

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta stavební

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2020

Petra Laciková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

LEPIDLA NA PŘÍRODNÍ BÁZI URČENÉ PRO DŘEVĚNÉ PRVKY

BIO-BASED ADHESIVES FOR WOOD STRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petra Laciková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAN VANĚREK, Ph.D.

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Petra Laciková
Název	Lepidla na přírodní bázi určené pro dřevěné prvky
Vedoucí práce	doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2019
Datum odevzdání	22. 5. 2020

V Brně dne 30. 11. 2019

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,
dr.h.c.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Pizzi, A. Bioadhesives for Wood and Fibres: A Critical Review. Rev. Adhesion Adhesives, Vol. 1, No. 1, pp 88 -113, Scrivener Publishing:2013

Pizzi, A., Mittal, K.L. Handbook of Adhesive Technology, Marcel Dekker:2003, ISBN: 0-8247-0986-1

Gardner, D. J. Adhesion Mechanisms of Durable Wood Adhesive Bonds, In book Characterization of the Cellulosic Cell Wall, pp.254 - 265, University of Maine, 2008

Frihart, Ch. R. Wood Adhesion and Adhesives, In Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, USDA, Forest Service, CRC Press LLC 2005,

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Téma bakalářské práce vychází z environmentálního požadavku na stavební výrobky, u kterých je v současnosti důraz kladen na snižování výrobků ropného původu. V odvětví lepidel je vývoj zaměřen na náhradu formaldehydových lepidel či na používání lepidel s velmi nízkou emisí formaldehydu. Relativně pozitivní výsledky lze spatřovat u lepidel pro dřevo na taninové či ligninové bázi.

Autor práce se zaměří na popis dřevěného lepeného sortimentu a na stávající tradiční lepidla a rovněž i lepidla na přírodní bázi. V teoretické části provede podrobnou rešerši vědeckých prací s uvedením hlavních výsledků s použitím adheziv na přírodní bázi, a to jak pro plošné deskové materiály, tak konstrukčního dřeva.

V praktické části provede komplexní analýzu surovin a materiálů, které by mohly být používány pro plnění lepidel. U různých typů plniv provede autor jejich přesnou materiálovou charakterizaci. Zaměří se rovněž i na možné způsoby úpravy vybraných plniv či vláken, aby bylo docíleno řádné dispergace v lepidlech. Na základě optimalizace vybere z potenciálních surovin vhodné zástupce.

Předpokládaný rozsah práce činí 40 - 50 stran.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část závěrečné práce zpracovaná podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (povinná součást závěrečné práce).

2. Přílohy textové části závěrečné práce zpracované podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání, a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (nepovinná součást závěrečné práce v případě, že přílohy nejsou součástí textové části závěrečné práce, ale textovou část doplňují).

doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá lepidlami určených pre drevené konštrukcie. Je zameraná na lepidlá s nulovou či minimálnou emisiou formaldehydu, jeho nahradením látkami ekologickejšími na báze tanínov a lignínov. Práca obsahuje charakteristiku najčastejšie využívaných drevených konštrukčných prvkov, poznatky o tradičných lepidlách a rešeršné rozbery doposiaľ vyvíjajúcich sa „green“ lepidiel. Teoreticky stanovuje výber najvhodnejšieho typu plniva ovplyvňujúceho vlastnosti lepidla na základe prevedeného optimalizačného procesu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lepený drevený sortiment. Tradičné lepidlá. Lepidlá na prírodnej báze. Plnivá

ABSTRACT

This thesis deals with adhesives designed for wooden structures. It focuses on adhesives with zero or minimal emission of formaldehyde, its replacement by more environmentally friendly substances based on tannins and lignins. The study is concerned with the characteristics of the most frequently used wooden structural elements, knowledge about traditional adhesives and research analysis of the so far developing "green" adhesives. Theoretically, it determines the selection of the most suitable type of filler influencing the properties of the adhesive based on the performed optimization process.

KEYWORDS

Glued wooden assortment. Traditional adhesives. Natural-based adhesives. Fillers.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Petra Laciková *Lepidla na přírodní bázi určené pro dřevěné prvky*. Brno, 2020. 58 s. Bakalářska práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Lepidla na přírodní bázi určené pro dřevěné prvky* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 20. 05. 2020

Petra Laciková
autor práce

POĎEKOVÁNÍ

Týmto by som veľmi rada poďakovala vedúcemu mojej práce doc. Ing. Janu Vaněrkovi, Ph.D, za pomoc, poskytnutie potrebných materiálov, za vedenie a cenné rady pri spracovaní tejto bakalárskej práce.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Drevo	12
2.1	Fyzikálne a pevnostné parametre dreva	12
2.2	Triedenie dreva podľa pevnosti.....	16
3	Sortiment drevených prvkov	19
3.1	Rastené drevo	19
3.1.1	Pozdĺžne napojované drevo /KVH/.....	19
3.1.2	Lepené drevo.....	20
3.2	Lepené lamelové drevo /BSH/	21
4	Lepidlá.....	24
4.1	Tradičné lepidlá.....	25
4.1.1	Súčasný druh lepidiel pre nosné drevené prvky podľa Eurokódu 5	26
5	Lepidlá na prírodnej báze	29
5.1	Tanínové lepidlá	29
5.2	Lignínové lepidlá.....	31
5.3	Taníno-lignínové lepidlá	31
5.4	Proteínové lepidlá.....	32
5.5	Sacharidové lepidlá	32
5.6	Lepidlá na báze nenasýtených olejov	33
6	Cieľ práce.....	34
7	Rešeršné poznatky o lepidlách na prírodnej báze	35
7.1	Štúdie zaoberajúce sa tanínmi ako vedúcou zložkou bio lepidiel	35
7.2	Štúdie o lepidlách na báze lignínov.....	37
7.3	Štúdie o lepidlách na báze polysacharidu škrobu	39
7.5	Štúdie zamerané na polysacharid xylan ako hlavnú „green“ zložku v lepidlách.....	41
8	Analýza modifikácie lepidiel využitím nanočastíc/vlákien a ich optimalizácia	42
8.1	Prehľad plnív určených k modifikácii lepidiel pre drevené konštrukcie.....	42
8.1.1	Nanočastice TiO ₂	42
8.1.2	Nanočastice SiO ₂	44
8.1.3	Nanocelulóza	46
8.1.4	Nanočastice Al ₂ O ₃	47
8.1.5	Sklenené vlákna	47
8.1.6	Uhlíkové vlákna	48
8.1.7	Čadičové vlákna	48
8.1.8	Ílové minerály	48
8.2	Optimalizácia výberu vhodného typu plniva.....	48

8.2.1	Spracovateľnosť a optimálna dávka	48
8.2.2	Ekotoxická	49
8.2.3	Ceny a dostupnosť vybraných plnív	49
8.2.4	Spôsob úpravy plniva	49
8.2.5	Vplyv plniva na vlastnosti lepidiel	50
8.2.6	Optimalizačný proces	50
9	Záver	52
	Použitá literatúra	53

1 Úvod

Použitie dreva v konštrukciách ako nosný prvok je stará tradícia. Už v minulosti ľudstvo uskutočnilo obrovský pokrok v skúmaní vlastností tohto materiálu. Časom sa s ním ľudia naučili pracovať a využívať ho k vytváraniu rôznych konštrukčných prvkov, či už nosných alebo nenosných, a dokázali mu pripraviť optimálne podmienky pre jeho dlhodobú trvanlivosť. [1]

Drevo je obnoviteľným materiálom v celej svojej podstate. Počas svojho rastu je nezastupiteľným a nesmierne dôležitým prírodným elementom. V súvislosti s týmito faktami sa stále častejšie hovorí o trvale udržateľnom vývine konštrukčných prvkov na báze dreva, s ktorými sa spája použitie lepidiel na tvorbu kvalitných spojov. Spolu s vlnou udržateľného rozvoja sa hľadajú stále prijateľnejšie varianty lepidiel, ako z hľadiska ekologického, tak aj z hľadiska pevnosti a trvanlivosti. Tieto varianty riešenia ochrany prírody vedú k využívaniu obnoviteľných materiálov a zdrojov, ktoré môžu byť opakovane používané k ďalším aplikáciám, budú spolu s technológiami prijateľné k prírode a životnému prostrediu, umožnia jednoduché, ľahké a ekonomicky výhodné spracovanie. Na základe hľadania technológií, ktoré by splňovali vyššie spomínané požiadavky vznikajú lepidlá na prírodnej báze tzv. „green“ lepidlá. [1]

Lepidlá zohrávajú dôležitú úlohu v pevnosti drevených prvkov. Drevené prvky s vysokými hodnotami pevnosti vyžadujú lepidlá so značne vysokou odolnosťou. Komerčné trvanlivé lepidlá na drevo obsahujú formaldehyd, ktorý vytvára obavy o zdravie človeka i prírody. Z tohto dôvodu je drevársky priemysel pod zvyšujúcim sa tlakom na odstránenie formaldehydu z jeho výrobkov. Preto hľadá alternatívy v podobe použitia tzv. „zelených materiálov“.

Oblasť spolupôsobenie lepidla a povrchu dreva je, žiaľ, neprebádaným elementom na rozdiel od štruktúry dreva samého, či už sa jedná o štruktúru na makroskopickej, mikroskopickej alebo submikroskopickej úrovni. A to aj napriek tomu, že lepidlá nachádzajú najväčšie uplatnenie pri lepení dreva a papiera, v tejto sfére je stále cítiť nedostatok informácií a to nie len pri vývojoovo mladších lepidlách na prírodnej báze, ale tak isto aj pri umelých lepidlách, ktoré sú používané už značne dlhú dobu.

Pri lepení hrá hlavnú úlohu v spolupôsobení lepidla a spájanej časti dreva do jedného celku povrch dreva, ktorý ovplyvňuje adhéziu daného spoja. Spoj musí byť taký, aby mal celok minimálne také pevnosti a odolnosť ako spájané časti samostatne. Lepené plochy musia vykazovať dostatočnú trvanlivosť bez obmedzenia zabudovania do realizovanej konštrukcie.[1][2]

Vykazujú prírodné lepidlá dostatočnú pevnosť a odolnosť v porovnaní s lepidlami s vysokým obsahom formaldehydu, ktoré neprispievajú k súčasnému ekologickému trendu? Dokážu odolať pôsobeniu zaťaženie a správať sa ako kompaktný celok pri jeho pôsobení? Môžu byť ich modifikácie prínosom v oblasti drevených konštrukčných prvkov? Poznatky v oblasti prírodných lepidiel korešpondujúcich s environmentálnymi požiadavkami okolia sú viac menej založené na experimentálnej úrovni.

2 Drevo

V tejto kapitole sú charakterizované pevnostné a niektoré vybrané fyzikálne parametre dreva, ktoré sú podstatné pri voľbe dreva ako konštrukčného materiálu do daného prostredia.

2.1 Fyzikálne a pevnostné parametre dreva

Pevnosť dreva

Vyjadruje odolnosť dreva voči pôsobeniu zaťaženia a následným pretvorením alebo porušením súdržnosti. Jej hodnota je závislá na smere pôsobenia vyvodenej sily, ktorá je odčítavaná počas skúšok pôsobenia maximálneho napätia. Určuje sa pevnosť dreva v ťahu, v tlaku a v šmyku kolmo na vlákna, a v smere vlákien, a pevnosť dreva v ohybe.[3]

Tabuľka č. 1 Pomer medzi jednotlivými typmi pevnosti dreva [3]

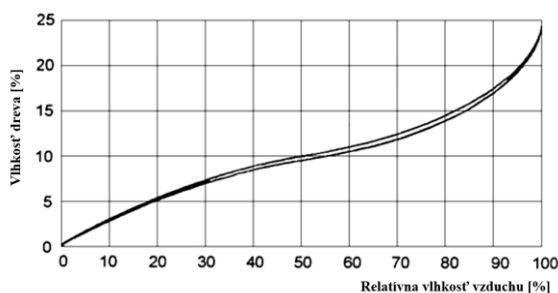
Pevnosť [MPa]						
V ťahu		V tlaku		ohybe	V šmyku	
v smere vlákien	kolmo na vlákna	v smere vlákien	kolmo na vlákna		v smere vlákien	kolmo na vlákna
1	1/9 – 1/30	1/2 - 1/3	1/6 – 1/20	3/4	1/14 – 1/20	1/3 – 1/4

Tabuľka č. 2 Pevnosť vybraných drevín pri vlhkosti 12 % [3]

Drevina	Pevnosť v ťahu [MPa]		Pevnosť v tlaku [MPa]	Pevnosť v ohybe [MPa]	Pevnosť v šmyku [MPa]
	v smere vlákien	kolmo na vlákna			
Smrek	90	2,7	50	78	6,7
Jedľa	84	2,3	47	73	5,0
Borovica	104	3,0	55	100	10,0
Smrekovec	107	2,3	55	99	9,0
Buk	135	7,0	62	123	12,0
Dub	90	4,0	65	110	11,0

Vlhkosť dreva (w)

Drevo, ktoré neobsahuje žiadnu vlhkosť respektíve absolútne suché drevo sa podľa normy ČSN EN 844-4:1998 získava sušením do konštantnej hmotnosti pri teplote 103 ± 2 °C v odvetrávanej sušiarňi. Drevo sa radí medzi navlhavý materiál, prirodzene vysušené nie je úplne suché, mení svoju vlhkosť v závislosti od vlhkosti okolitého prostredia.

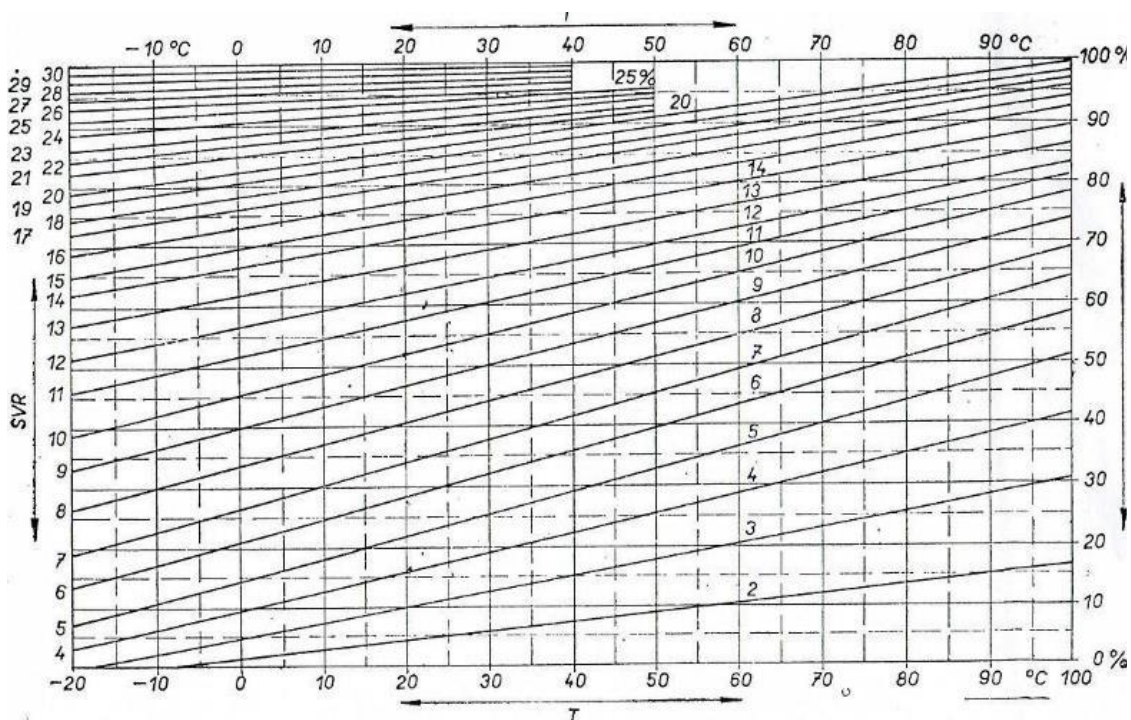


Obrázok č. 1 Vlhkosť dreva v závislosti na vlhkosti okolitého prostredia [3]

S každou zmenou relatívnej vlhkosti a teploty vzduchu sa mení aj rovnovážna vlhkosť dreva.[3]

Čerstvo sŕaté drevo má vlhkosť 40 až 170 % (priemerne okolo 100 %), drevo prirodzene vysušené na vzduchu, ktorého vlhkosť je v rovnováhe s atmosférickými podmienkami okolia má zvyčajne vlhkosť nižšiu ako 20 %.

Časom nastáva medzi tromi parametrami a to vlhkosťou dreva, relatívnou vlhkosťou vzduchu a teplotou vzduchu rovnovážny stav, kedy už drevo neprijíma vodu z prostredia.[3]



Obrázok č. 2 Rovnovážny stav vlhkosti dreva (nomogram) v závislosti na teplote a relatívnej vzdušnej vlhkosti [65]

Pre technologické spracovanie dreva k výrobe drevených prvkov pre konštrukcie je dôležité zosychanie a napučanie. Napučanie definuje norma ČSN EN 844-4:1998 ako zväčšovanie rozmerov dreva spôsobené zväčšovaním jeho vlhkosti, zosychanie je opačný proces.[3]

Mechanické vlastnosti dreva závisia na vlhkosti. S rastúcou vlhkosťou sa znižujú pevnostné a tuhostné charakteristiky daného dreva. Tieto vlastnosti výrazne ovplyvňuje predovšetkým voda viazaná, pri ktorej sú bunečné steny úplne zaplnené vodou, následkom čoho je k dispozícii menej materiálu bunečnej steny na plošnú jednotku. Tento stav sa nazýva medza hygroskopicity (MH) alebo medza nasýtenia bunečných stien (MNBS). Ak dôjde k prekročeniu hranice MNBS, tak už nedochádza k ovplyvňovaniu mechanických vlastností, pretože táto voda sa voľne ukladá do bunečných dutín a nazýva sa voda voľná.[5]

Tabuľka č. 3 Zmena vlastností dreva bez vád (%) pri jednopercentnej zmene obsahu vlhkosti dreva. Základom sú vlastnosti dreva pri obsahu vlhkosti 12 % [5]

Vlastnosť	Zmena (%)
Tlak v smere vlákien	6
Tlak kolmo k vláknám	5
Ohyb	4
Ťah v smere vlákien	2,5
Ťah kolmo k vláknám	2
Šmyk kolmo k vláknám	2,5
Rázová húževnatosť	0,5
Modul pružnosti v smere vlákien	1,5

Objemová hmotnosť dreva

Závisí na druhu dreva a na jeho vlhkosti, s rastúcou vlhkosťou rastie i jeho objemová hmotnosť. Rozdelenie drevín podľa objemovej hmotnosti v suchom stave je uvedené v tabuľke č. 4.

Tabuľka č. 4 Rozdelenie drevín podľa objemovej hmotnosti v suchom stave [3]

Drevina	Objemová hmotnosť sušiny	Príklady drevín
Veľmi ľahké	do 400 kg/m ³	topoľ, vejmutovka
Ľahké	400 – 500 kg/m ³	jedľa, smrek, borovica
Mierne ťažké	500 – 600 kg/m ³	vŕba, smrekovec, mahagón
Stredne ťažké	600 – 700 kg/m ³	breza, jaseň, buk, dub
Ťažké	700 – 1 000 kg/m ³	agát, hrab
Veľmi ťažké	nad 1 000 kg/m ³	eben

Trieda reakcie na oheň

Je základnou požiarou charakteristikou európskeho hodnotiaceho a klasifikačného systému stavebných výrobkov a materiálov. Určuje akým spôsobom výrobok prispieva k šíreniu požiaru, ako rýchlo horí a koľko energie sa pri tom vytvára. Skúmanie reakcie na oheň je uskutočňované na základe normy ČSN EN 13501-1:2019.

Súčasný označenie *Trieda reakcie na oheň* nahradilo pôvodnú klasifikáciu materiálov *Stupeň horľavosti* (platné do 2007), jednotlivé triedy sú uvedené v tabuľke č. 5. Všeobecne je **drevo radené do skupiny D**, medzi materiály, ktoré sú schopné odolávať pôsobeniu malého plameňa po krátky, ale i dlhší časový interval bez významného rozšírenia plameňa. Ďalej sú schopné odolávať pôsobeniu tepla od horiaceho predmetu za podstatného oneskorenia a obmedzenia uvoľňovania tepla.

