

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Obor: Zpracování dřeva a technika v lesním hospodářství

**Vliv povrchové úpravy dřeviny na celkovou životnost
transparentních exteriérových nátěrových systémů**

**Influence of wood surface modification on durability of
exterior transparent coatings**

Disertační práce

Autor: Ing. Ondřej Dvořák

Školitel: doc. Ing. Monika Sarvašová Kvietková, PhD.

Praha

2023

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ DISERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Ondřej Dvořák

Lesní inženýrství

Zpracování dřeva a technika v lesním hospodářství

Název práce

Vliv povrchové úpravy dřeviny na celkovou životnost transparentních exteriérových nátěrových systémů

Název anglicky

Influence of wood surface modification on durability of exterior transparent coatings

Cíle práce

Cílem disertační práce je navrhnout a otestovat exteriérový transparentní nátěrový systém na vybraných druzích dřev se zvýšenou celkovou odolností a barevnou stálostí. Využít modifikace podkladové dřeviny, optimálního vrstvení nátěrového systému individuálně pro každý z vybraných druhů dřeva a otestovat vhodné vrchní hydrofobní vrstvy.

Metodika

Pro prvotní návrh kvalitních nátěrových systémů bude využito metod umělého stárnutí dle ČSN EN 927-6 pro rychlejší získání výsledků. Degradace budou hodnoceny za základě charakteristik – změna barvy, lesku, smáčivosti povrchů vodou, poškození nátěrového systému pomocí mikroskopického a vizuálního hodnocení. Optimalizován bude návrh povrchové modifikace, vrstvení nátěrového systému a aplikace vrchní hydrofobní vrstvy pro vybranou dřevinu. Výsledky budou ověřeny testováním přirozeným stárnutím dřeva dle normy ČSN EN 927-3. V rámci práce bude student spolupracovat s externími společnostmi.

Doporučený rozsah práce

100-150 s.

Klíčová slova

atmosférické degradace; dřevo; barva; přirozené a umělé povětrnostní stárnutí; transparentní nátěrové systémy

Doporučené zdroje informací

- Basturk, E., Oktay, B., Kahraman, M.V., Apohan, N.K. (2013) UV cured thiol-ene flame retardant hybrid coatings. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*. 76 (6), pp. 936-943. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.10.012.
- Durmaz, S., Özgenç, Ö., Avci, E., Boyaci, I.H. (2020) Weathering performance of waterborne acrylic coating systems on flat-pressed wood-plastic composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 137:48518. doi: 10.1002/app.48518.
- Evans, P. D., Haase, J. G., Shakri, A., Seman, B. M., Kiguchi, M. (2015) The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* 5 (4). pp. 830–864. doi:10.3390/coatings5040830.
- Liu, A. J., Dong, Z., Hašan, M., Marschner, S. (2016) Simulating the structure and texture of solid wood. *ACM Trans Graph* 35(6). pp. 1–11. doi:10.1145/2980179.2980255.
- Oltean, L., Teischinger, A., Hansmann, C. (2008) Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure. *Holz als Roh – und Werkstoff* 66(1). pp. 51 – 56. doi.org/10.1007/s00107-007-0201-9.
- Pánek, M., Reinprecht, L. (2014) Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior construction. *Wood Research*, 59(3): 421-430.
- Reinprecht, L., (2008) *Ochrana dreva (Wood protection)*. Technical University in Zvolen. 453 pp. (in Slovak).
- Tolvaj, L., Faix, O. (1995) Artificial ageing of wood monitored by drift spectroscopy and cie l*a*b* color measurements. 1. Effect of UV light. *Holzforschung* 49(5). pp. 397 – 404. doi.org/10.1515/hfsg.1995.49.5.397.
- Wang, T. S., Liu, T., Ma, T.T., Li, L. P., Wang, Q. W., Guo, C. G. (2018) Study on degradation of phosphorus and nitrogen composite UV-cured flame retardant coating on wood surface. *Progress in Organic Coatings*, 124. pp. 240-248. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.017.
- Yalinkiliç M.K., İlhan R., Imamura Y., Takahashi M., Demirci Z., Yalmkiliç A.C., Peker H. (1999) Weathering durability of CCB-impregnated wood for clear varnish coatings. *J. Wood Sci* 45. pp. 502–514. doi:10.1007/BF00538961.

