

Mendelova univerzita v Brně

Lesnická a dřevařská fakulta

Ústav nauky o dřevě

Modifikace barvy dubových dých a její vliv na kvalitu lepení

Diplomová práce

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci: **Modifikace barvy dubových dýh a její vliv na kvalitu lepení** vypracoval samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a v souladu s platnou Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací.

Jsem si vědom/a, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval především vedoucímu mé bakalářské a nyní i diplomové práce Ing. Janu Baarovi PhD., který mi byl vždy ochotný pomoci i přes mou línost a nepřipravenost. Dále je velká část výsledků této práce podpořena TU ve Zvolenu a prof. Ing. Jozefem Kúdelou CSc., který mi umožnil využít tamní pracoviště a poradil mi s vyhodnocováním výsledků obsažených v této práci.

Práce vznikla na Ústavu nauky o dřevě LDF MENDELU za podpory grantového projektu DG16P02M026 Historické dřevěné konstrukce: typologie, diagnostika a tradiční opracování dřeva, programu NAKI II, jehož poskytovatelem je Ministerstvo kultury

Abstrakt

Jméno: Tadeáš Rozboril

Název: Modifikace barvy dubových dýh a její vliv na kvalitu lepení

Tato práce založená na experimentálním zhodnocení se zabývá modifikací barvy dubových dýh a vlivem této modifikace na kvalitu lepení.

Experimenty byly prováděny na dřevě dubu ošetřeném nanočásticemi železa a na dubu neošetřeném. Experimentálně byl hodnocen vliv ošetření na úhel smáčení, přídržnost povrchové vrstvy a možnost proimpregnovat dubovou dýhu zvolenou látkou v celém objemu.

Zvolená modifikace neměla v dané sestavě vliv na kvalitu lepení.

Klíčová slova: modifikace, nanoželezo, dub, lepení, úhel smáčení

Abstract

Name: Tadeáš Rozboril

Title: Colour modification of oak veneers and its influence on bonding quality

This master thesis based on experimental evaluation is focused on colour modification of oak wood veneers and its impact on bonding quality.

Experiments were conducted on nanoiron treated oak wood as well as on untreated oak wood. By the experimental means was evaluated influence of treatment on wetting angle, bonding of surface layer and possibility of impregnation of selected wood veneers in whole volume.

Chosen modification didn't effect selected assembly by loss of bonding quality.

Key words: modification, nanoiron, oak, bonding, wetting angle

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíl práce	2
3	Literární přehled	3
3.1	Modifikace barvy dubových dých	3
3.1.1	Modifikace barvy dubových dých nanočásticemi železa	3
3.1.2	Modifikace barvy dubových dých čpavkováním.....	4
3.1.3	Pigmentovaná mořidla a olejo-voskové nátěrové látky	5
3.2	Povrchová energie	6
3.2.1	Pojmy v povrchové energii.....	6
3.2.2	Povrchová energie v historii	11
3.2.3	Faktory ovlivňující smáčení povrchu dřeva	12
3.2.4	Odečet kontaktního úhlu z povrchu dřeva.....	14
3.2.5	Metody výpočtu povrchové energie dřeva	20
3.3	Proimpregnovatelnost dřeva dubu.....	27
3.3.1	Zathylování dřeva dubu	28
3.3.2	Ztenčeninny buněčné stěny.....	29
3.3.3	Parenchymatické buňky.....	31
3.3.4	Propustnost kapaliny dřevem.....	33
3.3.5	Tlaková impregnace dřeva.....	34
3.4	Lepený spoj.....	35
3.4.1	Teorie lepení	35
3.4.2	Typy porušení lepeného spoje	37
3.4.3	Pevnost dubového dřeva v tahu napříč vláken.....	38
4	Materiál a metodika	40
4.1	Kontaktní úhel.....	40
4.1.1	Příprava vzorků.....	40

4.1.2	Měřicí přístroj	41
4.1.3	Měření kontaktního úhlu	41
4.1.4	Zkušební kapaliny	42
4.2	Proimpregnovatelnost vzorků	42
4.2.1	Příprava vzorků	42
4.2.2	Impregnace za atmosférického stavu	43
4.2.3	Impregnace za sníženého tlaku	43
4.2.4	Hodnocení proimpregnovatelnosti	43
4.3	Stanovení přídržnosti povrchových vrstev	44
4.3.1	Příprava vzorků	44
4.3.2	Použitá lepidla	45
4.3.3	Průběh zkoušky přídržnosti povrchových vrstev	46
5	Výsledky	47
5.1	Měření kontaktního úhlu	47
5.2	Měření proimpregnovatelnosti vzorků	52
5.3	Měření přídržnosti povrchových vrstev	55
6	Diskuze	58
6.1	Povrchová energie	58
6.2	Proimpregnovatelnost dřeva dubu nanoželezem	60
6.3	Přídržnost povrchových vrstev	62
7	Závěr	63
8	Summary	64
9	Zdroje	65

1 Úvod

Ve své bakalářské práci na téma: Změna barvy povrchu modifikovaného dubového dřeva působením umělého slunečního záření“ jsem uvedl problematiku změny barvy dubového dřeva částicemi nanoželeza a vliv této ochrany na barevnou změnu povrchu během umělého stárnutí povrchu. Výsledkem byla analýza povrchu z pohledu spektrofotometrie s nahlédnutím na chování povrchu, jemuž je dodáno velké množství energie ve formě viditelného vlnového záření.

Zájem o problematiku povrchových změn modifikovaného dubového dřeva ve mně zůstal, a proto jsem se rozhodl pokračovat v prohlubování znalostí o dubovém dřevě ošetřeném nanočásticemi železa. Dobrou možností, jak proniknout blíže ke studovanému tématu byla možnost měření kontaktního úhlu na povrchu námi testovaného materiálu. Právě tato metoda umožňuje určit s poměrně velkou přesností energetické rozložení povrchu zkoumaného vzorku. Velikost povrchové energie následně může sloužit k predikci chování kapaliny ve vztahu k povrchu. V případě této práce se tedy jedná o vztah k lepidlu.

Avšak není to jen pevnost lepeného spoje a chování povrchu, které určují vhodnost zvolené modifikace pro danou aplikaci. Jedním z určujících prvků může být prostup modifikační látky do objemu upravovaného materiálu. Za tímto účelem jsou na následujících stránkách této práce rozebrány vlivy stavby dubového dřeva na možnou úpravu, ale také praktický test ukazující vhodnost modifikace nanočásticemi železa dubového dřeva.

Během minulého roku byl popisovaný způsob modifikace dřeva patentován. Tento posun dále vedl k úvaze nad praktickým využitím této úpravy. Jako vhodné použití bylo navrženo odýhování nosného podkladu, který by mohl sloužit například jako podlahový dílec. Jako metoda pro otestování vlivu modifikace na vhodnost k lepení na nosný podklad byla zvolena odtrhová zkouška, která ověří přídržnost povrchové vrstvy na nosný podklad.

S těmito nastíněnými tématy se na následujících stránkách seznámíte blíže, zvu Vás k přečtení mé diplomové práce.

2 Cíl práce

Hlavním cílem práce je zjistit, jestli má povrchová úprava vzorku nanočásticemi železa vliv na pevnost lepeného spoje. Prvním dílčím cílem je modifikace barvy dubového dřeva, pokud možno v celém objemu a různými metodami, aby mohlo dojít k jejich porovnání. Druhým dílčím úkolem je odýhování nosného podkladu za použití běžně aplikovaných lepidel a porovnání přídržnosti experimentálním pokusem. Třetím dílčím cílem je stanovení úhlu smáčení na modifikovaném dubovém dřevě. Zjištěné výsledky budou porovnány s literaturou a statisticky vyhodnoceny.

3 Literární přehled

V literárním přehledu se podrobně věnuji třem důležitým tématům této diplomové práce. Prvním z nich je modifikace barvy dubových dýh, dalším je povrchová energie, na kterou navazuje proimpregnovatelnost dubového dřeva a čtvrtým popsáním tématem je teorie lepení.

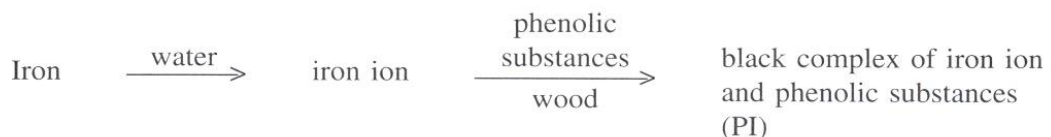
Následující kapitoly vás tedy provedou od počátku úpravou dubové dýhy, přes povrchové vlastnosti poukazující na kvalitu lepeného spoje až ke zhodnocení porušení lepeného spoje.

3.1 Modifikace barvy dubových dýh

Modifikace barvy dubových dýh navazuje na autorovu bakalářskou práci, ve které se věnoval změně barvy povrchu modifikovaného dubového dřeva působením umělého slunečního záření. Stejně jako v bakalářské práci byla i v diplomové práci použita technologie ošetření dubového dřeva nanočásticemi železa. Dále jsou v diplomové práci uvedeny některé další v současné době používané modifikace barvy dubového dřeva u podlahových dílců.

3.1.1 Modifikace barvy dubových dýh nanočásticemi železa

Je poměrně obvyklým jevem dubového dřeva, že v místě kontaktu čerstvého dřeva s železným nástrojem dojde k jeho zbarvení do tmavých odstínů. Proto se Friman et al. (2004) začali zabývat vlivem železa na dřevní vlákno dubu při výrubě buničiny podrobněji. Podobně jako Hon a Minemura (2001) přišli na reakci mezi fenoly vyluhovanými z dřeva dubu s železnými ionty. Reakce je znázorněna na Obr. 1.



Obr. 1 reakce fenolů s ionty železa (Hon a Minemura, 2001)

Výsledkem výše zmíněné reakce je chelatace, neboli navázání dvou a více vazebného iontu železa s fenoly obsažených v tříslovinách. Viditelná je následná barevná změna závislá na koncentraci železných iontů a pH modifikovaného materiálu. Dřevo dubu tedy následně může nabývat barev od černé, přes tmavě modrou, až k tmavě zelené.

Důležitým vstupem do této rovnice je voda, která vytváří vhodné prostředí pro chemickou změnu. Jak dále uvádí Farmer (1967) není pro změnu barvy náchylný jen dub, ale také ostatní dřeviny obsahující taniny, nebo jiné fenolické sloučeniny, jako například dřevo kaštanovníku (*Juglans nigra*), ořešáku (*Castanea sativa*), nebo tropické makoré (*Tieghemella heckelli*), afrormosia (*Pericopsis elata*) a idigbo (*Terminalia ivorensis*).

V současné době také došlo k zásadnímu posunu k praktickému využití této modifikace dubového povrchu, respektive povrchů s obsahem reagujících složek. Výsledkem výzkumu Pařila et al. (2016) se stal zápis patentového vzoru pro způsob ošetření a barvení dřeva obsahujícího třísloviny. Z popisu patentu je také zřejmá snaha autorů o vytvoření látky, která bude vytvářet tmavou barvu dřeva, avšak nebude obsahovat škodlivé prvky ohrožující lidi a přírodu, tak jako je tomu v případě plynného čpavku. Přípravek také nebude obsahovat sloučeniny chloridu železa, které by sice pro změnu barvy fungovaly, ale jsou toxické a mohli by vést k rychlejší degradaci ošetřeného povrchu.

Pařil et al. (2016) také poměrně důsledně popisují velikost a koncentraci částic vhodných pro impregnaci. Stanovují rozmezí velikosti od 1 do 100 nm, přičemž vhodnější rozdělení je 5–20 nm. Koncentrace použitelná pro změnu barvy je již 0,4 g železa na litr vody, avšak může se vyšplhat až na 42 g/l. Tedy jak bylo uvedeno v úvodu, i koncentrací se dá ovlivnit barevná změna. Od světle šedých tónů až po velmi tmavé.

Avšak jako nová technologie si právě tato modifikace teprve hledá místo na trhu, jiné modifikace se používají běžně již dlouhé roky. Příkladem může být již výše zmíněné čpavkování.

3.1.2 Modifikace barvy dubových dřív čpavkováním

Tinkler (1921) provedl poměrně rozsáhlý experiment zabývající se změnou barvy dubového dřeva. V jeho rámci zjistil závislost tmavě hnědého zbarvení na přítomnosti nejen par čpavku, ale také kyslíku při reakci s taniny obsaženými v dřevě dubu. V případě, že nebyl přítomen kyslík, docházelo k červenému zbarvení vzorků, avšak při následné expozici na vzduchu se barevnost upravila do standartního hnědého odstínu.

Další částí výzkumu, kterou Tinkler (1921) podstoupil bylo vyhodnocení obsahu taninů na výslednou barvu. V prvním kroku bylo zjištěno množství taninů v jednotlivých zvolených druzích dubového dřeva pomocí Löwenthalovy metody. Následně byly jednotlivé zvolené druhy dubového dřeva louhovány ve vodném roztoku, tak aby z nich

byla vytěžena extraktiva. Do tohoto roztoku byly vloženy chomáčky japonského hedvábí, které byly následně vystaveny působení plynného čpavku. Výsledkem byla poměrně dobrá korelace mezi množstvím taninů a sytostí zabarvení chomáčků. Čím vyšší byla koncentrace, tím tmavší barva se po fumigaci objevila.

Zásadní vliv tříslovin a v nich obsažených taninů v dubovém dřevě potvrdili i Miklečić et al.(2012), kteří změřili jejich úbytek po fumigaci plynným čpavkem, a to z 15 % na pouhých 5 %. Také zjistili úbytek extraktiv vyluhovatelných horkou vodou z 12,72 % na 11,06 %. Oba tyto výsledky napovídají o vázání molekul čpavku na extraktiva, resp. taniny a jejich fixaci, popřípadě přeměnu.

Problémem fumigace plynným čpavkem, jak bylo zmíněno již v předešlé podkapitole, je její toxicita. Další nevýhodou je nutnost zařízení aplikační komory a zajištění skladu, v němž může dojít k odvětrání nevábně zapáchajících dílců. Oproti metodě nanoželeza rozpuštěného ve vodném roztoku nemůže být plynný čpavek nanesen pouze na vybraný povrch, ale vždy bude působit na celou sestavu vloženou do autoklávu. Z hlediska ekonomičnosti provozu bude tedy docházet ke ztrátám plynného čpavku i do materiálu, jehož vlastnosti se nezmění. Proto se v praktickém provozu používá mnoho pigmentových nátěrových látek, které stejně jako nanoželezo a čpavek ztmaví povrch dubu, avšak nezakryjí přirozenou strukturu dřeva.

3.1.3 Pigmentovaná mořidla a olejo-voskové nátěrové látky

V této kapitole by bylo možné popsat široké spektrum nátěrových látek obsahujících pigment, avšak pro ucelenou představu o vlivu nanoželeza a čpavku na dřevo budou popsána pouze mořidla a olejo-vosky. Po jejich aplikaci se sice změní barva ošetřeného povrchu, ale zpravidla vyžadují následné nanesení laku jako finální vrstvy chránící dřevo před mechanickým poškozením a působením vnějších vlivů, stejně jako výše uvedené metody změny barvy.

Mořidla určená pro ošetření dřevěného povrchu jsou složená z pigmentů rozpuštěných ve vodě, lihu, nebo bezbarvém laku (Ambrožová, 2000). Tesařová et al. (2014) definuje pigmenty jako práškové, nerozpustné, barvicí prostředky organického a anorganického původu, nerozpustné v rozpouštědlech a filmotvorných látkách. Pigmenty dodávají nátěrové hmotě barevný odstín, kryvost, tvrdost a rozliv. Jemnost zrněk má rozhodující vliv na účinnost pigmentu. Tesařová et al. (2014)

Použitím mořidel tedy dochází k probarvení povrchu pomocí jemných částeczek pigmentu rovnoměrně rozprostřených v objemu mořidla. Podobně je tomu i u nátěrových látek na bázi olejů a vosků. Rozdílem je však navázání nátěrové látky do struktury dřeva. V případě olejo-vosků se jedná o oxidační reakci s následným vytvořením polymerních řetězců uvnitř pórů dřeva, mezi které se látka vlévá a nezanechává tedy povrch mastný (Tesařová et al., 2014).

Olejovo-voskové nátěrové látky jsou tvořeny různými přírodními oleji (lněný, řepkový, slunečnicový, z ořechu, z teaku a dalších), které zastávají funkci pojiva. Dále je do směsi přidán vosk, jako pomocné aditivum zlepšující její přípravu, nanášení a vlastnosti. Vosky bývají použity například z palmy Carnauba (*Copernicia prunifera*). Jako pigmenty se používají přírodní barviva, popřípadě titanová běloba. Pigmenty zajišťují určitou míru ochrany dřeva před účinky UV záření. Rozpouštědla obsažená v laku by měla být taková, která neobsahují aromáty. Zasychání zajišťují sikativa (bezolovnatá sušidla). (Tesařová et al., 2014)

Jak je tedy z předcházejícího popisu jasné, ani mořidla a olejovo-voskové nátěrové látky s obsahem pigmentu nezatěžují životní prostředí více než je třeba. Nemusejí obsahovat chemikálie. Jejich nevýhodou oproti nanoželezu je tedy cena závislá od náročnosti výroby nátěrové látky. V této kapitole jsou tedy shrnuty základní možné úpravy barvy dubového dřeva. V následující kapitole je popsána povrchová energie, která úzce souvisí se zde popsanými úpravami, protože vše níže napsané platí jak pro neošetřený, tak pro povrch ošetřený.

3.2 Povrchová energie

V následujících několika kapitolách se autor pokusí čtenáři přiblížit nevelké množství pojmů pevně spjatých s tématem měření a výpočtu povrchového napětí, respektive povrchové energie tuhých těles. Další prezentovanou kapitolou je krátký náhled do historie pozorování povrchového napětí, následované faktory ovlivňujícími odečet kontaktního. Poslední podkapitola v bloku o povrchové energii se věnuje početním metodám výpočtu povrchového napětí.

3.2.1 Pojmy v povrchové energii

Nicméně, před úvodem do problematiky povrchového napětí a měření kontaktního úhlu je nutné definovat několik pojmů.

3.2.1.1 Povrchová energie vs. povrchové napětí

Povrchová energie (*surface energy*) se obvykle značí řeckým písmenem γ . Jednotka povrchové energie je mJ/m^2 . Jedná se tedy o práci, která je potřebná pro zvětšení povrchu o danou hodnotu. Většinou se povrchová energie definuje u pevných těles.

Naopak povrchové napětí (*surface tension*), které se značí řeckým písmenem σ s jednotkou mN/m , se užívá v případě, že se jedná o kapalinu. Povrchové napětí lze totiž chápat jako sílu potřebnou k prodloužení okrajové blány, na kterou působí povrchová síla kolmo k povrchu blány, blíže k definici a k výpočtu v kapitole 3.2.1.6.

Rozdílem se tedy zdá být definice a použití, ale je-li provedena rozměrová zkouška, zjistíme, že se jednotky povrchové energie a povrchového napětí navzájem rovnají. Proto se v průběhu práce vyskytují oba zápisy, v závislosti na citovaném autorovi a pokusu, který sestavil pro danou problematiku.

3.2.1.2 Kapilární elevace

Kapilární elevace se projevuje vzestupem hladiny v kapiláře a smáčením stěny kapalinou. Hladina dokonale smáčivé kapaliny v kapiláře o poloměru r je výše než v široké nádobě s ní spojené o výšku h :

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g} \quad (1)$$

kde σ je povrchové napětí kapaliny, ρ hustota kapaliny a g tíhové zrychlení. Vztah (1) platí, pakliže je hustota kapaliny mnohem větší, než je hustota vzduchu nad kapalinou. Kapilární elevace je spjata se vznikem kapilárního tlaku, který vzniká vlivem povrchového napětí. Hladina kapaliny je vydutá směrem do okolí. (Mechlová et al., 1999)

3.2.1.3 Kapilární deprese

Kapilární deprese se projevuje poklesem hladiny v kapiláře, protože dodatečný kapilární tlak směřuje do kapaliny, je kladný a zvětšuje tlak na hladinu kapaliny v kapiláře. Povrch kapaliny je vypuklý ven z kapaliny (Mechlová et al. 1999).

3.2.1.4 Adheze

Adhezními nazýváme síly, které působí mezi dvěma různými pevnými látkami, nebo mezi stěnou nádoby a částicemi kapaliny (Gascha a Pflanz, 2008). Právě adhezní síly jsou zodpovědné za smáčení pevné látky danou kapalinou (Mechlová et al., 1999).

3.2.1.5 Koheze

Koheze je definována jako síly působící mezi sousedními částicemi v kapalinách a pevných látkách (Gascha a Pflanz, 2008). Výrazně menší měrou na sebe působí částice v plynech, ve kterých nejsou částice tak blízko sebe jako v kapalinách. Důsledkem koheze je povrchové napětí kapalin. (Mechlová et al., 1999)

3.2.1.6 Povrchové napětí

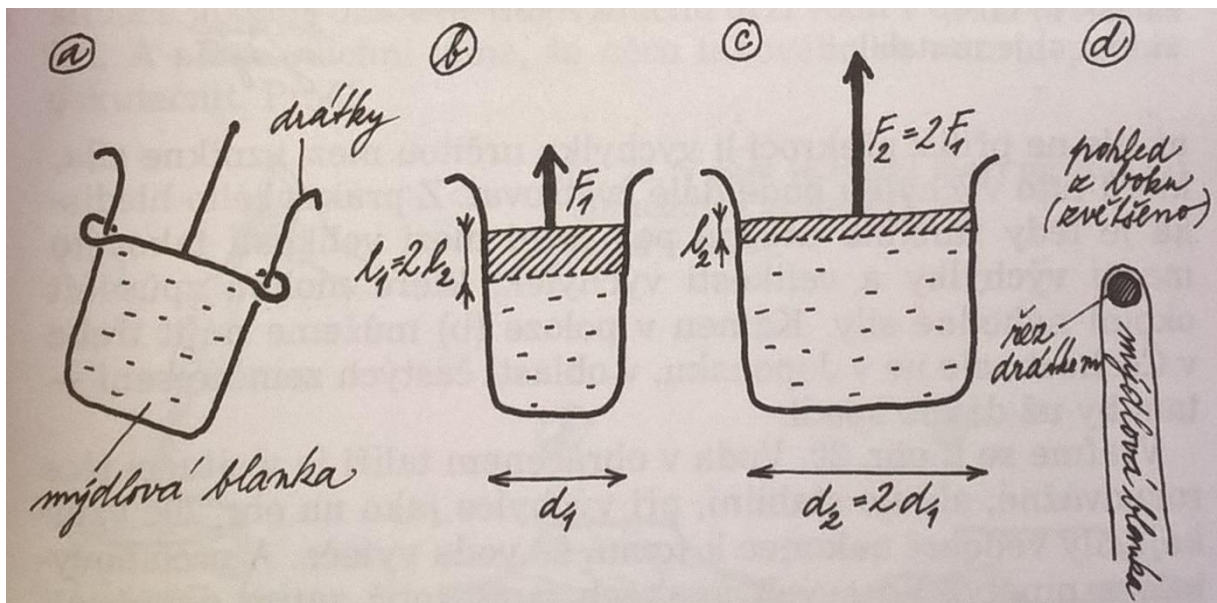
Povrchové napětí definují Mechlová et al. (1999) jako jev, který vzniká tím, že molekuly na povrchu kapaliny jsou z jedné strany obklopeny molekulami plynu nebo částicemi pevných látek a z druhé strany molekulami kapalin. Tím, že jsou mezimolekulové síly na obou stranách rozhraní různě velké dochází k nerovnoměrnému silovému působení na molekuly v povrchové vrstvě a vyvedení molekul z rovnováhy (jako je tomu uvnitř kapaliny). Zajímavostí je, že tento jev i bez dostatečné teorie byl pozorován již Archimedeem, který zde zmiňované vyvedení z rovnováhy rovněž uvádí.