Tabuľka č. 5 Triedy reakcie na oheň stavebných materiálov s charakteristikami [6]

Trieda reakcie na oheň	Charakteristika
A1	nehorľavé
A2	takmer nehorľavé
B	veľmi obmedzene prispieva k vývinu požiaru
C	obmedzene, ale prispieva k vývinu požiaru
D	podstatne prispieva k vývinu požiaru

Trieda reakcie na oheň	Charakteristika
E	značne prispieva k vývinu požiaru
F	podobne ako E, chýbajúce informácie

Hlavné triedy reakcie na oheň sú doplnené doplnkovými klasifikáciami podľa tvorby dymu s1 až s2 (*smoke*) a podľa plameňa horiacich častíc d0 až d2 (*droplet*).

Tabuľka č. 6 Doplnková klasifikácia podľa tvorby dymu s charakteristikou [6]

Trieda	Charakteristika
s1	takmer bez dymu
s2	stredná emisia dymu
s3	intenzívna emisia dymu

Tabuľka č. 7 Doplnková klasifikácia podľa plameňa horiacich častíc s charakteristikou [6]

Trieda	Charakteristika
d1	žiadne horiace častice
d2	malý plameň horiacich častíc (obdobne ako iskry z horiaceho dreva)
d3	veľký plameň horiacich častíc, ktoré môžu spôsobiť popáleniny kože alebo šírenie ohňa

Tepelná vodivosť dreva značne závisí na vlhkosti, objemovej hmotnosti a anatomickej stavbe dreva. Aby bolo možné porovnať vodivosť rôznych látok, musíme pracovať so súčiniteľom tepelnej vodivosti λ . [48]

Tabuľka č. 8 Hodnoty súčiniteľa tepelnej vodivosti pre dané charakteristiky [69]

Materiál	Smer	Objemová hmotnosť v suchom stave [kg/m ³]	λ [W/m.K]
Drevo tvrdé	⊥ na vlákna	600	0,22
	s vláknami		0,49
Drevo mäkké	⊥ na vlákna	400	0,18
	s vláknami		0,41

Teplotná rozťažnosť dreva je pomerne malá. Je charakterizovaná koeficientom teplotnej rozťažnosti, ktorý vyjadruje zmenu jednotkovej dĺžky dreva pri ohriatí o 1 K. V dôsledku anizotropie dreva je hodnota teplotnej rozťažnosti v jednotlivých smeroch rozdielna. Vzhľadom na veľmi nízke hodnoty koeficientu α môžeme teplotné rozmerové zmeny zanedbať. Avšak technologické procesy akým je napríklad lisovanie, kde je zmena teploty oveľa väčšia ako zmena vlhkosti sú výnimkou. [48]

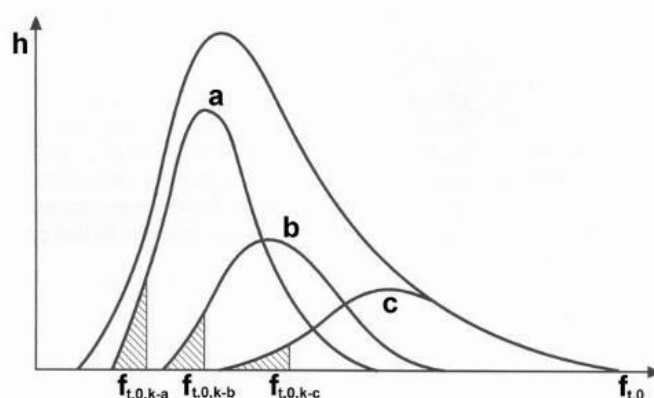
Tabuľka č. 9 Hodnoty koeficientu teplotnej rozťažnosti dreva α_i pre teploty $-50\text{ }^\circ\text{C}$ až $+50\text{ }^\circ\text{C}$ (podľa Kollmann a Côté 1968) [48]

Druh dreva	Koeficient teplotnej rozťažnosti [10^{-6} K^{-1}]		
	α_T	α_R	α_L
Smrek	34,6	23,9	3,5
Jedľa	31,6	21,7	3,9
Douglaska	45,0	27,1	3,5
Javor	37,6	28,4	4,2
Breza	39,4	32,2	3,6
Dub	42,3	28,3	3,4

2.2 Triedenie dreva podľa pevnosti

Základné požiadavky pre vizuálne a strojové triedenie konštrukčného dreva s obdĺžnikovým prierezom opracované rezaním, frézovaním alebo inými spôsobmi stanovuje ČSN EN 14081-1:2016 a ČSN EN 338:2016.

Jedným z kľúčových problémov efektívneho používania dreva ako konštrukčného materiálu je garancia jeho technických parametrov. Na rozdiel od umelých konštrukčných materiálov (oceli, betónu, plastov), ktorých akosť sa dá pri výrobe ovplyvniť podľa účelu použitia, sa dá u dreva zabezpečiť požadovanú akosť iba triedením.



Obrázok č. 3 Pevnosť v ťahu konštrukčného reziva, 3 akostné triedy (a), (b), (c), Diebold a Gloss. 1994

Triedenie konštrukčného reziva, ktorým sa základná surovina rozdeľuje do tried, v ktorých vlastnosti kolíšu menej v porovnaní s netriedeným materiálom, čiastočne eliminuje nepriaznivý účinok vysokej premenlivosti mechanických vlastností reziva. Toto triedenie je možné realizovať vizuálnym hodnotením reziva (tzv. vizuálne triedenie) alebo mechanizovaným spôsobom (pomocou strojov).

Priradenie k určitej triede pevnosti základného súboru dreva môže byť realizované pokiaľ sú charakteristické hodnoty pevnosti v ohybe a hustoty tohto súboru rovnaké alebo väčšie než hodnoty pre túto triedu pevnosti uvedené v ČSN EN 338:2016 a jeho priemerná hodnota modulu pružnosti v ohybe je rovnaká alebo väčšia než 95 % hodnoty pre túto triedu pevnosti.[3]

Triedy pre Topoľ a ihličnaté dreviny sú označené písmenom C (*coniferous*) a v norme ČSN EN 338:2016 je definovaných 12 tried, bežne sa v praxi využívajú triedy C18, C16,

C24, C30. Triedy pre listnaté dreviny sú značné písmenom D (*deciduous*) a v norme ČSN EN 338:2016 je definovaných 8 tried, bežne sa využívajú triedy D24, D30, D40, D50, D60 a D70.

Vizuálne triedenie podľa pevnosti je proces, ktorým je drevo vizuálnou kontrolou a posudzovaním zatriedené do tried, ku ktorým môžu byť priradené charakteristické hodnoty pevnosti, modulu pružnosti a hustoty. K hlavným parametrom patrí triedenie rozsahu hrč, odklon vlákien, trhliny a iné vady dreva. Norma ČSN 73 2824-1:2015 stanovuje znaky triedenia, triedy a kritéria pre vizuálne a strojové triedenie ihličnatého reziva s nosnou funkciou.

Tabuľka č. 10 Kritéria triedenia pre hranoly a pre dosky namáhané na ohyb prevažne v polohe na stojato (K) pri vizuálnom triedení podľa ČSN 73 2824-1

Znaky triedenia	Vizuálna trieda		
	S 7, S 7K	S 10, S 10K	S 13, S 13K
1. Hrče	do 3/5	do 2/5	do 1/5
2. Odklon vlákien	do 12 %	do 12 %	do 7 %
3. Dreň	dovoľuje sa	dovoľuje sa	nedovoľuje sa ^a
4. Šírka letokruhov - všeobecne - pri douglaske	do 6 mm do 8 mm	do 6 mm do 8 mm	do 4 mm do 6 mm
5. Trhliny - výsušné ^b - spôsobené bleskom odlupivé	do 1/2 nedovoľujú sa	do 1/2 nedovoľujú sa	do 2/5 nedovoľujú sa
6. Oblina	do 1/4	do 1/4	do 1/5
7. Zakrivenie^b - pozdĺžne - šrobové	do 8 mm 1 mm / 25 mm výšky	do 8 mm 1 mm / 25 mm výšky	do 8 mm 1 mm / 25 mm výšky
8. Zakrivenie, hniloba - zmodranie - pruhovitost' (pevné hnedé a červené pruhy) - hnedá hniloba biela hniloba	dovoľuje sa do 2/5 nedovoľuje sa	dovoľuje sa do 2/5 nedovoľuje sa	dovoľuje sa do 1/5 nedovoľuje sa
9. Tlakové drevo	do 2/5	do 2/5	do 1/5
10. Poškodenie hmyzom napádajúcim čerstvé drevo	dovoľujú sa chodbičky do priemeru 2 mm		
11. Ďalšie znaky	uvážia sa primerane na základe ostatných znakov triedenia		

^a Dovoľuje sa pri hranoloch so šírkou > 120 mm

^b Tieto znaky triedenia sa uvažujú pri drevených prvkoch triedenia vo vysušenom stave

Strojové triedenie podľa pevnosti je proces, ktorým je drevo triedené nedeštruktívnym strojovým snímaním jednej alebo viacerých vlastností dreva, pri nutnej vizuálnej kontrole do tried, ku ktorým sa dajú priradiť charakteristické hodnoty pevnosti, modulu pružnosti a hustoty. Hlavným parametrom je spravidla hodnota modulu pružnosti reziva v ohybe. Pri strojovom triedení sa do budúcnosti uvažuje so širším využitím i nasledujúcich metód:

- Ohybová tuhosť;
- Optická detekcia hrč a ďalších charakteristík;
- NIR (near infrared-reflection spectroscopy);
- Rezonančná (vibračná) metóda;
- Rýchlosť šírenia ultrazvukových impulzov;
- Radiačné metódy (X-ray, γ žiarenie) a ďalšie kombinácie.

3 Sortiment drevených prvkov

Spracovaním dreva a jeho následnou úpravou do požadovaných tvarov a dĺžok sú poskytované rôzne drevené prvky s upravenými vlastnosťami pre dané konštrukčné účely.

3.1 Rastené drevo

Pri použití dreva ako masívneho reziva môžu byť použité len stromy mohutnejšieho formátu a z nich iba niektoré časti. Počas rastu stromu vznikajú rôzne nežiadúce vady a nepravidelnosti z hľadiska pevnostných charakteristík a žiadúce vady, ktoré sú súčasťou estetickú stránky pre nenosné drevené prvky. No ak sa táto drevená hmota rozdelí respektíve poreže na menšie častice a tie sa znovu spoja, vznikne tak materiál na báze dreva, v ktorom sa dajú tieto vady a nepravidelnosti potlačiť spolu s výhodou využitia i drobných častí stromu ako sú napríklad tenké vetvy a pod..

Rastené drevo sa získava zrezaním kmeňa na časti v tvare hranolov rôznych veľkostí. Po zrezaní sú tieto časti uložené k postupnému vysušeniu na vlhkosť pod $w \leq 20\%$. Všeobecne by mala byť dosiahnutá taká vlhkosť, akú bude mať daný prvok zabudovaný v konštrukcii. Nevýhodou rasteného dreva sú rôzne vlastnosti v rôznych smeroch, ktoré sú eliminované lepením častí menších rozmerov do väčších celkov. [2]

Tabuľka č. 11 Delenie rasteného dreva podľa rozmerov po zrezaní /rezivo/ [2]

Sortiment	hrúbka t / výška h	šírka b
Laty	$t \leq 40$ mm	$b < 80$ mm
Dosky	$t \leq 40$ mm	$b \geq 80$ mm
Fošne	$t > 40$ mm	$b < 3t$
Hranoly	$b \leq h \leq 3b$	$b > 80$ mm

Nosné prvky ako sú stĺpy, nosníky, väznice a pod. sú pri projektovaní konštrukcií z dreva zhotovované z rasteného dreva. Fošne sú používané v podobe nosných prvkov podláh lešení, balkónov a strešných rovín. Dosky sa používajú ako vrchná vrstva podláh balkónov, terás, ale tak isto sú aj súčasťou strešnej konštrukcie. A v neposlednom rade sú to laty, ktoré sa používajú ako podkladové konštrukcie podláh, na strešné konštrukcie a fasády.[2]

3.1.1 Pozdĺžne napojované drevo /KVH/

Ide o stavebný materiál presne vyvinutý v súlade s vysokými požiadavkami k použitiu v drevostavbách s jasne definovanými vlastnosťami. Vyrábajú sa ako štvorstranne hobľované hranoly, dĺžkovo napájané zubovitým spojom, hrany majú zrezané pod uhlom 45° . Hlavným znakom KVH je prierez tvorený jedným prvkom a zubovitým spojom, ktorý nijako neovplyvňuje mechanické vlastnosti daného materiálu v drevených konštrukciách. Podľa účelu použitia sa rozlišujú dva druhy kvality KVH hranolov, odlišné len vlastnosťami povrchu: pohľadová a nepohľadáva (priemyselná) kvalita. [7]

Požiadavky na výrobu KVH

Výrobca musí zaviesť, dokumentovať a udržiavať systém riadenia výroby tak, aby zaistil, že výrobky, ktoré budú uvádzané na trh sa budú zhodovať s požadovanými charakteristickými vlastnosťami. Systém riadenia výroby pozostáva z pravidelných kontrol a skúšok alebo posudzovania, a tiež z kontroly surovín, zariadení, postupov a výrobkov. Kontroly podlieha pôvod dreva, odchýlka od menovitých rozmerov, triedenie, vlhkosť a označenie.[7]

Materiál – na výrobu je použité mäkké drevo (smrek, jedľa, borovica alebo smrekovec), avšak vo všeobecnosti je najpoužívanejšou a súčasne aj najrozšírenejšou drevinou smrek v presne definovanej povrchovej kvalite.

Tvarová stálosť – rezivo KVH hranolov je technicky vysušované na vlhkosť v rozmedzí 12 až 18 %. Maximálna hodnota bola stanovená za účelom minimalizovať deformácie dreva, udržať tvarovú stálosť a znížiť možnosť prasknutia. Drevo pri tejto vlhkosti ešte nestráca odolnosť voči biotickým škodcom za predpokladu dodržania pravidelnej bežnej stavebnej ochrany.

Variabilnosť dĺžky – Drevené profily určené na KVH sú pred spracovaním podrobené kvalitatívnej kontrole s následným zhodnotením chýb dreva (praskliny, hniloba, uzle a pod.) a nastavené na potrebné dĺžky pomocou zubového spoja. Možno vytvoriť nekonečne dlhé KVH, kde nie je dĺžka limitovaná dĺžkou guľatiny, tak ako pri rezive. Dĺžka sa pohybuje v rozmedzí 12 až 14 m. [7]



Obrázok č. 4 Zubový spoj – KVH [4]

Vlhkosť dreva pri lepení – Pri zostavovaní musí byť obsah vlhkostí všetkých neošetrených dosiek medzi 6 % a 15 %, poprípade pre dosky ošetrené ochrannou látkou medzi 11 % až 18 %. Okrem toho sa musia dodržiavať pokyny výrobcu lepidla. Rozdiel vlhkostí dvoch dosiek určených k stýkaniu nesmie byť väčší než 5 %.

V čase lepenia je povrch očistený, vyfrézovaný a pripravený na spájanie rasteného dreva do dĺžok pomocou zubovitého spoja. Lepidlo sa nanáša na oba konce dreva. Zubovité spoje musia byť zlepené do 6 hodín po frézovaní zubovitého spoja.[7]

3.1.2 Lepené drevo

Podobne ako u KVH, tak aj pri zhotovovaní lepeného lamelového dreva najskôr dochádza k vysušeniu reziva pod vlhkosť 15 %, následne k ohobľovaniu a nastaveniu

na požadovanú dĺžku. Hlavným odlišným znakom od KVH je prierez tvorený viac ako jedným prvkom. Z počtu zlepených prvkov sú odvodené obchodné názvy DUO, TRIO a QUATRO.[4]

V oboch prípadoch lepenia rasteného dreva vďaka dostatočnému vysušeniu reziva, nie je potrebné materiál ošetrovať proti drevokazným hubám a hmyzu. Pre neželané biotické poškodenie dreva nie je v danom suchom prostredí ideálna vlhkosť pre vývin týchto škodcov. V dôsledku vysušenia si drevo dokáže udržať tvarovú stálosť, ktorá je navyše podporovaná procesom lepenia.[4]



Obrázok č. 5 TRIO hranol [4]

3.2 Lepené lamelové drevo /BSH/

BSH, lepené lamelové drevo, sa vyrába z dvoch alebo viac lamiel masívneho dreva navzájom plošne zlepených lepidlom a do dĺžky spojované zubovitým spojom.

Požiadavky na výrobu

Lepené lamelové drevo pozostáva z reziva s konečnou hrúbkou najviac 45 mm a dĺžkou medzi 1,5 až 5,0 m. Pred zlepením sa jednotlivé prvky technicky sušia na vlhkosť 10 – 12 %, respektíve pod hodnotu 15 %. Dôvodom toho je, že používané lepidlá vyžadujú vlhkosť dreva najviac 15 %. Pre výrobu sú stanovené minimálne požiadavky týkajúce sa výrobných podmienok, opracovania, rozmerov, druhu dreva a tiež požiadavky závislé od použitých lepidiel.

Vlhkosť dreva pri lepení – Pri zostavovaní musí byť obsah vlhkostí všetkých neošetrených dosiek medzi 6 % a 15 % popripade pre dosky ošetrené ochrannou látkou medzi 11 až 18 %. Okrem toho sa musia dodržiavať pokyny výrobcu lepidla. Rozdiel vlhkostí dvoch dosiek určených k stýkavaniu nesmie byť väčší než 5 %.

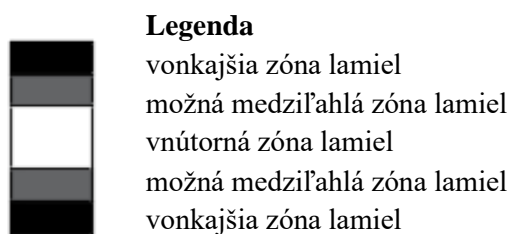
Frézovanie – po vzniku nekonečných lamiel pomocou zubovitého spoja sa lamely frézujú, čím sa upraví povrch, odstráni prebytočné lepidlo a lamela je pripravená na ďalšie spracovanie nie len do dĺžky, ale aj do šírky a výšky.

Lepenie lamiel – šírka opracovaných lamiel pre lepené rastené drevo nesmie prekročiť 280 mm. Celková výška opracovaného lepeného rasteného dreva nesmie prekročiť 280 mm. Lamely musia mať dreň na tej istej strane a pri oboch vonkajších lamelách musia byť strany s dreňou obrátené smerom von. Pri použití lepidla musí byť zabezpečené rovnomerné nanášanie na čistý povrch a lepidlo sa musí používať v súlade s pokynmi výrobcu lepidla.

Lisovanie – lisovací tlak sa volí v závislosti na druhu dreva, druhu lepidla a prierezu lamiel a tiež spôsobu spracovania, a musí byť udržiavaný na rovnakej hodnote počas celého priebehu lisovania. Musia sa brať do úvahy hodnoty tlaku uvedené výrobcom pre použité lepidlo. Doporučené hodnoty lisovacieho tlaku sú vyvedené v závislosti na hrúbke lamely a pohybujú sa v rozmedzí od 0,6 až 1,0 N/mm².

