (LMW i HMW) i koncentracije (0,5; 1 i 2 %) na R_z hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa tri faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	871.24	1	871.24	78.40	.000
tretman	142.11	1	142.11	12.79	.000
koncentracija	855.11	2	427.56	38.47	.000
MW * tretman	42.63	1	42.63	3.84	.051
MW * koncentracija	286.11	2	143.06	12.87	.000
tretman * koncentracija	666.97	2	333.49	30.01	.000
MW * tretman * koncentracija	472.42	2	236.21	21.26	.000
Error	3867.35	348	11.11		
Corrected Total	7203.94	359			

a. R Squared = .463 (Adjusted R Squared = .446)

Analiza uticaja dodatka soli NaCl u različitoj količini (0,01 M; 0,1 M i 0,5 M) u 1 % rastvor PDADMAC različitih molekulskih masa (LMW i HMW) na R_z hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Rz lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	31.30	1	31.30	2.20	.139
NaCl	212.65	3	70.88	4.98	.002
MW * NaCl	1467.46	3	489.15	34.39	.000
Error	3300.28	232	14.23		
Corrected Total	5011.69	239			

a. R Squared = .341 (Adjusted R Squared = .322)

Analiza uticaja vrste polielektrolita (PEI i PDADMAC), molekulske mase (LMW i HMW) i koncentracije (0,5; 1 i 2 %) na R_t hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa tri faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: R_t lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	692.67	1	692.67	21.12	.000
tretman	215.27	1	215.27	6.56	.011
koncentracija	1886.08	2	943.04	28.75	.000
MW * tretman	32.75	1	32.75	1.00	.318
MW * koncentracija	712.89	2	356.44	10.87	.000
tretman * koncentracija	1211.38	2	605.69	18.46	.000
MW * tretman * koncentracija	1068.73	2	534.36	16.29	.000
Error	11415.57	348	32.80		
Corrected Total	17235.33	359			

a. R Squared = .338 (Adjusted R Squared = .317)

Analiza uticaja dodatka soli NaCl u različitoj količini (0,01 M; 0,1 M i 0,5 M) u 1 % rastvor PDADMAC različitih molekulskih masa (LMW i HMW) na R_t hrapavost lakirane površine VTA premaza na tretiranim uzorcima

Analiza varijanse sa dva faktora

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: R_t lakirane površine

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
MW	114.42	1	114.42	3.36	.068
NaCl	396.51	3	132.17	3.88	.010
MW * NaCl	4168.95	3	1389.65	40.83	.000
Error	7896.27	232	34.04		
Corrected Total	12576.14	239			

a. R Squared = .372 (Adjusted R Squared = .353)

Poređenje dubine penetracije VTA premaza

- Ukupna površina penetracije premaza (UPPP)

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: UPPP

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
podgrupa	58888414925.045	18	3271578606.947	10.110	.000
Error	141087430276.226	436	323595023.569		
Corrected Total	199975845201.272	454			

a. R Squared = .294 (Adjusted R Squared = .265)

Post-hoc analiza

Dependent Variable: UPPP

Dunnnett t (2-sided)

Multiple Comparisons

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
0,5 % PEI LMW	netretirani uzorci	-4379.62	5197.42	1.00
1 % PEI LMW	netretirani uzorci	-5919.32	5364.53	.96
2 % PEI LMW	netretirani uzorci	-18512.71*	5576.80	.01
0,5 % PEI HMW	netretirani uzorci	-23169.68*	5364.53	.00
1 % PEI HMW	netretirani uzorci	-15816.41*	5364.53	.04
2 % PEI HMW	netretirani uzorci	-18920.51*	5499.92	.01
0,5 % PDADMAC LMW	netretirani uzorci	-7391.16	5062.24	.77
1 % PDADMAC LMW	netretirani uzorci	-12078.62	5304.59	.22
2 % PDADMAC LMW	netretirani uzorci	-6191.09	5104.35	.92
0,5 % PDADMAC HMW	netretirani uzorci	-7803.86	5429.42	.79
1 % PDADMAC HMW	netretirani uzorci	-7114.00	5364.53	.86
2 % PDADMAC HMW	netretirani uzorci	-9199.04	5499.92	.61
1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	netretirani uzorci	-13571.02	5062.24	.09
1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	netretirani uzorci	-12193.55	5149.30	.18
1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	netretirani uzorci	-12996.51	4985.56	.10
1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	netretirani uzorci	6206.84	5249.05	.94
1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	netretirani uzorci	29106.65*	5104.35	.00
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	netretirani uzorci	974.29	5149.30	1.00

- Srednja dubina penetracije (D_s)

Analiza varijanse sa jednim faktorom

Ds

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	27593.04	18.00	1532.95	10.83	.00
Within Groups	61706.46	436.00	141.53		
Total	89299.50	454.00			