Výsledkem bude v případě rozhraní kapalného a plynného skupenství vtahování molekul kapaliny molekulovými kohezními silami dovnitř kapaliny. Vlivem těchto sil se změní vlastnosti povrchové vrstvy kapaliny oproti ostatní kapalině a chová se jako blána. Dále je tendencí toho povrchu stáhnout se do co nejmenší plochy, což se dá pozorovat jako tvorba kapek, nebo mýdlových bublin. (Mechlová et al., 1999; Macháček, 1995)

Povrchové napětí má jednotku $N \cdot m^{-1}$ a je to podíl velikosti povrchové síly F a délky l okraje povrchové blány, na který povrchová síla působí kolmo k povrchu kapaliny, tedy:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (2)$$

Příkladem může být následující Obr. 2. (Reichl a Všeticka, 2006)



Obr. 2 grafické znázornění velikosti povrchového napětí (převzato z Macháček, 1995)

Jak je vidět na Obr. 2 je v tomto případě mezi drátky natažena blanka z mýdlové bubliny (a). Jak je popsáno na případech (b) a (c) je síla potřebná ke zvětšení blanky posunutím drátu úměrná délce drátu d .

$$F_1 \cdot l_1 = F_2 \cdot l_2 \rightarrow F_2 = F_1 \cdot l_1 / l_2 = 2 \cdot F_1. \quad (3)$$

Důležitým faktorem v případě tohoto modelu je, že mýdlová bublina vytváří dvě blány (d), proto by se vzorec pro výpočet povrchového napětí upravil do tvaru: (Reichl a Všetická, 2006; Macháček, 1995)

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (4)$$

Jak bylo tedy napsáno výše, povrchové napětí na rozhraní mezi kapalinou a plynem zapříčiní vznik povrchu podobného blance. Avšak jak je to s povrchovým napětím na pevném povrchu? V pevných látkách jsou mezimolekulové síly výrazně silnější než v kapalinách. Proto stejné kohezní síly, které umožnili vytvoření povrchu o co nejmenší ploše v kapalinách, nestačí na změnu povrchu pevných látek. (Macháček, 1995)

3.2.1.7 Postupový úhel

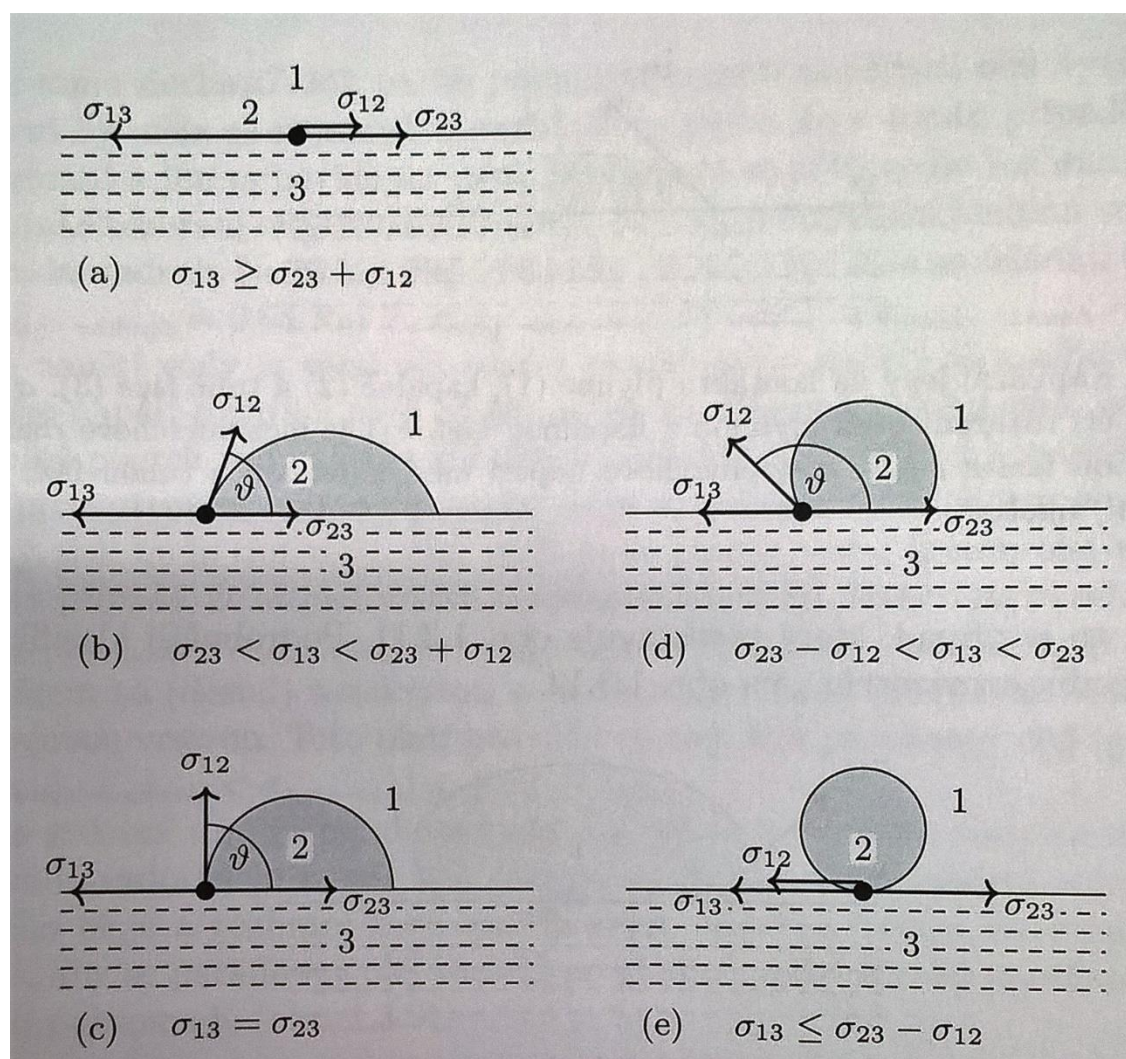
Postupový úhel se měří v okamžiku, kdy je kapalina uložena na povrch, popřípadě se posunuje po suchém, nesmáčeném povrchu, nebo se povrch pohybuje vůči kapalině tak, že se o kapalinu smáčí.

3.2.1.8 Ústupový úhel

Ústupový úhel je měřen na povrchu, který je již smáčen danou kapalinou a dochází tedy k ústupu kapaliny z měřeného povrchu. Čas měření ústupového a postupového úhlu vzhledem k okamžiku uložení kapky na měřený povrch závisí na metodice daného experimentu.

3.2.1.9 Stav úhlu smáčení

Na Obr. 3 jsou znázorněny možné stavy kapalné fáze (2), plynné fáze (1) a pevné fáze (3). V případě (a) je povrch smáčen dokonale, (b) je vyobrazení nedokonalého smáčení. Část (c) ukazuje rovnost kohezních a adhezních sil a slouží jako mezní hodnota pro hrubou orientaci, jestli kapalina povrch smáčí (kontaktní úhel $< 90^\circ$) nebo nesmáčí (kontaktní úhel $> 90^\circ$). V situace (d) dochází k nesmáčení povrchu a případ (e) ukazuje dokonalé nesmáčení. (Fiala a Kraus, 2016)



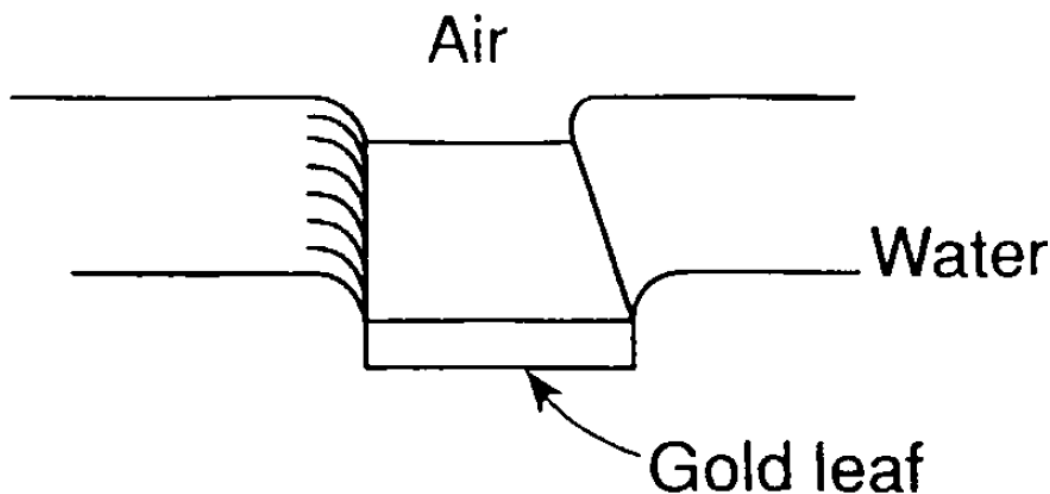
Obr. 3 znázornění možných stavů při smáčení povrchu dřeva (Fiala a Kraus, 2016)

3.2.2 Povrchová energie v historii

Tato kapitola bude věnována historii zkoumání a měření povrchové energie. Nicméně i přes jejich stáří jsou zjištění tehdejších výzkumníků stále využívána, pouze upravována a modernizována.

Základním kamenem pro určení povrchové energie materiálu je v současnosti Youngova rovnice z roku 1805. Nicméně ve tvaru, jaký navrhl Young se nadále nepoužívá, prošla úpravou, a i přes to, že se jí nadále říká Youngova rovnice je vlastně dílem Banghama a Razouka (1937), kteří do původního Youngova tvaru přidali vektorovou formulaci kontaktního úhlu. Rovnice je v matematickém formátu uvedena dále v textu v kapitole 3.2.5.1. Youngova formulace byla sice přesná, ale pouze slovní (Good, 1992).

Nicméně i Thomas Young, často považovaný za otce výzkumu kontaktního úhlu a smáčení, měl předchůdce. Prvními, kdo upozorovali nejasnost v chování tělesa o větší hustotě, než je hustota vody, a jeho chováním na vodní hladině byli Aristoteles a později Archimedes. Filozofové pozorovali lístečky zlata a drobné lupínky mahagonu plovoucí na hladině vody. Archimedes sepsal pojednání o hydrostatice, ve kterém naznačil, že pokud těleso o větší hustotě plave na hladině tělesa o menší hustotě, musí docházet k jisté nestabilitě mezi povrchy jednotlivých hmot (Good, 1992).



Obr. 4 Galileovo pozorování plovoucích předmětů na hladině vody (převzato z Good, 1992)

K prohloubení znalosti o povrchové energii následně přispěl Galileo v roce 1612, který si povšiml, že když je na hladinu položen plochý, tenký předmět dojde k jeho poklesu vůči okolní hladině, aniž by došlo k projití skrz hladinu. Galileo však neměl možnost využít teorie povrchového napětí, nebo povrchové energie. Nevěděl ještě o úhlu smáčení,

nicméně jeho pozorování byla správná a odkazovala na to, co je dnes známé jako kapilární deprese (viz Obr. 4).

Prací, která již obsahovala popis kontaktního úhlu a popisovala fenomén plovoucích předmětů hustších než voda na hladině vody, byl článek sepsaný Sulmanem v roce 1920. (Good, 1992)

Dalším známým historickým pokusem, který využívá povrchové energie jako vlastnosti kapaliny je lití olivového oleje na hadinu vody. I zde dochází k vytvoření rozhraní tří materiálů, jak je popsáno dále Youngovou rovnicí, tedy voda-olej-vzduch místo pevná látka-kapalina-vzduch. Nicméně samotný pokus popsal Benjamin Frenklin v roce 1774, jako rozprostření lžičky olivového oleje po hladině jezera o rozloze půl akru za vytvoření jedolité vrstvy, která okamžitě ztišila rozvlněnou hladinu. Tento princip však znali podle Plinia již lovci perlorodek, kteří olej kapali na hladinu moře pro jeho zklidnění, tak aby viděli až na dno. (Fiala a Kraus, 2016)

Co tedy stojí za rozprostřením olivového oleje po celé hladině? Je to povrchové napětí vody, oleje a jejich rozhraní. Voda má vyšší povrchové napětí, než je součet povrchového napětí oleje a napětí na rozhraní oleje a vody, z toho tedy vyplývá, že je energeticky úspornější, aby se olej rozprostřel po povrchu vody a tím se zlikvidovalo energeticky nevhodné rozhraní vody a vzduchu. (Fiala a Kraus, 2016)

3.2.3 Faktory ovlivňující smáčení povrchu dřeva

Smáčení povrchu dřeva je důležité začít u rozvahy, jaký vlastně povrch dřeva je. Ze zcela obecného hlediska je možné říct, že je nehomogenní. Dá se očekávat rozdíl mezi jarním a letním dřevem, stejně tak i mezi kruhovitě a roztroušeně pórovitými listnáči bude rozdíl, jako i mezi listnáči a jehličnany. Rozdíl bude působit procentuální zastoupení dřevní substance a volných ploch, které jsou tvořeny přerušnými cévami, póry, buněčnými kapilárami a kapilárami v buněčné stěně (Liptáková a Kúdela, 1994). Nehledě na to, že je všeobecně známý lepší průnik kapaliny v podélném směru, než v příčném a tangenciálním. Pokud se oprostíme od anatomie dřeva, pak budeme jistě očekávat i vliv způsobu opracování zkoušeného povrchu, jestli je povrch pouze řezán, broušen, nebo jinak upravován.

Tímto a dalšími tématy se zabývali například Liptáková et al. (1995), kteří zkoumali přímo vliv broušení, řezání, nebo použití mikrotomu na smáčení povrchu. Výsledkem

pokusu bylo zvýšení penetrace a smáčení na povrchu broušeném. Řezaný povrch měl pod mikroskopem viditelně změněnou strukturu buněčné stěny a povrch vykazoval jiné chemické složení.

Dalšími byli Stehr et al. (2001), kteří experimentovali se smáčením povrchu borového dřeva pomocí fenol-rezorcino-formaldehydového (PRF), polyvinylacetátového lepidla (PVAc) a dalších zkušebních kapalin. Zároveň testovali vliv opracování povrchu pilou, mikrotomem a broušený. Výsledkem jejich bádání bylo, že lepidla lépe pronikají a lépe smáčí hladký povrch.

V neposlední řadě se do výzkumu smáčení povrchu zapojil i Saha et al. (2013), jejichž experiment spočíval v nanášení různých povrchových úprav na dřevo borovice opět opracované různými metodami. U citovaných autorů byla nejhlubší penetrace s největším smáčením u středně velkých zrn brusného papíru. Čím byla zrna menší, tím horších výsledků smáčení a penetrace nátěrových látek do dřeva dosahovali.

Také Lazéné et al. (2012) se zabývali vlivem broušení dřeva na adhezi transparentního rozpouštědlového polyuretan-akrylátového laku k jasanovému a březovému dřevu. Výsledkem jejich experimentu nebyl zcela jednoznačný výsledek. V případě jasanového dřeva se projevila závislost vyšší hrubosti zrn na vyšší přilnavost laku na povrch. U březového dřeva se závislost neprojevila. Výsledek připisují rozdílnému rozložení cév ve dřevě břízy a jasanu.

V případě de Mourase a Hernández (2005) se jednalo o porovnání frézovaného a broušeného povrchu. Dosáhli porovnání penetrace a smáčení s odtrhovou zkouškou, která jasně odhalila vliv jednotlivých úprav na hloubku a soudržnost nanesené vrstvy s podkladem tvořeným javorovým dřevem. Lepšího výsledku, co se týče penetrace, bylo dosaženo při broušení povrchu, i přes to, že jednotlivé rozdrčené cévy vypadali, že zamezují průniku laku do cév dřeva.

Hernández a Cool (2008) ve své práci porovnávají vliv méně náročných způsobů opracování povrchu dřeva, než je broušení, které je náročné na zkušenosti a výrobní čas. Zvolenými způsoby bylo čelní frézování a frézování s mimostředním pohybem nástroje. Výsledkem byl povrch s menší kvalitou opracování než po broušení, ale na penetraci a smáčení se vliv neprojevil. Povrch byl nadále vystaven umělému stárnutí, které také potvrdilo jen zanedbatelné rozdíly ve všech třech zvolených úpravách povrchu dřeva.

Závěrem tedy je, že žádný z těchto tří způsobů nezmění povrchové vlastnosti dřeva břízy, co se týče smáčení a průniku laku.

Jak je tedy z výše uvedených experimentů znatelné, právě způsob přípravy povrchu je důležitý pro správnou interpretaci výsledků měření kontaktního úhlu na dřevě. Lze říci, že pokud je povrch nařezán, dojde k poklesu smáčení a penetrace kapalinou, naopak je-li broušen střední zrnitostí brusného papíru jeho smáčivost se zvýší a povrch umožní lepší průnik kapaliny do dřeva.

Nicméně i samotná struktura dřeva má vliv na smáčivost povrchu dřeva. Jak již bylo uvedeno v úvodu této kapitoly, i podíl volných míst a dřevní substance ovlivňuje smáčivost a může poměrně silně ovlivnit výsledky měření úhlu smáčení. Blíže se tomuto tématu věnovali například Cassie a Baxter (1944), kteří zkoumali smáčení pórovitých materiálů. Výsledkem jejich bádání bylo především zjištění, že právě sestavení vláken na povrchu měřeného podkladu dokáže změnit úhel smáčení až k dokonale nesmáčivému povrchu. Jako příklad uváděli kachní peří, které i bez další impregnace dokáže odolat vodě. Kapky valící se po kachním peří tedy nejsou výsledkem mazání peří tukem, ale jeho jemnou strukturou tvořenou velmi hustě vedle sebe naskládaných vláken.

Kossen a Heertjes (1964) prováděli výzkum smáčení porézních desek a puků vyrobených z prachového materiálu. Jejich výzkum však potvrdil, že lisovaná deska s hladkým povrchem má téměř stejné vlastnosti jako stlačené prachové částice. Oba povrchy se tedy jeví poměrně těžko smáčivé.

Z těchto prací tedy vyplývá, že čím je povrch členitější, tím snadněji se povrch smáčí. Většina výše uvedených autorů se domnívá, že je to důsledek většího povrchu, na který kapalina může působit. Zároveň dochází u hrubého povrchu k otevření cév a povrchových rýh, kterými se kapalina snadněji vsakuje do povrchu než uzavřeným a hladkým povrchem. Právě pronikání kapaliny povrchem dřeva se stalo ústředním motivem práce sepsané Liptákovou a Kúdelou (1994), v níž řešili odečítání kontaktního úhlu na povrchu dřeva. O této problematice pojednává následující kapitola.

3.2.4 Odečet kontaktního úhlu z povrchu dřeva

Liptáková a Kúdela (1994) se zaměřili ve své práci na zkoumání kontaktního úhlu na dřevě. Základem pro jejich zkoumání byli mnozí dále citovaní autoři. Liptáková et al. (1998) v následující práci ve zkoumání pokračovali. Základním předpokladem výzkumu

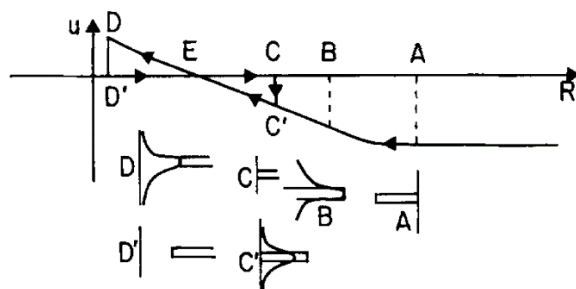
se stala v podstatě Youngova rovnice (9), tak jak je uvedena v kapitole 3.2.5.1. Youngova rovnice předpokládá dokonale hladký povrch, do kterého se nic nevsakuje, na němž je přisedlá kapka známé kapaliny obklopená plynou atmosférou. V takovém případě by rovnice platila. Nicméně dřevo, jak je popsáno v kapitole 3.2.3, není zcela ideálně rovné, podléhá postupnému smáčení a na vlastnosti jeho povrchu má vliv celá řada faktorů.

Proto Liptáková et al. (1998) vznesli návrh na nové uspořádání rovnice zohledňující právě tyto vlastnosti dřeva. Důležitou změnou se stal odečet kontaktního úhlu. Liptáková a Kúdela (1994) pozorovali při svých měřeních na dřevě to, co se označuje jako hystereze kontaktního úhlu. Hystereze je slovníkem popsána jako situace, v níž je rovnovážný stav systému závislý na cestě, po které se rovnováze přibližujeme. Tedy to, co měřil například Chybovski (2003) na molekulárně hladkém povrchu jako vliv zpomalení, nebo téměř neměřitelné absorpce testovací kapaliny, během změny z postupového na ústupový úhel. Chybovski (2003) konstatuje, že jak postupový, tak ústupový úhel poukazuje na jinou část charakteristiky povrchu. Postupový úhel může poukazovat na volnou povrchovou energii a její součásti, ústupový úhel může hovořit o ostatních povrchových charakteristikách vzorku.

Neumann a Good (1971) během svého výzkumu přišli na závislost velikosti nepravidelností měřeného povrchu na velikost hystereze. Jako nepravidelnosti označili Neumann a Good (1971) povrch s jiným chemickým složením, než je zbytek testovaného materiálu. Pakliže jsou nepravidelnosti větší než 0,1 μm , pak se jejich vliv již znatelně promítá do rozdílu mezi postupovým a ústupovým úhlem. V případě dřeva je tedy z tohoto pohledu celkem jisté, že i při dokonale opracovaném povrchu bez makrocév a jiných drsnostních změn by docházelo k hysterezi v důsledku rozdílu jiného chemického složení letního a jarního dřeva.

V přímé návaznosti na pokus Neumanna a Gooda (1971) navázali o dekádu později Li a Neumann (1982) upřesněním některých výsledků předchozích měření. Zjistili, že rozdíl mezi postupovým a ústupovým kontaktním úhlem je závislý na více faktorech. Jedním z nich může být rychlost smáčení povrchu. Pakliže je povrch vytahován z kapaliny příliš rychle, může se jevit ústupový úhel až nulový. Toto tvrzení je založeno na předpokladu, že jednou smáčený povrch ztrácí část své povrchové energie, a tedy síly na rozhraní dřevo-kapalina-vzduch mohou být nižší.

Dalšími, kdo se podílel na výzkumu hystereze byli Joanny a Gennes (1984), kteří se experimentálně, ale především matematicky, pokusili vyřešit problém hystereze na ploše s přesně definovaným poškozením. Pro účely experimentu tedy zvolili homogenní podklad s obdélníkovou dírou. Během experimentu přesouvali kapku směrem k drážce, přes ni a zpět.



Obr. 5 zobrazení hystereze na obdélníkové nerovnosti, závislost energie na vzdálenosti (přezato z Joanny a Gennes, 1964)

Jak je vidět na Obr. 5, tak cyklus počínající v bodě A, kde je kapalina těsně před vstupem do nehomogenity pokračuje přes body B, kde je již rýžka zalitá kapalinou. V bodě C' začíná kapalina postupně překračovat rýžku a přesouvat se za nehomogenitu. Od bodu E dále, kapalina přechází do nestabilního stavu (zde se v podstatě vracíme do začátku kapitoly a toho co předpokládal již Galileo a dále bylo rozebráno v kapitole o povrchové energii). Následně v místě D a D' dojde k odtržení kapky od rýžky. Od tohoto bodu dále se kapka vrací do bodu C a celý cyklus se může opakovat.

Na tomto cyklu je tedy patrná závislost vstupující energie (u) do procesu rozprostírání kapky na ploše (R), která obsahuje drážku a potažmo vzniku rozdílného úhlu na počátku experimentu, kdy kapka zaplňuje rýžku (A-D) a naopak když je podklad již smáčen, rýžka je zaplněna kapalinou a dochází k dalšímu přestupu kapky přes nerovnost (D'-C'). Výsledkem je tedy opakující se průběh s uzavřeným energetickým cyklem, ale z termodynamického zákona musí docházet v okruhu k určité změně energie a tou je ovlivněna právě změna úhlu smáčení na postupovém a ústupovém bodě, z důvodu ubývajícího povrchového napětí, ať již podkladu, nebo kapaliny. (Joanny a Gennes, 1964).