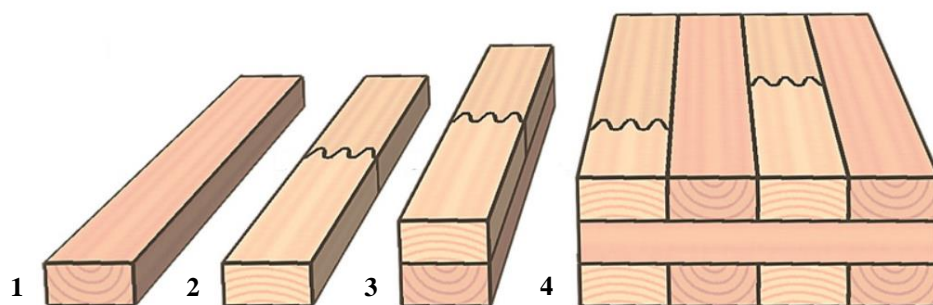
Vytvrdzovanie – teplota dreva v oblasti lepeného spoja počas vytvrdzovania pôsobením tlaku počas požadovanej doby nesmie byť nižšia ako 18 °C. Proces nesmie byť ovplyvnený deformáciou alebo kmitaním.[7]

Podľa normy ČSN EN 14080:2013 rozlišujeme horizontálne a vertikálne lamelové lepené drevo, pri ktorom ešte rozlišujeme BSH **homogénne** – pre 7 pevnostných tried GL 20h až GL 32h (každá lamela má v priereze rovnakú kvalitu a je z rovnakej dreviny) alebo **kombinované** – pre 7 pevnostných tried GL 20c až GL 32c (vonkajšie a vnútorné lamely sú odlišnej akosti a sú tvorené iným druhom dreviny).[3]



Obrázok č. 6 Príklad skladby nosníka z kombinovaného lepeného lamelového dreva [7]

Lepené drevené konštrukcie sú používané pomerne často, pretože spájanie konštrukčných prvkov pomocou lepidiel je považované za najdokonalejšie spojenie. Z hľadiska namáhania konštrukcie je možno vybrať si drevo na základe triedy, rozmerov a častí prierezu, a tým dosiahnuť požadované únosnosti. Pri väčšom počte častí sa znižujú tvarové zmeny a znižuje množstvo väd dreva, čím možno značne zvýšiť namáhanie, a pri použití vhodných prierezov ušetriť 25 až 35 % dreva. Často sa používa ku konštrukcii športových hál, výstavných pavilónov a štadiónov vďaka dosiahnutiu vysokej únosnosti pri nízkej objemovej hmotnosti.[3]



Obrázok č. 7 Masívne a lepené profily: 1-konštrukčné drevo obdĺžnikového prierezu, 2-konštrukčné drevo napojované zubovitým spojom, 3-lepené lamelové drevo dvojvrstevné, 4-krížom lepené lamelové drevo [4]

Zubovitý spoj ČSN EN 14080:2013

Geometria zubovitého spoja musí umožňovať, aby bol spoj po zalisovaní samosvorný. Dĺžka ozubu l_j , rozteč ozubov p , šírka tupého zakončenia b_t , redukčný súčiniteľ $v = b_t/p$ a uhol ozubu α musia vyhovovať požiadavkám vzťahu (1) popřípade (2)

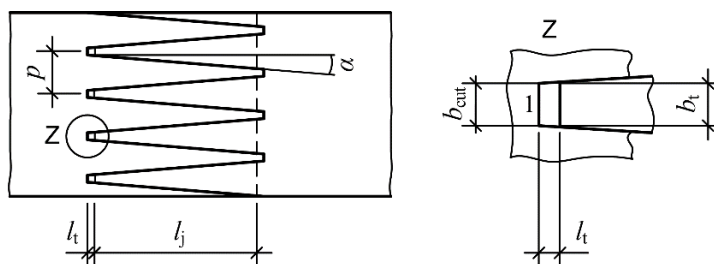
$$l_j \geq 4p(1 - 2v) \quad (1)$$

$$\alpha \leq 7,1^\circ \quad (2)$$

Redukčný súčiniteľ v musí, byť $v \leq 0,18$ a dĺžka ozubu l_j musí byť $l_j > 10$ mm

Tabuľka č. 12 Doporučená geometria pre zubovitý spoj [7]

Dĺžka ozubu l_j (mm)	Rozteč ozubov p (mm)	Hrúbka tupého zakončenia ozubu b_t (mm)	Redukčný súčiniteľ v (mm)
15	3,8	0,42	0,11
20	5	0,5	0,1
20	6,2	1	0,16
30	6,2	0,6	0,1

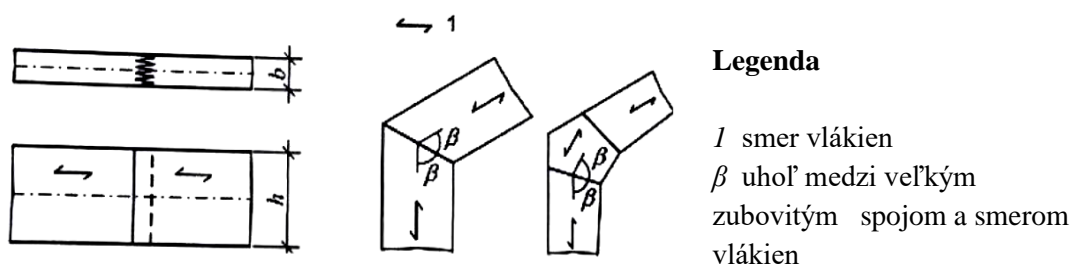


Obrázok č. 8 Typický profil zubovitého spoja [7]

Veľký zubovitý spoj ČSN EN 14080:2013

Po zlepení jednotlivých lamiel do väčších celkov do dĺžky a šírky, sú tieto veľké celky lepeného lamelového dreva spájané do masívnych prvkov pomocou veľkého zubovitého spoja. Jedná sa o zubovitý spoj po celej prierezovej ploche na koncoch komponentov z lepeného lamelového dreva, ktoré sú navzájom zlepené pod ľubovoľným uhlom β od 45° do 90° (vrátane).

Pre geometriu veľkého zubovitého spoja platí doporučená geometria pre zubovitý spoj (tabuľka č. 12) so zmenami v dĺžke ozubu, ktorá musí byť najmenej 45 mm a šírka prierezu komponentov musí byť najmenej päťnásobok rozostupu ozubov. [7]

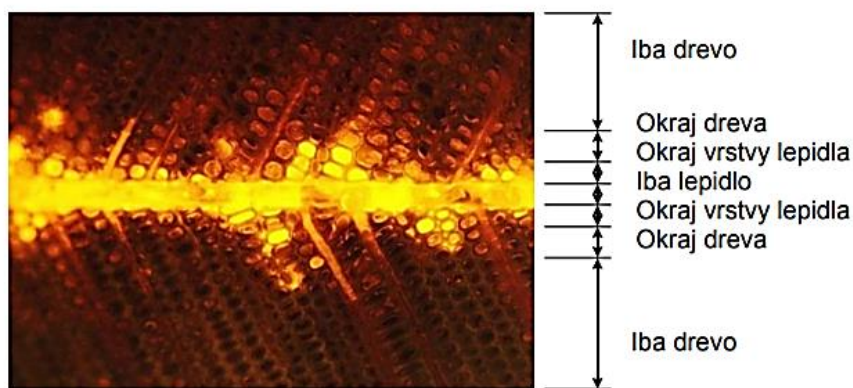


Obrázok č. 9 Veľké zubovité spoje v nosníku a rámovom rohu [7]

4 Lepidlá

V súčasnosti prírodné rastlinné lepidlá (škroby, prírodné živice, pektíny, algináty) a prírodné živočíšne lepidlá (glejové, kostné) **nemajú v stavebníctve väčšie použitie**, avšak stretnúť sa môžeme ešte s kazeínom, ktorý je pripravovaný z mliečnej bielkoviny. Pre pevné konštrukčné spoje sa používajú hlavne epoxidové lepidlá, a kde je potrebné pružné adhezivo bývajú použité polyuretánové lepidlá. So zvyšovaním kvality lepidiel a rozvojom ich výroby vznikajú aj nové techniky lepenia, ktoré značne znižujú spotrebu lepidla čím sú prijateľnejšie i z toho finančného hľadiska.[3]

Na počiatku spájania drevených prvkov musí mať lepidlo vhodnú viskozitu a dobrú spracovateľnosť, plocha spájaných častí dreva musí byť očistená a hladká. Pri nanášaní lepidla sa spájaná plocha pokryje súvislou vrstvou lepidla a jeho rovnomerné rozdelenie po celej lepenej ploche sa zabezpečí pomocou primeranej tlakovej sily. Následne sa lepené drevo vytvrdzuje a tuhne, pričom musí vykazovať dostatočnú pevnosť a trvanlivosť aj bez vnášania tlakovej sily. Pri týchto procesoch prebiehajú v rámci lepidla samotného rôzne fyzikálne a chemické procesy. Lepidlo preniká do buniek dreva, ktoré sú na povrchu lepenej plochy. Pri vytvrdzovaní dôjde k prepojeniu lepidla s povrchom lepenej časti dreva. Toto prepojenie respektíve príľnavosť a spolupôsobenie lepidla s povrchom dreva následne ovplyvňuje únosnosť daného spoja. V konečnom dôsledku je únosnosť spoja závislá na faktoroch, ktoré ovplyvňujú kohéziu lepidla a dreva, z ktorých najdôležitejšia je kvalita a priepustnosť materiálu, typ použitého lepidla a jeho vlastnosti, a taktiež aj prostredie, ktoré je charakterizované teplotou a vlhkosťou. Veľmi dôležitou požiadavkou je to, aby pevnosť spájaných drevených častí bola nižšia ako pevnosť lepidla.[2]



Obrázok č. 10 Detail lepenej škáry [2]

Prostredníctvom procesu vytvrdzovania na základe prebiehajúcich reakcií medzi lepidlom a lepenou plochou dreva môžeme sledovať procesy:

- *fyzikálne procesy*, ako napríklad premena roztoku alebo tuhnutie taveniny (podľa toho možno rozlišovať lepidlá termoplastické akými sú napríklad taviace lepidlá a polyvinylacetát);
- *chemické procesy*, pri ktorých reagujú vzájomne molekuly lepidla a vytvárajú väzby 1. druhu (napr. kovalentné väzby) a polymérne zosieťovanie (podľa týchto reakcií môžeme rozlišovať lepidlá polyuretánové a lepidlá z epoxidových živíc);

- *kombinácie* chemických reakcií a premeny roztoku (močovínové, melamínové, fenolické a rezorcínolformaldehydové lepidlá).

U lepidiel určených pre konštrukcie s nosnou funkciou prebiehajú vždy chemické reakcie. Pri výbere lepidla musia byť zohľadnené všetky parametre výroby ako napríklad vplyv teploty, vlhkosť vzduchu, dĺžka zaťaženia atď.. V Eurokóde 5 sú v triedach použitia tieto podmienky definované.[5]

Klasifikácia lepidiel podľa Eurokódu 5

Lepidlá na konštrukčné účely musia vytvárať spoje s takou pevnosťou a trvanlivosťou, aby integrita spoju bola dodržaná počas celej očakávanej životnosti konštrukcie. Norma EN 301:2018 sa vzťahuje na fenolické a amínové lepidlá, ktoré rozdeľuje na lepidlá typu I a typu II, kedy je kritériom ich použitie v rôznych triedach použitia 1,2 a 3 (klasifikácie podľa ČSN 1995-1-1:2006), kedy:

- **Typ I** použitie v triede použitia 1,2 a 3;
- **Typ II** použitie iba v triede použitia 1.

Triedy použitia sú definované:

trieda 1 (obsah vlhkosti materiálu zodpovedajúci teplote 20 °C s relatívnou vlhkosťou vzduchu 65 %, ktorá nepresiahne túto hodnotu v dlhšom časom intervale ako pár týždňov v roku);

trieda 2 (od triedy prvej sa líši prekročením vyššej relatívnej vlhkosti vzduchu 85 % v danom časovom intervale);

trieda 3 (využitie vo vyšších vlhkostiach ako predchádzajúce dve triedy).

Lepidlá sa ďalej delia do troch podtried podľa konečného použitia:

- **Lepidlá na všeobecné použitie GP** (*General-purpose adhesive*) – plošné lepenie lamiel, zubovitý spoj u lamiel a stavebných trávov, veľký zubovitý spoj
- **Lepidlá zubovitého spoju FJ** (*Finger jointing adhesive*) – len zubovitý spoj u lamiel a konštrukčného dreva
- **Lepidlá na vyplňanie medzier GF** (*Gap filling adhesive*) – paralelne lepenie vlákien

4.1 Tradičné lepidlá

Prvé lepidlá na drevo vyžadovali obmedzenú pevnosť, pretože sa používali v interiéri, napríklad na nábytok. Túžba efektívnejšie využívať drevo bola impulzom pre vývoj lepidiel. Hlavné počiatočné trendy boli zamerané na využitie kazeínu pre lepenie produktov. Napriek určitému úspechu s bio lepidlami boli nahradené lepidlami syntetickými a to najmä z dôvodu hospodárnosti, odolnosti voči vode a ľahkého používania. Hoci syntetické lepidlá majú výhodu vo výkonnostných parametroch, majú nevýhodu vo vysokej emisii formaldehydu. Hľadanie alternatívnych zdrojov surovín je jediným riešením znižovania týchto škodlivých látok, ktoré sú uvoľňované do nášho okolia.[8]

4.1.1 Súčasné druhy lepidiel pre nosné drevené prvky podľa Eurokódu 5

Rezorcinolformaldehydová (RF) a fenolrezorcinolformaldehydové (PRF) živicové lepidlá:

Tieto lepidlá sa získavajú reakciou rezorcínu (fenolická zlúčenina) s formaldehydom. Čiastočná náhrada rezorcínu fenolom je možná vďaka ich vysokej reaktivite. Obe druhy lepidla (RF a PRF) sa vytvrdzujú pri izbovej teplote (15 až 20 °C) i pri zvýšených teplotách. Pri reakcii rezorcínu s formaldehydom vznikajú veľmi pevné zlúčeniny, ktoré nie sú rozpustné vo vode, z čoho vyplýva, že RF a PRF lepidlá poskytujú veľmi trvanlivé lepené spoje, odolné proti vode, varu, poveternosti a tiež slanej vode. Pri požiaroch konštrukcií tvorených lepenými spojmi pomocou týchto lepidiel nedochádza k delaminácii. Farba lepidiel i lepených škár je tmavohnedá. Lepidla sú chemicky neutrálne, nie sú kyslé ani zásadité, vďaka čomu nepoškodzujú kovy ani drevo. Používajú sa pri výrobe lepeného lamelového dreva a k tvorbe veľkých zubovitých spojov. Podľa EN 301:2018 ich radíme do I. skupiny.[5]

Fenolformaldehydová (PF) živicové lepidlá pre lepenie za tepla:

Vyrábajú sa reakciou fenolu a formaldehydu za alkalických podmienok, pri zvýšenej teplote (110 až 140 °C). Reakcia je ukončená ochladením a vytvrdzovanie je podmienené prívodom tepla. Lepidlo je dostupné v tekutej i práškovej forme alebo v podobe lepiaceho filmu, je alkalické. Trvanlivosť týchto lepidiel a farba škáry je obdobná ako u lepidiel RF a PRF.[5]

Fenolformaldehydová (PF) živicové lepidlá pre lepenie za studena:

Pri vytvrdzovaní pri izbovej teplote je potrebné kyslé prostredie. Toto vo vodorozpustnej forme nie je možné, pretože by živica bola vyžrážaná kyselinou. Z toho dôvodu musí byť lepidlo rozpúšťané v alkohole a k vytvrdzovaniu dochádza pridaním silnej kyseliny. Lepené spoje majú trvanlivosť aj pevnosť rovnakú ako PF lepidlá. Avšak tvrdidlom je silná kyselina, ktorá má za následok poškodenie dreva.[5]

Močovinoformaldehydové (UF) živicové lepidlá:

Vyrábajú sa reakciou močoviny s formaldehydom. Reakcia je urýchľovaná kyselinou a prívodom tepla. Sú veľmi mnohostranne použiteľnou skupinou lepidiel. Dostupné sú v tekutej alebo práškovej forme (niekedy s pridaným tvrdidlom) a vytvrdzované sú pri teplotách nad 10 °C. Lepené spoje majú svetlú farbu. Pre nosné účely je vhodné len špeciálne UF lepidlo, ktoré je určené k lepeniu za studena a nesmie mať príliš kyslé zloženie. Pri lepených spojoch sa musí sledovať ich hrúbka. Spoje hrubšie ako 0,1 mm sa roztvárajú sami, bez pôsobenia vonkajšieho zaťaženia. Lepidlá majú obmedzenú odolnosť proti teplu a vode, veľmi rýchlo sa porušujú pri súčasnom pôsobení vysokej relatívnej vlhkosti a teploty. Pri požiaroch sú lepené spoje delaminované. UF lepidlá pre nosné drevené konštrukčné prvky sú podľa EN 301:2018 zatriedené ako typ lepidiel skupiny II a používajú sa pre výrobu lepeného lamelového dreva a zubovitých spojov k vnútornému použitiu.[5]

Melaminmočovinoformaldehydové (MUF) živcové lepidlá:

Sú podobné UF lepidlám, pričom časť močoviny je nahradená melamínom, aby bola dosiahnutá vyššia odolnosť voči vode a vetru. K zlepšeniu týchto vlastností prispieva u niektorých lepidiel rezorcinol. Je možné ich vytvrdzovať za tepla aj za studena. MUF lepidlá pre lepenie za studena môžu byť klasifikované podľa EN 301:2018, pričom môžu byť zaradené do skupiny II, ak vykazujú vlastnosti porovnateľné s UF lepidlami. Najlepšie sú MUF lepidlá splňujúce požiadavky pre typ I a tie sú radené ako odolné voči vode, ale samozrejme nie sú tak odolné ako rezorcinolové lepidlá. Často sa prednostne používajú z dôvodu nižšej ceny a svetlej farby.[5]

Podľa EN 1995-1-1:2006 sú pre nosné prvky povolené lepidlá, ktoré splňajú požiadavky EN 301:2018. Ďalej sú to PUR lepidlá definované normou ČSN EN 15425:2017, kazeínové lepidlá definované normou ČSN EN 12436:2002 a lepidlá EPI definované normou ČSN EN 16254+A1:2016.

Kazeínové lepidlá:

Hlavnou súčasťou týchto lepidiel je mliečna bielkovina. Lepidlo je vo forme prášku zloženého z kazeínu a rôznych anorganických solí. Po zamiešaní s vodou prebieha niekoľko chemických reakcií. Asi po 15 minútach je kazeín rozpustený na kazeinát sodný. Po 4 až 8 hodinách je uskutočnená premena na kazeinát vápenatý, ktorý je takmer nerozpustný vo vode, túto premenu môžeme označiť ako proces vytvrdzovania. Lepené škáry sú svetlej farby. Kazeínové lepidlá nie sú tak odolné voči vode ako UF lepidlá, ale sú viac odolné voči súčasnému namáhaniu teplom a vysokou relatívnou vlhkosťou.[5]

Sú pravdepodobne najstarším priemyselne vyrábaným lepidlom používaným pri lepení lepeného lamelového dreva. Nesplňujú požiadavky EN 301:2018.[5]

Dvojzložkové polyuretánové lepidlá:

Zložka 1 obsahuje dve alebo tri isokyanatanové skupiny a zložka 2 dve alebo tri OH skupiny, kde obe zložky sú bez rozpúšťadiel. Po ich zmiešaní vznikne polyuretánová živica. Tieto lepidlá vykazujú vysokú pevnosť a dobrú trvanlivosť. Doterajšie skúsenosti s použitím týchto lepidiel dokazujú, že nie všetky sú odolné voči vode.[5]

Jednozložkové polyuretánové lepidlá (PUR):

Reaktívnou zložkou je isokyanatan, pri jeho nanosení na povrch dreva reaguje jedna jeho časť s vlhkosťou dreva a premení sa na amín, ktorý následne reaguje so zbytkom isokyanatanu a vytvorí polyuretánovú živicu. V priebehu vytvrdzovania tohto lepidla sa vytvára kyslíčnik uhličitý a to vedie pri hrubých lepených škárach k lepidlovej pene. Pevnosť spolu s trvanlivosťou je porovnateľná s dvojzložkovými polyuretánovými lepidlami alebo len nepatrne nižšia.[5]

Emulzné polymérne isokyanatany (EPI):

Ide o dvojzložkové lepidlá, kde zložkou 1 je emulgovaný polymér (napr. polyvinylacetát PVAC) a zložkou 2 je „zastavený“ emulgovaný isokyanatan. Pevnosť a trvanlivosť týchto lepidiel sú označované za dobré a niektoré výrobky majú osvedčenie Amerického inštitútu drevených konštrukcií.[5]

Skúšobné postupy, ktoré boli vyvinuté pre jeden alebo viac druhov lepidiel, ako je napríklad EN 302:2018, nie sú vhodné pre iné druhy lepidiel. Osvedčenie nového druhu lepidla zahŕňa tieto kroky:

- overenie s primeranou spoľahlivosťou, že dlhodobá trvanlivosť nového typu lepidla je vyhovujúca,
- vývoj krátkodobých skúšok, ktorými môže byť posúdená vhodnosť nového typu lepidla.