Předběžný termín

2022/23 ZS – FLD – Obhajoba DisP

Vedoucí práce

doc. Ing. Monika Sarvašová Kvietková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 8. 12. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 8. 12. 2022

Ing. Miroslav Gašparík, PhD.

Předseda oborové rady

Elektronicky schváleno dne 9. 12. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 21. 01. 2023

Abstrakt

Tato práce byla zaměřena na problematiku odolnosti a barevné stálosti nátěrových systémů na dřevě v exteriérových podmínkách. Ke zvýšení odolnosti nátěrových systémů bylo využito povrchové modifikace podkladové dřeviny, optimálního vrstvení nátěrového systému a aplikace vrchní hydrofobní vrstvy. Vybrané druhy zkoumaných dřevin byly dub letní (*Quercus robur* L.), modřín opadavý (*Larix decidua*, L.) a smrk ztepilý (*Picea abies*, L., Karst). Největší pozornost byla věnována dubu letnímu, jelikož se jedná z hlediska životnosti nátěrového systému o nejproblematictější dřevinu z vybraných. Sledovanými charakteristikami byly barvostálost, lesk, kontaktní úhel smáčení a taktéž hodnocení přístrojovými metodami mikroskopické a vizuální. Pro prvotní výběr kvalitních nátěrových systémů bylo využito metod umělého stárnutí dle ČSN EN 927-6. Vytipované nátěrové systémy byly následně vystaveny exteriérovým testům přirozeného stárnutí dle ČSN EN 927-3. Nátěrové systémy byly na bázi akrylu, alkydu a olejů. Z výsledků experimentů vyplynul významný vliv podkladové dřeviny na celkovou odolnost nátěrového systému v exteriéru. Pozitivní vliv na stabilitu nátěru měla zejména jeho modifikace kombinací nanočástic ZnO s benzotriazoly a HALS na celkovou životnost nátěru. Pozitivní trend ve výsledcích se projevil u nátěrů na polymerní bázi akrylu.

Klíčová slova:

atmosférické degradace; dřevo; barva; přirozené a umělé povětrnostní stárnutí; transparentní nátěrové systémy

Abstract

This work focused on the durability and color fastness of coating systems on wood in exterior conditions. Surface modification of the underlying wood, optimal layering of the coating system, and applying a hydrophobic top layer were used to increase the resistance of the coating systems. The selected species of trees investigated were summer oak (*Quercus robur* L.), deciduous larch (*Larix decidua*, L.), and Norway spruce (*Picea abies*, L., Karst). The most excellent attention was paid to summer oak, as it is the most problematic wood species of the selected ones in terms of the coating system's durability. The monitored characteristics were color fastness, gloss, wetting contact angle, and also evaluation by microscopic and visual instrumental methods. According to ČSN EN 927-6, artificial aging methods were used for the initial selection of quality coating systems. The selected coating systems were subjected to exterior natural aging tests according to ČSN EN 927-3. The coating systems were based on acrylic, alkyd, and oils. The results of the experiments revealed a significant influence of the underlying wood species on the overall resistance of the coating system in the exterior. In particular, its modification by combining ZnO nanoparticles with benzotriazoles and HALS had a positive effect on the stability of the coating and the overall life of the layer. A positive trend in the results was manifested in acrylic polymer-based coatings.

Keywords:

atmospheric degradation; wood; color; natural and artificial weathering; transparent coating systems

Prohlášení

"Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma Vliv povrchové úpravy dřeviny na celkovou životnost transparentních exteriérových nátěrových systémů vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací a doporučení školitele. Souhlasím se zveřejněním disertační práce dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby."

V Praze dne 24. 1. 2023

Ing. Ondřej Dvořák

Poděkování

Rád bych alespoň touto formou chtěl poděkoval svému školiteli, in memoriam, doc. Ing. Milošovi Pánkovi, PhD., za pomoc během studia, odborné vedení, cenné rady a předané zkušenosti, a to nejen profesní ale i lidské. V neposlední řadě také za vstřícný přístup a trpělivost. Velké poděkování patří také druhé školitelce doc. Ing. Monice Sarvašové Kvietkové, PhD., za ochotu pomoci v nelehké situaci, a pomoc i odborné rady k dokončení studia. Další poděkování patří Technologické agentuře ČR za grant (TH02020873) a dalším společnostem za finanční podporu výzkumů, bez nichž by nebylo možné práci vypracovat. Rád bych také poděkoval přítelkyni a rodině za podporu, a také kolegům, kteří se podíleli na výzkumu.