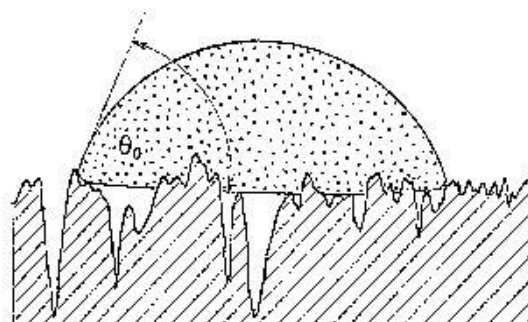
Zajímavým pokusem proniknout do problematiky hystereze kapky vlivem rozdílných regionů na povrchu podkladu byl teoretický a matematický model následně ověřený praktickou zkouškou, který provedli Schwartz a Eley (1998) na skleněné ploše s nanesenou teflonovou páskou. Na připravenou plochu nanесли kapku glycerinu a

pozorovali vliv rozdílné smáčivosti povrchů. Během několika sekund opustila kapka regiony s naneseným teflonem a shromáždila se na plochách pokrytých sklem.

Experiment provedený Schwartzem a Eleyem (1998) potvrdil závislost různé smáčivosti na měřený kontaktní úhel v čase postupu a ústupu. Nedokládají ve svém měření přímý vztah mezi velikostí kontaktního úhlu v čase mezi nanesením a ustálením, ale z přiložených snímků z měření je zjevná změna tvaru kapky v závislosti na regionu, ve kterém se nachází a na čase v jakém by byl kontaktní úhel měřen.

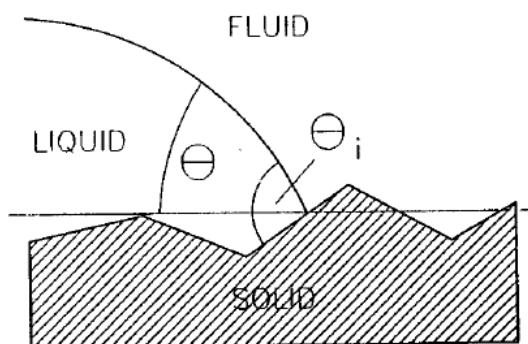
Marmur (1994) ve své teoretické práci porovnává výsledky různých výzkumů a velký význam ve vzniku hystereze přikládá vnějšímu vlivu působení na kapku, popsany jako vibrační energie, cituje Johnsona a Dettre (1964). Pakliže je na povrchu položena kapka kapaliny, která při svém uložení dosáhne určitého metastabilního stavu nemá v podstatě důvod se z něj vychylovat. Pokud na ni tedy nezačne působit nějaký vnější vliv, jakási vibrace, která kapku přesune o jeden metastabilní stav blíže ke stabilnímu stavu.

Z literatury je tedy zřejmý vznik hystereze v závislosti na chemickém složení, na jeho drsnosti, jestli obsahuje vady, či nikoli a jak je povrch vrstven. Avšak v úvodu citovaní autoři, Liptáková et al. (1998) a Liptáková a Kúdela (1994) považovali hysterezi za jeden ze znaků, který poukazuje na složitost měření kontaktního úhlu na dřevě. Jejich bádání tedy započal předpoklad, že povrch dřeva není ideálně hladký a kapalina nanesená na jeho povrch v okamžiku dotyku s povrchem ulpí na špičkách nerovností, materiál tedy nesmáčí a nemůžeme ani hovořit o rozhraní pevná látka-kapalina-plyn, tak jako v případě idealizovaného stavu v Youngově rovnici. Tento okamžik popisuje následující Obr. 6 hovořící o situaci v čase položení kapky na povrch, obvykle označovaný jako t_0 .



Obr. 6 kapka ihned po přiložení na povrch v čase t_0 . Pod kapkou se nachází dřevo a vzduch (Liptáková a Kúdela, 1994)

Jak je z Obr. 6 zcela zřejmé, neodpovídá kontaktní úhel vyobrazení na Obr. 10, kde je jasně kontaktní úhel θ_0 měřen mezi tečnou k povrchu kapky procházející místem doteku kapaliny s pevným podkladem a plochou pevného podkladu. Dle této definice by musel být kontaktní úhel měřen tak jak je vyobrazeno na Obr. 7. Tedy k reálné ploše v daném bodě.



Obr. 7 schematické znázornění zdánlivého (θ) a vnitřního (θ_i) úhlu na nerovném povrchu, převzato z Marmur 1994

Dalším důležitým aspektem je, že zároveň s rozprostíráním kapaliny po měřeném povrchu se začíná projevovat i vsakování, takže se začíná tvar kapky okamžitě měnit, což je potvrzeno články výše v této kapitole jako součást hystereze, která se nejen projevuje jako rozdílný postupový a ústupový úhel ale také okamžitou změnou tvaru kapky po dosednutí na měřenou plochu.

Nyní již tedy víme, že se kontaktní úhel po uložení kapky na povrch dřeva okamžitě začíná měnit. Ovšem pro stanovení povrchové energie nutně potřebujeme ustálený kontaktní úhel v sestavě s vyrovnanými napětími na rozhraních pevná látka-kapalina-plyn, jak je uvádí Youngova rovnice a všechny ostatní z ní odvozené vztahy. Problém ustáleného, neboli rovnovážného úhlu, který by nejlépe odpovídal popisovanému materiálu je již dlouho diskutován.

Například (Herzeg, 1965; Nguyen a Johns, 1978) se rozhodli odečítat kontaktní úhel ihned v t_0 . Další autoři nastavují odečet kontaktního úhlu v předem daný časový okamžik, například Jaic et al. (1976) určují kontaktní úhel v časových intervalech 5 sekund po dobu 0-20 sekund od začátku smáčení. Avšak dle práce Liptákové a Kúdely (1994) není vhodné odečítat kontaktní úhel ani v okamžiku položení kapky na podklad, stejně tak jako v přesně vymezený časový bod, ale variabilně dle závislosti na vsakování do substrátu, což je myšlenka založená právě na hysterezi kontaktního úhlu.

Takový bod Liptáková a Kúdela (1994) označují jako rovnovážný s označením θ_w . Autoři této definice vycházeli ze semiempirického předpokladu založeného na jejich vlastním měření, stejně jako na rovnici (5) Adamsona (1967), která je sestavena pro výpočet kontaktního úhlu kapaliny, pod kterou se nacházejí materiály dvou různých povrchových energií γ_{S1} a γ_{S2} , pak pro rovnovážný úhel θ_0 platí:

$$\cos \theta_0 = f_1 \frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} + f_2 \frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}} \quad (5)$$

Kde f_1 a f_2 představují podíl jednotlivých složek v místě obsazeném kapalinou.

Následně lze říci, že pokud jedno z prostředí je dřevní substance a druhé vzduch, můžeme γ_{S2V} v rovnici (5) položit rovno nule. A fázová rozhraní γ_{S2L} a γ_{LV} se budou navzájem rovnat. Rovnice (5) bude tedy upravena na tvar:

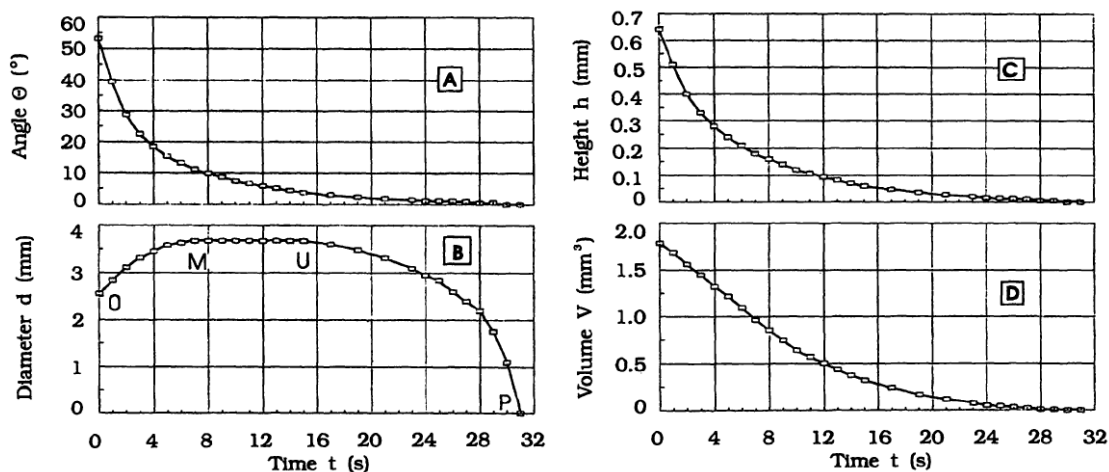
$$\cos \theta_0 = f_1 \frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} - f_2 \quad (6)$$

Dalším nahrazením výpočtového vztahu pro výpočet složky povrchové energie kontaktním úhlem θ_w , který odpovídá kontaktnímu úhlu na dokonale hladkém povrchu v prostředí předpokládajícím dřevní substanci dostaneme zjednodušený tvar rovnice:

$$\cos \theta_0 = f_1 \cos \theta_w - f_2 \quad (7)$$

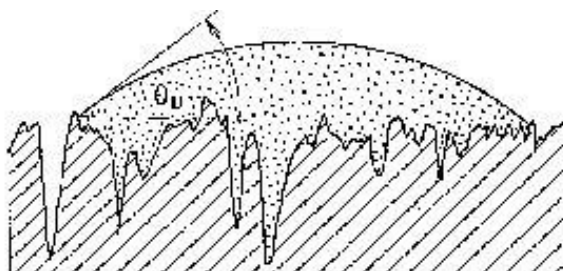
Následným praktickým využitím rovnice (7) je vyjádření rovnovážného úhlu θ_w který dle citovaných autorů lépe vyjadřuje vliv procesu smáčení na povrchu dřeva. Úvaha Liptákové a Kúdeli (1994), jak bylo řečeno tedy vychází jak z rovnic (5)-(7), tak i z praktických měření, jejichž typický výstup vypadá tak, jak je vyobrazeno na grafech v Obr. 8.

Na grafu A v Obr. 8 vidět rapidní zmenšování kontaktního úhlu ihned po dosednutí na měřený povrch, kterého si byli citovaní autoři vědomi. Proto rozdělili křivku na Obr. 8 B na tři části. V části O-M dochází ke smáčení povrchu, rozprostírání kapky a jejím nabývání na průměru, zatímco její výška a objem se postupně zmenšují. Kapalina se částečně vsakuje do dřeva. V oblasti M-U se průměr kapky dále nemění, kapalina



Obr. 8 Změna parametrů kapky v čase A) změna kontaktního úhlu, B) Změna průměru kapky, C) změna výšky kapky, D) změna objemu (Liptáková a Kúdela, 1994)

vyplňuje prostory v substrátu, až v bodě U je substrát zaplněn. V tento okamžik dochází ke změně úhlu postupového na ústupový, stav povrchu v bodě U je také zachycen na Obr. 9. Od bodu U až do konce křivky následně dochází již jen k vsakování kapaliny do dřeva a snižování všech měřených a vypočítaných parametrů.



Obr. 9 Kapka v rovnovážném stavu (Liptáková a Kúdela, 1994)

Bod U, tak jak je definován autory této teorie se tedy stal důležitým pro odečet kontaktního úhlu označeného θ_U , který je následně dosazen do rovnice (7), ve které je dosazen na místo kontaktního úhlu v čase 0 - θ_0 . Upravená rovnice má tvar:

$$\cos\theta_U = f_1 \cos\theta_W - f_2 \quad (8)$$

Rovnice (8) a tedy i z ní vypočtený rovnovážný kontaktní úhel θ_W nyní dle autorů Liptákové a Kúdeli (1994) odpovídá fázovému rozhraní na ideálně hladkém a homogenním povrchu.

3.2.5 Metody výpočtu povrchové energie dřeva

Vzhledem k tomu, že je přímé měření volné povrchové energie poměrně náročnou procedurou, s výhodou se využívají metody nepřímé. V následující kapitole budou

popsány metody, které ke svému výpočtu využívají vyhodnocení kontaktního úhlu z nepřímého pozorování přisedlé kapky.

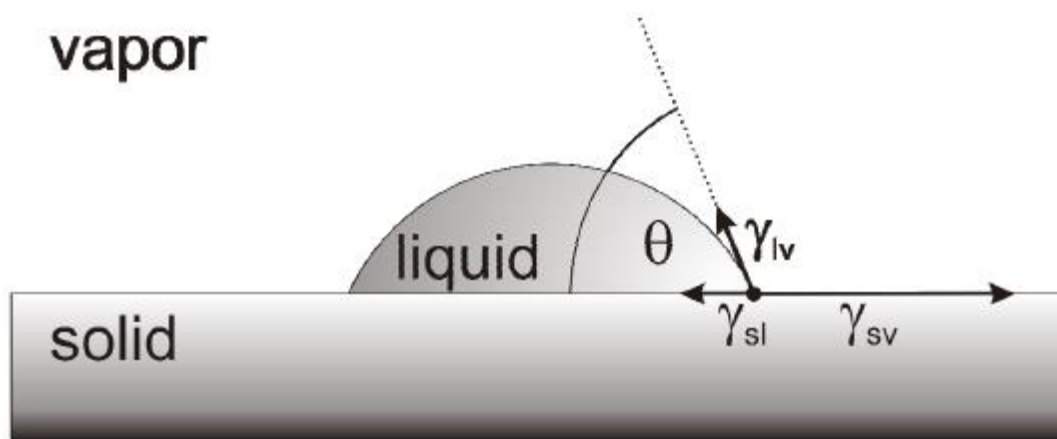
Gindl et al. (2001) dávají poměrně dobrou představu o počtu metod použitelných pro výpočet povrchové energie dřeva za použití metody měření kontaktního úhlu. V jejich práci porovnávají přesnost výpočtu pomocí Zismanovy metody (viz 3.2.5.7), stavové rovnice (neboli také metody jedné kapaliny, viz. 3.2.5.6), rovnice harmonického průměru (viz 3.2.5.4), rovnice geometrického průměru (viz 3.2.5.3) a přístupu na základě acidobazického modelu (viz 3.2.5.5). Výsledkem jejich pozorování je, že nejlepšího výsledku bude dosaženo při použití metody acidobazické. Problémem je ovšem nutnost zvolení správných testovacích kapalin.

3.2.5.1 Youngova rovnice

Na základě výsledků nepřímého měření kontaktního úhlu bylo sestaveno více metod pro výpočet volné povrchové energie. Všechny ovšem vycházejí ze základní Youngovy rovnice (9) z roku 1805 (upravené Banghamem a Razoukem, 1937), která popisuje vztah rovnováhy tří níže uvedených mezifázových energií.

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (9)$$

Kde γ_{SV} značí volnou energii na rozhraní pevné fáze a plynu, γ_{SL} označuje volnou energii na rozhraní pevné fáze a kapaliny, γ_{LV} značí volnou energii na rozhraní kapaliny a plynu, θ označuje kontaktní úhel kapaliny (viz Obr. 10)



Obr. 10 zobrazení volných energií a kontaktního úhlu při měření pomocí přisedlé kapky (Muni)

Youngova teorie se používá především proto, že popisuje právě vztah na fázovém rozhraní mezi kapalinou, plynem a pevnou látkou, kdy vlastnosti kapaliny a plynu známe, neznámou tedy zůstává pevný podklad-měřený vzorek.

Během let bylo dosaženo mnoha různých úprav Youngovy rovnice dosazené do stavové rovnice ve tvaru:

$$\gamma_{SL} = f(\gamma_{LV}, \gamma_{SV}) \quad (10)$$

kde γ_{SL} je funkcí γ_{LV} a γ_{SV} . Pro různé účely byly přidávány různé části vzorce tak aby lépe odpovídali danému měřenému modelu. Tyto úpravy byly nezbytné, protože Youngova rovnice (9) nezohledňuje kvalitu povrchu, předpokládá ideální podklad (Krüss).

3.2.5.2 Young-Duprého rovnice

Na práci Younga navázal Dupré, který se zabýval výpočtem práce adheze mezi kapalinou a pevnou látkou. Výpočet práce adheze přímo vychází z Youngovy rovnice (9) pro rozhraní pevná látka-kapalina-plyn.

Dupré v roce 1869 navrhl rovnici (11) pro výpočet práce adheze W_a jejímž výpočtem zjistíme vynaloženou práci na oddělení kapaliny od tuhé látky. V podstatě se jedná o součet povrchových energií, které byly vytvořeny a které zanikají během oddělování kapaliny od pevné látky (Krüss).

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (11)$$

Propojením rovnic (9) a (11) vzniká Young-Duprého rovnice:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (12)$$

Práce adheze určuje, jakou měrou se podílejí mezimolekulové síly na adhezi mezi různými materiály. Tyto síly se dále mohou dělit na chemickou a fyzikální složku (Van Oss, 1994). Fyzikální síly lze označit také jako nepolární, neboli Lifshitz van der Waalsovi

síly, chemické jako polární, nebo Lewis acidobazické síly, nebo interakce (Bryne a Walinder, 2010).

Young-Duprého rovnice (12) se využívá pro výpočet povrchového napětí ve složitějších vztazích navržených dalšími výzkumníky, kteří se snaží o co nejbližší připodobnění reality a matematického modelu.

3.2.5.3 Fowkes a Owens-Wendtova rovnice geometrického průměru

Dalším krokem v přístup k hodnocení fázového rozhraní dřevo – kapalina uvádí práce Fowkese (1967) a Owense a Wendta (1969), které se zabývají studiem povahy mezimolekulárních sil na fázových rozhraních. Z výsledků těchto prací vyplývá, že volnou povrchovou energií na fázovém rozhraní tuhá látka – kapalina γ_{SL} je možné určit přímo podle následující rovnice:

$$\gamma_{SL} = \left(\sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_L^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\gamma_S^p} - \sqrt{\gamma_L^p} \right)^2 \quad (13)$$

Kde γ_S^d a γ_S^p jsou disperzní a polární složka volné povrchové energie dřeva a γ_L^d a γ_L^p jsou polární a disperzní složka volné povrchové energie kapaliny. Rovnice vychází z teoretického předpokladu, který učinil Fowkes (1964) na modelu povrchové energie kapaliny, a fázovém rozhraní kapalina – plyn, které bylo definováno jako součet polární a disperzní složky energie kapaliny. V návaznosti na tento myšlenkový experiment byl učiněn další, který uvažoval nad podobným chováním pevných látek, jejichž celková povrchová energie je opět tvořena polární a disperzní složkou energie (Nguyen a Johns, 1978).

Dalším krokem výpočtu bylo propojení již známé Duprého rovnice (11) a rovnice (13):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (14)$$

Která je v literatuře označována jako rovnice geometrického průměru (14), tomuto označení odpovídá přepočtení polárních a disperzních částí povrchového napětí kapaliny a pevné látky.

3.2.5.4 Wuova metoda harmonického průměru

Druhou metodou odvozenou od Duprého rovnice (11) v kombinaci s rovnicí (13) je zápis harmonického průměru celkové povrchové energie na rozhraní pevná látka – kapalina (15). Zápis vytvořil Wu (1971). Opět je důležitou složkou rozložení povrchové energie na polární a disperzní složku, jejichž zastoupení je následně vypočteno harmonickým průměrem.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} - \frac{4\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad (15)$$

Jak metoda geometrického, tak metoda harmonického průměru vyžadují využít alespoň dvou zkušebních kapalin se známými hodnotami volných povrchových energií, aby bylo možné sestavit disperzní a polární složku volné povrchové energie dřeva.

3.2.5.5 Acidobazický model, neboli model tří kapalin

Následující metoda je sice podle Gindla et al. (2001) velmi přesná, ale pro její použití je nutné aplikovat na měřený vzorek alespoň tři různé kapaliny, z nichž jsou alespoň dvě polární. Volná povrchová energie je totiž současně rozdělena na Lifshitz van der Waalsovou (γ^{LW}) odpovídající disperzním silám (γ^d), a Lewis acidobazické (γ^{AB}) složky. Acidobazické komponenty se následně dále rozdělují dle rovnice (16):

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (16)$$

Kterou navrhli Van Oss et al. (1987) a Good (1993), na základě předpokladu, že acidobazická složka je sestavena ze dvou nezávislých proměnných vlastností, které je možné vyjádřit pomocí dvou parametrů volné povrchové energie: akceptoru elektronů (γ_i^+) a donora elektronů (γ_i^-).

Na základě této teze vznikl acidobazický model, neboli model tří kapalin (17), použitelný pro stanovení volné povrchové energie dřeva jako součet celková volné povrchové energie ze složek Lifshitz van der Waalsových a kombinovaných acidických a bazických složek (van Oss et al. 1988).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left[\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \right) + \left(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} \right) + \left(\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \right] \quad (17)$$

3.2.5.6 Stavová rovnice, neboli metoda jedné kapaliny

Velikou výhodou následující metody je použití pouze jedné testovací kapaliny a zároveň určení polární a disperzní složky povrchového napětí testovaného materiálu. Představenou metodu vyvinuli Neumann et al. (1974) jako vhodnou náhradu Zismanovi metody. Rovnice (18) se skládá z empirického vztahu odvozeného Neumannem et al. (1974)

$$\cos\theta = \frac{(0,015 \cdot \gamma_S - 2,00) \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L \cdot (0,015 \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} - 1)} \quad (18)$$

Pro výpočet polární γ_S^p a disperzní γ_S^d složky byly následně použity výpočty (19) a (20), tak jak je představil Kloubek (1974):

$$\sqrt{\gamma_S^d} = \sqrt{\gamma_L^d} \cdot \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right) \pm \sqrt{\gamma_L^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^2} \quad (19)$$

$$\sqrt{\gamma_S^p} = \sqrt{\gamma_L^p} \cdot \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right) \pm \sqrt{\gamma_L^d} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^2} \quad (20)$$

Dle Gindla et al. (2001) je výsledek vypočtený metodou jedné kapaliny poměrně dobře shodný s výsledky modelu tří kapalin.

3.2.5.7 Zismanova teorie

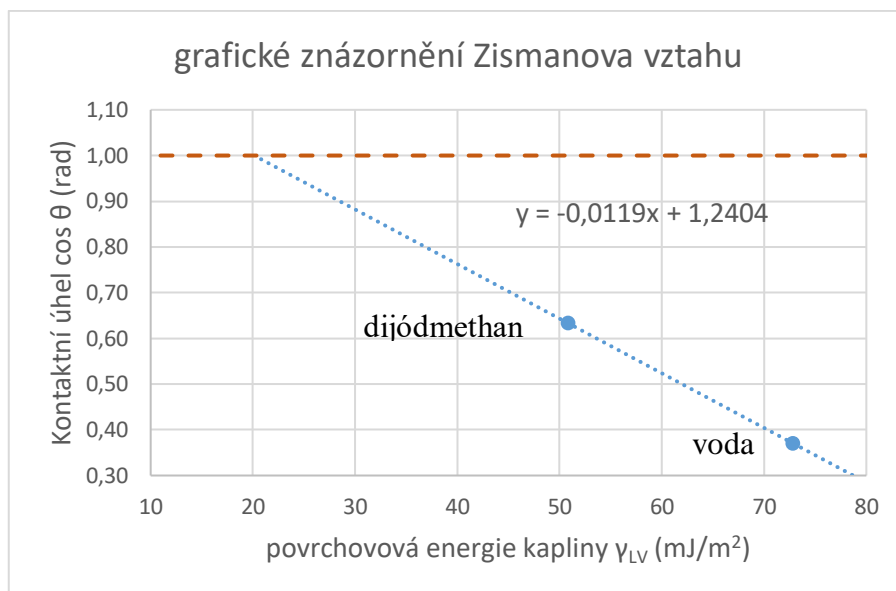
Spíše empirickou, než početní metodu založenou na pozorování kontaktního úhlu publikoval Zisman již v roce 1963. Metoda se zabývá kritickým množstvím energie v povrchové vrstvě kapaliny, která je nutná pro plné smáčení povrchu pevné látky.