U každého z týchto lepidiel existujú výrobky s výrazne odlišnými vlastnosťami. Niektoré z nich sú vhodné ako lepidlá pre nosné drevené konštrukcie, ale pri niektorých nie je toto tvrdenie možné s istotou dokázať. V súčasnosti je problém v absencii krátkodobých overovacích skúšok, ktoré by slúžili k identifikácii vhodného druhu lepidla.[5]

Epoxidové lepidlá:

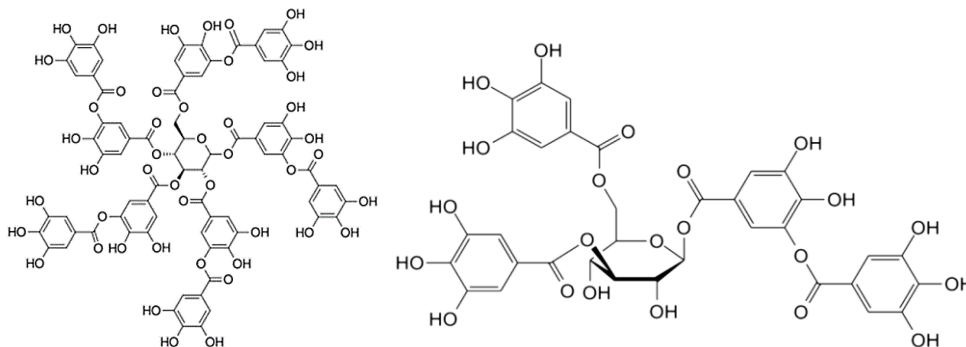
Ide o dvojzložkové lepidlá, kde zložkou 1 je epoxidová živica, ktorej molekuly sú viazané epoxidovými skupinami a zložka 2 obsahuje obvykle dve aminové skupiny. Žiadna zo zložiek neobsahuje riedidlo, takže ak sa zmieša epoxidová živica s aminovou skupinou dôjde k rýchlej chemickej reakcii za vzniku nerozpustnej živice. K vytvrdzovaniu je použitý menší lisovací tlak a nedochádza k poškodeniu vlákien dreva týmto lepidlom. Epoxidové lepidlá majú veľmi dobré trvanlivosti a pevnosti, ale horšie vlastnosti pri pôsobení vlhkosti. Vzhľadom k vysokej cene sa používajú iba pre špeciálne účely.[5][2] **Nie sú normatívne schválené k využitiu pre drevené nosné prvky.**

5 Lepidlá na prírodnej báze

Sú to lepidlá, pre ktoré neexistuje normatívny dokument a nachádzajú sa vo výskumnej fáze. Pomocou úprav prírodných materiálov, ktoré sú ich podstatou je možné dosiahnuť aj v ich prípade správanie syntetických živíc. Tieto podmienky splňujú malé množstvo materiálov, medzi ktoré patria napríklad taníny, ligníny, karbohydráty, nenasurované oleje a proteínové hydrolyzáty.[9]

5.1 Tanínové lepidlá

Slovo tanín je pomenovaním reprezentujúcim dve rôzne triedy chemických komponentov založených hlavne na fenolickej báze: hydrolyzovateľné taníny a kondenzované taníny. Sú formované spojením jednoduchých fenolov ako je napr. pyrogalol a elagické kyseliny, esterov cukrov, hlavne glukózy a gallovými, či digallovými kyselinami. [10] V prirodzenom stave majú hydrolyzovateľné taníny nedostatok makromolekulárnej štruktúry, majú nízku nukleofilitu a spolu s ich vysokou cenou, a nízkou svetovou produkciou záujem o tieto lepidlá negatívne ovplyvnil ich používanie. Avšak v súčasnosti lepidlá pripravené kopolymerizáciou hydrolyzovateľných tanínov s fenolom a formaldehydom prinášajú pozitívne výsledky. Aj napriek tomu viac ako 90 % celosvetovej produkcie využívaných tanínov tvoria tzv. kondenzované taníny. K ich atraktivite prispieva hlavne chemická podstata a ekonomická stránka. Sú známe svojou širokou distribúciou v prírode, najmä svojou podstatnou koncentráciou v dreve a kôre rôznych stromov. Po chemickej stránke sú to polyhydroxyfenoly, polyflavonoidy, ktoré sú rozpustné vo vode, v alkohole a v acetóne. Tanínové extrakty sa zvyčajne predávajú ako prášky sušené rozprašovaním. Pri priemyselnej výrobe sa zvyčajne nevykonáva ich čistenie.[9]



Obrázok č. 11 Možné štruktúry tanínov[15]

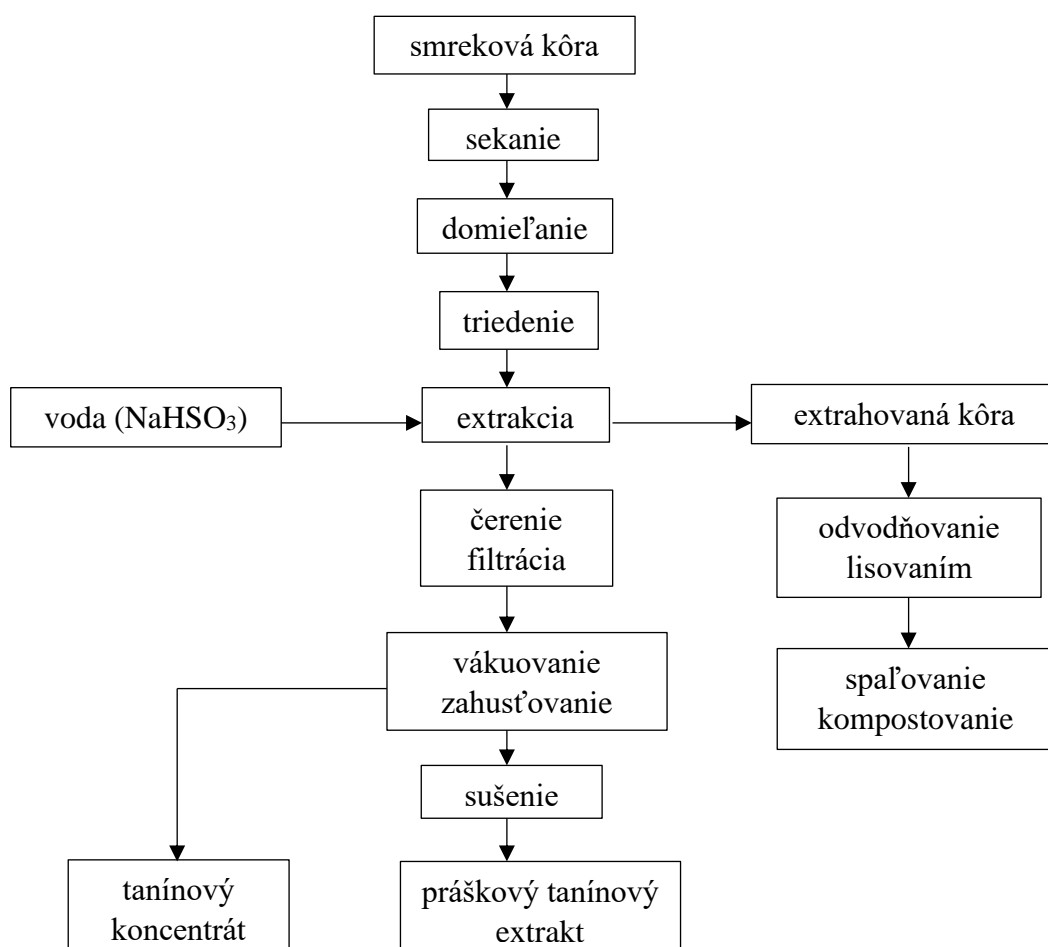
Výskyt a použitie tanínov (prípadný výskyt i v odpadoch):

Taníny majú vo všeobecnosti antioxidačné, antikarcinogénne, antimutagénne a antimikrobiálne účinky. Môžu pomáhať pri prevencii a liečbe chorôb. Nachádzajú sa v kôre stromov, v bežných potravinách a nápojoch, ale hlavne v zelenom a čiernom čaji, ktoré sa konzumujú po celom svete. Už od praveku boli časti kôry a stromov používané k mechanickému čisteniu koží a kožušín, kde tanín koaguloval bielkoviny obsiahnuté v mäkkých častiach, ktoré by podliehali skaze. V súčasnosti sa uvažuje o ich alternatívnom využití v sférach, kde sa hľadajú prijateľnejšie látky bez škodlivín

ako sú rôzne antioxidantné látky, repelenty na pohlcovanie zápachu a tanínové lepidlá sú tiež jednou z vedúcich úvah.[11][12][13]

Pre priemysel je celkom dobré poznať na úrovni bunky, kde sa taníny nachádzajú v bunkovom lumene alebo v bunkovej stene a dôležitá je tiež účinnosť procesu ich extrakcie. V súčasnosti existujú bližšie zamerané výskumy na kvantitatívne určenie a lokalizáciu tanínov v danej látke, určenej k jeho potenciálnej extrakcii z nej.

Štúdie sú zamerané na identifikáciu tanínov v gaštanovom dreve pomocou UMSP (UV mikrospektrofotometria), berúc do úvahy aj výhonky v porastoch. Taníny boli lokalizované hlavne vo vnútri bunkového lumenu parenchymatických buniek a ciev, viditeľné boli tiež v častiach susediacich s bunkovými stenami. S vyššou UV absorbanciou boli detekované i v okrajoch drevných buniek. Z tohto poznania sa vynárajú diskusie o použití zvyškov drevnej hmoty po počiatočnej ťažbe tanínu, ktorý by mohol byť znovu využívaný.[14]



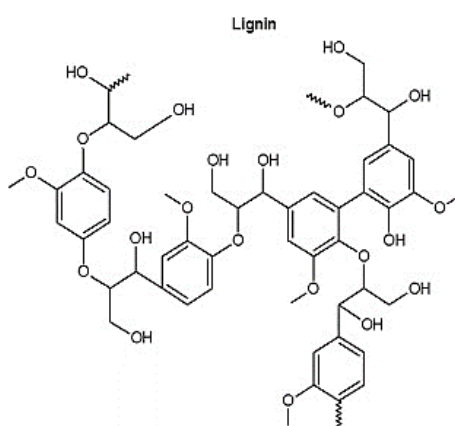
Obrázok č. 12 Proces extrakcie tanínu zo smrekovej kôry [15]

Ako druhým hlavným zdrojom tanínov je uvádzaný čaj. Presné množstvo tanínov v rôznych odrodách čaju sa líšia podľa toho, akú farbu čaj má, biely čaj má menší obsah tanínov ako čierny, či zelený. Čaj čerstvého listu ho obsahuje viac než spracované listy. Kontrola kvality a rovnako aj množstvo tanínov v čaji je predmetným záujmom priemyslu. Stanovenie tanínu vo vzorkách čaju sa vykonáva pravidelne v potravinárskych laboratóriách na celom svete. Spektrofotometrická metóda je v súčasnosti vedúcou

metódou na stanovenie tanínu vo vzorkách rastlinných tkanív. Jedná sa však o relatívne pomalý proces.[16] V Japonsku sa používa úradná referenčná metóda založená na tvorbe komplexu medzi vlnanom železnatým a tanínmi v čaji.[17] V literatúre bolo publikovaných niekoľko štúdií, ktoré požívajú na analýzu tanínu vo vzorkách čaju automatizované systémy založené na zrážacej reakcii medzi tanínmi v acetónovom médiu a kyslom prostredí, nazývané turbidimetrické metódy a tiež metóda vlnanu železnateho.[13]

5.2 Lignínové lepidlá

Lignín je veľký amorfný trojrozmerný polymér pochádzajúci z rastlín, v ktorých sa po celulóze nachádza v najväčšom množstve. Jeho chemická štruktúra je veľmi zložitá a jednotlivé molekuly nie sú usporiadané do určitej štruktúry, tak ako taníny. V súčasnosti nie je známe žiadne priemyselné použitie čisto lignínových lepidiel na drevo. Ligníny sami o sebe neponúkajú žiadne výhody z hľadiska chemickej reaktivity, kvality produktu alebo farby v porovnaní s konvenčnými lepidlami na drevo. V zásade je možné použiť lignín ako lepidlo, ale je potrebná aktivácia lignínu. Z toho dôvodu sa používajú zmesi lignínu a fenol-formaldehydu. Pri aplikácii tejto zmesi je potrebná veľmi dlhá doba pôsobenia tlaku k vzbudeniu reaktivity, čo spôsobuje pomalšie tvrdnutie a obavy z výkyvov charakteru suroviny po chemickej stránke.[9]



Obrázok č. 13 Štruktúra lignínu [18]

5.3 Taníno-lignínové lepidlá

Jedná sa o perspektívnejšiu technológiu v rámci lignínových lepidiel. Ako príklad môže slúžiť spojenie tanínu/hexamínu a vopred glykozylovaného lignínu. Pretože lignín má oveľa nižšiu reaktivitu ako flavonoidný tanín dochádza k sérii paralelných reakcií, ktoré vedú až k reakcii tanínu s lignínom. Tanín reaguje v horúcom lise veľmi rýchlo s hexamínom a lignín, oveľa pomalší, je vopred zreagovaný v reaktore s glyoxalom. Získané skupiny pridaním glyoxalu k lignínu potom reagujú s oveľa reaktívnejším flavonoidným tanínom za vzniku konečnej siete kopolymérov.[9]

Delia sa na lepidlá pre drevotrieskové a iné aglomerované drevené panely a lepidlá pre poľnohospodárske vlákna. Používaný je lignín získavaný rozvláknovaním pšeničnej slamy kyselinou mravčou/octovou s nízkou molekulovou hmotnosťou.[9]

5.4 Proteínové lepidlá

Súčasnú technológiu spojenú s týmito lepidlami sa nesmú zamieňať so starými proteínovými a kostnými glejmi používanými v alebo kazeínom. Proteínové lepidlá zaznamenali výskum ovplyvnený USA. Sójové a lepkové lepidlá sú relatívne nové, ale existuje niekoľko technologických procesov zameraných na ich vznik. Jedným z nich je reakcia hydrolyzáta sójového proteínu s formaldehydom, ktorý sa následne zmieša s formaldehydovou živicom a izokyanátom. V tom druhom ide o zmiešanie vopred glyoxylovaného sójového proteínu alebo hydrolyzáta glyxolovaného lepkového proteínu s fenolformaldehydovou živicom, alebo s flavonoidným tanínom, ku ktorému sa pridá 20 až 5 % izokyanátu. Tieto systémy fungujú dobre a sú veľmi šetrné k životnému prostrediu. Zaujímavejším systémom, ktorý sa začal aj priemyselne využívať je systém založený na predbežnej reakcii hydrolyzáta sójového proteínu s anhydridom kyseliny maleínovej za vzniku adutu, ktorý v paneli reaguje s polyetylénimínom. Nevýhodou systému je príliš vysoká cena.[9]

Výskyt proteínov:

Hlavnými zastupiteľmi vzhľadom na aplikáciu proteínov ako lepidiel sú sójový proteín a pšeničný lepok. Jedná sa o relatívne lacné priemyselné výrobky z ťažby ropy a spracovania pšeničného škrobu. V Európe je pšeničný lepok tiež vedľajším produktom pri výrobe bioetanolového paliva. V potravinárskom priemysle je sója zdrojom oleja, zatiaľ čo sójová múčka sa používa hlavne ako krmivo pre zvieratá.[19]

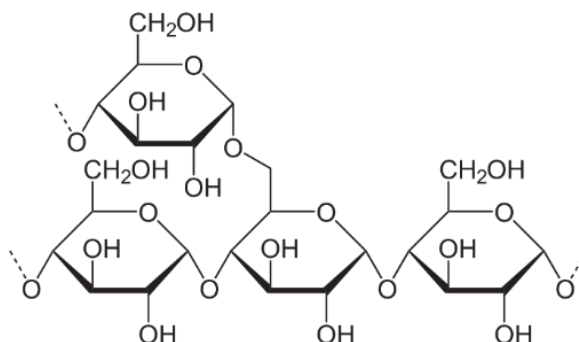
5.5 Sacharidové lepidlá

V rôznych formách ako sú napríklad polysacharidy, monoméne cukry a gummy v adhézných formách lepidiel sa sacharidové lepidlá používajú už veľa rokov. Ako lepidlá sa môžu sacharidy používať na dreve tromi hlavnými spôsobmi: ako modifikátory existujúcich lepidiel PF a UF, tvorbou degradačných zlúčenín, ktoré sa potom používajú k lepeniu stavebných kamenných blokov alebo priamo ako lepidlá na drevo. Prostredníctvom sacharidov sa dostávame k furánovým živiciam, ktoré sú tvorené furfuraldehydom a **furfurylalkohol** odvodené z kyslej úpravy uhľohydrátov v odpadnom rastlinnom materiáli a dnes sa považujú za čisté syntetické živice. No v skutočnosti sa jedná o prírodné živичné zdroje. Obidve zlúčeniny sú však pomerne drahé, čo nie je ich nevýhodou, pretože zaujali veľké použitie na lepenie drevených panelov a majú úspech aj v iných oblastiach lepenia. Ich nevýhodou je relatívne vysoká toxicita furfurylalkoholu pred tým ako zreaguje. Použitie uhľohydrátov priamo rozpustených v silných zásadách ako lepidlá pre drevené panely nie je novým konceptom, ale dnes je to zaujímavá a aktuálna technológia.[9]

Výskyt a použitie škrobu:

Škrob predstavuje zásobný polysacharid, ktorý je vytváraný fotosyntézou a je ukladaný najmä v semenách, ale i koreňoch a plodoch rastlín. Pre rastlinu predstavuje zásobu energie a pre človeka je cennou obnoviteľnou surovinou. V ČR sa tradične využíva predovšetkým škrob zemiakový a pšeničný, ale vo svete je to tiež škrob kukuričný a **maniokový**. V súčasnosti sa využíva škrob napríklad na výrobu obalového

papiera a lepenky, lepidiel, sadrokartónových dosiek a je tiež súčasťou výživových doplnkov. Po použití sa dokáže rozložiť na skládke alebo komposte. Overujú sa rôzne použitia škrobu ako látky biologicky odbúrateľnej.[20]



Obrázok č. 14 Amilopektín (80 % škrobového zrna)[21]

5.6 Lepidlá na báze nenasýtených olejov

Nenasýtené a nasýtené rastlinné olejové lepidlá sú dnes široko a voľne dostupné na rôzne účely a za prijateľné ceny. Výskum týchto olejov sa sústredil na oleje, ktoré obsahujú aspoň jednu dvojitú väzbu. Tieto oleje sú prevažne zmesou triglyceridov, teda esterov s malým množstvom voľnej mastnej kyseliny. Väčšinová časť tejto technológie je uplatňovaná na dreve ako drevené kompozitné lepidlá, kde boli použité deriváty olejov semien alebo ľanový olej k príprave živice, ktorá môže byť použitá ako lepidlo alebo krycia vrstva. Problém týchto lepidiel spočíva v ich negatívnom vplyve na životné prostredie, pokiaľ ide o ich prípravu.[9]

Chemický vývoj sa sústreďuje najmä na epoxidáciu olejovej dvojitej väzby s následným zosieťovaním s cyklickým anhydridom polykarboxylovej kyseliny, ktorý má za následok začiatok tejto reakcie.[9]

6 Cieľ práce

Teoretická časť spočíva v zhrnutí poznatkov z rešerší vedeckých článkov, ktoré sa zaoberajú vývojom prírodných lepidiel s nízkou emisiou formaldehydu v podobe využitia prírodných zložiek, prípadne odpadu z produkcie v podobe lepidiel na báze tanínu, lignínu a polysacharidov. V ďalšej časti sú charakterizované vybrané plniva do lepidiel, ktoré dokážu značne zvýšiť niektoré mechanické vlastnosti a majú veľký vplyv na odolnosť lepidla na prírodnej báze voči vode, ktorá je bez prídavku plniva pomerne nízka. Tieto poznatky môžu byť veľkým prínosom k ďalšiemu vývoju danej problematiky.

V experimentálnej časti je na základe zvoleného teoretického optimalizačného procesu vyhodnotený najvhodnejší a najprínosnejší typ plniva v podobe nanočastice alebo vlákna vzhľadom na zvolené kritéria výberu. Za hlavné kritéria sú zvolené predovšetkým cena, spracovateľnosť a ekológia. Cieľom práce je nájsť optimálny typ plniva s nízkou toxicitou k zlepšeniu vlastností lepidiel prispievajúcich k ekologickému trendu súčasnosti.