Obsah

1. Úvod.....	14
2. Cíle práce	16
3. Teoretický rozbor problematiky	17
3.1. Stavba a vlastnosti dřeva.....	17
3.2. Degradace dřeva	28
3.3. Způsoby ochrany dřeva.....	30
3.4. Nátěrové systémy na dřevo.....	31
3.5. Modifikace nátěrových systémů.....	34
3.6. Stárnutí nátěrových systémů.....	39
3.7. Vybrané vyhodnocované vlastnosti nátěrových systémů	43
4. Metodika	46
5. Syntéza výsledků publikovaných článků	54
6. Závěr a přínosy pro praxi.....	64
7. Použitá literatura	66
8. Separáty článků.....	89
8.1. Influence Of Wood Species On Quality Of Exterior Transparent Acrylic Coating During Outdoor Exposure.....	89
8.2. Effect of Larch Wood Extractive Leaching on Accelerated Weathering Aging Durability of Oil-Based Coatings	101
8.3. Effectiveness of Two Different Hydrophobic Topcoats for Increasing of Durability of Exterior Coating Systems on Oak Wood	108
8.4. Durability of the Exterior Transparent Coatings on Nano-Photostabilized English Oak Wood and Possibility of Its Prediction before Artificial Accelerated Weathering	122
8.5. Comparison of Exterior Coatings Applied to Oak Wood as a Function of Natural and Artificial Weathering Exposure	144
8.6. Caffeine and TiO ₂ Nanoparticles Treatment of Spruce and Beech Wood for Increasing Transparent Coating Resistance against UV-Radiation and Mould Attacks	160
8.7. Influence Of Different Exposition Of Larch Wood Facade Models On Their Surface Degradation Processes	174

Seznam obrázků

Obrázek 1 Degradace jarního dřeva u dubu.....	19
Obrázek 2 Praktické ukázky způsoby přípravy povrchu	20
Obrázek 3 Chemické složení dřeva.	20
Obrázek 4 Principy extrakce karbonylové skupiny v molekule ligninu kvantovým zářením.....	23
Obrázek 5 Fotolýza ligninu.....	24
Obrázek 6 Proces fotooxidace ligninu	24
Obrázek 7 Rozložení penetrované a filmové vrstvy nátěru	32
Obrázek 8 Teoretické schéma nátěrového systému	34
Obrázek 9 Schematické znázornění principu účinku UV ochrany	39
Obrázek 10 Přírozené stárnutí dřeva.....	40
Obrázek 11 Princip zrychleného stárnutí.....	41
Obrázek 12 Závislost hodnot ozáření na vlnové délce.	42
Obrázek 13 Barevné spektrum.....	42
Obrázek 14 Smáčivost povrchu	45
Obrázek 15 Vybrané dřeviny	46
Obrázek 16 Příklad vzorky s jádrovým dřevem	48
Obrázek 17 Vzorky dle nomy EN 927-3	48
Obrázek 18 Příklad označení míst na vzorku a oblasti měření.....	49
Obrázek 19 Spektrofotometr KONICA MINOLTA.....	50
Obrázek 20 Leskoměr MG268-F23	50
Obrázek 21 Goniometr Krüss DSA 30E.....	51
Obrázek 22 Konfokální mikroskop OLYMPUS	51
Obrázek 23 Komory pro zrychlené stárnutí.....	52
Obrázek 24 Zdegradovaný povrch modřínu opadavého	56
Obrázek 25 Porovnání neošetřeného a ošetřeného povrchu roztokem FN-NANO	58
Obrázek 26 Povrch ošetřený hydrofobní vrstvou	60
Obrázek 27 Testované povrchy	61
Obrázek 28 Mikroskopický snímek dokazující navázané nanočástice ZnO	62
Obrázek 29 Predikce vývoje kontaktního úhle smáčení akrylového nátěru.....	63
Obrázek 30 Predikce vývoje kontaktního úhle smáčení olejového nátěru	63
Obrázek 31 Schéma doporučeného nátěrového systému.....	65