Metoda je založena na ztotožnění kritické povrchové energie kapaliny s hodnotou povrchové energie pevného povrchu.

$$\cos\theta = 1 + b(\gamma_C - \gamma_{LV}) \quad (21)$$

Kde $\cos\theta$ nahrazuje kritický kontaktní úhel, kdy dochází k plnému smáčení $\cos\theta = 1$. Proměnná b určuje sklon lineární funkce. Označením γ_C se myslí kritické povrchové napětí, a γ_{LV} je napětí na rozhraní mezi kapalinou a plynem. Výpočtem Zismanova semiempirického vztahu (21) tedy dostaneme graf kosinu kontaktního úhlu θ vůči

povrchovému napětí různých kapalin na daném pevném podkladu viz Obr. 11. Kde, modrá přímka znázorňuje lineární proložení hodnotami povrchového napětí znázorněných kapalin, červená přímka je znázorněním kosinu kontaktního úhlu 0° , tedy dokonalého smáčení (Zisman, 1963).



Obr. 11 Grafické znázornění Zismanova vztahu

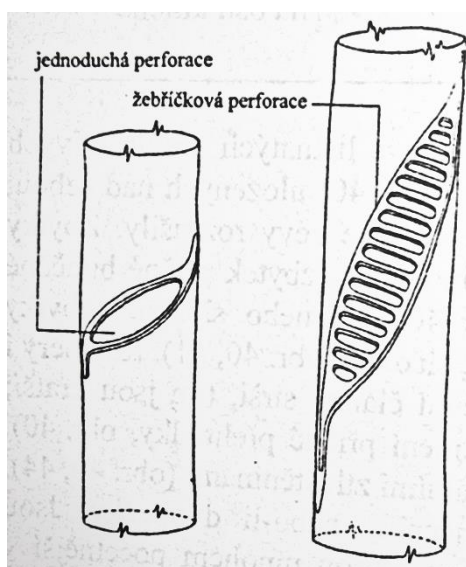
V průniku těchto dvou přímek se nachází kritická hodnota povrchové energie kapalin γ_c , která je maximální možná pro plné smáčení daného neznámého povrchu. Tato energie se dá jednoduše dopočítat pomocí rovnice přímky, dosazením nulového kontaktního úhlu v radiánech ($\cos 0^\circ=1$). V případě zobrazeném na Obr. 11 se jedná o povrchovou energii maximálně $20,2 \text{ mJ/m}^2$. Pakliže hodnota povrchové energie dané kapalin překročí tuto hodnotu, měl by být již měřitelný úhel smáčení na povrchu vzorku a ten se tedy pro kapalinu stává neúplně smáčivým.

Z grafu jasně vyplývá závislost na množství měřených kapalin. Čím větší množství testovacích kapalin je na zkoumaném materiálu použito, tím věrnější by měl být obraz o kritické povrchové energii. Navíc Nguyen a Johns (1978) uvádějí, že nelze vypočtenou kritickou povrchovou energii γ_c ztotožnit s povrchovou energií na rozhraní pevná látka-kapalina γ_{LW} , právě pro závislost výpočtu kritické povrchové energie na zvolených kapalinách. Další slabinou Zismanovi metody je, že nedokáže rozlišit zastoupení polární a difuzní složky energie v povrchovém napětí.

Závěrem této kapitoly je, že i přes nehomogenitu dřeva je možné změřit kontaktní úhel s takovou přesností, aby podal relevantní informace o stavu povrchové energie. Na úhel smáčení však nepůsobí jen faktory jeho stavby, ale také jeho opracování, vlhkosti, hystereze kontaktního úhlu a mnoho dalších. Pakliže je výzkumník s těmito možnostmi obeznámen, je i schopný správně kontaktní úhel interpretovat, a především připravit pokus tak, aby neměli rušivý vliv na výsledek. Přístupů, jak následně kontaktní úhel spočítat je další řada, i když se v současné době nejvíce využívá Neumannova stavová rovnice nebo rovnice acidobazického modelu, která je však poměrně náročná na měřená data.

V následující kapitole je blíže rozebrána proimpregnovatelnost dubu. Tato vlastnost je velmi ovlivněna stavbou dřeva a proto bude povrch, ale i objem dubového dřeva popsán v rozsahu nutném pro pochopení dějů během impregnace.

3.3 Proimpregnovatelnost dřeva dubu



Obr. 12 Zákres jednoduché a žebříčkové perforace cév (dle Hoadley, 1990, převzato z Šlezingerová a Gandelová, 2012)

Na impregnaci dřeva má značný vliv jeho stavba. Jak již bylo mnohokrát v předchozích kapitolách řečeno, není dřevo homogenní látka, a tudíž ho tak ani nelze brát co se týče vztahu k impregnační látce.

Dřevo jako takové je tvořeno anatomickými elementy (buňkami), které v rostoucím stromě zastávají tři základní funkce. Vodivou, mechanickou a zásobní. Ve zpracovaném dřevě však významně rozhodují o příjmu a vedení vody. Voda se v těchto elementech následně pohybuje za přispění mikro a makrokapilárních systémů dřeva. (Horáček, 2008)

Mikrokapilární systém je tvořen především fibrilární strukturou buněčné stěny, která vytváří kapiláry o průměru 1-1000 nm. V tomto systému se udržuje především voda vázaná a vzdušná vlhkost. Makrokapilární systém se skládá obecně z kapilár o průměru větším než 10^{-6} m. Především však z lumenů a mezibuněčných prostor. Těmito kapilárami je vedena voda volná. (Horáček, 2008)

Hroš (2010) uvádí, že velikost makrocév měřených na příčném řezu dubů letního a zimního je značně variabilní faktor silně ovlivněný jednak druhem dřeviny, ale také šířkou letokruhu. Zároveň se zastoupením makrocév měřil také celkovou pórovitost dřeva, která byla opět ovlivněna druhem dřeviny. Čímž podal další důkaz o poměrně silné nehomogenitě stavby dřeva, a to na úrovni makro a mikrokapilárního systému.

Pro impregnaci dřeva je důležitý pohyb vody jak v makrokapilárním, tak v mikrokapilárním systému. U listnatých dřev jsou v podélném směru umístěny hlavní makrokapilární prvky zajišťující vedení kapalin v živém, ale i zpracovaném dřevě, jsou jimi cévy (tracheje). Cévy jsou složeny z cévních článků uložených nad sebou, jejichž původní příčné buněčné stěny se v průběhu diferenciacce cévy rozrušily. Zbytek příčné přehrádky se nazývá perforace a mohou nabývat různého rozložení (viz Obr. 12). V dřevě dubu se vyskytuje perforace jednoduchá a průměr cév může být i více než 200 μm (Šlezingerová a Gandelová, 2004).

3.3.1 Zathylování dřeva dubu

Tyto parametry vypadají pro pohyb volné vody v podélném směru velmi přijatelně. Avšak dub, stejně jako řada dalších listnáčů, prošla dlouhým vývojem, v němž se setkali s náhlými poraněními vodivých pletiv. Při takovém poranění dochází k nasávání vzduchu z okolí rány a může vést až ke vzduchové embolii vodivých prvků stromu. V následně vzniklé vzduchové prostoře dochází



Obr. 13 thyla v cévě dubu (Mendelu)

k množení bakterií a dalšímu poškozování pletiv stromu (Sperry et al., 1988). Proto urychleně dochází k prorůstání parenchymatických buněk do lumenu cévy (viz Obr. 13) a jejímu úplnému zablokování (zathylování cévy) (Horáček, 2008). Avšak zathylování není jen reakcí na poškození, ale také na infekci houbou, popřípadě opadu listů. Nejčastěji se však děje v důsledku přirozeného stárnutí dřeva při zjaderňování (Gandelová a Šlezingerová, 2014). Důvodů pro vznik thyl je tedy několik, avšak výsledkem všech je uzavření cévy a vyřazení její vodivé funkce z činnosti.

To potvrzuje i Thomas (1976), který studoval průnik kapaliny třemi různými jádrovými dřevy. U dvou z nich je na mikrosnímčích vidět prorůstání thyl do lumenu cévy. Ve dřevě ořeškovce (*Carya tomentosa*) došlo i přes zathylování cévy k přenosu kapaliny pomocí parenchymatických pletiv, která cévu v tomto dřevě obklopují. Avšak dřevo ambroně (*Liquidambar styraciflua*) bylo zathylováno v celém lumenu cévy, takže výrůstky zakryly jak ztenčeniny, tak dokonce perforace cév. Tím se stalo dřevo téměř neprostupným pro kapalinu.

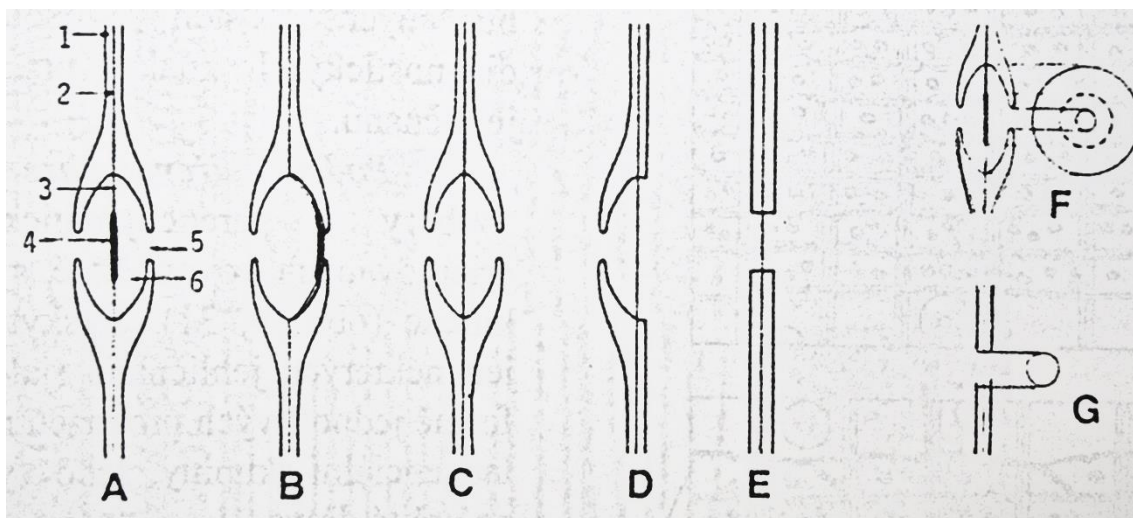
Podobně Kumar a Dobriyal (1993) zkoumali vliv thyl na prostupnost kapalin dřevem vybraných listnáčů. Jako zkušební kapaliny zvolili kreosot, olej a nitrát stříbra, které byly zástupci běžně používaných impregnačních látek. Výsledky prostupu hodnotili pro každý stavební element dřeva dle procentuálního naplnění kapalinou v jeho lumenu. Každému zkoumanému znaku přiřadili váhu, která byla následně započtena při vyhodnocení prostupu dle váženého aritmetického průměru. Výstupem jejich výzkumu bylo tedy systematické rozdělení dřevin na proimpregnovatelné snadno až těžce, ale zároveň zkoumání vlivu zathylování na ostatní elementy dřevní hmoty. Závěrem tedy vyhodnotili, že thyl nejen zabraňuje průniku kapaliny do lumenu cévy, ale dokonce, že bez průniku cévou nenastává ani průnik ostatními stavebními prvky dřeva.

3.3.2 Ztenčeniny buněčné stěny

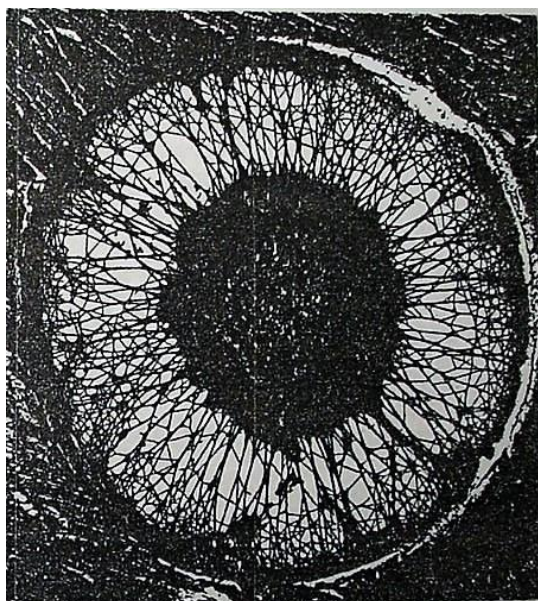
Po makrokapilárních vodivých cestách je jednoznačně nejdůležitějším mikrokapilárním prvkem ten, který umožňuje vstup vody z podélného do příčného směru. U listnatých i jehličnatých dřev se jedná o ztenčeniny buněčné stěny (Obr. 15). V případě jehličnanů je součástí dvojtečky i torus (Obr. 15 č.4), který se při změnách tlaku v prostorech, které odděluje přichýlí na stranu s nižším tlakem, a tak dojde k uzavření vodivé cesty. Listnáče již torus nemají, proto museli vyvinout způsob uzavření vodivé cesty popsany výše. Důležité je si také uvědomit, že tečky, popřípadě dvojtečky jsou párové útvary, které mají vztah k oběma propojeným buňkám (Gandelová a Šlezingerová, 2014).

Rozdílné je ovšem i složení uzavírací blanky (Obr. 15 č.3), která významně ovlivňuje průnik vody mezi jednotlivými lumény buněk. Průměr porusu (Obr. 15 č.5) se u jehličnatých i listnatých dřev uvádí přibližně 4-8 μm . Avšak lignifikovaný torus (Obr. 15 č.4) u jehličnatých dřev je zavěšen na silně perforované uzavírací blance tvořené fibrilárními provazci celulózy, jinak taky označované margo (Obr. 15 č.3), tak jak je vidět

na Obr. 16 (Gandelová a Šlezingerová, 2014). Velikost mezer mezi jednotlivými vlákny marga je 0,1-0,7 μm (Horáček, 2008), Gandelová a Šlezingerová dokonce tvrdí 1-2 μm .



Obr. 15 Schematický zákres ztenčení buněčné stěny (Šlezingerová a Gandelová, 2004), A – dvůrkatá ztenčenina – dvojtečka tracheid dřeva jehličnanů, B – uzavřená dvojtečka tracheid dřeva jehličnanů, C – dvojtečka na anatomických elementech dřeva listnáčů, D – poloviční dvojtečka, E – jednoduchá ztenčenina – tečka, F – dvůrkatá ztenčenina z pohledu radiálního řezu, G – tečka na radiálním řezu, 1 – sekundární buněčná stěna, 2 – složená střední lamela, 3 – uzavírací blanka, 4 – torus, 5 – porus, 6 – vnitřní prostor dvojtečky



Obr. 16 dvojtečka jarní tracheidy jedlovce (*Tsuga canadensis*) z pohledu radiálního řezu (Siau, 1984, převzato z Gandelová a Šlezingerová, 2014)

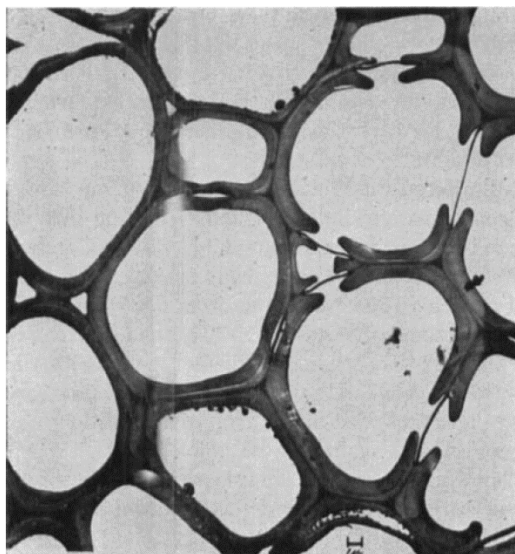


Obr. 14 uzavírací blanka cévy dubu na radiálním řezu (Siau, 1984, převzato z Gandelová a Šlezingerová, 2014)

Rozdílná situace však panuje u dvůrkatých ztenčení listnáčů. Zde je uzavírací blanka o tloušťce 0,2-0,5 μm tvořena kompaktní síťovinou z celulóзовých fibril bez zřetelných otvorů (Obr. 14) (Gandelová a Šlezingerová, 2014). Horáček (2008) udává, že uzavírací blanka listnáčů není porézní, a proto je její vodivá funkce pro vodu eliminována, Gandelová a Šlezingerová (2014) však tomuto tvrzení rozporují a udávají velikost otvorů

20-70 nm. Takový prostor je dostatečný pro prostup vody, avšak může snadno fungovat jako síto pro větší částice, v případě barviv pro pigmenty. V našem případě pro částice mikromletého železa.

Velmi detailní snímek (Obr. 17) stěny cévy dubu červeného (*Quercus rubra*) a v ní umístěné ztenčeniny poskytuje Côté (1963). Zřetelně jsou vidět výběžky sekundární buněčné stěny, ale i uzavírací blanka. Snímek je 2000x zvětšen.



Obr. 17 příčný řez dubu červeného (Côté, 1963)

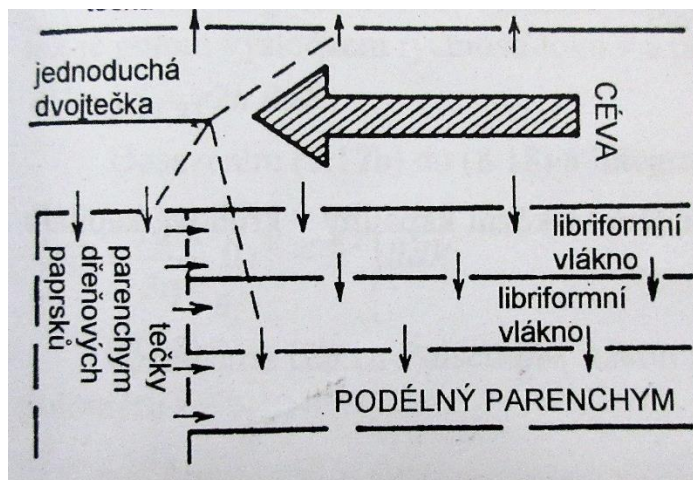
3.3.3 Parenchymatické buňky

Další možností, jak dopravit kapalinu napříč dřevem je příčný parenchym tvořící dřeňové paprsky. Příčný parenchym je pomocí jednoduchých teček (viz. Obr. 15 – E) propojen s podélným (axiálním) parenchymem, v živém stromě zastupuje zásobní funkci. Podélný parenchym můžeme dělit na dva základní typy. Apotracheální, tedy takový, který není v kontaktu s cévami dřeva, nesdílí s nimi ztenčeniny a paratracheální, který je s nimi naopak v kontaktu. Paratracheální parenchym se dále dělí na více typů, ale ty pro nás nejsou podstatné, protože se v dřevě dubu nevyskytují. (Gandelová a Šlezingerová, 2012)

Jak bylo napsáno v předchozím odstavci, podélný a příčný parenchym se spojuje pomocí teček. Tím vzniká ucelená soustava dřevního parenchymu, který může tvořit 8–35 % celkového objemu dřeva. Zároveň je tato soustava tvořena buňkami, které mají hned po cévách druhý největší průřez, až 100 μm . Nicméně vzhledem k jejich původní roli v rostoucím stromě je jejich lumen často naplněn zásobními látkami a pakliže se nacházejí v jádrovém dřevě, tak dokonce krystaly anorganických látek. Tedy jejich průchodnost je

tím snížena (Gandelová a Šlezingerová, 2012). Côté (1963) zdůrazňuje důležitost dřevných paprsků na celkové vedení kapaliny ve dřevě dubu, jelikož jsou hned po cévách druhým nejlepším vodičem. Dokonce uvádí, že jsou lepším vodičem jednovrstevné dřevné paprsky, než vícevrstevné, a to z důvodu bližšího kontaktu s podélnými prvky dřeva. Také, že je možné pomocí tohoto parenchymatického pletiva proimpregnovat nejen bělovou, ale i jádrovou část dřeva. Také Wang a DeGroot (1996) ve své práci uvádějí poměrně znatelný vliv dřevných paprsků na prostup kapaliny v jádrovém dřevě.

Nyní již tedy víme, že podélný a příčný parenchym je propojen do jednoho celku a že axiální vodivé cesty nejsou propojeny přímo s cévami. Ve dřevě dubu však není propojen ani příčný parenchym s cévami. Je to důsledek dělení jednotlivých parenchymatických buněk (Gandelová a Šlezingerová, 2012). K prostupu vody v kapalném stavu přes hmotu dubového dřeva v příčném směru je tedy nutné překonat několik jednoduchých ztenčení, tak jak je znázorněno na Obr. 18, s tím rozdílem, že mezi cévou a parenchymem dřevných paprsků neexistuje přímé vodivé spojení.



Obr. 18 model vodivé cesty listnatých dřev (Siau 1984, převzato z Horáček, 2008)

Pakliže má tedy v dubovém dřevě proniknout voda i v příčném směru musí nejprve projít dvojtečkou, do lumenu libriformního vlákna o průměru 5–50 μm (Horáček, 2008), a odtud znovu přes ztenčenu do příčného parenchymu. Ztenčenina na rozhraní libriformního vlákna a buněk příčného parenchymu je tvořena opět uzavírací blankou a podobně jako u dvojtečky listnáčů poměrně hustou sítí celulózových fibril s otvory o velikosti 80–170 nm.

Panshin a de Zeeuw (1980) uvádějí ve své knize důležité porovnání množství zastoupených buněčných prvků ve zvolených listnatých dřevěch. Ve dřevě dubu je oproti jiným uvedeným listnáčům přibližně 100x více parenchymatických buněk. Z tohoto porovnání vyplývá, že jak podélný, tak příčný parenchym je v dřevě dubu hojně zastoupen a může plnit vodivou funkci spolu s cévami.

3.3.4 Propustnost kapaliny dřevem

Z předchozích odstavců tedy vyplývá, že příčný, ale i podélný průchod kapaliny dřevem listnáčů je zdatně bržděný anatomickou stavbu dřeva. Stále však je podélný směr výrazně vodivější než příčný. Horáček (2008) uvádí, že u listnatých dřev je rozdíl mezi podélnou (K_{\parallel}) a příčnou (K_{\perp}) propustností kapaliny v rozmezí $10^4 m^2 \dots 10^6 m^2 : 1 m^2$. Výpočet propustnosti kapalin v podélném směru je závislý v podstatě pouze na průměru kapiláry, tedy velikosti lumenu buňky, a velikosti otvoru v uzavírací blance dvojtečky v příčném směru. Pro teoretický výpočet koeficientu propustnosti ($K [m^2]$) byla sestavena rovnice na základě Hagen-Poiseuilova vztahu (White, 1991, upraveno Horáček, 2008):

$$K = \frac{N\pi r^4}{8S} \quad (22)$$

Kde N je bezrozměrná jednotka zastupující počet stejných kapilár, například jarní cévy v dřevě kruhovitě pórovitém, r je poloměr kapiláry [m] a S nahrazuje povrch rozhraní stěny cévy a kapaliny [m^2]. Povrch rozhraní stěny cévy a kapaliny je vyjádřen jako:

$$S = 2\pi R x \quad (23)$$

Přičemž R je příčný efektivní průřez kapiláry [m] a x nahrazuje délku tělesa [m].