7 Rešeršné poznatky o lepidlách na prírodnej báze

S rastúcou potrebou lepidiel šetrných k životnému prostrediu sa uskutočnil značný výskum s cieľom vyvinúť živice na báze biomasy pochádzajúce z poľnohospodárskych a lesných zdrojov.

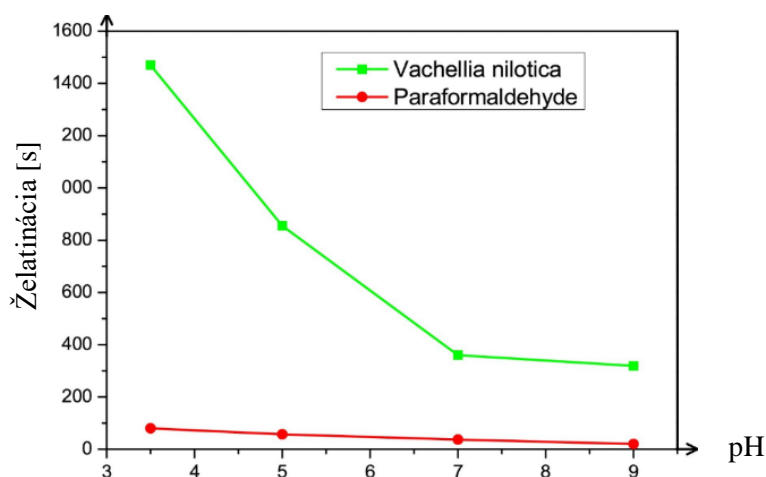
7.1 Štúdie zaoberajúce sa tanínmi ako vedúcou zložkou bio lepidiel

Taníny majú vedúce postavenie v objektoch skúmania vhodnosti použitia ako hlavnú zložku netoxických lepidiel tzv. „green“ lepidiel. Tanínové lepidlá na drevené panely a ich deriváty sa už mnoho rokov používajú v priemysle v mnohých krajinách, najmä v oblasti južnej Ameriky. V priebehu rokov, pri hľadaní účinnejších alebo ekologickejších systémov, boli vyskúšané pre tieto lepidlá rôzne tvrdidlá. Iba v troch prípadoch boli použité pre získanie bioadhezív s tanínmi plne prírodné tvrdidlá, ktorými sú hydroxymetyl furfural (*Santiago 2018*), furfurylalkohol (*Trosa a Pizzi 1998, Abdullah 2013*) a vanilín a jeho deriváty (*Santiago 2016*).[22][9]

Látky účinne napomáhajúce **vytvrdzovaniu** tanínových lepidiel sú stále **predmetom hľadania**. Výťažky z niektorých kôr afrických stromov, ovocia a miazgy nedávno ukázali schopnosť reagovať s tanínmi, ako napr. extrakty z kôry stromov *Senegalia senegal* (známy tiež ako *Acacia senegal*), či *Vachellia nilotica* (známy ako *Acacia nilotica*).[22] Hlavným hnacím motorom ku skúmaniu reakcií s tanínmi je nízka cena a 100% prírodný potenciál tvrdidla a lepidla.

Lepidlo na báze tanínu s tvrdidlom z kôry afrického stromu

Za adhezivo bol použitý čistý tanín z borovice, za tvrdidlo organická látka s vysokou viskozitou z kôry stromu *Vachellia nilotica*, nazývaná exsudát, v podobe belavého prášku. Z grafu možno vidieť rôznorodý priebeh želatinácie v závislosti na použitom type tvrdidla. Želatinácia vyvolaná exsudátom je pri všetkých pH oveľa pomalšia ako pri použití paraformaldehydu, ale zvlášť pri pH s nižšou reaktivitou. [22]



Obrázok č. 15 Porovnanie želatinácia pri rôznych pH lepidiel na báze tanínu s tvrdidlom paraformaldehydom a s tvrdidlom v podobe exsudátu z kôry afrického stromu *Vachellia nilotica* [22]

Boli pripravené identické drevotriestkové dosky o vlhkosti 2 %, v prvom prípade bol k čistému tanínu použitý exsudát a v druhom bol ako tvrdidlo použitý paraformaldehyd. Panely boli lisované za horúca pri 220 °C počas 7,5 minút s tlakovým cyklom 2,7 MPa/ 1,47 MPa/ 0,5 MPa počas 2/ 2,5/ 3 minút. Po ochladení sa panely udržiavali pri teplote 20 °C k dosiahnutiu relatívnej vlhkosti 12 % a potom sa narezali. Každá vzorka sa testovala na rozlupčivosť podľa európskej normy EN 319:1994. Aj napriek pomalšej želatinácii u exsudátu, výsledky rozlupčivosti poukazujú na dostatočnú rýchlosť želatinácie, aby mohli mať exsudáty z kôry *Vachellia nilotica* priemyselny význam. [22]

Tabuľka č. 13 Výsledky rozlupčivosti drevotriestkových dosiek spojených s čistým tanínom a exsudátom a UF živicom [22]

Typ živice	Hustota panelov [kg/m ³]	Obsah vlhkosti po stlačení [%]	Rozlupčivosť [MPa]
Tanínové lepidlo vytvrdené exsudátom	670 ± 9	9,8	0,64 ± 0,05
Močovinoformaldehydové (UF) lepidlo	682 ± 12	10,4	0,72 ± 0,02
Normatívna požiadavka	-	-	≥ 0,35

Lepidlo na báze tanínu zosieťované furfurylalkohol-glyoxalom a epoxidovou živicom

Na prípravu prírodného lepidla na báze tanínu s dobrou odolnosťou proti vode sa vyvinula v laboratóriu syntetizovaná furfurylalkohol-glyoxal živica (FG) šetrná k životnému prostrediu. Po príprave lepidiel boli stanovené parametre ako želatinácia, viskozita a obsah sušiny. Charakteristiky lepidiel: sú uvedené v tabuľke č. 14 [23]

Tabuľka č. 14 Charakteristika laboratórných lepidiel na báze tanínu s rôznymi typmi tvrdidiel TF (tanín-furfuryl alkohol), TFF (tanín-furfuryl alkohol-formaldehyd), TFG (tanín-furfuryl alkohol + glyoxal), PF (fenol-formaldehyd) [23]

Druh lepidla	Obsah sušiny [%]	Viskozita [mPa.s]	Želatinácia [s]
TF	35	25 370	402 ± 3
TFF	48	36 500	154 ± 4
TFG	47	34 300	198 ± 4
PF	53	38 400	126 ± 3

Lepidlá boli použité na výrobu trojvrstvovej preglejky z bukových dýh. Boli nanášané štetcom na plochy dýh, ktoré boli po spojení vložené do lisu pod tlakom 1,5 MPa a pri teplote 170 °C počas 5 minút. Výsledky pevností skúšaných lepidiel sú súhrnne uvedené v tabuľke č. 15.

Tabuľka č. 15 Hodnoty pevností BK preglejky lepené lepidlami na báze tanínu bez formaldehydu TF a TFG s modifikáciou za použitia epoxidovej živice EPR (zlepšenie odolnosti voči vode) a s formaldehydom TFF, a PF lepidlo [23]

Druh lepidla	Pevnosť v šmyku za sucha [MPa]	Test varu	
		63 ° C počas 1 hodiny	100 ° C počas 3 hodín
		Pevnosť v šmyku za mokra [MPa]	Pevnosť v šmyku za mokra [MPa]
TF	0,72 ± 0,09	0	0
TFF	1,65 ± 0,07	0,58 ± 0,09	0,51 ± 0,07
TFG	1,23 ± 0,08	0,55 ± 0,08	0
3 % EPR + TFG	1,56 ± 0,08	0,63 ± 0,08	0,52 ± 0,09
6 % EPR + TFG	1,61 ± 0,09	0,68 ± 0,09	0,55 ± 0,08
9 % EPR + TFG	1,69 ± 0,07	0,65 ± 0,07	0,63 ± 0,08
12 % EPR + TFG	1,82 ± 0,09	0,73 ± 0,07	0,72 ± 0,07
PF	1,67 ± 0,07	0,91 ± 0,08	0,93 ± 0,07

Z dosiahnutých výsledkov je zjavné, že tanínové lepidlá bez formaldehydu TFG (spojenia tanínu, furfurylalkoholu a glyoxalu) vykazovali **nižšie** pevnosti ako v prípade použitia tanínu, furfurylalkoholu a formaldehydu (TFF).[23][24] Pri použití len samotného furfurylalkoholu s tanínom (TF) vykazujú spájané panely **slabú odolnosť voči vode**. Vďaka glyoxalu, ktorý dokáže v značnej miere zastúpiť formaldehyd, bola podporená odolnosť proti vode. Jedná sa o netoxický aldehyd, aj keď menej reaktívny ako formaldehyd.[25]

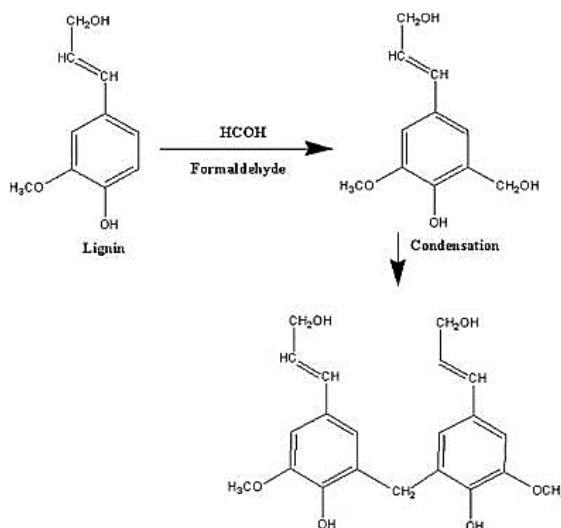
7.2 Štúdie o lepidlách na báze lignínov

Fenolické živice sú jedným z mnohých univerzálnych polymérov, ktoré boli doteraz vyvinuté a v súčasnosti sú využívané vo viacerých aplikáciách vďaka svojim vlastnostiam, ako je stabilita pri vysokej teplote až do 300 °C, vysoká stabilita vo vode a v chemikáliách.[12] V súčasnosti je zavádzanie fenolovej živice do lepidiel prelomom vo výrobe. Komerčne dostupné lepidlá na drevo, ktoré sa vyrábajú hlavne s použitím fenolových živíc v priemysle drevotriekových dosiek, sú živice fenolformaldehydové (PF), močovina-formaldehyd (UF) a melamín-močovina-formaldehyd (MUF).[26] Fenol aj formaldehyd pochádzajú z priemyslu na báze ropy (neobnoviteľné zdroje), takže nedostatok zdroja uhlíkovodíkov by mohol ovplyvniť budúce náklady a dostupnosť týchto lepidiel na báze ropy.[27]

V súčasnosti sa vo výskumných oblastiach adhezív stal lignín novou surovinou v rôznych výskumoch s cieľom nahradiť fenol vo formulácii PF, čiastočne alebo úplne, kvôli ich porovnateľnej štruktúre.[28]

Nemodifikovaný lignín nie je z hľadiska ekonomického a technického (chemická reaktivita) použiteľný v drevených lepidlách.[29][30] Zhang a spolupracovníci odhalili, že chemická reaktivita vyčistených a modifikovaných lignínov sa zvýšila, tak ako aj náklady na používanie takýchto lignínov. Na zvýšenie reaktivity lignínov bolo zameraných niekoľko výskumov, z ktorých vzišli modifikačné metódy, akými sú napríklad demetylácia, metylácia, fenolácia, hydrolyza a oxidácia,

či redukcia. Niektoré modifikačné metódy, ako je metylácia a fenolácia, sú ekonomicky uskutočniteľné vzhľadom k nízkym nákladom.[31]



Obrázok č. 16 Zosieťovanie medzi lignínom a formaldehydom[28]

Lignín v spojení s glyoxalom

Nedávna štúdia sa zamerala na lignín-fenol-glyoxal (LPG) ako alternatívny spôsob nahradenia toxického formaldehydu a miernou náhradou fenolu lignínom vďaka podobnej štruktúre. V tejto štúdii sa lignín izolovaný zo stromu Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) pomocou sódy a Kraftovej buničiny modifikoval na lepidlá SLPG (soda-lignín-fenol-glyoxal), KLPG (sulfátový lignín-fenol-glyoxal) a porovnával sa s fenol-formaldehydom (PF). U živíc fenol-glyoxal (PG) je použitý glyoxal k odstráneniu formaldehydu ako jeho ideálna, biologicky ľahko rozložiteľná alternatíva.[32][33]

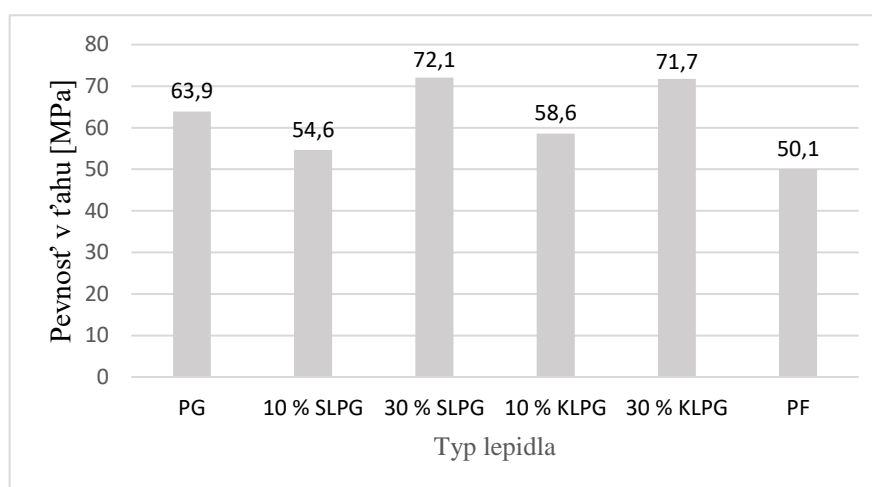
Tabuľka č. 16 Použité zloženie pri lepidlách [34]

Typ lepidla	Lignin [g]	Fenol [g]	Glyoxal [ml]	NaOH [g]	EtOH [ml]	Formaldehyd [ml]
PG	-	54.92	100	2,74	200	-
10% SLPG	5.50	49.43	100	2,74	200	-
30% SLPG	16.48	38,44	100	2,74	200	-
10% KLPG	5.50	49.43	100	2,74	200	-
30% KLPG	16.48	38,44	100	2,74	200	-
PF	-	54.92	-	2,74	200	100

Vďaka substitúcii sódy a kraft lignínu sa zlepšili výsledné fyzikálne a mechanické vlastnosti vyrobených panelov [35], zvýšila sa mechanická sila v dôsledku vyššej tvorby zosieťovania prítomnosťou fenolových častí v lignínových molekulách. Z čoho plynie, že sóda aj kraft lignín sa môžu úspešne začleniť do PG živíc ako čiastočná náhrada fenolu, zatiaľ čo glyoxal môže úplne nahradiť formaldehyd.[36]

Tabuľka č. 17 Fyzikálno-mechanická analýza dosiek na bázy dreva lepených lepidlami PG (fenol-glyoxal), SLPG (soda-lignín-fenol-glyoxal), KLPG (sulfátový lignín-fenol-glyoxal) a PF (fenol-formaldehyd) [34]

Typ lepidla	Obsah sušiny [%]	Viskozita [mPa.s]	Želatinácia [s]	Maximálne zaťaženie [N]	Pevnosť v ťahu [MPa]
PG	36,00	15 100	240,33	7031,9	63,93
10% SLPG	41,30	37 800	112,33	6554,2	54,62
30% SLPG	53,70	376 200	46,00	7208,6	72,08
10% KLPG	37,30	15 600	122,67	6445,8	58,60
30% KLPG	42,00	47 200	64,67	7173,2	71,73
PF	77,70	125 200	73,00	6007,1	50,06



Graf č. 1 Mechanická pevnosť lepidiel [34]

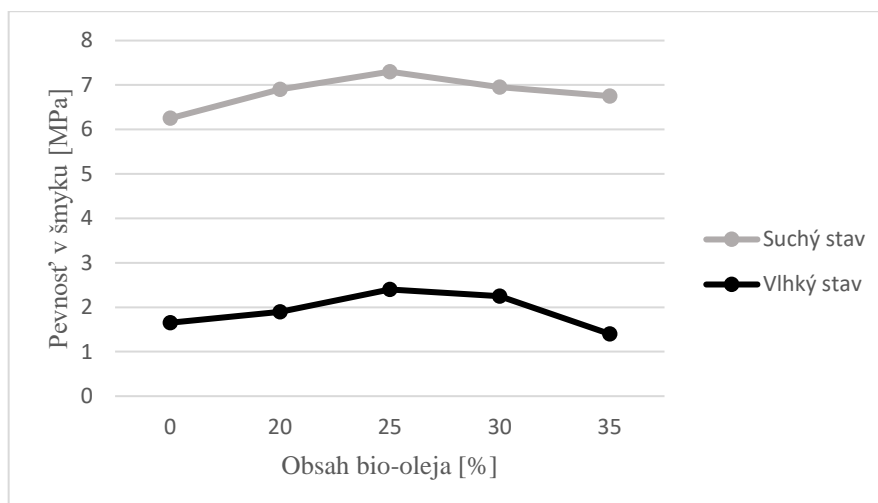
7.3 Štúdie o lepidlách na báze polysacharidu škrobu

Lepidlá na báze škrobu, ktoré sú používané v textilnom a papierenskom priemysle sa považujú za jedny z najdôležitejších lepidiel v rozmanitej škále výrobkov. Škrob je jedným z najhojnejších obnoviteľných polymérov respektíve polysacharidov, ale jeho trvanlivosť ako lepidla je zvyčajne príliš nízka nato, aby spĺňal požiadavky drevospracujúceho priemyslu. Množstvo štúdií dokazuje ich značné nevýhody, v zlej odolnosti proti vode, nízkej pevnosti spojenia a náchylnosti na pleseň, v porovnaní s konvenčnými lepidlami, ako sú lepidlá založené na živiciach na báze formaldehydu, lepidlá na báze biopolymérov. Z týchto dôvodov sa uvažuje o prísadách ako sú močovina, taníny a nanočastice oxidu kremičitého, ktoré by prispievali k účinnosti drevených lepidiel na báze škrobu.[37]

V súčasnosti je zaujímavým objektom poznávania nové a ekologicky vhodné bio-adhezivo s použitím škrobu z rastliny maniok (*Manihot esculenta*) a bio-oleja, ktoré bolo výsledkom rýchlej pyrolýzy smrekovcových pilín. Bio-olej je lacný a obnoviteľný, je bohatý na fenolové zlúčeniny, ktoré obsahujú veľké množstvo fenolových hydroxylových skupín, ktoré môžu byť zabudované do makromolekulárnej štruktúry lepidla na zlepšenie jeho účinnosti. Karboxylové a aldehydové skupiny v bio-oleji môžu reagovať s hydroxylovými skupinami molekúl škrobu, a týmto môže byť optimalizovaná stabilita adhezív na báze škrobu. Polyfenoly, aldehydy a kyseliny v biologickom oleji

sú navyše antibakteriálne, takže sú schopné zvýšiť odolnosť bio-lepidla proti plesniam. Preto sa teoreticky môže bio-olej použiť na zlepšenie vlastností bežných drevných lepidiel na báze škrobu.[37]

Pri skúmaní lepidla na báze bio-oleja a škrobu (BOS) s rôznym obsahom bio-oleja (10 až 35 hm. % z obsahu škrobu manioku) výsledky ukázali, že v porovnaní s bežným škrobovým lepidlom vykazuje lepidlo BOS lepšiu tekutosť, dlhšiu dobu skladovania (predĺženie z 13 dní na 55 dní), **vyššiu pevnosť v šmyku** (pevnosť lepidla na báze škrobu s 25 % bio-oleja vzrástla o 17,4 % v suchom stave a 50,9 % v mokrom stave) a lepšiu odolnosť voči vode (zvýšila sa o 10 %). [37]



Graf č. 2 Vzťah medzi obsahom bio-oleja v lepidle na báze škrobu a pevnosťou v strihu v suchom a mokrom stave [37]

Zlepšená trvanlivosť lepidla BOS bola podporená jeho zosilnenou molekulárnou štruktúrou a zvýšenou tepelnou stabilitou.[37]