Post-hoc analiza

Dependent Variable: Ds

Games-Howell

Multiple Comparisons

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
Netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	-5.02	3.60	1.00
	1 % PEI LMW	.65	3.43	1.00
	2 % PEI LMW	9.13	2.97	.23
	0,5 % PEI HMW	10.09	2.74	.07
	1 % PEI HMW	12.76*	3.02	.01
	2 % PEI HMW	7.41	2.80	.48
	0,5 % PDADMAC LMW	3.36	3.43	1.00
	1 % PDADMAC LMW	-.30	3.22	1.00
	2 % PDADMAC LMW	-1.13	2.80	1.00
	0,5 % PDADMAC HMW	5.76	3.06	.91
	1 % PDADMAC HMW	1.24	3.52	1.00
	2 % PDADMAC HMW	1.85	3.17	1.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	14.39*	3.36	.01
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	15.69*	3.60	.01
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	.20	3.74	1.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	-5.57	4.29	1.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	-16.80*	3.92	.01
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	3.37	3.64	1.00	

- **Maksimalna dubina penetracije (D_{max})**

ANOVA

Dmax

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	136094.56	18.00	7560.81	18.04	.00
Within Groups	182701.37	436.00	419.04		
Total	318795.93	454.00			

Post Hoc Tests**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: Dmax

Games-Howell

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
Netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	4.13	5.44	1.00
	1 % PEI LMW	5.15	5.95	1.00
	2 % PEI LMW	21.36*	5.41	.03
	0,5 % PEI HMW	26.63*	4.74	.00
	1 % PEI HMW	18.62	5.65	.14
	2 % PEI HMW	22.65*	4.93	.01
	0,5 % PDADMAC LMW	15.88	6.42	.59
	1 % PDADMAC LMW	14.02	5.00	.37
	2 % PDADMAC LMW	7.52	4.79	.98
	0,5 % PDADMAC HMW	9.12	5.06	.94
	1 % PDADMAC HMW	8.16	5.75	.99
	2 % PDADMAC HMW	10.75	4.84	.75
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	39.45*	4.94	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	37.60*	5.54	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	16.87	5.82	.31
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	-16.64	7.42	.74
	1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	-33.41*	6.43	.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	-2.71	7.76	1.00

Poređenje jačine adhezije VTA premaza tretiranih i netretiranih uzoraka**Analiza varijanse sa jednim faktorom**

ANOVA

adhezija

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	30.67	18.00	1.70	7.50	.00
Within Groups	122.30	538.00	.23		
Total	152.97	556.00			

Post-hoc analizaDependent Variable: adhezija
Games-Howell**Multiple Comparisons**

(I) podgrupa	(J) podgrupa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
netretirani uzorci	0,5 % PEI LMW	.18	.15	1.00
	1 % PEI LMW	.52*	.13	.03
	2 % PEI LMW	.34	.14	.59
	0,5 % PEI HMW	.47	.13	.06
	1 % PEI HMW	.07	.15	1.00
	2 % PEI HMW	.12	.14	1.00
	0,5 % PDADMAC LMW	-.17	.16	1.00
	1 % PDADMAC LMW	.16	.13	1.00
	2 % PDADMAC LMW	.56*	.13	.01
	0,5 % PDADMAC HMW	-.07	.15	1.00
	1 % PDADMAC HMW	-.10	.14	1.00
	2 % PDADMAC HMW	.17	.15	1.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.01 M	.58*	.13	.00
	1 % PDADMAC LMW + 0.1 M	.41	.13	.23
	1 % PDADMAC LMW + 0.5 M	.54*	.13	.02
	1 % PDADMAC HMW + 0.01 M	-.01	.14	1.00
	1 % PDADMAC HMW + 0.1 M	.16	.13	1.00
1 % PDADMAC HMW + 0.5 M	.14	.12	1.00	

The mean difference is significant at the 0.05 level.*

Statistička obrada rezultata bajcovanih uzoraka**Poređenje hrapavosti lakirane površine bajcovanih i nebajcovanih uzoraka**

- R_a lakirane površine

Analiza varijanse sa jednim faktorom**ANOVA**

Ra.lakirane.povrsine

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	88.949	2	44.474	119.340	.000
Within Groups	20.869	56	.373		
Total	109.818	58			

Post-hoc analizaDependent Variable: Ra.lakirane.povrsine
Games-Howell

(I) tretman	(J) tretman	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
bajcovano klasicnim bajcem	bajcovano modifikovanim bajcem	2.50*	.16	.00
	lakirano bez bajcovanja	-.43	.20	.08
bajcovano modifikovanim bajcem	bajcovano klasicnim bajcem	-2.50*	.16	.00
	lakirano bez bajcovanja	-2.94*	.16	.00
lakirano bez bajcovanja	bajcovano klasicnim bajcem	.43	.20	.08
	bajcovano modifikovanim bajcem	2.94*	.16	.00