Konstantu K následně můžeme použít pro výpočet hloubky průniku kapaliny (z , [m]) do dřeva, která vychází z Darcyho zákona pro průtok kapaliny nasycenou oblastí porézního tělesa, po úpravách vyjádřenou vztahem:

$$z = \left(\frac{2Kt\Delta p}{P\eta} \right)^{0,5} \quad (24)$$

Kde t je zástupný symbol pro dobu trvání toku [s], Δp označuje gradient tlaků, tedy rozdíl tlaku na koncích zkušebního tělíska [Pa]. Pórovitost dřeva je dána konstantou P a η stojí za dynamickou viskozitou kapaliny [$Pa \cdot s$]. Rovnice (24) tedy udává, že při impregnaci

jsme schopni impregnační látku o dané viskozitě dostat tak hluboko, po jakou dobu a jakým tlakem budeme působit na těleso o daném počtu a velikosti vodivých kapilár. (Horáček, 2008) Vliv viskozity na hloubku a pohyb kapaliny obecně ve dřevě zkoumali také Buckman et al. (1934), ti však nepřišli na zásadní vliv viskozity. Výrazně větší váhu přikládali tlaku a stavbě dřeva. V rozporu s Buckmanem et al. (1934) je Svatoň (2000), který naopak považuje viskozitu impregnační látky jako jeden z faktorů při napouštění dřeva kapalinou. Nicméně Svatoň (2000) udává jako příklad viskózní látky oleje s vysokým počtem aromatických uhlovodíků, mezi nimiž je za normální teploty vysoké mezimolekulové tření, které se snižuje až při teplotách 80–140 °C. Avšak Buckman et al. (1934) nepoužil žádnou tak viskózní látku jako je například kreosotový olej.

Výsledkem předchozích odstavců této kapitoly je tedy souhrn vlastností dubového dřeva důležitých pro vytvoření předpokladu proimpregnovatelnosti vycházejícího především z učebnic stavby dřeva a jeho fyzikálně mechanických vlastností, jako základu poznání jeho mikro stavby. Důležitým poznáním je tedy velikost nejmenších vodivých cest v dřevě dubu o velikosti pouhých 20–70 nm v uzavírací blance ztenčenin mezi cévou a libriformním vláknem, zároveň také fakt zathylování cév, jako hlavních vodivých cest ve dřevě dubu a v neposlední řadě je to fyzikální podstata šíření kapaliny ve dřevě obecně. Stejně uzavřeli svůj rozsáhlý literární přehled i Elwood a Thomas (1967), kteří navíc vytyčili kurz pro příští vývoj chemické úpravy dřeva pomocí přípravků rozrušujících strukturu dřeva, zároveň však také snižujících mechanické vlastností, jako nežádoucího vlivu. V následující kapitole, bude dán krátký přehled o vlivu tlaku na penetraci kapaliny do struktury dřeva.

3.3.5 *Tlaková impregnace dřeva*

Jak je zmíněno ve výpočtovém vztahu (24) a dále komentováno, má i tlak svoji roli při impregnaci dřeva. V této krátké podkapitole pouze naznačím používané principy tlakové impregnace.

Prvním popsáním způsobem bude impregnace za zvýšeného okolního tlaku. Její podstatou je zvýšení tlaku kapaliny vně impregnovaného tělesa nad tlak uvnitř tělesa. Tím dojde k vyplnění buněčných lumenů impregnační látkou. Úskalím metody je, že se musí provádět u dřeva suchého pod mezí hygroskopicity, které nemá v lumenech buněk vodu volnou a může tedy dojít ke stlačení plynu. Po odtížení se plyn uvnitř lumenu buňky znova rozepne a vytlačí přebytečnou impregnační látku na povrch. Tím dochází

k úsporám v množství impregnační látky. Tento princip je základem nejúspěšnějšího impregnačního způsobu Rüping. (Svatoň, 2000)

Druhým principem je naopak snížení okolního tlaku. Snížení tlaku se provádí vývěvou. Tou se odstraní z lumenu buněk vzduch, který je při následném zalití vzorku kapalinou nahrazen impregnační látkou. Výhodou metody je její šetrnost ke dřevu, tudíž se dá použít i pro historické předměty. (Svatoň, 2000)

Při většině průmyslových impregnačních cyklů se využívá kombinace vysokého a nízkého tlaku v závislosti na druhu dřeviny a impregnační látky. Empiricky je odvozen minimální tlak 0,8 MPa, který musí být dosažen při impregnaci dřeva, stejně tak minimální tlak vakua 45kPa. (Svatoň, 2000)

3.4 Lepený spoj

V této kapitole je uvedena teorie potřebná k reálné výrobě zkušební vzorku. Ošetřený vzorek byl nalepen na nosný podklad a následně podroben tahové zkoušce. Výsledkem je vyhodnocení pevnosti lepeného spoje a zda má zvolený typ ošetření vliv na pevnost a kvalitu lepení, dle zadání této diplomové práce.

3.4.1 Teorie lepení

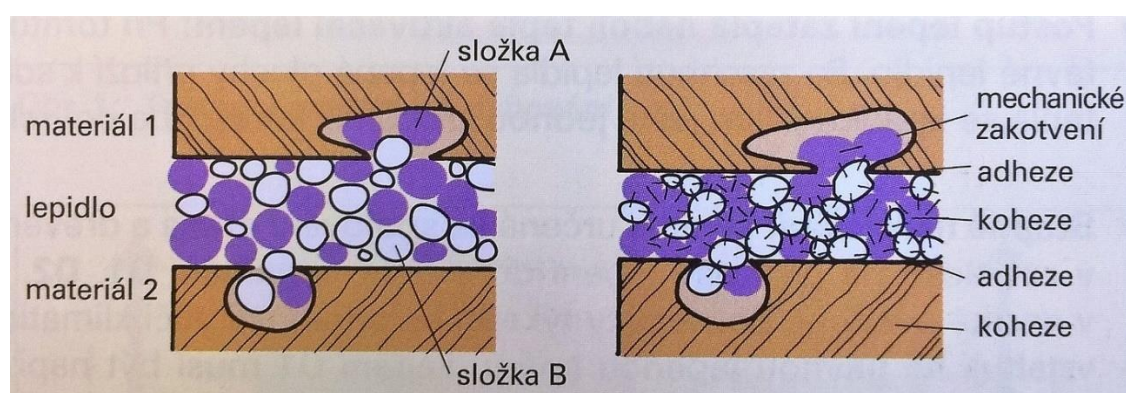
Velká část pojmů z teorie lepení již byla probrána v kapitole 3.2 věnované povrchové energii, protože jsou to právě vlastnosti povrchu, které významně ovlivňují kvalitu lepeného spoje, a zároveň také určují druh vazeb vzniklých během lepení. Tato kapitola propojuje předchozí části textu, a to povrch a stavbu dřeva. Teorie lepení se tedy zabývá následujícími tématy: (Uhlíř, 1997)

- mezimolekulární síly působící mezi lepidlem a lepenou plochou
- přilnavost lepidla k lepenému povrchu (adheze, viz kapitola 3.2.1.4)
- soudržnost hmoty, vnitřní pevnost lepidla (koheze, viz kapitola 3.2.1.5)
- smáčení, prostup a tok lepidla po povrchu
- kvalita opracování (viz kapitola 3.2.3)

3.4.1.1 Mezimolekulární síly působící mezi lepidlem a lepenou plochou

Atomy hmoty jsou k sobě přitahovány primárními meziatomovými silami, díky nimž vznikají molekuly. Molekuly navzájem jsou přitahovány sekundárními silami. Sekundární síly mohou vzniknout i při velmi těsném kontaktu lepidla a lepené látky. Tyto síly se největší měrou podílejí na adhezi lepených ploch. (Křupalová, 1999)

Druhým činitelem spolupůsobícím na pevnosti lepeného spoje je mechanické spojení vytvrzeného lepidla a lepeného materiálu. Lepidlo vtéká do pórů dřeva a zde vytváří nopky, mechanické kotvy na jejichž množství závisí pevnost lepeného spoje. Mechanická adheze se podílí na pevnosti lepeného spoje 10–30 %. (Křupalová, 1999)



Obr. 19 schéma složení adhezích, kohezích a mechanických regionů lepeného spoje (Nutsch, 2006)

Frihart (2013) ve své práci sumarizuje výsledky více výzkumníků a analyzuje jejich závěry s názorem, že síly se v jednotlivých případech vždy doplňují a nelze tedy jednoznačně říct, jestli má na celkovou pevnost spoje větší vliv chemická, nebo mechanická vazba. Stejně tak uvádí, že se část výzkumníků zabývala změnami na makroskopické úrovni a druhá na úrovni mikroskopické a opět uzavírá koncensem, že jednotlivá měřítka nelze oddělit, obě jsou ve spoji důležitá a navzájem propojená.

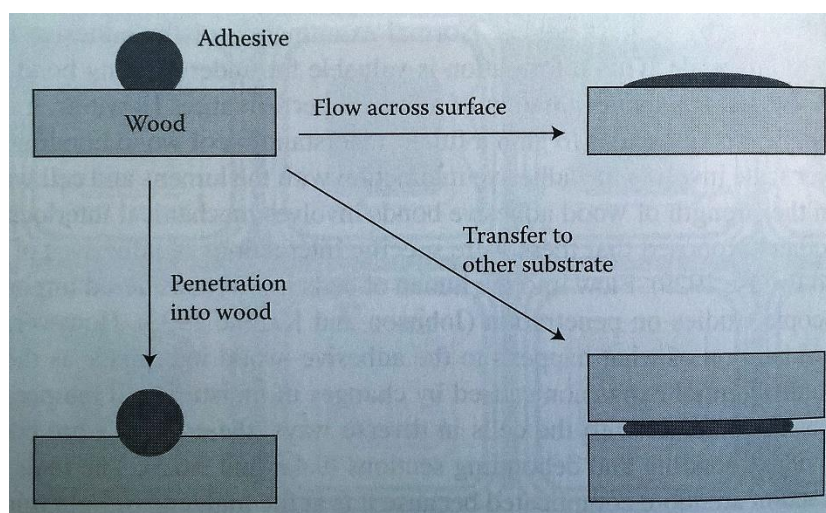
3.4.1.2 Smáčení, prostup a tok lepidla po povrchu

Smáčivost i prostupnost povrchu již byli v této práci rozebírány, konkrétně v kapitolách 3.2.3 a 3.3.4, nicméně v této kapitole není brán zřetel na dřevo, ale na vztah lepidla k povrchu. Navíc jsou všechny tři pojmy propojeny do uceleného celku a odpovídají konceptu této kapitoly, která předešlé části textu propojí.

Hned na začátek kapitoly je nutné si definovat pojmy, které vychází z anglických názvů „wetting“ – smáčení, zvlhčení, „penetration“ – průnik, prostup, „flow“ – tok, tak jak je

definoval Frihart (2003). Tímto rozdělením se snaží upozornit na rozdílné chování lepidla na povrchu dřeva (Obr. 20).

Dle Friharta (2003) tedy na lepeném povrchu po nanesení lepidla může docházet ke třem rozdílným dějům. Prvním je průnik do dřeva, kdy je lepidlo pouze vstřebáváno do podkladu, bez znatelného rozprostírání po povrchu adharendu. Druhým je tok, kdy naopak nedochází k žádnému průniku ale pouze samovolnému rozšiřování lepidla po povrchu, tato vlastnost je důležitá z hlediska dobrého pokrytí lepené plochy. Třetím je smáčení, které je definováno jako schopnost kapky lepidla zaujmout na lepeném povrchu takový tvar, aby její kontaktní úhel s povrchem byl co nejmenší. Dohromady jsou tyto vlastnosti důležité pro přenos lepidla na druhý lepený povrch.



Obr. 20 Ukázka rozdílného chování lepidla na povrchu dřeva (Frihart, 2003)

Uvědomění si těchto vlastností lepidla na lepeném povrchu je důležitým krokem, který vede ke správné volbě lepidla, jeho reologických vlastností a množství nánosu. Například pro pórovitý povrch je nutné zvolit lepidlo s vyšší viskozitou, nebo zvětšit množství nánosu, změnit technologii nanášení, nebo zvážit předošetření lepeného povrchu. (Frihart, 2003)

3.4.2 Typy porušení lepeného spoje

Pro hodnocení typu porušení lepeného spoje bylo využito české státní technické normy číslo 10365. V normě jsou přehledně rozdělena porušení na porušení v substrátu a v lepidle.

Porušení v substrátu se dělí na:

- porušení obou adherendů, dojde k porušení obou lepených těles, místo spoje je však celistvé
- porušení jednoho adherendu, dojde k porušení pouze lepeného tělesa, místo spoje je však celistvé
- porušení delaminační, dojde k oddělení vrstev, ze kterých je jedno ze zkoušených těles složené, mimo místo zkoušeného lepeného spoje

Porušení v lepidle se dělí na:

- porušení kohezní, pakliže dojde k roztrhnutí přímo lepené spáře bez vytržení vláken z jednotlivých substrátů
- porušení kohezní speciální, dojde-li k porušení v lepidle, ale nesymetricky k oběma substrátům
- porušení adhezní, pokud lepidlo nepřilne vůbec na substrát, nebo nejsou v lepidle vidět části substrátu, a stejně tak nejsou na substrátu vidět zbytky lepidla
- porušení adhezní a kohezní, pakliže jsou zastoupeny znaky kohezního i adhezního porušení

3.4.3 Pevnost dubového dřeva v tahu napříč vláken

Pro dobré pochopení budoucích výsledků je také důležité definovat pevnost zkoušeného materiálu. Pro zkoušku pevnosti lepeného spoje byly využity dýhy s tangenciálními a radiálními plochami, tudíž při zatěžování bude vyvíjen tah příčně na vlákna. Obecně se udává pevnost dřeva v příčném směru jako 5-10% pevnosti dřeva v podélném směru (Křupalová, 1999; Nutsch et al., 2006). V následující tabulce (Tab. 1) je shrnut drobný přehled uváděných pevností různými autory.

Tab. 1 Sesbírané hodnoty pevnosti dubového dřeva v tahu napříč vláken

Hodnota	Jednotka	Autor
7,3	MPa	Matovič (1981)
7,4	MPa	Křupalová (1999)
4	MPa	Žák (1997)

Požgaj et al. (1997) vysvětlují anizotropii pevnosti dřeva v tahu ve směru kolmém a podélném zapojením jiných chemických vazeb. Ve směru podélném jsou zatěžovány vazby kovalentní, ve směru kolmém jsou to vazby vodíkové. Zastoupení vazebných párů vychází z anatomie dřeva, kde stěny buněk jsou tvořeny jednotlivými molekulami, které spolu sdílejí právě kovalentní vazby, ale jednotlivé elementy jsou k sobě vázány převážně pouze vazbami vodíkovými.

Rozdíl ve vazebných energiích je enormní. Zatímco kovalentní vazby mají vazebnou energii 60–700 kJ/mol, tak vodíkové vazby pouze 1–25 kJ/mol (Frihart, 2013). Toto porovnání dobře doplňuje empirický vztah uvedený v úvodu kapitoly. Ve dřevě můžeme také pozorovat anizotropii mezi tangenciální a radiální plochou, která je způsobena výskytem dřevných paprsků a vylišením jarního a letního dřeva (Požgaj et al., 1997)

4 Materiál a metodika

4.1 Kontaktní úhel

Měření a odečet kontaktního úhlu, tak jak je popsáno v kapitole 3.2.4, není zcela snadnou disciplínou, pokud je dáno do vztahu se dřevem. Měření ovlivňuje mnoho faktorů popsanych v kapitole 3.2.3. Proto bylo nutné se držet stanoveného postupu a ten bez chyb opakovat na každém vzorku, tak aby byl výsledek konzistentní a měl požadovanou výpovědní hodnotu.

Měření kontaktního úhlu bylo navíc rozšířeno o umělé stárnutí povrchu vzorků, které mělo nastínit změnu vlastností v budoucnosti u poměrně neznámé látky, jakou cíleně umístěné nanoželezo na dubovém povrchu je.

V roce 2010 byla vydána norma ČSN EN 15802 zabývající se měřením kontaktního úhlu na porézních anorganických materiálech. I když není určena pro dřevo, je dobrým základem pro orientaci v problematice měření kontaktního úhlu s vymezením některých pojmů.

4.1.1 Příprava vzorků

Vzorky použité pro měření kontaktního úhlu byly vymanipulovány z jádrového dubového dřeva. Velikost vzorku byla 60x30x5 mm. Při jejich výrobě byl brán zřetel na polohu vláken v tangenciální ploše vzorku (60x30 mm), tak aby směr vláken byl rovnoběžný s dlouhou hranou. Povrch všech vzorků byl obroušen brusným papírem o zrnitosti 100 zrn na cm².

Neošetřené vzorky byly uchovány v prostředí bez slunečního záření v neprostupném obalu. Vzorky z nanoželezem ošetřené skupiny byly dále upraveny impregnační vodou s obsaženými nanočásticemi železa. Vzorky byly tlakově impregnovány v laboratorním autoklávu. Prvním krokem bylo umístění vzorků do kádinky obsahující demineralizovanou vodu s nanočásticemi železa. Koncentrace nanočástic železa byla 4 g/l. Impregnace vzorků vložených do kádinky probíhala v autoklávu, za podtlaku o absolutní hodnotě 10 kPa, po dobu jedné hodiny. Po ukončení impregnace byly vzorky vyjmuty, povrchově osušeny a klimatizovány bez přístupu světla.

Druhým použitým ošetřením bylo čpavkování, které proběhlo v uzavřené atmosféře tvořené parami čpavku. Vzorky byly uloženy do vzduchotěsného obalu, z něhož byl

odsán vývěvou vzduch. Ten byl nahrazen parami čpavku. Vzorky byly ponechány v uzavřené atmosféře po dobu 3 dnů. Následně byly vzorky vyjmuty a klimatizovány. Po celou dobu byly chráněny před slunečním zářením.

4.1.2 Měřicí přístroj

Měření probíhalo na přístroji Krüss Drop Shape Analyzer DSA30S. Vybavením přístroje je kamera zaznamenávající kapku kapaliny umístěnou pomocí automatické dávkovací jehly na povrch vzorku. Vzorek je umístěn na stolek umožňující posun ve třech osách, čímž se omezuje nutnost šahat na povrch vzorku a tím možnost změny povrchových vlastností materiálu. Součástí přístroje je i software vyhodnocující povrchovou křivku kapky.

4.1.3 Měření kontaktního úhlu

Jak bylo zmíněno výše, přístroj je osazen automatickou dávkovací jehlou. Jehla se při každém cyklu měření přiblíží poblíž povrch vzorku, zde vypuštěné množství kapaliny vytvoří kapku na konci jehly. Ta se následně posune těsně k povrchu vzorku, zde kapka přilne k povrchu a jehla se vzdálí. V tento okamžik začíná pořizování snímku povrchu kapky.

Pomocí kamery bylo sledováno rozprostírání kapky ve směru vláken dřeva, tento postup již experimentálně ověřili Liptáková a Kúdela (1994) jako vhodný pro zjištění kontaktního úhlu přisedlé kapky na povrchu dřeva. Zachycený signál byl přenášen na monitor a byl pozorován v reálném čase, tak aby při nesrovnalostech mohl být daný cyklus zastaven a opakován. Signál z kamery se také ukládal pro pozdější zpracování, v jeden okamžik totiž systém umožňoval pouze zaznamenávání, nebo pouze zpracování obrazu. Frekvence snímání kamery byla nastavena dle očekávané doby vsakování kapky do podkladu a pro každou sadu individuálně dle prvního měření.

Následně byly jednotlivé sekvence vyhodnocovány softwarem společnosti Krüss, která dodávala i měřicí sestavu. Software určil na základě zadaných parametrů povrch kapky a povrch vzorku. Mezi tečnou k povrchu kapky, vedenou v bodě styku kapky s povrchem vzorku následně vypočetl kontaktní úhel, tak jak je vidět na Obr. 10. Postup se opakoval u každého snímku dané sekvence. Výsledkem byla křivka popisující svíraný úhel mezi kapkou a podkladem v čase a křivka se zaznačeným průměrem kapky v čase.

Po vykreslení se z křivek odečetli informace potřebné k výpočtu povrchové energie. Tedy úhel kontaktní počáteční, v okamžiku položení kapky na podklad a dále kontaktní úhel v rovnovážném stavu. Jako rovnovážný stav byl určen bod, kdy se průměr kapky začíná zmenšovat, resp. dále se nezvětšuje. Princip této metody je popsán v kapitole 3.2.4.

Po změření vlastností povrchu vzorků, které až doposud nebyly vystaveny slunečnímu záření, byla zkušební tělesa umístěna do laboratorního zařízení Q-SUN XE-3 pro umělé stárnutí. Zařízení vybavené třemi xenonovými lampami o intenzitě záření $0,35 \text{ W/m}^2$ při vlnové délce 340 nm střídala v nastaveném režimu 1 hodinu a 42 minut záření s 18 minutami tmy po dobu 100 hodin. Tato doba je dostatečná pro změnu povrchových vlastností měřeného vzorku. Účelem vystavení měřených těles umělému záření je zjistit chování povrchu ošetřeného nanoželezem přírodním vlivům. Následně byl opakován proces měření kontaktního úhlu.

4.1.4 Zkušební kapaliny

Pro měření kontaktního úhlu byly využity dvě testovací kapaliny. Voda a dijódmethan. Důvodem pro použití dvou testovacích kapalin bylo jejich vzájemné doplnění pro přesnější výpočet volné povrchové energie povrchu dřeva.

Voda jako polární kapalina byla použita pro určení polární složky povrchové energie dřeva, naopak dijódmethan byl použit pro určení disperzní složky povrchové energie dřeva. V Tab. 2 jsou zaneseny vlastnosti zkušebních kapalin.

Tab. 2 vlastnosti zkušebních kapalin (Wesserle, 2013)

Testovací	Charakter	γ	γ^D	γ^P	γ^+	γ^-	η
Voda	Polární	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5	0,01
Dijódmethan	Nepolární	50,8	50,8	0,0	0,0	0,0	-

4.2 Proimpregnovatelnost vzorků

4.2.1 Příprava vzorků

Pro měření časové náročnosti impregnace vzorků byly zvoleny dubové dýhy o tloušťkách 2,8 a 4,2 mm. Proimpregnovatelnost byla měřena ve dvou režimech. Pro impregnaci za atmosférického tlaku bylo měřeno celkem 30 vzorků, impregnace za sníženého tlaku si vyžádala opět 30 vzorků. Celkem bylo tedy použito 60 vzorků.

Rozměry měřených zkušebních těles byly 100 x 40 mm, přičemž delší rozměr korespondoval se směrem vláken dřeva vzorku, tak aby se při hodnocení průniku látky

do objemu zkušební tělíska eliminoval vliv průchodu látky přerušenými makrocévami. Vzorky dubových dřív byly uchovávány na suchém stinném místě.

Vzorky byly vymanipulovány z celkem deseti základních dýchových plátů. Z každého plátu bylo následně vykráceno 6 vzorků. Tímto způsobem bylo možné vytvořit šest skupin, v nichž byl zastoupen vždy právě jeden vzorek z každého plátu. Čímž je založen předpoklad dobré porovnatelnosti výsledků.

Pro každý impregnační postup byly použity právě 3 skupiny, tedy 30 vzorků.

4.2.2 Impregnace za atmosférického stavu

Impregnace za atmosférického tlaku probíhala v lázni tvořené roztokem 0,4g nanoželeza v jednom litru destilované vody. Vzorky byly nejprve navrtány u horního okraje a následně zavěšeny pomocí drátu do kádinky tak, aby byly v celé délce ponořeny a zároveň se vzájemně nedotýkaly.

Před vložením tělísek do roztoku byla zvážena jejich hmotnost na laboratorních vahách. Zkušební tělíska byla podle základních skupin vložena do přichystaných kádinek s roztokem. Vzorky první sady byly následně ponechány v lázni po dobu osmi hodin, druhé sady šestnáct hodin a poslední sady 24 hodin. Po vyjmutí z lázně byly vzorky vždy povrchově osušeny a zváženy.

4.2.3 Impregnace za sníženého tlaku

Zkušební tělíska byla připravena stejně jako při impregnaci za atmosférického tlaku. Opět zavěšená na drátu byla vložena do přichystaných kádinek s roztokem 0,4 g nanoželeza na 1 litr destilované vody. Opět bylo zajištěno, aby se vzorky vzájemně nedotýkali. Před vložením zkušebních těles do kádinky s roztokem byla změřena jejich váha.

Kádinky s připravenými vzorky byly následně vloženy do exikátoru, k němuž byla připojena vývěva. Pomocí vývěvy byl snižován tlak. První sada byla impregnována po dobu 30 minut, druhá sada 90 minut a třetí 150 minut. Po vyjmutí sady vzorků z roztoku byly vždy vzorky povrchově osušeny a zváženy.