Tabuľka č. 18 Fyzikálne vlastnosti lepidiel BOS [37]

Typ	Obsah sušiny [%]	Viskozita [mPa.s]	Skladovateľnosť [d]
Bežné škrobové lepidlo	41,0 ± 0,4	12 000 ± 360	13 ± 2
BOS-20 %	35,4 ± 0,7	4610 ± 220	49 ± 4
BOS-25 %	39,2 ± 0,5	5330 ± 140	55 ± 3
BOS-30 %	36,7 ± 0,9	4830 ± 180	52 ± 5
BOS-35 %	32,3 ± 0,6	3910 ± 190	45 ± 4

7.5 Štúdie zamerané na polysacharid xylan ako hlavnú „green“ zložku v lepidlách

Hemicelulózy sú vedľajším produktom v priemysle výroby buničiny. Z environmentálneho a ekonomického hľadiska je lepšie využívať všetky zložky dreva a znižovať množstvo vedľajších produktov s nízkou hodnotou. Priemyselné využitie hemicelulózy bolo doteraz v porovnaní s inými hojnými polysacharidmi, ako je celulóza a škrob, mierne. Výskum použitia hemicelulózy ako spojiva pre drevené spoje je málo rozvinutý. Lepidlo by malo byť schopné do určitej miery absorbovať vodu, tak aby mohlo stekať a prenikať povrchom dreva. [38] Kvôli požiadavkám na tieto vlastnosti je potrebné pridať k lepidlám na báze hemicelulózy zmäkčovadlá, ktoré sú hydrofilné a tým majú negatívny vplyv na drevo. Tieto polysacharidy sú svojou povahou hydrofilné kvôli veľkému množstvu hydroxylových skupín, a teda hygroskopické, čo obmedzuje adhézne vlastnosti a vedie k zlej odolnosti voči vode.[39]

Medzi hemicelulózami je najbežnejším polysacharidom xylan, ktorý je hlavnou hemicelulózou v tvrdom dreve. Potenciálnymi zdrojmi xylanu sú poľnohospodárske plodiny napr. slama, cirok (*Sorghum bicolor*), cukrová trstina, kukuričné stonky a klasy, trupy a plevy z výroby škrobu, ako aj odpad z lesného a dreveného odpadu z mäkkého a tvrdého dreva.[40]

Samotný xylan **nemôže byť** použitý ako lepidlo na drevo kvôli jeho obmedzenému lepiacemu výkonu, najmä pokiaľ ide o už vyššie spomínanú odolnosť proti vode. S pridaním dispergačných činidiel, polyvinylalkohol alebo polyvinylamín a zosieťovacích činidiel, ako je glyoxal, by bolo možné pri xylanových disperziách dosiahnuť sľubné výsledky.[41]

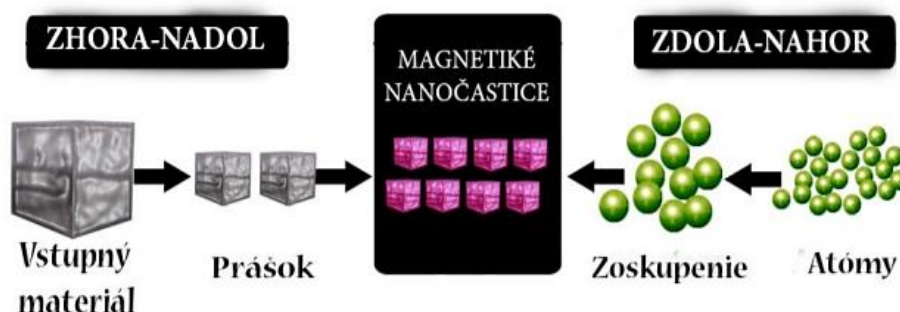
Pri disperzii xylanu a vody je dôležitý obsah sušiny. Disperzia s čo najvyšším obsahom sušiny je výhodná k získaniu lepeného spoja s dostatočnou pevnosťou, zatiaľ čo je minimalizovaný celkový objem použitej disperzie a odparovanie vody počas lisovania za tepla. Avšak lepidlo s vysokým obsahom sušiny môže byť príliš viskózne nato, aby sa mohlo účinne šíriť. Pomocou dispergačných činidiel je možné zvýšiť pevnosť lepeného spoja za sucha, avšak nie je možné ovplyvniť odolnosť lepidla proti vode. No po pridaní k dispergačnému činidlu i zosieťovacie činidlo sa zlepšuje pevnosť za sucha a aj odolnosť proti vode.[41]

Dispergovaný xylan v spojení s vyššie spomínanými činidlami vykazoval i dobrú tepelnú odolnosť. Výsledkom doterajších štúdií je možnosť využitia xylanu ako hlavnú zložku v drevených lepidlách, ale musí sa zlepšiť ich roztierateľnosť, ktorá by mala prispieť i k zlepšeniu lepivosti.[41]

8 Analýza modifikácie lepidiel využitím nanočastíc/vlákien a ich optimalizácia

V posledných rokoch sa použitie rôznych druhov nanočastíc a nanovlákien stalo poprednou formou úpravy stávajúcich materiálov, či už sa jedná o priemysel elektrotechnický, textilný, potravinársky, farmaceutický a chemický alebo využitie na úrovni úprav vlastností stavebných materiálov. Nanočastice môžu mať pôvod v prírodných a antropogénnych zdrojoch, respektíve môžu vznikajú ľudskou činnosťou. Nanočastice, vznikajúce ľudskou činnosťou, s ktorými sa v súčasnosti stretávame môžu mať pôvod v rôznych druhoch materiálov. Najčastejším materiálom je uhlík, oxidy kovov, či polyméry. V kozmetickom priemysle sú materiály na báze oxidov kovov a polokovov, kde patrí najmä oxid kremičitý (SiO_2), oxid titaničitý (TiO_2) a oxid zinočnatý (ZnO) používané už skoro štvrt' storočia. No s rozvojom trendu ich častejšieho používania sa vynárajú aj úvahy o ich možnej toxicite, či už na zdravie človeka alebo o toxicite na environmentálnej úrovni. [42][43] Viaceré typy nanomateriálov disponujú veľkou škálou pozitívnych vlastností, ktoré sa odlišujú v závislosti na použití konkrétneho typu nanočastice. Tieto častice majú obvykle veľkosť od 1nm do 100 nm, sú väčšie než atómy a molekuly, ale menšie než zrnko maku.[42]

Pri umelom vytváraní nanomateriálov sa obvykle využívajú dve metódy. Prvou je postup zhora nadol (*top-down*), pri ktorom sa postupným zmenšovaním štruktúry už existujúceho materiálu vytvárajú nanoobjekty. Druhou metódou je opačný proces zdola nahor (*bottom-up*), kde sa z jednotlivých atómov alebo molekúl získavajú výsledné nanoobjekty.[50]



Obrázok č. 17 Porovnanie metód top down a bottom up [52]

8.1 Prehľad plnív určených k modifikácii lepidiel pre drevené konštrukcie

Táto kapitola je zameraná na priblíženie výroby a vlastností vybraných typov plnív lepidiel, ktoré majú značný vplyv na výsledné vlastnosti týchto lepidiel.

8.1.1 Nanočastice TiO_2

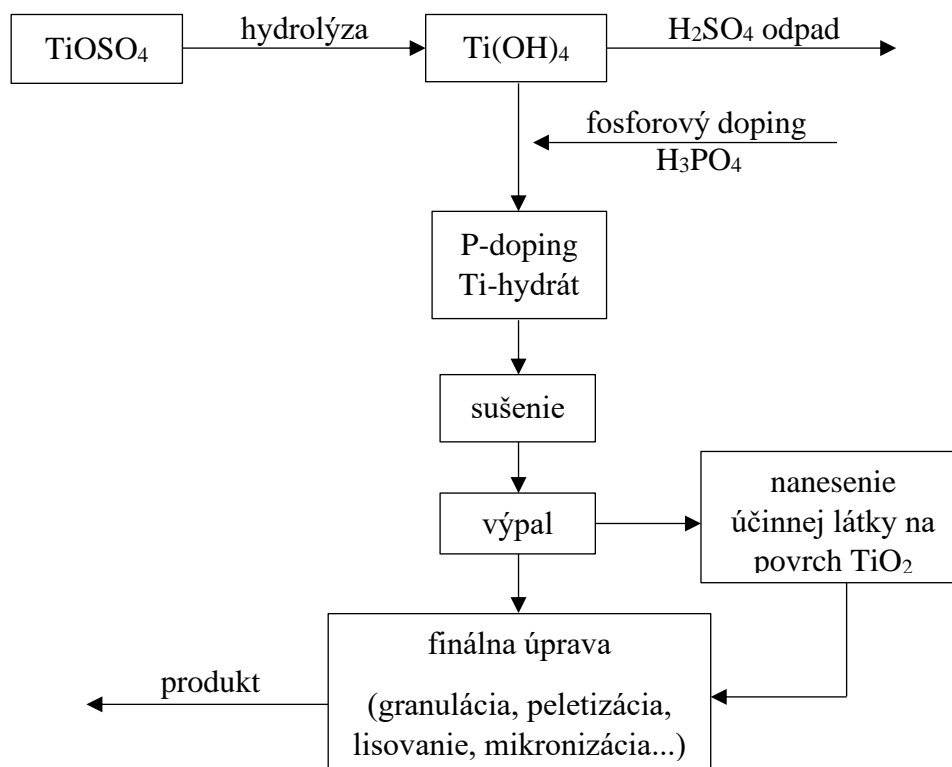
Nanočastice TiO_2 predstavujú veľmi perspektívny materiál. Dnes môžeme TiO_2 nájsť prakticky všade okolo seba. Unikátne vlastnosti, ktoré častice TiO_2 nadobúdajú pri rozmeroch pod 100 nm prinášajú úplne nové úžitkové hodnoty. TiO_2 v rozmeroch 250 až 300 nm predstavuje na svetovom trhu významnú komoditu ako pigment pre výrobu farieb, vďaka svojej belosti a vysokej schopnosti krytia. Široké uplatnenie nachádza v potravinárskej výrobe i v ďalších odvetviach.

Použitie TiO_2 – používa sa hlavne pri výrobe farieb, lakov, papierov, plastov, keramiky, gummy a podobne. Je tiež používané do náterov konštrukcií, pri výrobe podlahových krytín, katalyzátorov, súčasťou povrchov tkanín a textílií, potravinových farbív, skla, pri výrobe pneumatík či elektronických súčiastok. Je jednou z najviac využívaných látok v nanoforme.

Výroba častíc pod 100 nm predstavuje v rámci tohto odvetvia len malý zlomok čo sa hmotnostnej produkcie týka, ale vzhľadom na finančné hľadisko, zisk z nanočastíc je oveľa vyšší ako zisk z predaja pigmentov, a to len vďaka jeho výrazne vyššej cene. Väčšina procesov syntézy nanočastíc TiO_2 je ekonomicky veľmi nákladná, čo má za následok pomalší rozvoj aplikácií zameraných na použitie týchto nanočastíc. Pri stredne náročných procesoch výroby sa výrobné náklady na tonu materiálu blížia k hodnote 10 000 USD. [44]

Situáciu cenovej dostupnosti a kvality nano TiO_2 produktu do budúcnosti rieši výrobný proces popísaný v českom patente č. 301315 s názvom „Katalytická štruktúra TiO_2 pro katalytické procesy do 1000 °C a způsob její výroby“, ktorého autorom a majiteľom je spoločnosť Advanced Materials-JTJ s.r.o. z Kamenných Žehrovc. [44]

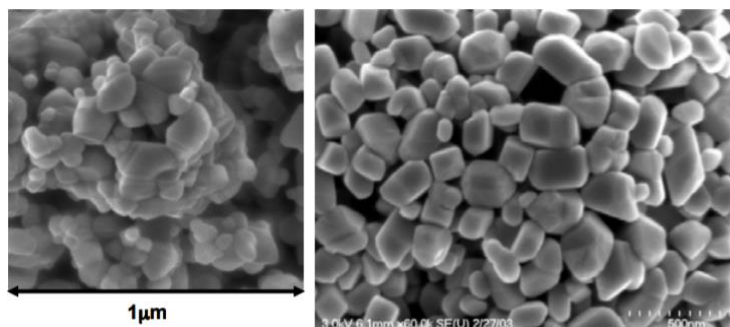
Technická stránka – proces spoločnosti Advanced Materials využíva sulfátovú technológiu výroby pigmentu, ktorú nenáročnou modifikáciou za použitia dopovania fosforom prevádza na nanotechnologickú výrobu nanočastíc oxidu titaničitého v jeho anatasovej kryštálovej modifikácii¹. Prídavok fosforu slúži ako stabilizátor rastu častíc, a vedie k zvýšeniu teplotnej odolnosti anatasovej fáze.



Obrázok č. 18 Schéma patentovanej technológie Advanced Materials-JTJ s.r.o. [44]

¹ anatas je termodynamicky nestabilná kryštálová štruktúra TiO_2 a pri zahriatí nad 500 °C začína prechádzať na rutil, ktorý je termodynamicky stabilnou kryštálovou štruktúrou TiO_2

Výpál prebieha v rotačnej peči za optimálnej teploty približne 800 °C. Pokiaľ by nebol prítomný fosfor alebo by obsahoval soli alkalických kovov, neboli by na konci pece produktom nanočastice, ale tvrdé slinuté agregáty anatasu alebo rutilový pigment. [44]



Obrázok č. 19 Ťažko slinuté, tvrdé agregáty anatasu (vľavo) a rutilový pigment (vpravo) vznikajúce za bežných podmienok bez použitia patentovaného spôsobu *Advanced Materials-JTJ* [44]

Vlastnosti takto vyrobených nanočastíc:

- vďaka vysokej teplote procesu získavame dokonale vytvorenú kryštálovú mriežku TiO₂, ktorý sa v produkte nachádza v čisto anatasovej forme;
- veľkosť častíc sa dá dobre kontrolovať v rozmedzí od 10 do 50 nm a v produkte sa vyskytuje úzky rozptyl veľkosti častíc;
- produktom rotačnej pece sú mäkké agregáty, ktoré sa dajú ľahko ďalej spracovávať (mikronizácia, mokré mletie, povrchové úpravy...) a veľmi ľahko zapracovávať do plastov a ďalších produktov;
- vďaka kruhovému tvaru nano agregátov má produkt vysoký a dobre prístupný merný povrch.

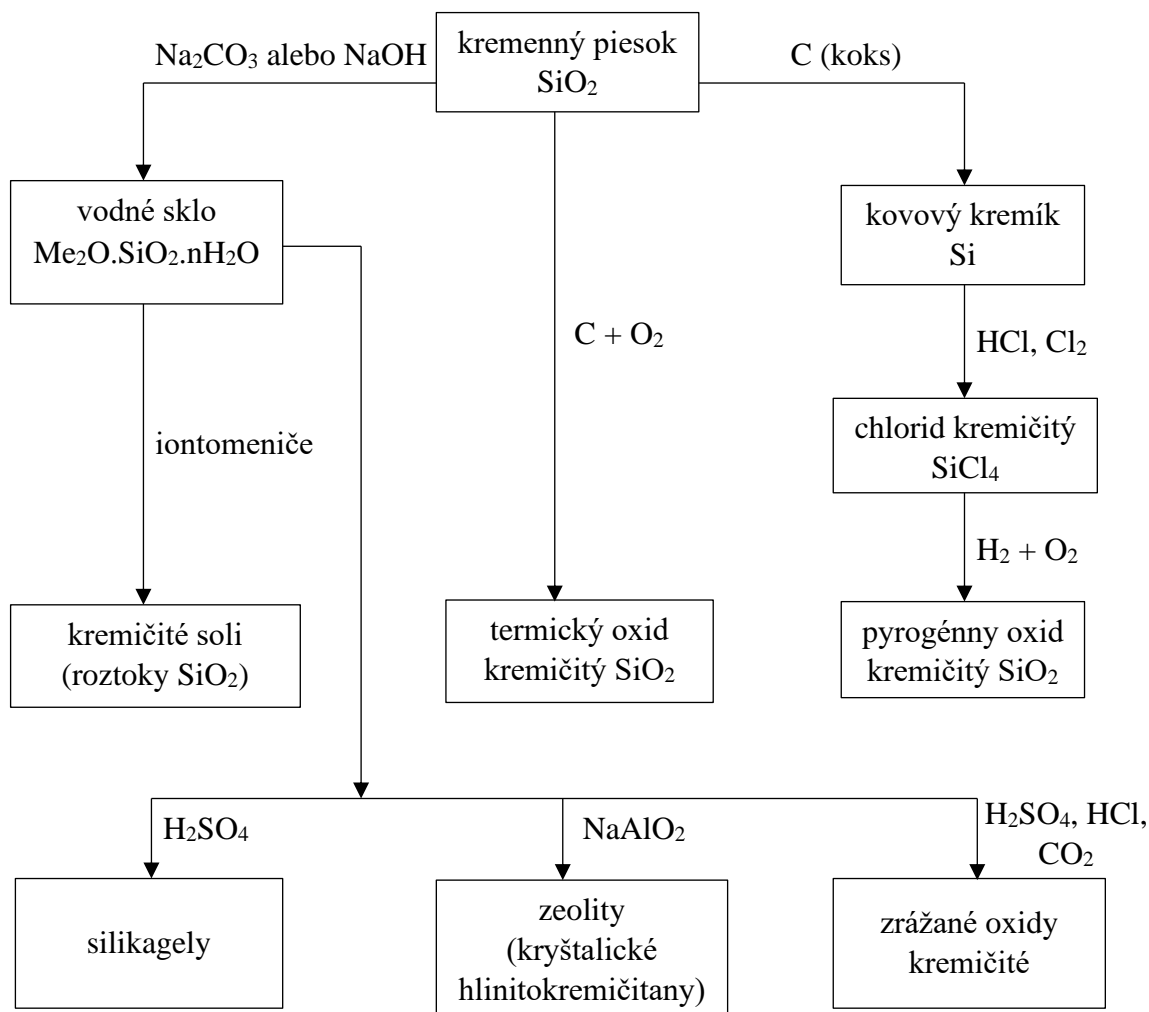
Výrobné náklady na tonu TiO₂ nano materiálu vyrobeného procesom *Advanced Materials* robia v priemere menej než desatinu nákladov v porovnaní s výrobami konkurenčných nanoproduktov. Zásadnou výhodou pri zavádzaní tejto technológie sú minimálne zásahy do výroby a prakticky zanedbateľné investičné náklady, pokiaľ by bol proces používaný už existujúcimi sulfátovými výrobcami pigmentov. [44]

8.1.2 Nanočastice SiO₂

Pod pojmom nanomateriál si predstavujeme materiál, o ktorom vieme, že aspoň 50 % jeho častíc má veľkosť v intervale od 1 nm do 100 nm.[42] Ako bolo už vyššie spomínané sú nanomateriály, ktoré sú prírodného pôvodu a potom sú tu materiály, ktoré sú produkované ľudskou činnosťou s cieľom zlepšenia vlastností a zvýšenia kvality daného materiálu. Takýmto príkladom je priemyslová výroba oxidu kremičitého.[45]

Všeobecne môžeme výrobu amorfného pyrogénneho SiO₂ (siliky) popísať ako exotermnú reakciu, ktorá je v podstate nepretržitou plamennou hydrolyzou SiCl₄. Najčastejším zdrojom kremíka býva zliatina železa a kremíka (*ferosilicium*). Odparením SiCl₄ dôjde k jeho premene do plynnej fázy, ktorá potom reaguje s vodíkom a kyslíkom. Voda, ktorá vzniká ako medzičlánkový produkt, reaguje s chloridom kremičitým a vzniká oxid kremičitý.[45]

Existuje niekoľko spôsobov prípravy SiO_2 , či už sa jedná o hydrolyzu chloridu kremečitého alebo vyparovanie oxidu kremečitého za prítomnosti redukujúceho činidla, všetky tieto metódy sú po finančnej stránke veľmi nákladné (vysoké teploty, ceny chemických látok).[45]



Obrázok č. 20 Schéma priemyselnej výroby oxidu kremečitého [64]