- R_z lakirane površine

ANOVA

Rz.lakirane.povrsine

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	2225.75	2	1112.88	62.35	.00
Within Groups	999.57	56	17.85		
Total	3225.32	58			

Post-hoc analiza

(I) tretman	(J) tretman	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
bajcovano klasicnim bajcem	bajcovano modifikovanim bajcem	13.23*	.84	.00
	lakirano bez bajcovanja	-1.26	1.28	.59
bajcovano modifikovanim bajcem	bajcovano klasicnim bajcem	-13.23*	.84	.00
	lakirano bez bajcovanja	-14.48*	1.09	.00
lakirano bez bajcovanja	bajcovano klasicnim bajcem	1.26	1.28	.59
	bajcovano modifikovanim bajcem	14.48*	1.09	.00

- R_t lakirane površine

ANOVA

Rt.lakirane.povrsine

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	5080.00	2.00	2540.00	36.26	.00
Within Groups	3922.30	56.00	70.04		
Total	9002.30	58.00			

Post-hoc analiza

(I) tretman	(J) tretman	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
bajcovano klasicnim bajcem	bajcovano modifikovanim bajcem	20.38*	2.41	.00
	lakirano bez bajcovanja	-1.35	2.87	.89
bajcovano modifikovanim bajcem	bajcovano klasicnim bajcem	-20.38*	2.41	.00
	lakirano bez bajcovanja	-21.73*	2.06	.00
lakirano bez bajcovanja	bajcovano klasicnim bajcem	1.35	2.87	.89
	bajcovano modifikovanim bajcem	21.73*	2.06	.00

Uticaj bajcovanja na adheziju VTA premaza**Analiza varijanse sa jednim faktorom****Tests of Between-Subjects Effects**

Dependent Variable: adhezija

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
tretman	3.445	2	1.722	6.927	.002	.196
Error	14.173	57	.249			
Corrected Total	17.618	59				

a. R Squared = .196 (Adjusted R Squared = .167)

Post-hoc analiza

(I) tretman	(J) tretman	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
bajcovano klasicnim bajcem	bajcovano modifikovanim bajcem	.3747	.18208	.108
	lakirano bez bajcovanja	.5867*	.15769	.001
bajcovano modifikovanim bajcem	bajcovano klasicnim bajcem	-.3747	.18208	.108
	lakirano bez bajcovanja	.2120	.15769	.377
lakirano bez bajcovanja	bajcovano klasicnim bajcem	-.5867*	.15769	.001
	bajcovano modifikovanim bajcem	-.2120	.15769	.377

Biografija autora

Tanja Palija rođena je 20.10.1982. godine u Beogradu. Nakon završene osnovne škole i XIII beogradske gimnazije 2001. godine upisuje Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu, odsek Prerada drveta. Osnovne studije je završila 2007. godine sa prosečnom ocenom 9,35. Diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje kvaliteta trpezarijskih stolica“ odbranila je na Katedri za finalnu preradu drveta.

U školskoj 2007/2008. godini upisuje doktorske studije na Šumarskom fakultetu Univerziteta u Beogradu u izbornoj grupi: Nameštaj i proizvodi od drveta. Juna 2009. godine zasniva radni odnos na Šumarskom fakultetu u Beogradu, gde je izabrana u zvanje asistenta za užu naučnu oblast: Finalna prerada drveta. Od tada pa do danas izvodi vežbe iz predmeta: Površinska obrada drveta, na osnovnim studijama i Površinska obrada drveta u eksterijeru i Automatizacija procesa lakiranja, na master studijama na modulu: Finalna prerada drveta. U školskoj 2010/11. godini bila je angažovana na izvođenju vežbi iz predmeta: Projektovanje nameštaja, na osnovnim studijama. Od školske 2014/2015. godine izvodi deo vežbi na predmetu Nacrtna geometrija sa tehničkim crtanjem.

Dipl. ing. Tanja Palija do sada je objavila 11 naučnih radova, od čega 1 rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (kategorija M21), 6 radova na međunarodnim konferencijama, 1 poglavlje u monografiji i 6 stručnih radova.

Član je radne grupe W1 aktuelnog COST projekta FP1006.

Bila je član 13 komisija za ocenu diplomskih radova na osnovnim studijama na Šumarskom fakultetu u Beogradu.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Tanja Palija

Broj indeksa 2007/10

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

„Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazrednih premaza“

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 30. marta 2015.godine



Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Tanja Palija

Broj indeksa: 2007/10

Studijski program: Nameštaj i proizvodi od drveta

Naslov rada: „Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazrednih premaza“

Mentor: prof. Dr Milan Jaić

Potpisana Tanja Palija

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 30. marta 2015.godine



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza“

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 30. marta 2015.godine



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.