4.2.4 Hodnocení proimpregnovatelnosti

Vzorky byly po skončení impregnačních zkoušek povrchově osušeny a za běžné teploty a tlaku usušeny. Po vyschnutí byly vzorky rozříznuty v příčném směru a vybroušeny smirkovým papírem o zrnitosti 150 zrn/cm², tak aby byla vidět průnik kapaliny pod

povrchovou vrstvou. Následně byl vzorek pozorován s pomocí stereolupy umožňující měření hloubky průniku v závislosti na optickém rozlišení barevných změn na řezané ploše.

4.3 Stanovení přídržnosti povrchových vrstev

Pro kvalifikaci kvality lepeného spoje bylo nutné zvolit metodu, která by dokázala vyhodnotit pevnost lepeného spoje, navíc takovým způsobem, aby se co nejvíce přiblížila následnému předpokládanému využití výrobku. Z těchto důvodů byla zvolena tahová pevnostní zkouška, která rovnoměrně zatíží spoj a její interpretace je poměrně jednoduchá (viz kapitola 3.4.2).

Lepený vzorek byl složen z nosného podkladu z březové překližky, která je běžně využívaným podkladem pro podlahové dílce a na něj byl nalepen dvěma různými lepidly ošetřený, nebo neošetřený list dubové dýhy. Následně byly na takto připravený vzorek nalepeny přípravky pro upnutí do trhačky a proběhla monitorovaná zkouška. Podrobněji je příprava vzorků a průběh zkoušky popsán na následujících řádcích.

Zkouška respektovala pravidla stanovená normou ČSN EN 15870. Norma stanovuje velikost měřené plochy tupého spoje, minimální počet měření v dané sadě a dobu, během které by mělo dojít k odtržení vrstev.

4.3.1 Příprava vzorků

Vzorky pro lepení na nosný podklad byly vybrány z dubových dýh o tloušťkách 2,8 a 4,2 mm. Plocha vzorku byla stanovena v závislosti na plochu měření přídržnosti vrstev, tedy 50x50mm. Vzorky byly uskladněny na suchém, tmavém místě. Pro lepení vzorků k podkladu byly použity 2 druhy lepidla, museli tedy být vytvořeny dvě sady impregnovaných vzorků a k nim vždy dvě sady kontrolní. Každá sada obsahuje 20 vzorků, dohromady tedy 80 zkušebních těles.

Dýhy byly impregnovány máčením v roztoku nanoželeza 4g/l po dobu 5 minut. Máčením byla zajištěna změna povrchových vlastností vzorku. Následně byly vzorky povrchově osušeny a za standardní teploty a tlaku usušeny.

Takto modifikované dýhové plátky byly nalisovány za teploty 50 °C a tlaku 0,4 Pa po dobu 30 minut na nosný podklad tvořený březovou překližovanou deskou. Pro lepení byly použity dva typy běžně používaného lepidla, PVAc a PUR. Po nalepení dýhy na podklad

a vytvrzení lepidla byl na dýhu a nosný podklad přilepen tavným lepidlem přípravek sloužící pro uchycení do trhacího stroje.

4.3.2 Použitá lepidla

Pro lepení podkladu a testovaného povrchu z dubové dýhy byla použita dvě různá lepidla. Prvním z nich bylo jednosložkové disperzní vodovzdorné lepidlo Ponal Super 3 s určením pro lepení veškerých spojů v interiéru i se silným kolísáním klimatické a vlhkostní zátěže. Dle normy ČSN EN 204 je zařazeno do pevnostní skupiny D3 která za stanovených běžných podmínek bez působení vody požaduje smykovou pevnost alespoň 10 N/mm².

Druhým zvoleným lepidlem bylo jednosložkové polyuretanové lepidlo neobsahující rozpouštědla ICEMA[®] R 145/12. Které je určeno k lepení různých podkladů, mimo jiné i dřeva a aglomerovaných materiálů. Pevnost lepeného spoje vytvořeného tímto lepidlem není výrobcem specifikována. Avšak Frihart (2013) uvádí, že je jejich pevnost často větší než pevnost substrátu, který lepí.

Lepení kovových přípravků pro upnutí vzorků do trhacího stroje proběhlo univerzálním termoplastickým plněným lepidlem Verymelt N 40 na bázi kopolymerů EVA. Určení lepidla je k olepování hran dílců přírodními, a to i PVC a ABS hranami.

Ze zvolených lepidel je pouze u lepidla Ponal Super 3 uvedena nutnost zalisování. Lisovací tlak byl tedy zvolen s ohledem na minimální požadovaný tlak lepidla Ponal Super 3 a doporučení u lepidla ICEMA[®] R 145/12 lepený spoj zatížit z důvodu zvětšování objemu během vytvrzování lepidla.

4.3.3 Průběh zkoušky přídržnosti povrchových vrstev

Před vložením vzorků s nalepenými přípravky do trhacího stroje byly změřeny rozměry vzorků v místě lepeného spoje posuvným měřidlem. Rozměry byly okamžitě zapsány do protokolu a spárovány s následnými výsledky trhacího cyklu.

Vzorky s nalepenými přípravky pro upnutí byly vloženy do zkušebního trhacího stroje ZWICK Z050 pomocí protikusů padnoucích do žlábků na přípravcích (Obr. 21). Vždy byla dodržena poloha přilepené dýhy na horní straně sestavy. Po vložení sestavy byl spuštěn zkušební cyklus, který v první fázi rychloposunem ustavil příčnick trhacího stroje do pozice, kde na něj začal testovaný předmět působit silou. Od tohoto místa následně začal konstantní rychlostí 10 mm/min posunovat trám, zároveň zaznamenával trhací přístroj sílu, kterou musel působit na testované těleso. Zkouška skončila v okamžiku porušení testovaného vzorku.



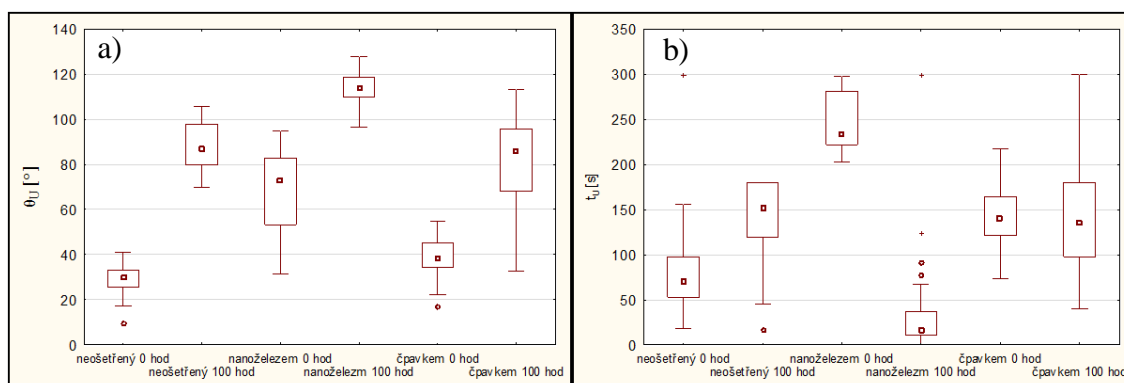
Obr. 21 vzorek s přilepeným přípravkem upnutý do trhacího stroje

Celý průběh zkoušky byl zaznamenáván trhacím strojem a hodnoty byly přenášeny do připojeného počítače.

5 Výsledky

5.1 Měření kontaktního úhlu

V prvním kroku po nasnímání kapky byla data vyhodnocena softwarem společnosti Krüss dodaným k měřicímu aparátu. Z vyhodnocených křivek byly odečteny hodnoty kontaktního úhlu θ_0 v počátečním čase t_0 , následně byl odečten kontaktní úhel θ_U v čase t_U kdy dochází k přeměně postupového úhlu na ústupový. Tato data jsou vyhodnocena graficky v následujícím Obr. 22 a), b) a statisticky v Tab. 3.



Obr. 22 Porovnání a) kontaktního úhlu vody a b) času rovnovážného stavu na povrchu dubu neošetřeného a ošetřeného nanoželezem a čpavkem

Tab. 3 Tukeyho test významnosti shody rovnovážného kontaktního úhlu vody a času rovnovážného stavu na povrchu dubu neošetřeného a ošetřeného nanoželezem a čpavkem

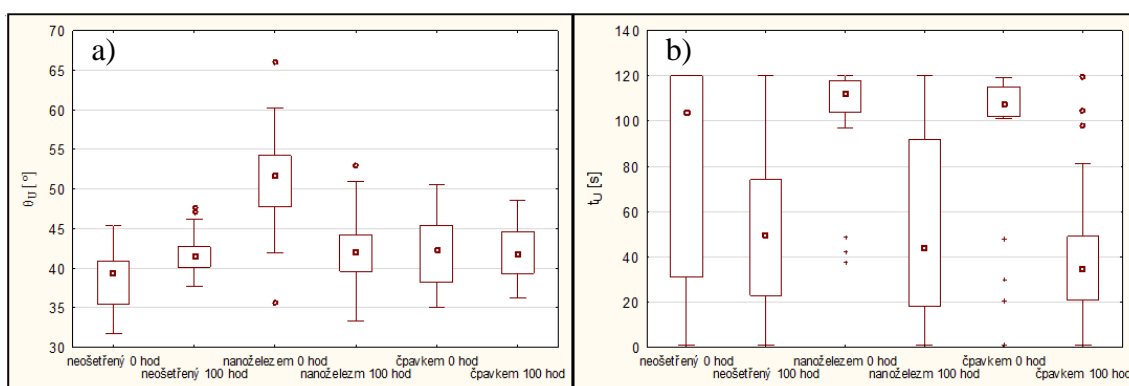
	Kontaktní úhel θ_U						Čas rovnovážného stavu t_U					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
neošetřený, 0 hod (1)		0,000	0,000	0,000	0,037	0,000		0,000	0,000	0,007	0,000	0,000
neošetřený, 100 hod (2)	0,000		0,000	0,000	0,000	0,204	0,000		0,000	0,000	1,000	0,995
nanoželezo, 0 hod (3)	0,000	0,000		0,000	0,000	0,002	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
nanoželezo, 100 hod (4)	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,007	0,000	0,000		0,000	0,000
čpavek, 0 hod (5)	0,037	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	1,000	0,000	0,000		0,999
čpavek, 100 hod (6)	0,000	0,204	0,002	0,000	0,000		0,000	0,995	0,000	0,000	0,999	

Jak je možné pozorovat na Obr. 22 a) kontaktní úhel θ_U pro rozhraní pevná látka voda po expozici 100 hodin umělému stárnutí se zvyšuje. Dokonce se úhel θ_U zvyšuje po expozici umělému stárnutí nad 90° a voda tedy povrch nesmáčí. Přiložené statistické zhodnocení v Tab. 3, neshledává mezi stejnými skupinami pro různou expozici žádnou shodu. Jedinými částečně se shodujícími hodnotami jsou kontaktní úhly v bodě rovnováhy pro neošetřený a čpavkovaný dub po 100 hodinách expozice.

Jiný stav však panuje u porovnání času dosáhnutí rovnovážného bodu od počátku měření pro vodu na povrchu ošetřeného a neošetřeného dubu před a po umělém ozáření. Výsledky měření jsou shrnuty v Obr. 22 b). Zřejmé je prodloužení času dosáhnutí rovnovážného bodu t_u u neošetřeného dubu. V případě dubu ošetřeného nanoželezem

došlo k rapidnímu propadu hodnoty t_u . Čpavkovaný dub si i přes poměrně dlouhou dobu expozice uchoval stejný čas dosažení rovnovážného úhlu. Tato shoda je statisticky vyhodnocena v Tab. 3, společně se shodou mezi čpavkovaným a neošetřeným dubem po 100 hodinách ozáření.

Poměrně rozdílné hodnoty lze najít v případě použití dijódmethanu jako zkušební kapaliny. Z Obr. 23 a) je dobře patrný menší nárůst velikosti rovnovážného kontaktního úhlu mezi vzorky neošetřeného dubu před expozicí umělému stárnutí a po něm. Rozdílné chování vykazuje dub ošetřený nanoželezem, který naopak po 100 hodinách expozice snižuje velikost rovnovážného úhlu. Čpavek si udržuje hodnotu velikosti rovnovážného úhlu na stejné úrovni před i po působení umělého stárnutí na povrch vzorků.



Obr. 23 Porovnání a) kontaktního úhlu v rovnovážném čase pro dijódmethan a b) času rovnovážného stavu na povrchu dubu neošetřeného a ošetřeného nanoželezem a čpavkem

Tab. 4 Tukeyho test významnosti shody rovnovážného kontaktního úhlu dijódmethanu a času rovnovážného stavu na povrchu dubu neošetřeného a ošetřeného nanoželezem a čpavkem

	Kontaktní úhel θ_U						Čas rovnovážného stavu t_U					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
neošetřený, 0 hod (1)		0,020	0,000	0,006	0,008	0,027		0,112	0,087	0,087	0,684	0,006
neošetřený, 100 hod (2)	0,020		0,000	0,999	1,000	1,000	0,112		0,000	1,000	0,001	0,933
nanoželezo, 0 hod (3)	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,087	0,000		0,000	0,848	0,000
nanoželezo, 100 hod (4)	0,006	0,999	0,000		1,000	0,998	0,087	1,000	0,000		0,001	0,958
čpavek, 0 hod (5)	0,008	1,000	0,000	1,000		0,999	0,684	0,001	0,848	0,001		0,000
čpavek, 100 hod (6)	0,027	1,000	0,000	0,998	0,999		0,006	0,933	0,000	0,958	0,000	

V Tab. 4 je potvrzena teze, že rovnovážný kontaktní úhel pro dijódmethan se u čpavkovaného dubu před a po ozáření téměř nezměnil. Také je možné vyčíst velmi dobrou shodu kontaktního úhlu měřeného dijódmethanem mezi všemi sadami ošetřeného a neošetřeného dubu po 100 hodinách umělého stárnutí.

Čas, ve kterém docházelo k rovnovážnému stavu, a tedy k přechodu kapky z postupového na ústupový úhel, pro všechny sady před i po expozici umělému stárnutí je vyobrazen na Obr. 23 b). U neošetřeného dubu došlo po expozici ke zkrácení času t_u , stejně tak i u obou

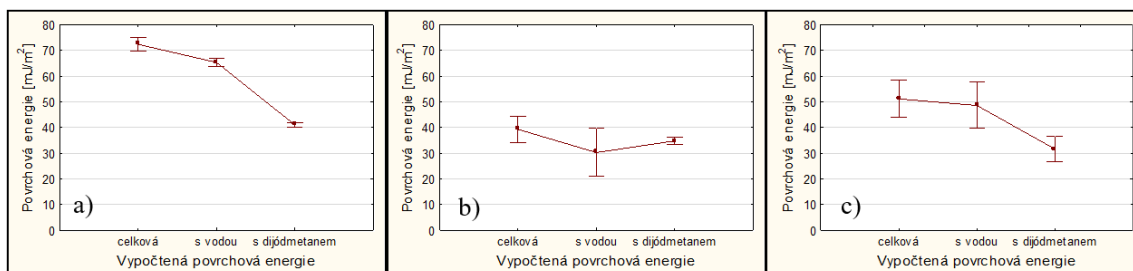
ošetřených skupin, u nich je však rozdíl, kdy docházelo k přestupu postupového úhlu na ústupový, mezi sadou před a po expozici více znatelný. Doplněním je následné statistické vyhodnocení v Tab. 4, které shledává shodné všechny skupiny před ošetřením. Čas rovnovážného stavu je shodný také pro všechny ošetřené a neošetřené skupiny po expozici umělému slunečnímu záření.

Dalším krokem vedoucím k určení povrchového napětí zkoumaných podkladů bylo početní řešení. Výpočet byl proveden dle rovnice (18) uvedené Neumannem et al. (1974) a popsané v kapitole 3.2.5.6. Polární γ_{SV}^P a disperzní γ_{SV}^D složky povrchového napětí byly dále řešeny pomocí Kloubkových (1974) rovnic (19) a (20) popsanych v téže kapitole. Rovnovážný úhel smáčení byl určen podle rovnice (8) kterou uvedli Liptáková a Kúdela (1994).

Tab. 5 Popisná statistika vypočtených hodnot povrchového napětí a rovnovážného úhlu, před expozicí umělému stárnutí

Dub neošetřený								
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P
	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²
Počet měření	30	30	30	30	32	32	32	32
Aritmetický průměr	31,39	65,33	33,34	31,99	38,21	41,20	40,43	0,77
Směrodatná odchylka	7,26	2,96	2,02	4,89	4,13	1,78	2,01	0,23
Max	43,62	71,93	35,68	46,04	45,55	44,95	44,63	1,21
Min	10,30	59,51	25,89	23,83	29,01	37,93	36,71	0,32
Variační koeficient (%)	23,13	4,53	6,07	15,28	10,80	4,31	4,96	30,23
Dub ošetřený nanoželezem								
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P
	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²
Počet měření	30	30	30	30	31	31	31	31
Aritmetický průměr	86,85	30,27	24,31	5,97	51,82	34,86	33,20	1,66
Směrodatná odchylka	19,27	13,25	7,41	6,25	6,20	3,02	3,45	0,43
Max	111,99	60,66	35,85	25,17	67,80	42,22	41,59	2,74
Min	41,54	13,78	13,11	0,67	35,93	26,85	24,11	0,63
Variační koeficient (%)	22,19	43,75	30,48	104,84	11,97	8,66	10,38	25,85
Dub ošetřený čpavkem								
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P	θ_W	γ_{SV}	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P
	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	[°]	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²
Počet měření	30	30	30	30	30	30	30	30
Aritmetický průměr	60,23	48,60	27,43	21,17	59,81	31,66	30,02	1,64
Směrodatná odchylka	42,37	23,75	11,52	14,17	29,52	11,56	12,23	1,03
Max	165,15	72,04	35,87	46,49	173,19	43,24	42,74	3,34
Min	9,57	0,08	0,08	0,00	33,43	0,00	0,00	0,00
Variační koeficient (%)	70,35	48,86	42,00	66,95	49,35	36,52	40,75	62,61

V předcházející Tab. 5 jsou zaneseny statisticky vyhodnocené výše zmíněné výpočtové charakteristiky povrchového napětí dřeva dubu ošetřeného částicemi nanoželeza, čpavkem a neošetřeného dubového povrchu bez umělého stárnutí pro obě zkušební kapaliny. Také je v tabulkách uveden rovnovážný kontaktní úhel. Tyto charakteristiky byly následně statisticky a graficky vyhodnoceny, tak jak je vidět na Obr. 24 a v Tab. 6.



Obr. 24 Porovnání povrchové energie celkové, vypočtené pro vodu a dijódmetan pro a) neošetřený, b) ošetřený nanoželezem a c) čpavkovaný dub

Tab. 6 Tukeyho test významnosti shody povrchové energie celkové a vypočtené pro vodu a dijódmetan podle Neumanna

	Dub neošetřený			Dub ošetřený nanoželezem			Dub ošetřený čpavkem		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
celková (1)		0,000130	0,000127		0,070304	0,489931		0,836207	0,000639
vodou (2)	0,000130		0,000127	0,070304		0,484440	0,836207		0,002476
dijódmetanem (3)	0,000127	0,000127		0,489931	0,484440		0,000639	0,002476	

Na Obr. 24 je znázorněno porovnání povrchové energie celkové s povrchovou energií vypočtenou pro vodu a dijódmetan. Celková povrchová energie je vypočtena jako součet polární složky povrchové energie pro vodu γ_{SV}^P a disperzní složky povrchové energie pro dijódmetan γ_{SV}^D . Tato celková energie by dle Wesseler (2013) měla nejpřesněji odpovídat povrchovému napětí dřeva. Jak je vidět na Obr. 24 a), je celková povrchová energie neošetřeného dubu podobná povrchové energii vypočtené pro vodu, spíše než pro dijódmetan a dosahuje hodnot vyšších než 70 mJ/m^2 . Avšak dle statistického zhodnocení v Tab. 6 je shoda těchto tří hodnot zanedbatelná. Podobná situace nastala i v případě dřeva dubu čpavkovaného (Obr. 24 c)) kde je opět viditelná podobnost celkové energie s energií povrchovou vypočtenou pro vodu dosahující hodnoty přibližně 50 mJ/m^2 . Statisticky v Tab. 6 se jedná o poměrně silnou shodu. Rozdílná situace se vyskytla po vypočtení povrchových energií u dřeva dubu ošetřeného nanoželezem. Porovnání výsledků je zobrazeno na Obr. 24 b). Znatelná je jednak celková nižší povrchová energie 40 mJ/m^2 v rámci zobrazených sad na Obr. 24 a zároveň vyrovnanost celkové povrchové energie a vypočtených povrchových energií pro obě kapaliny. V Tab. 6 je toto vyrovnaní znatelné, vzhledem ke korelaci všech hodnot.

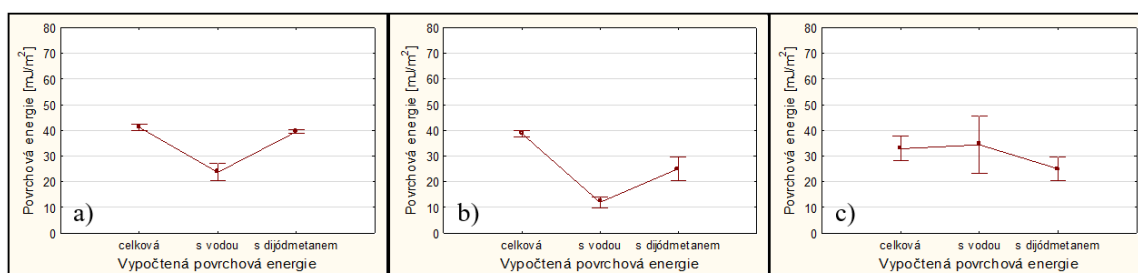
Podobně jako v předchozí části je i v Tab. 7 uvedená souhrnná statistika vypočtených charakteristik dle výše popsané metodiky. Tentokrát jsou však charakteristiky vypočteny pro sady, které byly vystaveny 100 hodinám umělého stárnutí. V následujícím Obr. 25 a v Tab. 8 jsou vypočtené charakteristiky využity ke statistickému porovnání.

Tab. 7 Popisná statistika vypočtených hodnot povrchového napětí a rovnovážného úhlu, po 100 hodinách expozice umělému stárnutí

	Dub neošetřený							
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P
	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2
Počet měření	30	30	30	30	30	30	30	30
Aritmetický průměr	96,14	23,74	21,04	2,70	42,02	39,54	38,56	0,98
Směrodatná odchylka	8,80	5,92	4,36	1,58	2,61	1,19	1,36	0,17
Max	109,00	35,16	28,93	6,24	47,72	41,33	40,59	1,36
Min	79,64	15,46	14,57	0,89	38,02	36,90	35,54	0,74
Variační koeficient (%)	9,15	24,94	20,74	58,50	6,21	3,02	3,53	17,16
	Dub ošetřený nanoželezem							
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P
	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2
Počet měření	30	30	30	30	30	30	30	30
Aritmetický průměr	115,73	12,02	11,48	0,54	42,51	39,29	38,27	1,02
Směrodatná odchylka	6,49	3,25	2,93	0,33	4,17	1,91	2,18	0,27
Max	128,60	19,08	17,62	1,46	53,14	43,20	42,70	1,76
Min	102,98	6,16	6,06	0,09	33,53	34,26	32,51	0,51
Variační koeficient (%)	5,61	27,00	25,50	60,02	9,82	4,86	5,70	26,33
	Dub ošetřený čpavkem							
Zkušební kapalina	voda				dijódmetan			
Vypočtené hodnoty	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P	θ_W	γ_{sv}	γ_{sv}^D	γ_{sv}^P
	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2	[°]	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2
Počet měření	30	30	30	30	30	30	30	30
Aritmetický průměr	84,12	34,43	24,66	9,77	75,67	25,06	23,14	1,92
Směrodatná odchylka	35,60	20,65	12,92	8,65	34,82	13,02	13,10	0,88
Max	162,12	62,70	35,86	27,74	176,99	42,92	42,37	3,28
Min	37,65	0,15	0,15	0,00	34,25	0,00	0,00	0,00
Variační koeficient (%)	42,32	59,96	52,38	88,53	46,02	51,96	56,62	46,02

V Obr. 25 je porovnávána povrchová energie celková s vypočtenou povrchovou energií pro vodu a dijódmetan po 100 hodinách umělého stárnutí. Z grafů je zřejmé vyrovnaní celkové povrchové energie u všech skupin a její pokles ke 40 mJ/m^2 . Na Obr. 25 a) je zřejmé oslabení podobnosti celkové povrchové energie s vypočtenou povrchovou energií pro vodu, jako u vzorků nevystavených umělému stárnutí. Naopak se objevuje podobnost s celkovou povrchovou energií vypočtenou pro dijódmetan. Shoda těchto dvou výpočtů je podložena i statistickým zhodnocením v Tab. 8.