V prípade, že častice oxidu kremečitého vznikajú procesom extrakcie z prírodných surovín, v tom prípade hovoríme o biogénom oxide kremečitom. Tieto nanočastice môžeme nájsť v značnom množstve rastlín, jediný rozdiel vzhľadom na dané rastliny je však v jeho množstve. Najväčší obsah biogénneho oxidu kremečitého sa nachádza v rastlinách ako je napríklad praslička roľná, jačmeň, žihľava, rôzne druhy bambusu, ryža, chmeľ a rôzne druhy tráv. Tento oxid všeobecne spevňuje a vystužuje telo rastliny, je jej ochranou a termoregulačným článkom. [47] Rastliny absorbujú z pôdy rôznorodé látky, ktoré stoja za tvorbou koloidného roztoku kyseliny orthokremečitej, z ktorého vplyvom vyparovania vody z tela rastliny a následného vplyvu fotosyntézy vznikajú nanočastice biogénneho oxidu kremečitého.[46]

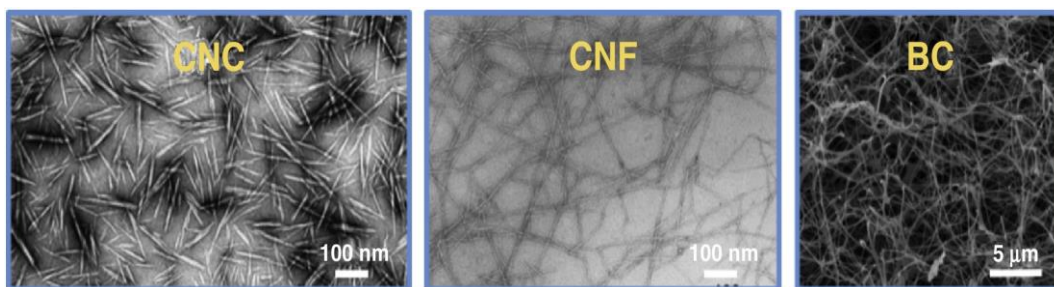
Technická stránka – jednou z popredných technológií pre zisk nano SiO_2 je využitie rozkladu materiálu rastliny. Veľkým prínosom ako využiť ryžové šupky, ktoré patria k najväčšiemu celosvetovému poľnohospodárskemu odpadu je rozklad, ktorý je možné realizovať podľa patentovej prihlášky „Metoda získavania nanočastíc biomorfneho

oxidu křemičitého z rostlinných částí charakteristických jejich vysokým obsahem“. Jedná sa o jednostupňový proces rozkladu ryžových šupiek v mikrovlnnom reaktore za prítomnosti anorganických kyselín. Produktom sú častice SiO₂ v amorfnej podobe o rozmere asi 20 nm, v ktorej sa bežne nachádza v prírodných zdrojoch. V tomto procese nie je nutné so surovinou veľakrát manipulovať, nie je nutné následné spaľovanie a premývanie. Dochádza k úplnému rozkladu suroviny počas krátkej doby, odstráni sa celulóza a ďalšie prvky, nasleduje premytie a vysušenie. Výsledkom je ekonomickejší a ekologickjší technologický postup.[46]

8.1.3 Nanocelulóza

Celulóza je najrozšírenejším a najvýznamnejším biopolymérom na zemi, len v dreve sa jej nachádza takmer 50 %. Používa sa v rozličných oblastiach, v papierenskom, textilnom, potravinárskom priemysle, v medicíne, či vo farmácii. Možnosti využitia celulózy sa rozvinuli a zvýšili po začiatku prípravy nanocelulózy. Nanocelulóza má veľmi dobré fyzikálne, mechanické, biologické a tiež chemické vlastnosti. Vyniká nízkou toxicitou, vysokými pevnosťami, dobrou biokompatibilitou a rozsiahlymi možnosťami chemickej modifikácie. V porovnaní s nerezovou oceľou má osemnásobne vyššiu pevnosť v ťahu.

Nanocelulóza sa dá rozdeliť na tri typy materiálov: (I) celulóзовé nanokryštály – CNC/NCC, (II) celulóзовé nanovlákná – CNF, (III) bakteriálna celulóza – BC. Celulóзовé nanokryštály sú získavané chemickým spôsobom s rozmermi 3 – 20 nm (šírka) a 50 – 500 nm (dĺžka) a mechanickým spôsobom sa získavajú nanocelulóзовé vlákna o rozmeroch 5 – 100 nm (šírka), 500 nm až mikrometre (dĺžka). Nanocelulózu možno pripraviť z rôznych zdrojov (drevo, buničina...), avšak ako potenciálne zdroje sa dajú využiť i zvyšky po enzymatickej hydrolýze dreva pri výrobe bioetanolu, recyklovaný papier a kukuričné klasy.[49]



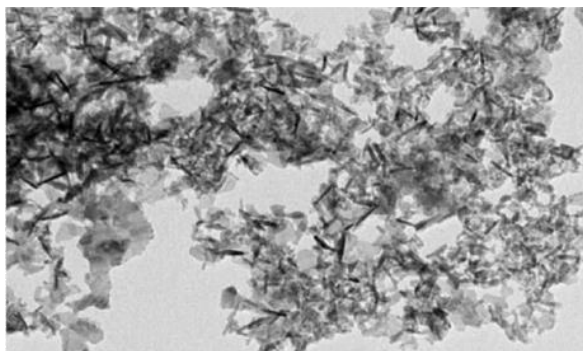
Obrázok č. 21 Obrazy troch typov nanocelulózy v zobrazení pod elektrónovým mikroskopom[49]

Technická stránka – výroba začína očistením dreva, z ktorého boli odstránené zložky ako je lignín a hemicelulóza. Materiál je následne drvený a namáčaný v kyseline (najčastejšie H₂SO₄) tak, aby sa z neho pred jeho separovaním a koncentráciou do tuhej pasty odstránili všetky nečistoty. Pasta sa potom spracováva na pramene tvoriace nanovlákná, ktoré sú pevné, husté, tuhé a dajú sa upraviť do rôznych tvarov a veľkostí. Po zmrazení alebo vysušení sa tento materiál stáva ľahkým, schopným absorpcie a dobre izolujúcim. Výhodou je, že ide o základnú surovinu a nie je nutné ničiť celé stromy, ale k výrobe nanokryštalickej celulózy je možné využívať prúty, vetvy alebo dokonca piliny.[51]

8.1.4 Nanočastice Al₂O₃

Hliník je tretím najrozšírenejším prvkom zeme a je využívaný v mnohých odvetviach priemyslu. Oxid hlinitý sa priemyselne najčastejšie vyrába zásaditým spôsobom z minerálneho bauxitu, pomocou *Bayerovej metódy*. Bauxit sa rozdrví, vysuší a rozpustí pomocou koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného. Nečistoty ako je železo, kremík a titán sa oddelia od bauxitu v takzvanom červenom bahne. Hydroxid hlinitý sa vyzráža z roztoku a je kalcinovaný pri teplote 1200 – 1300 °C, za vzniku Al₂O₃. Avšak existuje aj kyslý (za vzniku rozkladnej soli), či elektrotermický spôsob (tavenie za prítomnosti uhlíka v elektrickej peci). [53] [54]

Použitie Al₂O₃ - nanočastice Al₂O₃ sú využívané v kozmetike, v keramických výrobkoch, či v produktoch určených k použitiu na medicínske účely, v podobe kostných implantátov. Sú súčasťou obalových materiálov, farieb, gúm, špeciálneho skla, môže slúžiť ako katalyzátor, či analytické činidlo.[53]



Obrázok č. 22 Nanočastice oxidu hlinitého – TEM [53]

Technická stránka

- zisk častíc v nano rozmeroch spočíva v mletí práškového oxidu hlinitého (planetárny mlyn s meliacimi telieskami o veľkosti < 0,1 μm;
- rozklad čerstvého chemicky syntetizovaného AlOOH alebo Al(OH)₃ na oxid hlinitý pri rýchlom dosiahnutí teploty rozkladu 175 °C (za tlaku 5 barov v dĺžke trvania 30 minút). Čím skôr sa dosiahne teploty rozkladu, tým menšia bude výsledná veľkosť častíc.[54]

8.1.5 Sklenené vlákna

Sú to anorganické vlákna používané v rôznych oblastiach priemyslu, sú cenené vďaka svojej vysokej pevnosti, odolnosti voči vysokým teplotám a dobrej chemickej odolnosti. Majú silikátový základ, vyrábajú sa tavením tzv. sklárskeho kmeňa (zmes kremenného piesku 70 %, vápenca, potašu a collemanitu).[60]

Technická stránka – v súčasnosti je používaný jednostupňový proces výroby, kde na jednom konci pece je vkládaný sklársky kmeň o teplote 1560 °C, ktorý preteká dnom pece cez perforované doštičky a na konci druhom je vlákno vyťahované. Priemer vlákna je 5 – 25 μm v závislosti na rýchlosti odťahu. Vlákna je nutné pred navíjaním lubrifikaovať, čím je zabránené lámaniu a abrázii vlákna. [60]

8.1.6 Uhlíkové vlákna

Uhlíkové vlákna sú v technickom ponímaní známe už asi 50 rokov. Boli vyvíjané nové typy vlákien s postupnou úpravou ich vlastností. Tieto vlákna vynikajú svojou vysokou pevnosťou v ťahu, vynikajúcou odolnosťou voči agresívnym chemikáliám a vysokým teplotám, majú nízku tepelnú rozťažnosť a veľmi nízku hmotnosť.[61]

Technická stránka – základom existencie uhlíkového vlákna je tzv. polymérový prekurzor, ktorým môže byť polyakrylonitril (PAN), rayon (viskóza), alebo asfalt. Prekurzory sú najskôr zvlákňované z taveniny, následne prechádzajú radom chemických reakcií, kde dochádza ku vzniku štruktúre vlákna (jednotlivé mechanické a chemické kroky bývajú výrobným tajomstvom jednotlivých producentov vlákien). Ďalším krokom je karbonizácia pri teplote 1000 až 2000 °C bez prístupu vzduchu, výsledkom je vlákno s obsahom uhlíka 85-95 %. Pri požiadavku vyššieho obsahu uhlíka, čo vedie k zlepšeniu vlastností, ale i k zvýšeniu ceny vlákna sa používa dodatočná grafitizácia pri teplotách 2400 až 3000 °C.[61]

8.1.7 Čadičové vlákna

Čadič je prírodným materiálom, ktorý sa nachádza v sopečných horninách. Je možné ho rozpustiť pri teplote 1300 až 1700 °C a točiť ho do vlákien. Výhodou čadičových vlákien je vysoká pevnosť, vysoká tepelná stabilita, chemická odolnosť voči vode, alkáliám, slaným roztokom i kyselinám a kompatibilita s inými materiálmi. Oproti iným vláknám má zdravotné i environmentálne výhody.[62]

8.1.8 Ílové minerály

Medzi najznámejší ílový minerál patrí montmorillonit, ktorý je najčastejšie používaným plnivom. Má vrstevnatú, doštičkovú štruktúru. Ílové minerály sú vo svojej prírodnej podstate hydrofilné a preto nevykazujú k nepolárnym organickým látkam príliš veľkú afinitu. Pomocou ich modifikácie, vďaka vytvoreniu nových štruktúr je možné podporiť sorpciu týchto látok. Sú viacstranne využívané, napríklad v zlievarenstve, stavebníctve, farmácii i v kozmetickom priemysle. Je dostupný a lacný.[63][74][75]

8.2 Optimalizácia výberu vhodného typu plniva

8.2.1 Spracovateľnosť a optimálna dávka

Správny spôsob dispergácie nanočastíc/vlákien je veľmi dôležitým parametrom k ich vhodnej aplikácii. K dispergácii sú využívané zariadenia ako napríklad magnetické miešadlo či ultrazvuková vanička, dispergácia je realizovaná miešaním, trepaním či použitím rôznych chemických dispergátorov. [55]

Vďaka svojmu vysokému povrchovému napätiu majú sklon k tvorbe zhlukov (*aglomerácia*), čo vedie k negatívnemu vplyvu na mechanické vlastnosti. Vplyv na spracovateľnosť má aj tvrdosť daného plniva. Korund Al_2O_3 , ktorý sa nachádza na deviatom mieste v Mohsovej stupnici tvrdosti spôsobuje obrusu, vnímaný ako negatívny jav pri technologickom spracovaní daných častíc. [70]

Optimálna dávka plnenia lepidla nanočasticami sa pohybuje okolo hodnoty 2 hm. %, u vlákien je táto dávka o niečo vyššia cca. 10 hm. % v závislosti na typu plniva.

Optimálna dávka bola stanovená na základe dostupných výsledkov experimentov.[56][57][58][59][63]

8.2.2 Ekotoxicita

Ekotoxikológia je relatívne nový vedný odbor zaoberajúci sa potencionálnymi toxickými účinkami materiálov na životné prostredie a zdravie ľudí. Na ekotoxicitu častíc vplýva viacero faktorov (ich množstvo, veľkosť, tvar, štruktúra, povrchový náboj...). Rizikové chemické látky sú posudzované pomocou získaných údajov o nebezpečnosti a rôznych odhadov do akej miery môže byť organizmus pôsobeniu týchto látok vystavený. Týmito údajmi a odhadmi sa zaoberá organizácia OECD (*Organisation for Economic Cooperation and Development*) pochádzajúca z Ameriky. [71][72]

8.2.3 Ceny a dostupnosť vybraných plnív

K bežnému využívaniu nanočastíc je potrebné zníženie ich konečnej ceny, na základe rozvoja ekonomickejších metód výroby, vzhľadom na zvyšujúci sa dopyt po časticách v nano rozmeroch. Vlákna sú viac využívaným plnivom, vďaka oveľa nižšej cene. Cena nanočastíc i vlákien závisí na ich rozmeroch, objednaného množstva a tiež stupňa čistoty. Ceny uvedené v tabuľke č. 19 sú zistené z voľne prístupných databáz, nejedná sa o ceny stanovené na základe ponuky výrobcov/dovozcov.

Tabuľka č. 19 Cena a dostupnosť vybraných variant nanočastíc/vlákien

Varianta	Nanočastica	Dostupnosť	Cena [€/kg]	Rozmer častice/vlákna [nm]
A	TiO ₂	Trunnanno (PRC)/Precheza	12-80	30-50
B	SiO ₂	Trunnanno (PRC)	27-70	10-15
C	Nanocelulóza	Sigma Aldrich	1-9	10-20
D	Al ₂ O ₃	Easchem (PRC)	50-90	20-30
E	Sklenené vlákno	Sklocement Beneš (CZ)	1-2	5000-25000
F	Uhlíkové vlákno	Sigma Aldrich	20-25	5000-15000
G	Čadičové vlákno	Kamenny Vek (RF)	4-5	6000-21000
H	Montmorillonit	Sedlecký kaolin (CZ)	20-22	200-500

8.2.4 Spôsob úpravy plniva

Vlastnosti a toxicita plniva sú závislé na tvare, veľkosti a tiež povrchovej úprave plniva. Podmienky prostredia, kde je plnivo skladované a povrchová úprava hrajú veľkú rolu na ich stabilitu, následnú disperziu či agregáciu v suspenzii. Vďaka povrchovej úprave je možné zabrániť aglomerácii použitých nanočastíc/vlákien, zlepšiť ich disperziu a reologické vlastnosti. Dochádza k zlepšeniu kompatibility medzi matricou a plnivom. [66][67]

Existuje niekoľko metód úprav plnív, jedna skupina metód je realizovaná *väzbovými činidlami* (napr. organosilany), ktoré vytvárajú pevnú chemickú väzbu s časticou a matricou. Druhá spočíva v použití *neväzbových činidiel* (povrchové modifikátory – nasýtené mastné kyseliny, kyselina stearová, kaučuk), ktoré vytvárajú pevnú chemickú väzbu, len s časticou a s matricou iba slabú väzbu. V súčasnosti

sa do popredia dostáva metóda úpravy povrchu použitím tzv. štvrtého skupenstva, ktorým je plazma. [68]

8.2.5 Vplyv plniva na vlastnosti lepidiel

Dôležitou charakteristikou lepidla pri nanášaní na lepené povrchy je jeho viskozita, ktorá sa dá regulovať správnym výberom, kvalitou a dávkou plniva. Vďaka plnivu je možné zvýšiť viskozitu lepidla a uľahčiť tým jeho aplikáciu. Z hľadiska premeny tekutého lepidla na tuhý film je nutné brať do úvahy i objemové zmeny, ktoré sú nižšie, čím vyššie je množstvo použitého plniva. Z hľadiska zníženia objemových zmien, zlepšenia odolnosti lepidla voči vlhkosti a vyšším teplotám sú minerálne plniva, neobtnavého charakteru vhodnejšou variantou. [73]

Nanočastice vďaka svojmu veľkému mernému povrchu je lepšie pridávať do lepidiel v podobe koloidných suspenzií, ktoré sú výhodnejšie pri homogenizácii, ale v tejto podobe zvyšujú objemové zmeny tuhého lepidla. Z toho dôvodu je lepšie využiť vybrané vlákna s menším merným povrchom. Vplyv typu plnív/vlákien na vlastnosti lepidiel boli stanovené na základe výsledkov dostupných experimentov. [56][57][58][59][63]

8.2.6 Optimalizačný proces

Správne zostavenie hodnotiacich kritérií je veľmi dôležitým aspektom k voľbe vhodného typu plniva.

Výber kritérií:

Tabuľka č. 20 Výber kritérií k optimalizácii

Číslo	Kritérium	Jednotka	Hodnotenie
1	Spracovateľnosť (dispergácia)	[-]	[1 - 3]
2	Ekotoxická	[-]	[1 - 3]
3	Cena	[€/kg]	[-]
4	Dostupnosť	[-]	[1 - 3]
5	Technologická náročnosť úpravy plniva	[-]	[1 - 3]
6	Max. veľkosť častíc	[-]	[1 - 3]

Rozhodovacia matica:

Tabuľka č. 21 Rozhodovacia matica

Číslo	Optimum	A	B	C	D	E	F	G	H	Min	Max
1	max	1	1	2	1	3	3	2	2	1	3
2	min	2	2	1	2	2	1	1	1	1	2
3	min	80	70	9	90	2	25	5	22	2	90
4	max	2	1	1	1	3	3	3	3	1	3
5	min	3	3	3	3	2	1	1	1	1	3
6	max	3	2	2	1	3	3	2	2	1	3

Výpočet váhy (Saatyho metóda):

Saatyho škála preferencií:

1 = rovnosť

3 = slabá preferencia

5 = silná preferencia

7 = veľmi silná preferencia

9 = absolútna preferencia

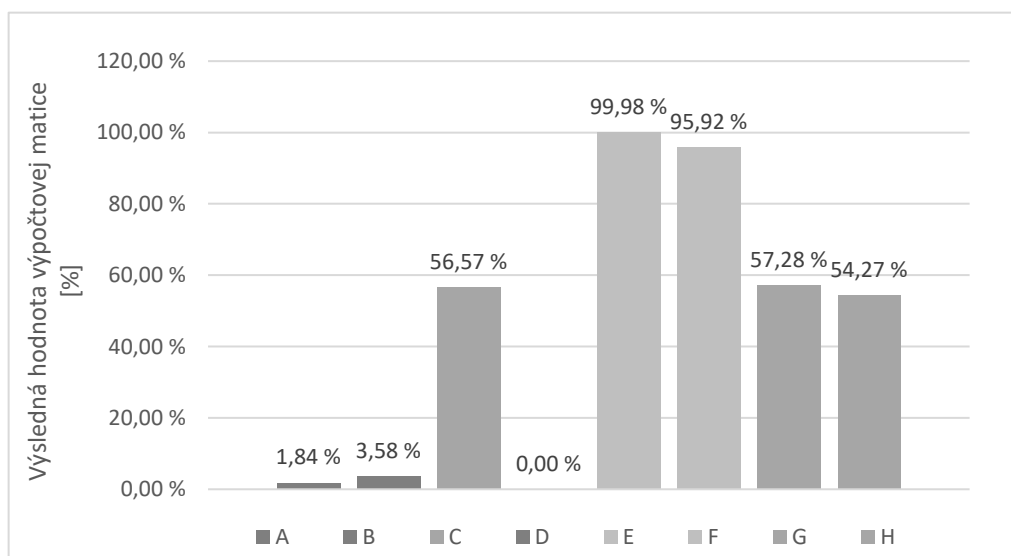
Tabuľka č. 22 Výpočet váhy zvolených kritérií Saatyho metódou

Číslo	1	2	3	4	5	6	Geometrický priemer	Váha
1	1	3	3	9	5	7	472,5000000000	0,84297090
2	1/3	1	1/5	7	5	1/3	0,12962963	0,00023127
3	1/3	5	1	9	7	5	87,500000000	0,15610572
4	1/9	1/7	1/9	1	1/7	1/9	0,00000467	0,00000001
5	1/5	1/5	1/7	7	1	1/3	0,00222222	0,00000396
6	1/9	3	1/5	9	3	1	0,38571429	0,00068814
	SUMA							1

Výpočtová matica:

Tabuľka č. 23 Výpočtová matica (metóda kvantitatívneho párového porovnania kritérií)

Číslo	Optimum	A	B	C	D	E	F	G	H
1	max	0,0000	0,0000	42,1485	0,0000	84,2971	84,2971	42,1485	42,1485
2	min	0,0000	0,0000	0,0231	0,0000	0,0000	0,0231	0,0231	0,0231
3	min	1,7739	3,5479	14,3688	0,0000	15,6106	11,5305	15,0784	12,0627
4	max	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	min	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
6	max	0,0688	0,0344	0,0344	0,0000	0,0688	0,0688	0,0344	0,0344
SPOLU		1,84 %	3,58 %	56,57 %	0,00 %	99,98 %	95,92 %	57,28 %	54,27 %



Graf č. 3 Grafické znázornenie výpočtovej matice

9 Záver

Úlohou mojej bakalárskej práce bolo popísať vybrané fyzikálne a mechanické vlastnosti dreva a bližšie charakterizovať súčasný drevený sortiment používaný k realizácii drevených konštrukcií. Pre výrobu dreveného sortimentu a následných realizácií lepených drevených konštrukcií, je trendom okrem použitia súčasných lepidiel i výskum nových typov zameraný na rozvoj lepidiel s nízkou toxicitou.