Podobná situace nastala i v případě zobrazeném na Obr. 25 b), která porovnává celkovou povrchovou energii s povrchovými energiemi vypočítanými pro jednotlivé zkušební kapaliny na povrchu dubového dřeva ošetřeného nanoželezem po 100 hodinách umělého stárnutí. I v tomto případě je viditelně nižší povrchová energie počítaná podle vody než celková povrchová energie a povrchová energie pro dijódmethan. Při porovnání s Obr. 24 b) zůstala celková energie téměř stejná, ale došlo ke snížení obou vypočtených energií dle zkušebních kapalin. Statisticky dle Tab. 8 nejsou povrchové energie na dřevě dubu ošetřeného nanoželezem po 100 hodinách umělého stárnutí ve shodě.



Obr. 25 Porovnání povrchové energie celkové, vypočtené pro vodu a dijódmethan pro a) neošetřený, b) ošetřený nanoželezem a c) čpavkováný dub po 100 hodinách umělého stárnutí

Tab. 8 Tukeyho test významnosti shody povrchové energie celkové a vypočtené pro vodu a dijódmethan podle Neumannova pro dubové vzorky vystavené 100 hodinám umělého stárnutí

	Dub neošetřený			Dub ošetřený nanoželezem			Dub ošetřený čpavkem		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
celková (1)		0,000127	0,409223		0,000127	0,000127		0,944419	0,235705
vodou (2)	0,000127		0,000127	0,000127		0,000127	0,944419		0,133877
dijódmethanem (3)	0,409223	0,000127		0,000127	0,000127		0,235705	0,133877	

Obr. 25 c) dále pokračuje ve vyhodnocení povrchových energií pro dub ošetřený čpavkem a 100 hodin exponovaný umělému stárnutí. Celková energie je dle grafu menší než energie spočítaná pro vodu. Nejnižší z energií je energie spočítaná pro dijódmethan dosahující hodnoty 25 mJ/m^2 . Dle Tab. 8 jsou si všechny energie podobné

5.2 Měření proimpregnovatelnosti vzorků

Upravené vzorky pro měření proimpregnovatelnosti byly tedy dle metodického plánu rozříznuty napříč a plocha řezu byla vybroušena tak, aby bylo pod stereolupou možné změřit hloubku průniku. Avšak při pohledu pod lupou nebylo možné určit hloubku průniku kovových částic. Pod lupou nebyla viditelná jiná hranice než pouze povrch vzorku a následně pouze vnitřní objem dřeva přírodní barvy, viz Obr. 27.

Statistické hodnoty shrnující hmotnostní přírůstek $W_A [g]$ a procentuální hmotnostní přírůstek $W_B [\%]$ vyjádřený v poměru k původní hmotnosti vzorku během impregnování

jsou uvedeny v Tab. 9. Hodnoty W_A a W_B byli vypočítány rovnicemi (25) a (26) z hmotnosti vzorku před vložením do kapaliny m_0 a hmotnosti změřené hned po vyjmutí vzorku z roztoku a povrchovém osušení m_W .

$$W_A = m_W - m_0 \quad (25)$$

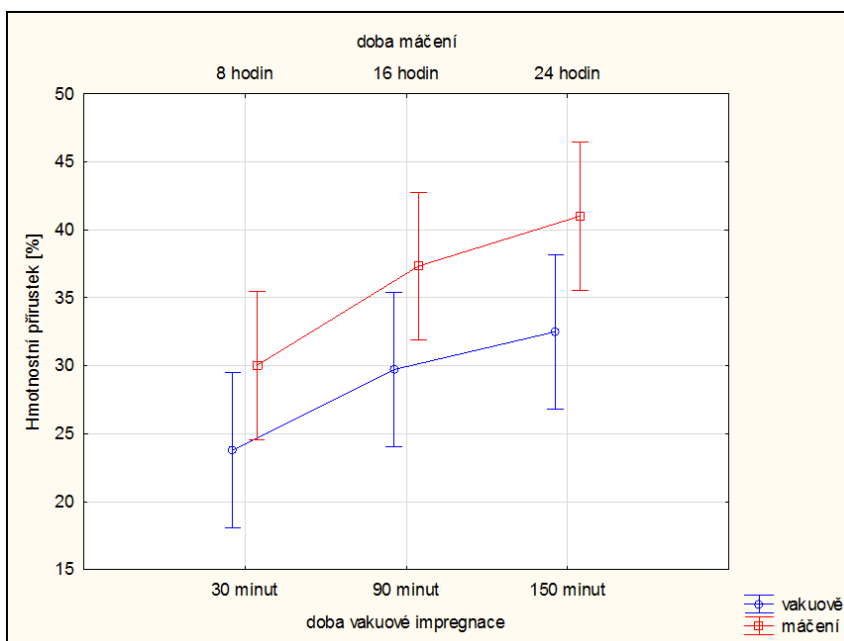
$$W_B = \frac{(m_W - m_0)}{m_0} \cdot 100 \quad (26)$$

Údaje z Tab. 9 jsou dále použity pro grafické zhodnocení v Obr. 26, který porovnává procentuální hmotnostní přírůstek během vakuové impregnace a impregnace máčením. Porovnání je dále hodnoceno v Tab. 10 pomocí Tukeyho testu shodnosti.

Tab. 9 Popisná statistika vypočtených hodnot hmotnostního přírůstku během impregnace

Druh impregnace	Za sníženého tlaku					
Doba impregnace	30 minut		90 minut		150 minut	
Vypočítané hodnoty	W_B [%]	W_A [g]	W_B [%]	W_A [g]	W_B [%]	W_A [g]
Počet měření	10	10	10	10	10	10
Aritmetický průměr	23,79	2,15	29,72	2,75	32,51	3,13
Směrodatná odchylka	8,90	0,50	9,42	0,55	6,28	0,43
Max	42,66	3,33	47,53	3,72	37,46	3,92
Min	11,85	1,57	17,80	2,06	17,27	2,65
Variační koeficient (%)	37,41	23,42	31,69	19,98	19,32	13,72
Druh impregnace	Máčení					
Doba impregnace	8 hodin		16 hodin		24 hodin	
Vypočítané hodnoty	W_B [%]	W_A [g]	W_B [%]	W_A [g]	W_B [%]	W_A [g]
Počet měření	10	10	10	10	10	10
Aritmetický průměr	30,02	2,85	37,33	3,57	41,02	3,89
Směrodatná odchylka	6,54	0,31	8,52	0,38	8,63	0,43
Max	37,95	3,27	46,88	4,31	50,81	5,03
Min	17,46	2,31	24,40	3,06	27,82	3,47
Variační koeficient (%)	21,78	10,86	22,83	10,74	21,04	11,04

Obr. 26 porovnává procentuální hmotnostní přírůstek dvou druhů impregnací. Je zřejmé, že krátkodobá impregnace umožnila dřevu vstřebat nejméně kapaliny. Zároveň impregnace po dobu 90 minut vykazuje stejný hmotnostní přírůstek, jako máčení po dobu 8 hodin. U obou druhů impregnací se kapalina i na konci procesu stále vstřebávala do dřeva. Většího celkového procentuálního přírůstku hmotnosti bylo dosaženo dlouhodobým máčením. Průměrný přírůstek máčením po 24 hodinách byl 41,02 %, zatímco po 150 minutách vakuové impregnace pouze 32,51 %.



Obr. 26 Grafické znázornění hmotnostních přírůstků během máčení a vakuové impregnace

Statistické zhodnocení porovnávající oba druhy impregnace v čase je zaneseno v Tab. 10. Z tabulky vyplývá, že měřené vzorky měli poměrně široký rozptyl v rámci každé sady, a proto se ve většině případů shodují, nicméně velmi dobrá shoda je mezi procentuálním hmotnostním přírůstkem po 8 hodinách máčení a 90 minutách vakuové impregnace. Tím se potvrzuje výše uvedená závislost.

Tab. 10 Tukeyho test významnosti vlivu doby a způsobu impregnace na hmotnostní přírůstek

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
vakuově 30 minut (1)		0,636456	0,222657	0,585918	0,010637	0,000639
vakuově 90 minut (2)	0,636456		0,977715	1,000000	0,364636	0,051304
vakuově 150 minut (3)	0,222657	0,977715		0,986661	0,806677	0,247110
máčení 8 hodin (4)	0,585918	1,000000	0,986661		0,410130	0,062292
máčení 16 hodin (5)	0,010637	0,364636	0,806677	0,410130		0,928377
máčení 24 hodin (6)	0,000639	0,051304	0,247110	0,062292	0,928377	

Na Obr. 27 je vidět průnik nanoželeza do makrocévy, nicméně, stejně jako v případě průniku z plochy vzorku, ani v blízkosti makrocévy nedošlo ke stereolupou měřitelné penetraci nanočástic železa do objemu vzorku. Řez je úmyslně veden skrz dřevové paprsky, aby se potvrdila prostupnost těmito cestami. Zobrazený vzorek náleží do skupiny 24 hodin máčených vzorků.



Obr. 27 Hloubka penetrace nanočástic železa do vzorku

5.3 Měření přídržnosti povrchových vrstev

Základní popisná statistika vyhodnocující výsledky tahové zkoušky je uvedena v Tab. 11. Avšak samotné napětí v okamžik porušení měřeného vzorku není dostatečně vypovídající, protože nezohledňuje místo porušení, které je zaneseno v Tab. 12. Napětí σ [MPa] v okamžiku porušení vzorku je vypočítáno, jako podíl síly F [N] vůči namáhané ploše S_0 [mm²]:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (27)$$

Tab. 11 Popisná statistika naměřených a vypočtených hodnot tahové zkoušky

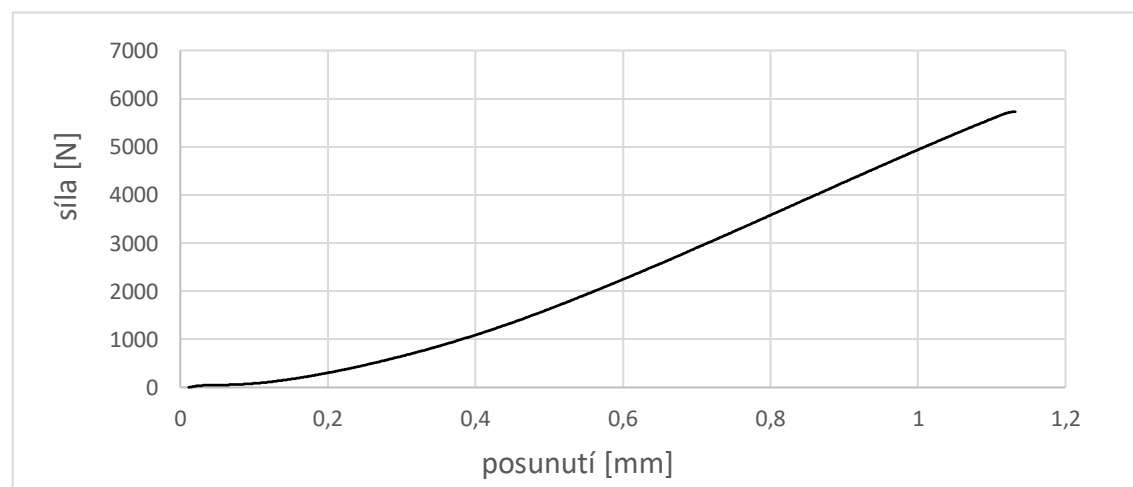
Druh lepidla	Dub neošetřený					
	PVAC			PUR		
Parametr	plocha S_0	síla F	napětí σ	plocha S_0	síla F	napětí σ
	[mm ²]	[N]	[MPa]	[mm ²]	[N]	[MPa]
Počet měření	19	14	14	20	18	18
Aritmetický průměr	2489,5	5632,5	2,3	2392,0	5649,7	2,4
Směrodatná odchylka	4,8	701,5	0,3	136,1	1120,5	0,4
Max	2497,5	7069,7	2,8	2493,0	8295,5	3,5
Min	2483,0	4374,8	1,8	2070,4	4178,4	1,7
Variační koeficient (%)	0,2	12,5	12,4	5,7	19,8	18,7
Druh lepidla	Dub ošetřený nanoželezem					
	PVAC			PUR		
Parametr	plocha S_0	síla F	napětí σ	plocha S_0	síla F	napětí σ
	[mm ²]	[N]	[MPa]	[mm ²]	[N]	[MPa]
Počet měření	19	18	18	19	17	17
Aritmetický průměr	2488,5	5720,7	2,3	2438,3	5801,7	2,4
Směrodatná odchylka	4,9	1045,9	0,4	106,5	1176,2	0,5
Max	2504,5	8686,1	3,5	2488,5	8305,5	3,8
Min	2481,0	3767,2	1,5	2096,5	3286,1	1,4
Variační koeficient (%)	0,2	18,3	18,3	4,4	20,3	22,0

Vzorky ošetřené i neošetřené byly tedy zkoušeny dle metodiky uvedené v příslušné kapitole. Následně měli být výsledky podrobněji statisticky zpracovány, ale jak vyplývá z Tab. 12, k porušení vždy došlo v substrátu, a proto nejsou výsledky dále statisticky zpracovány. Vypočtené hodnoty napětí uvedené v Tab. 11 jsou tedy výsledkem pevnosti březového dřeva napříč vláken a nikoli pevnosti lepeného spoje.

Na Obr. 29 je zachyceno zkušební těleso porušené během odtrhové zkoušky. Viditelně došlo k porušení v substrátu. Zobrazené těleso je ošetřené nanočásticemi železa a k substrátu z březové překližky je lepeno PUR lepidlem. Obr. 28 je znázorněním standartního pracovního diagramu během prováděných odtrhových zkoušek. Z diagramu lze vyčíst lineární závislost růstu síly na prodloužení a porušení materiálu křehkým lomem, který odpovídá náhlému ukončení vynesené křivky bez znatelné meze kluzu.

Tab. 12 Typ porušení spoje P – porušení substrátu, CH – chudý spoj, zkouška nebyla vyhodnocena, T – došlo k odlepení testovaného vzorku od upínacího přípravku, bez poškození spoje a substrátu, zkouška nebyla vyhodnocena

Neošetřené/PVAC				Nanoželezo/PVAC				Neošetřené/PUR				Nanoželezo/PUR			
Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ	Ozn.	Typ
1-1	P	1-11	P	2-1	P	2-11	P	3-1	P	3-11	P	4-1	P	4-11	P
1-2	CH	1-12	P	2-2	P	2-12	T	3-2	P	3-12	P	4-2	P	4-12	P
1-3	CH	1-13	P	2-3	P	2-13	P	3-3	P	3-13	P	4-3	P	4-13	P
1-4	P	1-14	CH	2-4	P	2-14	P	3-4	P	3-14	P	4-4	P	4-14	P
1-5	P	1-15	CH	2-5	P	2-15	P	3-5	P	3-15	T	4-5	P	4-15	P
1-6	P	1-16	P	2-6	P	2-16	P	3-6	P	3-16	P	4-6	P	4-16	T
1-7	CH	1-17	P	2-7	P	2-17	P	3-7	P	3-17	P	4-7	P	4-17	P
1-8	P	1-18	P	2-8	P	2-18	P	3-8	P	3-18	P	4-8	T	4-18	P
1-9	P	1-19	P	2-9	CH	2-19	P	3-9	P	3-19	P	4-9	P	4-19	P
1-10	P			2-10	P	2-20	P	3-10	P			4-10	P		



Obr. 28 Typický pracovní diagram odtrhové zkoušky



Obr. 29 Zkušební těleso po odtrhové zkoušce

6 Diskuze

6.1 Povrchová energie

Dle výsledků uvedených v předchozí kapitole se projevila špatná smáčivost povrchu dubu ošetřeného nanočásticemi železa. Úhel smáčení v době přechodu z postupového na ústupový úhel byl na vzorcích ošetřených nanoželezem před umělým stárnutím trojnásobný pro vodu a dvojnásobný pro diiodmetan oproti neošetřenému dubu a dubu čpavkovanému. Co stojí za takto výjimečným rozdílem ve smáčení povrchu dubového dřeva ošetřeného nanočásticemi železa?

Odpovědí může být syntéza mezi měřením Gandelové a Šlenzigerové (2014) velikosti otvorů v uzavírací blance ve dvojtečce listnáčů a velikostí částic nanoželeza. Gandelová a Šlenzigerová (2014) uvádějí velikost otvorů v uzavírací blance 20-70 nm, Horáček (2008) dokonce, že není propustná vůbec. Experimentálním měřením velikosti částic železa v roztoku vody byla zjištěna velikost 6-30 nm v závislosti na metodě přípravy. Z těchto rozměrů tedy plyne, že se uzavírací blanka chová jako poměrně jemné síto pro částice nanoželeza a nepustí je příliš hluboko do struktury dřeva, popřípadě donutí zůstat na povrchu dřeva. Povrch testovaného vzorku by tedy vlastně byl tvořen jakousi homogenní strukturou s pro kapalinu nyní zneprístupněnými otvory. Což by zabraňovalo jejímu vsakování. Kapka by tedy spočívala na povrchu déle. Tomu odpovídají i výsledky zobrazené na Obr. 22 b) a Obr. 23 b) v nichž je čas dosažení rovnovážného stavu delší pro dub ošetřený nanoželezem, než pro ostatní skupiny.

Výše uvedené však nevysvětluje kontaktní úhel, který je řádově vyšší u dřeva dubu ošetřeného nanoželezem než u dubu neošetřeného pro vodu. Zde by mohla úvaha směřovat směrem k chování kapky na povrchu pokrytém jemným prachem. V tomto případě by prachové částice byly tvořeny mikročásticemi železa. Kapka dříve, než smáčí povrch vytvoří krůpěj s vysokým kontaktním úhlem vůči podkladu na vrstvě prachu a až po smáčení drobných částíček prachu dojde ke smáčení podkladu. Důvodem je povrchové napětí kapky a nízká energie povrchu drobných částíček, které jsou postupně kapkou pohlceny až následně kapka dosáhne na podklad, po kterém se rozlije (Kossen a Heertjes, 1964).

Druhou možností je změna povrchového napětí máčením ve vodě. Vzorky jsou sice ošetřeny nanočásticemi železa, které nejspíš ulpívají na povrchu dřeva a do jisté míry tedy

ovlivňují úhel smáčení, ale tak jak vystavení umělému stárnutí mění vlastnosti povrchu, mohla by to být i expozice vodě, která změní polární charakter povrchové energie dřeva. Ostatně, jak se ukazuje při porovnání na Obr. 24 je povrchová energie vypočtená pro vodu jedině u povrchu ošetřeného nanočásticemi železa nižší než energie vypočtená pro diiodmetan, jenž má nepolární charakter.

Po vystavení povrchu vzorků umělému stárnutí došlo u všech sad k navýšení úhlu smáčení až k 90° a tedy ke snížení smáčení vodou. Zajímavostí však je, že dle Kishino a Nakano (2004) by mělo dojít naopak k propadu úhlu smáčení vlivem obnažení celulózových řetězců a vzniku mikrotrhlin na povrchu dřeva. Stejný názor mají i Huang et al. (2012), kteří testovali taktéž vliv umělého záření na vývoj úhlu smáčení. Odpovědí je však možná výzkum, který provedli Tondi et al. (2013), kteří na rozdíl od předešlých autorů modifikovali dřevo taniny, tím se tedy vlastně více přiblížili dubovému dřevu, které je těmito extraktivními látkami prosyceno. Tondi et al. (2013) zjistili nárůst hydrofobity povrchu, tento výsledek přikládají na vrub vystupování taninů na povrch testovaného vzorku, kde tvoří pro vodu hůře smáčitelnou vrstvu.

Ozáření umělým slunečním světlem nejen napomohlo zvýšit úhel smáčení pro vodu, ale také napomohlo k degradaci mikročástic železa a umožnilo, ba naopak urychlilo vystupování celulózy a taninů, jak to popisuje Reinprecht (1997) a tím pomohlo vytvořit pro kapalinu povrch z materiálu hůře smáčivého, ale o to více porézního, takže odvod kapaliny z povrchu probíhá výrazně rychleji (Hernández a Cool, 2008). Což se projevuje jako výrazné zkrácení času rovnovážného stavu u dřeva dubu ošetřeného nanočásticemi železa po 100 hodinách expozice umělému slunečnímu záření pro vodu. Tuto teorii podporuje i nárůst času rovnovážného stavu u vzorků neošetřeného dubu vystaveného umělému záření oproti vzorkům nevystaveným. A tedy sice vystoupení taninů na povrch, ale bez nadměrné degradace katalyzované nanočásticemi železa.

Rozdílná situace byla pozorována při použití diiodmetanu jako zkušební kapaliny. Kontaktní úhel v rovnovážném čase u dubu ošetřeného nanoželezem bez expozice umělému stárnutí sice nadále významně převyšuje ostatní skupiny, avšak pohybuje se jen nad hranicí 50° . Kontaktní úhel v rovnovážném čase se u všech skupin po expozici umělému stárnutí vyrovnal a leží v intervalu $40-45^\circ$.

Oproti měření s vodou, dochází u měření s dijódmethanem k poklesu času rovnovážného stavu po expozici vzorků umělému stárnutí přibližně na poloviční až třetinové hodnoty, které jsou si navzájem velmi podobné a pohybují se v rozmezí 40-60 sekund. Z výše uvedeného tedy vyplývá závislost úhlu smáčení a času rovnovážného stavu na změně povrchu umělým stárnutím které je dle mého názoru jedinou proměnnou, která mezi měřeními na povrch působila a umožnila jejich změnu, tedy vystoupení taninů na povrch vzorků, jak je uvedeno výše.

Následné zhodnocení povrchových energií, které hodnotí vztah mezi výpočtem povrchové energie jako celku ze složek polární a disperzní části polární a nepolární kapaliny oproti výpočtu dle Neumanna (1973) ukazuje, že po expozici vzorků umělému stárnutí se snížila celková povrchová energie u všech sledovaných sad. Zároveň porovnání odhalilo u neošetřeného dřeva dubu propad povrchové energie vypočtené pro vodu pod povrchovou energií vypočtenou pro dijódmethan, které ovšem při pohledu na hodnotu kontaktního úhlu zapříčinilo jeho rapidní vzestup pro měření s vodou. Důsledkem snížení polární energie na povrchu dřeva je tedy zvýšení kontaktního úhlu pro vodu. Vztah se dá představit v podstatě jako Zismanův graf pro kritickou povrchovou energii, který uvádí, že čím nižší je energie podkladu, tím nižší musí být i energie kapaliny, která daný povrch dokonale smáčí. Pakliže se tedy povrchová energie během umělého stárnutí sníží, tak stále stejná kapalina bude vykazovat vyšší úhel smáčení.

Tento předpoklad následně odpovídá i porovnání v případě dijódmethanu, jehož kontaktní úhel se sice mezi expozicemi mění, ale stejně jako nejsou rapidní změny v disperzních částech jeho povrchové energie, tak ani změny kontaktního jsou jen mírné.

Vypočtená celková povrchová energie neošetřeného dubu je ve velmi dobré shodě například s prací Wesserleho (20013). Což dává dobrý obraz o celkovém postupu, správně zvolené metodě a kapalině. Proto je možné považovat za správný i výsledek povrchové energie na dubu ošetřeném nanoželezem.