Práca sa zameriava na rešeršnú analýzu lepidiel na prírodnej báze, vyzdvihuje ich pozitívny vplyv, vďaka možnému zníženiu obsahu alebo celkového nahradenia neobnoviteľných látok ropného pôvodu s negatívnym dopadom na zdravie človeka i životné prostredie. Z rôznych vedeckých prác zobrazujúcich pozitívne výsledky odolnosti prírodných lepidiel voči vode je možné vnímať predovšetkým taníny, ligníny a polysacharidy ako potenciálne zložky redukujúce obsah potláčaných látok ropného pôvodu. Taníny, ligníny ani polysacharidy však nemajú samostatne dostačujúcu odolnosť voči vode a preto sú k týmto zložkám pridávané látky podporujúce požadované vlastnosti. Za možný spôsob, akým môže byť táto nedostatočná odolnosť eliminovaná, možno uvažovať i modifikáciu týchto lepidiel plnivami (v podobe vlákien či nanočastíc). Táto modifikácia či plnenie sa v súčasnosti využíva najmä na úpravu technologických vlastností tradičných/súčasných lepidiel. Pri výbere vhodného plniva je nutné brať do úvahy nielen cenu a technologickú náročnosť úpravy plniva, ale i ekologický charakter danej častice respektíve vlákna. Dôraz je kladený aj na potenciálnu možnosť zisku plniva ako vedľajšieho produktu výroby.

Charakteristika vybraných plnív, ktorá bola realizovaná v experimentálnej časti práce, napomáha k optimalizačnému výberu najvhodnejšej varianty typu plniva. Výber a váha kritérií boli zvolené na základe preferencií momentálneho ekonomického a ekologického trendu. Z teoretického procesu optimalizácie je možné za najvhodnejší typ plniva považovať sklenené a uhlíkové vlákna, ktoré sú cenovo dostupné a vďaka nízkej ekotoxicite sú najvhodnejšou variantou plniva lepidiel na prírodnej báze spolu s nanokryštalickou celulózu, čadičovými vláknami a časticami ílu, ktoré zaznamenali v prieniku kritérií vo výpočtovej matici nižšiu percentuálnu vhodnosť. Nanočastice vďaka vyššej cene, náročnejšej spracovateľnosti a zvýšenej možnosti toxicity nie sú najvhodnejšou možnosťou použiteľnosti ako plniva. Najnevhodnejším plnivom boli stanovené nanočastice Al_2O_3 , ktoré majú vďaka vysokému stupňu tvrdosti negatívny vplyv i na technologické zariadenia.

Táto práca môže byť vhodným podkladom k zhotoveniu nadväzujúcej diplomovej práci, v ktorej by bola teoretická optimalizácia doplnená experimentami. Súčasťou experimentov by bolo skúmanie vplyvu vybraných plnív zo zrealizovanej optimalizácie na požadované charakteristiky lepidiel na prírodnej báze, predovšetkým na požiadavky dostatočnej trvanlivosti.

Použitá literatura

- [1] RUŽIČKA, Martin a kolektiv. *Dřevostavby*. Brno: ERA group spol., 2002.
- [2] KUKLÍK, Petr a kolektiv. *Dřevěné konstrukce: Handbook 1*. 2008.
- [3] SVOBODA, Luboš a kolektiv. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga group, 2007.
- [4] In: *Dům a byty* [online]. 07.03.2016 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: https://www.dumabyt.cz/rubriky/stavba/konstrukce-domu/drevo-pro-drevostavby_25088.html
- [5] KOŽELOUH, Bohumil. *Dřevěné konstrukce podle eurokódu 5: Navrhování a konstrukční materiály*. Zlín: KODR, 1998. ISBN 80-238-2620-4.
- [6] ČSN EN 13501 (730860). *Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb: Část 1: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň*. 2019.
- [7] ČSN EN 14080 (732831). *Dřevěné konstrukce - Lepené lamelové dřevo: Požadavky*. 2013.
- [8] V. Gadhave, R., Mahanwar, P. and Gadekar, P. (2017) *Starch-Based Adhesives for Wood/Wood Composite Bonding: Review*. Open Journal of Polymer Chemistry, **7**, 19-32. doi: 10.4236/ojchem.2017.72002.
- [9] Pizzi, A. (2014). *Types, processing and properties of bioadhesives for wood and fibers*. Advances in Biorefineries, 736–770. doi:10.1533/9780857097385.2.736
- [10] Comyn, J. (1990). *Wood adhesives: Chemistry and technology, volume 2*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 10(2), 111. doi:10.1016/0143-7496(90)90153-o
- [11] Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z. D., & Brosse, N. (2011). *Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard*. Industrial Crops and Products, 34(1), 907–914. doi:10.1016/j.indcrop.2011.02.009
- [12] Ping, L., Brosse, N., Chrusciel, L., Navarrete, P., & Pizzi, A. (2011). *Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives*. Industrial Crops and Products, 33(1), 253–257. doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.007
- [13] Lima, M. B., Andrade, S. I. E., Harding, D. P., Pistonesi, M. F., Band, B. S. F., & Araújo, M. C. U. (2012). *Turbidimetric and photometric determination of total tannins in tea using a micro-flow-batch analyzer*. Talanta, 88, 717–723. doi:10.1016/j.talanta.2011.11.076
- [14] Giovando, S., Koch, G., Romagnoli, M., Paul, D., Vinciguerra, V., Tamantini, S., ... Scarascia Mugnozza, G. (2019). *Spectro-topochemical investigation of the location of polyphenolic extractives (tannins) in chestnut wood structure and ultrastructure*. Industrial Crops and Products, 141, 111767. doi:10.1016/j.indcrop.2019.111767
- [15] POSPÍŠIL, Ladislav. *Přírodní polyméry: Polyfenoly: lignin, tříslovinny, huminové kyseliny*. Brno: POLYMER INSTITUTE BRNO, 2013.
- [16] Piccin, E., Juliano Vieira, H., & Fatibello-Filho, O. (2005). *Flow-Injection Turbidimetric Determination of Tannins in Tea Samples Using Copper(II)/Acetate as Precipitant Reagent*. Analytical Letters, 38(3), 511–522. doi:10.1081/al-200045161

- [17] Hung, Y.-T., Chen, P.-C., Chen, R. L. C., & Cheng, T.-J. (2010). *Sequential determination of tannin and total amino acid contents in tea for taste assessment by a fluorescent flow-injection analytical system*. *Food Chemistry*, 118(3), 876–881. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.081
- [18] Norgren, M., & Edlund, H. (2014). *Lignin: Recent advances and emerging applications*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 409–416. doi:10.1016/j.cocis.2014.08.004
- [19] Gennadios, A., Park, S., Ju, Z.Y., & Hettiarachchy, N. (2002). *Formation And Properties Of Soy Protein Films And Coatings*. doi: 10.1201/9781420031980.ch4
- [20] VANĚK, L., Prezentace. In: *Polysacharidy* [online]. 21. mar. 2016 [cit. 2020-03-07] Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/2595773/>
- [21] BENEŠOVÁ, Marika a Hana SATRAPOVÁ. *Odmaturuj! z chemie*. Brno: Didaktis, 2002.
- [22] Ndiwe, B., Pizzi, A., Tibi, B., Danwe, R., Konai, N., & Amirou, S. (2019). *African tree bark exudate extracts as biohardeners of fully biosourced thermoset tannin adhesives for wood panels*. *Industrial Crops and Products*, 132, 253–268. doi:10.1016/j.indcrop.2019.02.023
- [23] Zhang, J., Xi, X., Liang, J., Pizzi, A., Du, G., & Deng, S. (2019). *ssTannin-based adhesive cross-linked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. doi:10.1016/j.ijadhadh.2019.04.012
- [24] Lacoste, C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., & Celzard, A. (2014). *Pinus pinaster tannin/furanic foams: Part II. Physical properties*. *Industrial Crops and Products*, 61, 531–536. doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.034
- [25] Wu, Z., Lei, H., Cao, M., Xi, X., Liang, J., & Du, G. (2016). *Soy-based adhesive cross-linked by melamine-glyoxal and epoxy resin*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(19), 2120–2129. doi:10.1080/01694243.2016.1175247
- [26] Hussin, M. H., Han Zhang, H., Aziz, N. A., Samad, N. A., Faris, A. H., Mohamad Ibrahim, M. N., ... Mohamad Haafiz, M. K. (2017). *Preparation of environmental friendly phenol-formaldehyde wood adhesive modified with kenaf lignin*. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(4), 409–418. doi:10.1016/j.bjbas.2017.06.004
- [27] Ibrahim, M. N. M., Ghain, A. M., Men, N. (2007). *Formulation of lignin phenol formaldehyd resins as a wood adhesive*. *Malaysian Journal of Analytic Sciences*, 11(1), 213-218. ISSN 1394-2506
- [28] Mohamad Ibrahim, M. N., Zakaria, N., Sipaut, C. S., Sulaiman, O., & Hashim, R. (2011). *Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production*. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 112–119. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.018
- [29] Sarkar, S., & Adhikari, B. (2000). *Lignin-modified phenolic resin: synthesis optimization, adhesive strength, and thermal stability*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(9), 1179–1193. doi:10.1163/156856100743167

- [30] Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., & Chu, F. (2013). *Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass*. *Industrial Crops and Products*, 43, 326–333. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.037
- [31] Hemmilä, V., Trischler, J., Sandberg, D. (2013). *Lignin: an adhesive raw material of the future or waste of research energy?*
- [32] Sweet, D. V., Anderson, V. P., & Fang, J. C. F. (1999). *An overview of the Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS): Critical information on chemical hazards*. *Chemical Health and Safety*, 6(6), 12–16. doi:10.1016/s1074-9098(99)00058-1
- [33] Deng, S., Du, G., Li, X., & Pizzi, A. (2014). *Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 2029–2038. doi:10.1016/j.jtice.2014.02.007
- [34] Hazwan Hussin, M., Aziz, A. A., Iqbal, A., Ibrahim, M. N. M., & Latif, N. H. A. (2019). *Development and characterization novel bio-adhesive for wood using kenaf core (Hibiscus cannabinus) lignin and glyoxal*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 713–722. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.009
- [35] Younesi-Kordkheili, H. (2017). *Improving physical and mechanical properties of new lignin- urea-glyoxal resin by nanoclay*. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(6), 885–891. doi:10.1007/s00107-016-1153-8
- [36] Hazwan Hussin, M., Samad, N. A., Latif, N. H. A., Rozuli, N. A., Yusoff, S. B., Gambier, F., & Brosse, N. (2018). *Production of oil palm (Elaeis guineensis) fronds lignin-derived non-toxic aldehyde for eco-friendly wood adhesive*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 1266–1272. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.048
- [37] Xing, J., Li, T., Yu, Y., Chen, C., & Chang, J. (2018). *Development and characterization of a new bio-adhesive for wood using cassava starch and bio-oil*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. doi:10.1016/j.ijadhadh.2018.09.005
- [38] Koddenberg, T. (2016). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. *Journal of Cleaner Production*, 110, 193. doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.070
- [39] Hansen, N. M. L., & Plackett, D. (2008). *Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review*. *Biomacromolecules*, 9(6), 1493–1505. doi:10.1021/bm800053z
- [40] Ebringerová, A., & Heinze, T. (2000). *Xylan and xylan derivatives - biopolymers with valuable properties, I. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties*. *Macromolecular Rapid Communications*, 21(9), 542–556. doi:10.1002/1521-3927(20000601)21:9<542::aid-marc542>3.0.co;2-7
- [41] Norström, E., Fogelström, L., Nordqvist, P., Khabbaz, F., & Malmström, E. (2015). *Xylan – A green binder for wood adhesives*. *European Polymer Journal*, 67, 483–493. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.021
- [42] Wang, J., Chen, R., Xiang, L., & Komarneni, S. (2018). *Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review*. *Ceramics International*, 44(7), 7357–7377. doi:10.1016/j.ceramint.2018.02.013

- [43] BRANDEBUROVÁ, Paula, Anna GREŇČÍKOVÁ a Tomáš MACKULAK. *Nanočástice – ekotoxické účinky na životné prostredie*. Chem. Listy. 2019, (113, 97-103).
- [44] PROCHÁZKA, Jan. *Cesta do drahých syntéz TiO₂ nanočástic k ekonomické výrobě těchto nano materiálů*. Keramický zpravodaj [online]. Praha: SILIKÁTOVÝ SVAZ z.s, 2012, 28 [cit. 2020-04-05]. ISSN 1210-2520. Dostupné z: http://files.advancedmaterials1-com.webnode.cz/200000024-93b5f94adf/TiO2_proces_Silicate%20013.pdf
- [45] NECHVÍLOVÁ, K. *Oxid křemičitý – vlastnosti a použití tzv. „Bílých sazí“ a dalších sloučenin křemíku* [online]. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko – technologická, ústav organické chemie a technologie. Pardubice. 2012. 71 s. [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/47492/NechvilovaK_OxidKremicity_AK_2012.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- [46] KROISOVÁ, D. *Metoda získávání nanočástic biomorfního oxidu křemičitého z rostlinných částí charakteristických jejich vysokým obsahem. (Method for obtaining nanoparticles of biomorphic silica from plant parts characterized by its high content)* Česká patentová přihláška číslo PV 2015-210, podaná dne 26.03.2015. Japonská patentová přihláška číslo 2016-027327 podaná dne 16.02.2016. Asamura Patent Office, p.c., Tokyo, Japan.
- [47] ŠÁCHA, P. *Buněčný cement – Silica* [online]. 01.04.2009. [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: <https://www.celostnimediceina.cz/bunecny-cement-silica.htm#ixzz41ZxlGAzW>
- [48] [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=9182
- [49] Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., ... Shoseyov, O. (2016). *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications*. *Current Opinion in Biotechnology*, 39, 76–88. doi:10.1016/j.copbio.2016.01.002
- [50] Tarafdar, J. C., Adhikari, T., *Nanotechnology in Soil Science*. In *Soil Science: An Introduction*, Editors: Eds. R. K. Rattan, et al, p. 775–807.
- [51] VANĚK, Václav. *Dřevěný nanomateriál proniká do světa*. In: *New Scientist: Nature's wonder stuff* [online]. 2012, 2013 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/265-dreveny-nanomaterial-pronika-do-sveta>
- [52] DUONG, Johnson. *Nanotechnology* [online]. [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <https://nanotechnologyjd.weebly.com/manufacturing-processed.html>
- [53] Petzold, A., Ulbricht, J. (1991). *Aluminiumoxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente, Dt. Verl. Für Grundstoffind., Leipzig, 1991. ISBN 9783342005322.*
- [54] Aluminium oxide nanoparticle. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2017 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide_nanoparticle?fbclid=IwAR1hVK2H1ZivSd2bvumC2hvTXiAY7HmfbxseKg2t9lSWOXssJ4fgvKW2hyQ

- [55] Li, H., Xiao, H., Yuan, J., & Ou, J. (2004). *Microstructure of cement mortar with nanoparticles*. *Composites Part B: Engineering*, 35(2), 185–189. doi:10.1016/s1359-8368(03)00052-0
- [56] Wang, Z., Gu, Z., Hong, Y., Cheng, L., & Li, Z. (2011). *Bonding strength and water resistance of starch-based wood adhesive improved by silica nanoparticles*. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 72–76. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.003
- [57] Chen, L., Xiong, Z., Xiong, H., Wang, Z., Din, Z., Nawaz, A., ... Hu, C. (2018). *Effects of nano-TiO₂ on bonding performance, structure stability and film-forming properties of starch-g-VAc based wood adhesive*. *Carbohydrate Polymers*, 200, 477–486. doi:10.1016/j.carbpol.2018.08.023
- [58] Kaboorani, A., & Riedl, B. (2012). *Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1076–1081. doi:10.1016/j.jiec.2011.12.001
- [59] Kaboorani, A., Riedl, B., Blanchet, P., Fellin, M., Hosseinaei, O., & Wang, S. (2012). *Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive*. *European Polymer Journal*, 48(11), 1829–1837. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.08.008
- [60] BODNÁROVÁ, Lenka. *Kompozitní materiály ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-2266-1.
- [61] *How is Carbon Fibre Made?* [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <http://zoltek.com/carbon-fiber/how-is-carbon-fiber-made/>
- [62] *Čadičové vlákna* [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <https://www.carbontechnic.com/nase-materialy/cadicove-vlakna/>
- [63] Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., Vega-Baudrit, J., & Álvarez, V. (2015). *Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in Carapa guianensis, a tropical species*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 59, 62–70. doi:10.1016/j.ijadhadh.2015.02.004
- [64] Abe, I., Sato, K., Abe, H., Naito, M.; *Formation of Porous Fumed Silica Coating on the Surface of Glass Fibers by Dry Mechanical Processing Technique*, *Advanc. Powder Techno.*, 2008, 19; 311–320
- [65] [online]. [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: <http://www.n-i-s.cz/cz/vliv-vlhkosti-na-drevo-a-materialy-na-bazi-dreva/page/475/>
- [66] MÓCZÓ, János a Béla PUKÁNSZKY. *Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2008, 14(5), 535–563 [cit. 2020-05-29]. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.06.011. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1226086X08001032>
- [67] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers* [online]. Toronto: ChemTec Publishing, 2010 [cit. 2020-05-29]. ISBN 978-1-61583-171-5. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHFE00001/viewerType:toc/root_slug:handbo

- [68] KOŘÍNEK, Zdeněk. [online]. [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/79503/F2-BP-2018-Zitek-Adam-priloha-vlakna.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>
- [69] RAŽNJEVIĆ, Kuzman. *Termodynamické tabuľky*. Bratislava: Alfa, 1984. Edícia energetickej literatúry.
- [70] ALMÁSYOVÁ, Z. *Hybridní kompozity na bázi metakrylové matrice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..
- [71] OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, *Effects on Biotic Systems*. OECDiLibrary [online], 2015 [cit. 2020-05-29]. ISSN: 2074-5761. Dostupné z: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761
- [72] OECD. *Ecotoxicology and environmental fate of manufactured nanomaterials: test guidelines, Expert Meeting Report, Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 40* [online]. Paris, 2014. [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: <http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO%282014%291&doclanguage=en>
- [73] OSTEN, Miloš. *Lepení plastických hmot*. 2., opr. vyd. Praha: SNTL – Státní nakladatelství technické literatury, 1974. 150 s.
- [74] HOLEŠOVÁ, S., et al.: *Příprava a charakterizace antibakteriálních organovermikulitů*, Chem. Listy 104, 585-592 (2010)10L-02
- [75] Česká společnost pro využití jílu: *Příprava a použití sorpčních materiálů na bázi vermikulitu*, Informátor č.43, květen 2010