6.2 Proimpregnovatelnost dřeva dubu nanoželezem

Proimpregnovatelnost dřeva dubu je obecně velmi špatná, ovlivněná zathylováním cév (Svatoň, 2000). Přesto se ale dubové dřevo impregnuje a běžně používá, důkazem jsou například železniční pražce ošetřené kreozotovým olejem. Pro dostatečný průnik kreozotového oleje se používá impregnace za zvýšeného tlaku, který umožní prorazit

vodivé cesty dubu (Svatoň, 2000). V našem případě nebylo možné přetlakovou impregnací použít, protože byl znemožněn přístup ke zkušebnímu impregnačnímu autoklávu na pracovišti v Útěchově. Impregnování vzorků tedy proběhlo dvěma dalšími způsoby, a to máčením a impregnací za sníženého tlaku.

Ani jednou zvolenou metodou nebylo dosaženo barevné změny uvnitř vzorku. Obě metody měly účinek pouze na povrchovou změnu barvy bez ohledu na dobu impregnace, nebyly tedy shledány úplně vhodnými. Dle Melchera a Zwiefelhera (2013) by celkové proimpregnace mohlo být dosaženo i ve dřevě jádrového dubu pomocí dlouhodobého procesu ve kterém se střídá krátkodobé vakuuum (30 minut, 10 kPa) a dlouhodobé zvýšení tlaku (15,5 hodiny, 800 kPa). Které v podstatě odpovídá impregnaci pražců, zmiňovanému v úvodu.

Jaký má však důvod malý průnik nanočástic železa do struktury dřeva? Vysvětlením je pravděpodobně velikost vodivých cest ve dřevě dubu. Především v místě uzavírací blanky je vodivá cesta velmi zúžena. Uzavírací blanka je tvořena fibrilárními provazci celulózy, mezi nimiž jsou jen velmi úzké průchody o velikosti 20-70 nm (Gandelová a Šlezingerová, 2014). Naopak částice nanoželeza mají velikost distribuovanou v rozmezí 6-30 nm. Proto mohlo dojít k jejich vyfiltrování a ulpění na povrchu ošetřovaného dřeva. Tato situace je dobře ilustrována na Obr. 27 kde je dokonce zachycen průnik kapaliny do nezathylované cévy, v jejímž okolí však také nedošlo k barevné změně.

Do struktury dřeva se následně dostala pouze voda volná a vázaná, jak vyplývá i z váhového měření vzorků během obou typů impregnace. Zajímavý je vztah mezi příbytkem hmotnosti u dřeva impregnovaného za sníženého tlaku a máčením, který odpovídá chování dle rovnice (24). Z rovnice vyplývá stejná důležitost času impregnace jako rozdílu tlaku na porézní materiál působící. Pro přesnou kalkulaci vztahu by bylo nutné znát ještě pórovitost materiálu a přesný rozdíl tlaků. Nicméně dle grafického vyjádření na Obr. 26 je po 8 hodinách máčení dosaženo stejného váhového přírůstku jako po 90 minutách vakua, tedy bez energeticky náročného procesu je dosaženo stejného efektu, který se v dalších měřených časech zvětšuje.

Vzhledem k tomu, že během času impregnace pouze docházelo k navyšování vstřebávání vody do objemu dřeva, ale probarvený stále zůstal pouze povrch. A navíc není nutné u podlahových dílců dosáhnout barevné změny v celém objemu (Hrdlička, 2017), protože

dále dochází k jejich povrchové úpravě lakováním, nebo voskováním. Dlouhodobé smáčení by tedy bylo neekonomické a zbytečné. Pravděpodobně by stačil pouze nátěr dostatečně koncentrovaným roztokem nanoželeza, který by stejně jako u současné technologie používané pro barevnou změnu povrchu podlahového dílce, zabezpečil barevnou změnu dubového dřeva.

Bohužel se v případě nanoželeza jedná o poměrně novou látku, a proto se v případě chování povrchu jedná pouze o spekulace. Pro přesnější analýzu chování nanoželeza na povrchu a ve struktuře dubového dřeva by bylo nutné použít elektronový mikroskop a chemickou analýzu popisující obsahy jednotlivých složek.

6.3 Přídržnost povrchových vrstev

Přídržnost povrchové vrstvy vzhledem k poměrně zásadní změně v úhlu smáčení a celkové povrchové energii byla očekávána špatná. Nicméně jak ukázal experiment k poškození došlo vždy v substrátu. Tento výsledek však s přihlédnutím k výsledkům práce Nováka et al. (2007) vypadá jako zřejmý. Novák et al. (2007) změřili povrchovou energii 30,2 mJ/m² pro PVAc lepidlo tedy s nižší energií, než je vypočtená povrchová energie nanoželezem ošetřeného povrchu. Wu (1973) vypočítal o něco dříve hodnotu povrchové energie PVAc lepidla na 36,5 mJ/m². tato je však stále velmi blízko změřené povrchové energii upraveného povrchu. O povrchové energii polyuretanového lepidla jsem bohužel žádnou informaci nenašel, nelze tedy než předpokládat, že díky vlastnosti polyuretanového lepidla na vzdušné vlhkosti bobtnat dochází ke spojení i materiálů s nízkou povrchovou energií, které by za jiných okolností nebyly smáčeny, právě díky naplňování mezer během vytvrzování, kvůli kterému je doporučeno povrchy lepené polyuretanovým lepidlem stáhnout v lisu.

Jak je tedy uvedeno v předchozím odstavci k porušení docházelo vždy právě v substrátu. Celkovým výsledkem zkoušky tedy může být pouze konstatování, že modifikace dřeva nanočásticemi železa nezměnila pevnost lepeného spoje vzhledem ke zvolenému podkladu. Avšak pro potvrzení závislosti pevnosti lepeného spoje na modifikaci nanočásticemi železa by se museli lepit k sobě dva stejné vzorky dubového dřeva, jeden ošetřený nanočásticemi železa a druhý neošetřený. Nicméně výsledek zkoušky lepení ošetřeného dubového dřeva na březovou překližku dává dobrý předpoklad pro průmyslové využití, kde se jako jeden z nosných podkladů pro podlahový dílec používá právě březová překližka. Což bylo i záměrem této práce.

7 Závěr

Úprava barvy nanoželezem přinesla tmavší zbarvení dubového dřeva jako reakci iontů železa s tříslovinami obsaženými v dřevě dubu. Také čpavkované dřevo bylo dle očekávání tmavší než původní barva.

Výsledek měření povrchové energie na neošetřeném materiálu byl vcelku v dobré shodě s citovanou literaturou z toho tedy plyne i předpoklad, že výsledky výpočtu povrchové energie nanoželezem a čpavkem ošetřeného povrchu odpovídají skutečné energii povrchu. Povrchové napětí vypočtené na povrchu nanoželezem ošetřeného materiálu dosahuje velmi nízkých hodnot v porovnání s neošetřeným dubem. Vlivem umělého stárnutí se hodnoty povrchového napětí na ošetřeném i neošetřeném dřevě sníží a vyrovnají což se zdá jako důsledek vystoupení taninů na povrch měřených vzorků.

Špatná proimpregnovatelnost dřeva částicemi nanoželeza nebyla velkým překvapením vzhledem k obecně známému vlivu zathylování cév. Avšak neměřitelný průnik nebyl očekáván. Pravděpodobným důvodem neměřitelného průniku je velikost vodivých cest v příčném směru, která nedovolila proniknout částicím nanoželeza skrz strukturu až do objemu vzorku.

Pro vyhodnocení pevnosti lepeného spoje dýhy a zvoleného podkladu není nutný příliš dlouhý rozbor. Pakliže byl dobře proveden lepený spoj mezi ošetřenou dýhou a nosným podkladem, pak došlo k porušení v nosném podkladu. Výsledkem měření tedy je, lepený spoj je bez závislosti na ošetření, nebo použitém lepidle. Je pevnější než dřevo substrátu. Možností, jak dosáhnout výsledků lépe popisujících pevnost lepeného spoje a vliv povrchového ošetření na jeho kvalitu by bylo lepit k sobě stejné materiály, jen s rozdílným povrchovým ošetřením. Nicméně záměrem této práce bylo poskytnout praktický test skutečně využívané sestavy pro podlahové dílce, tak jak je využívána výrobci podlah.

Celkem bylo tedy dosaženo výsledků určujících další směr výzkumu vlastností nanočástic na povrchu a ve struktuře dubového dřeva. Dalším vhodným postupem by mohla být chemická a důkladná mikroskopická analýza povrchu modifikovaného dubu, stejně tak jako zpřesnění vypočtené povrchové energie dalšími testovacími kapalinami. Test přídržnosti povrchové vrstvy potvrdil možnost lepení ošetřeného dubu na zvolený podklad bez ztráty kvality lepeného spoje.

8 Summary

Coloration of oak wood by means of nanoiron brought and darker hue. Change in colour is caused as reaction of iron ions with tannins contained in oak wood. Also, ammonia treated wood darkened, as was expected.

The result of measurement of surface energy at untreated surface was in good agreement with the cited literature. Therefore, there is presumption, that also contact angle measurements conducted on nanoiron and ammonia treated oak wood correlate with actual surface energy. Surface tension calculated on the surface of nanoiron treated oak wood brings quite low values according to untreated oak wood. Due to artificial weathering, the values of surface tension on the treated and untreated wood drop down and adjust. This appears as a result of appearing of tannins on the surface of samples.

Poor impregnation quality of oak wood by the particles of nanoiron did not surprised, according to closing of vessels by the parenchyma cells. However non-measurable penetration was not expected. The likely reason of poor penetration is size of conductive tracks in transverse direction, which didn't let nanoparticles inside the sample volume.

Too long analysis is not required to evaluate bonding strength of veneer and selected substrate. If the joint between veneer and substrate was done properly, then the substrate was damaged during the test. The result of test is that the glued bond is without dependence on treatment of veneer or used glue. Bonding strength is higher than strength of substrate. Opportunity to get better or more relevant results according to strength of glued bond is by the gluing of two same veneers, each with different surface treatment. However, ambition of this work was to give results according to real structure of flooring board.

In total, the results show future approach to the theme of nanoiron coating of oak wood. Next steps can be chemical and electron microscope study of surface, or accreting of surface tension calculations by using of another liquid.

The test of surface layer adhesion approved ability to bond treated oak veneer with birch wood plywood without losing quality of glued bond.

9 Zdroje

1. ADAMSON A. W., 1967, Physical chemistry of surfaces, 2. vydání, Inter science publishers, ISBN 97-8047-1610-199
2. AMBROŽOVÁ E., 2000, Nátěry dřeva, Grada Publishing, Praha, ISBN 80-7169-924-1
3. BANGHAM D. H., RAZOUK R. I., 1937, Adsorption and wettability of solid surfaces, Trans. Faraday Soc., 33, 1459-1463
4. BRYNE L. E., WALINDER M. E. P., 2010, Ageing of modified wood. Part 1: Wetting properties of acetylated, furfurylated, and thermally modified wood, Holzforshung, Vol. 64, 295-304
5. BUCKMAN S. J., SCHMITZ H., GORTNER R. A., 1934, A study of certain factors influencing the movement of liquids in wood, Journal of physics and chemistry
6. CALLOW M. E., FLETCHER R. L., The influence of low surface energy materials on bioadhesion – a review, International biodeterioration and biodegradation, 333-348
7. CASSIE A. B. D., BAXTER S., 1944, Wettability of porous surfaces, Trans. Faraday soc., Vol 40, 546-551
8. CÔTÉ W. A., 1963, Structural factors affecting the permeability of wood, Journal of polymer science, Vol. 2, 231-242
9. ELWOOD E. L., THOMAS R. C., 1967, Impregnated fibrous materials: Permeability of wood in relation to its structure and penetrability by fluids, International atomic energy agency, Bangkok, 19-33
10. FARMER R. H., 1967, Chemistry in the utilization of wood, Pergamon press, New York
11. FIALA J., KRAUS I., 2016, Povrchy a rozhraní, České vysoké učení technické v Praze, ISBN 978-80-01-05881-7
12. FOWKES F. M., 1964, Attractive forces in interfaces, Industrial Engineering Chemistry, Vol. 56, 40-52
13. FOWKES F. M., 1967, Molecular forces at interfaces, In: Surface and coatings related to paper and wood, Editors: Marchesaut R. H., Skaar Ch., Syracuse university press, New York, 99-125

14. FRIMAN L., HÖGLUND H., HÖGBERG H., AGNEMO R., 2004. Tannin-iron impregnated thermomechanical pulp: Part I: Effects of extractions and heat on brightness. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 19. 229-236.
15. FRIHART C. R., 2013, Wood adhesion and adhesives in *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 2. vydání, CRC Press, Boca Raton, 255-320, ISBN 978-1-4398-5380-1
16. GANDELOVÁ L., ŠLEZINGEROVÁ J., 2014, *Stavba dřeva*, 2. Vydání, Mendelova univerzita v Brně, ISBN 978-80-7375-966-7
17. GASCHA H., PFLANZ S., 2008, *Kompedium fyziky: vzorce, zákony a pravidla, úlohy, příklady a jejich řešení, podrobná slovníková část*, ISBN 978-80-242-2013-0
18. GOOD R. J., 1992, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *Adhesion Sci. Technology*, Vol.6, No.12, 1269-1302
19. GINDL M., SINN G., GINDL W., REITERER A., TSCHEGG S., 2001. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Elsevier, Colloids and Surfaces*, 181. 279-287
20. HERNÁNDEZ R. E., COOL J., 2008, Evaluation of three surfacing methods on paper birch wood in relation to water – and solvent-borne coating performance, *Wood and fiber science*, Vol. 40, 459-469
21. HERZEG, A., 1965, Wettability of wood, *Forest production journal*, Vol. 15, 499-505
22. HOADLEY R. B., *Identifying wood: Accurate results with simple tools*, Taunton press, Newtown, ISBN 0-942391-04-7
23. HON D. N.-S., MINEMURA N., 2001. *Color and Discoloration in Wood and Cellulosic chemistry*. editoři: Hon D. N.-S., Shiraishi N.. Marcell Dekker, Inc., 2. vydání, ISBN 0-8247-0024-4, 385–442.
24. HORÁČEK P., 2008, *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva 1.*, Druhé vydání, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, ISBN 978-80-7375-169-2
25. HRDLIČKA K., 2017, *Osobní schůzka s jednatelem společnosti Prince Parket*, 14.2.2017
26. HROŠ M., 2010, *Analýza variability plochy makrocév na příčném řezu kmenem dubu letního a dubu zimního*, Mendelova univerzita v Brně

27. HUANG X., KOCAEFE D., KOCAEFE Y., BOLUK Y., PICHETTE A., 2012, Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering, *Wood science and technology*, Vol. 46, 1215-1237
28. CHYBOVSKI E., 2001, Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis, Elsevier, *Advances in colloid and interface science*, Vol. 103, 149-172
29. JOANNY J. F., DE GENNES P. G., 1984, A model for contact angle hysteresis, *The journal of chemical physics*, Vol. 81, 552-562
30. JOHNSON R. E., DETTRE R. H., 1964, Contact angle hysteresis, I. study of an idealized rough surface, *Advances in chemistry*, American chemical society, Vol. 43, 112-135
31. KISHINO M., NAKANO T., 2004, Artificial weathering of tropical woods. Part 1: Changes in wettability, *Holzforshung*, Vol. 58, 552-557
32. KLOUBEK J., 1974, Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorobenzene and carbon disulfide, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 46, 185-190
33. KOSSEN N. W. F., HEERTJES P. M., 1964, The determination of the contact angle for systems with a powder, *Chemical engineering science*, Vol. 20, 593-599
34. KŘUPALOVÁ Z., 1999, *Nauka o materiálech: pro 1. a 2. ročník SOÚ učebního oboru truhlář*, Sobotáles, Praha, ISBN 80-85920-57-3
35. KUMAR S., DOBRIYAL P. B., Penetration indices of hardwoods: a quantitative approach to define treatability, *Wood and fiber science*, Vol. 25, 192-197
36. LAZÉNÉ J., UKVALBERGIENÉ K., KETURAKIS G., 2012, The effects of surface roughness of coated ash (*Fraxinus excelsior* L.) and birch (*Betula* L.) wood, *Materials science (Medžiagotyra)*, Vol.18, 347-351
37. LI D., NEUMANN A. W., 1982, Surface heterogeneity and contact angle hysteresis, *Colloid and polymer science*, Springer, Vol. 270, 498-504
38. LIPTÁKOVÁ E., KÚDELA J., 1994, Analysis of wood-wetting process, *Holzforshung*, Vol. 48, 139-144

39. LIPTÁKOVÁ E., KÚDELA J., BASTL Z., SPIROVOVÁ I., 1995, Influence of mechanical surface treatment of wood on the wetting process, *Holzforshung*, Vol. 49, 369-375
40. LIPTÁKOVÁ E., KÚDELA J., SARVAŠ J., 1998, Problems concerning equilibrium state on the phase boundary wood-liquid material in *Wood structure and properties '98*, Arbora Publishers, 109-114
41. MACHÁČEK M., 1995, *Encyklopedie fyziky*, Mladá fronta, ISBN 80-204-0237-3
42. MARMUR A., 1994, Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis, *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, Vol. 50, 121-141
43. MATOVIČ A., 1981, *Nauka o dřevě*, SPN, Praha
44. MECHLOVÁ E., KOŠŤÁK K., za kol., 1999, *Výkladový slovník fyziky*, Prometheus, ISBN 80-7196-151-5
45. MELCHER E., ZWIEFELHOFER J., 2013, Investigations concerning liquid absorption of six heartwood species, *The international research group on wood protection*
46. DE MOURA L. F., HERNÁNDEZ R. E., 2005, Evaluation of varnish coating performance for two surfacing methods on sugar maple wood, *Wood and fiber science*, Vol. 37, 355-366
47. NEUMANN A.W., GOOD R. J., 1971, thermodynamics of contact angles, I. heterogenous solid surfaces, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 38, 341-358
48. NEUMANN A. W., GOOD R. J., HOPE C. J., SEJPAL M., 1974, An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles, *Journal of colloid and interface science*, Vol 49, 291-304
49. NGUYEN T., JOHNS W. E., 1978, Polar and dispersion force contribution to the total free energy of wood, *Wood science and technology*, Springer-Verlag, Vol. 12, 63-74
50. NOVÁK I., BORSIG E., HRČKOVÁ Ľ, FIEDLEROVÁ A., KLEINOVÁ A., POLIÁK V., 2007, Study of surface and adhesive properties of polypropylene grafted by maleic anhydride, *Polymer engineering and science*, 1207-1212

51. NUTSCH W., ECKHARD M., EHRMANN W., HAMMERL D., NESTLE H., NUTSCH T., SCHULZ P., 2006, Příručka pro truhláře, 2. vydání, Sobotáles, Praha, ISBN 80-86706-14-1
52. VAN OSS C. J., 1994, Interfacial forces in aqueous media, M. Dekker, New York, ISBN 0824791681
53. VAN OSS C. J., CHAUDHURY M. K., GOOD R.J., 1987, Monopolar surfaces, Advances in colloid and interface science, Vol. 28, 35-64
54. VAN OSS C. J., GOOD R. J., CHAUDHURY M. K., 1988, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, Langmuir, Vol. 4, 884-891
55. OWENS D. K., 1969, Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of applied polymer science, Vol. 13, 1741-1747
56. PANSHIN A. J., DE ZEEUW C., 1980, Textbook of wood technology: Structure, identification, properties, and uses of commercial woods, 4. vydání, McGraw-Hill, New York, ISBN 0-07-048441-4
57. PAŘIL P., BAAR J., DEJMAL A., FORET F., KŘENKOVÁ J., 2016, Způsob ošetření a barvení dřeva obsahujícího trísloviny, patent číslo: 306249, Úřad průmyslového vlastnictví
58. POŽGAJ A., CHOVANEC D., KURJATKO S., BABIAK M., 1997, Štruktúra a vlastnosti dreva, 2. vydání, Príroda a.s., Bratislava, ISBN 80-07-00960-4
59. QIN X., CHANG W. V., 1995, Characterization of polystyrene surface by a modified two-liquid laser contact angle goniometry, Journal of Adhesion science technology, Vol. 9, 823-841
60. REICHL J., VŠETIČKA M., 2006, Multimediální encyklopedie fyziky, dostupná na web <http://fyzika.jreichl.com/> dne 24.3.2017
61. REINPRECHT L., 1997, Ochrana dřeva a kompozitov, Technická univerzita vo Zvolene, 1. vydání, ISBN 80-228-0690-0

62. SAHA S., KOCAEFE D., KRAUSE C., BOLUK Y., PICHETTE A., 2013, Enhancing exterior durability of heat-treated jack pine by photo-stabilization by acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 2: wetting characteristics and fluorescence microscopy analysis, Elsevier, Progress in Organic Coatings, Vol. 76, 504-512
63. SCHWARTZ L. W., ELEY R. R., 1998, Simulation of droplet on low-energy and heterogenous surfaces, Journal of colloid and interface science, Vol. 202, 173-188
64. SPERRY J. S., DONNELLY J. R., TYREE M. T., A method for measuring hydraulic conductivity and embolism in xylem, Plant, cell and environment, Vol. 11, 35-40
65. STEHR M., GARDNER D. J., WALINDER M. E., 2001, Dynamic wettability of different machined wood surfaces, Journal of adhesion, Vol. 76, 185-200
66. SVATOŇ J., 2000, Ochrana dřeva, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, ISBN 80-7157-435-8
67. ŠLEZINGEROVÁ J., GANDELOVÁ L., 2004, Stavba dřeva-cvičení, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, ISBN 80-7157-400-7
68. TESAŘOVÁ D., HLAVATÝ J., ČECH P., 2014, Povrchová úprava dřeva: lakování, moření, lazurování a lepení, Grada publishing, Praha, ISBN 978-80-247-4715-6
69. TINKLER C. K., 1921, Fumed oak and natural brown oak, Biochemical journal, Vol. 15, 477-486
70. UHLÍŘ A., 1997, Technologie výroby nábytku 2, 2. vydání, Informatorium, Praha, ISBN 80-86073-09-2
71. WANG J. Z., DEGROOT R., 1996, Treatability and durability of heartwood, National conference on wood transportation structures, Madison
72. WESSERLE F., 2013, Vplyv vybraných faktorov na zmáčanie a termodynamické charakteristiky dreva, Technická univerzita vo Zvolene
73. WHITE F. M., 1991, Viscous fluid flow, 2. vydání, McGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-069712-4
74. WU S., 1971, Calculation of interfacial tension in polymer systems, Journal of polymer sci., Vol. 34, 19-30

75. WU S., 1973, Polar and nonpolar interactions in adhesion, Journal of adhesion, Vol. 5, 39-55
76. ZISMAN W. A., 1963, Influence of constitution on adhesion, Industrial and engineering chemistry, Vol. 55, 19-38
77. ŽÁK J., 1997, Materiály: pro 1. ročník SOU oborů zpracování dřeva a výroba hudebních nástrojů, Informatorium, Praha, ISBN 80-86073-10-6
78. MENDELU, dostupné na WWW (12.3.2017)
http://ldf.mendelu.cz/und/sites/default/files/multimedia/stavba_dreva/lexikon/mikro/okno.html?obrazek=db_p20_1.jpg
79. MUNI, dostupné na WWW (20.3.2017)
https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8542/um/Volna_povrchova_energie_modely_ucebni_material.pdf
80. KRÜSS, dostupné na WWW (10.3.2017)
<https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/static-contact-angle/>
81. ČSN EN 204 Klasifikace termoplastických lepidel na dřevo pro nekonstrukční aplikace
82. ČSN ISO 10365 Lepidla. Označení hlavních typů porušení lepeného spoje
83. ČSN EN 15870 Lepidla. Stanovení pevnosti tupých spojů v tahu
84. ČSN EN 15802 Ochrana kulturního dědictví–metody zkoušení–měření kontaktního úhlu