Seznam tabulek

Tabulka 1 Drsnost povrchu dle opracování	19
Tabulka 2 Abiotické poškození dřeva v interiéru a exteriéru	29
Tabulka 3 Testovací cykly UV komory dle normy ČSN EN 927-6	40
Tabulka 4 Tabulka barevných změn dle normy EN 927-3	44
Tabulka 5 Třídy lesku	44
Tabulka 6 Základní vlastnosti testovaných dřevin	49
Tabulka 7 Průměrné roční hodnoty	52
Tabulka 8 Vliv podkladové dřeviny na životnost nátěrového systému	55

Seznam zkratk

α, β – označení úhlu
a –souřadnice s odstínem mezi červenou a zelenou
b –souřadnice s odstínem mezi žlutou a modrou
E – hodnota změny barvy
L – světlost barvy od černé do bílé
CA – kontaktní úhel
IR – Infračervené záření
R – hodnota drsnosti povrchu
TiO ₂ – oxid titaničitý
UV – ultrafialové záření
VIS – viditelné světlo
ZnO – oxid zinečnatý

Seznam rovnic

Rovnice 1 Rovnice změny barvy	42
-------------------------------------	----

Seznam publikací

Dvořák, O., Pánek, M., Sarvašová Kvietková, M., Pastierovič, F., Štěrbová, I., Kubista, K., Sahula, L., *INFLUENCE OF WOOD SPECIES ON QUALITY OF EXTERIOR TRANSPARENT ACRYLIC COATING DURING OUTDOOR EXPOSURE*, publikovaný článek/ Wood Research (2022)

Dvořák, O., Sarvašová Kvietková, M., Horák, P., Kubista, K., Pánek, M., Štěrbová, I., *EFFECT OF LARCH WOOD EXTRACTIVE LEACHING ON ACCELERATED WEATHERING AGING DURABILITY OF OIL-BASED COATINGS*, publikovaný článek/ Central European Forestry Journal (2022)

Pánek, M., **Dvořák, O.**, Oberhofnerová, E., Šimůnková, K., Zeidler, A., *EFFECTIVENESS OF TWO DIFFERENT HYDROPHOBIC TOPCOATS FOR INCREASING OF DURABILITY OF EXTERIOR COATING SYSTEMS ON OAK WOOD*, publikovaný článek/ Coatings (2019)

Pánek, M., Hýsek, Š., **Dvořák, O.**, Zeidler, A., Oberhofnerová, E., Šimůnková, K., Šedivka, P., *DURABILITY OF THE EXTERIOR TRANSPARENT COATINGS ON NANO-PHOTOSTABILIZED ENGLISH OAK WOOD AND POSSIBILITY OF ITS PREDICTION BEFORE ARTIFICIAL ACCELERATED WEATHERING* publikovaný článek/ Nanomaterials (2019)

Oberhofnerová, E., Šimůnková, K., **Dvořák, O.**, Štěrbová, I., Hiziroglu, S., Šedivka, P., Pánek, M., *COMPARISON OF EXTERIOR COATINGS APPLIED TO OAK WOOD AS A FUNCTION OF NATURAL AND ARTIFICIAL WEATHERING EXPOSURE* publikovaný článek/ Coatings (2019)

Pánek, M., Šimůnková K., Novák D., **Dvořák O.**, Schönfelder, O., Šedivka, P., Kobičková, K., *CAFFEINE AND TiO₂ NANOPARTICLES TREATMENT OF SPRUCE AND BEECH WOOD FOR INCREASING TRANSPARENT COATING RESISTANCE AGAINST UV-RADIATION AND MOULD ATTACKS* publikovaný článek/ Coatings (2020)

Štěrbová, I., Oberhofnerová, E., Pánek, M., **Dvořák, O.**, Pavelek, M., *INFLUENCE OF DIFFERENT EXPOSITION OF LARCH WOOD FACADE MODELS ON THEIR SURFACE DEGRADATION PROCESSES PUBLIKOVANÝ ČLÁNEK*/ Central European Forestry Journal (2021)

Seznam patentů a užitných vzorů

Pánek, M., Šedivka, P., **Dvořák, O.**, Kaloč, J., *Zvýšení odolnosti nátěrových systémů na vybraných druzích dřeva v exteriérových aplikacích.*, CV ID: 80033.

Pánek, M., **Dvořák, O.**, Šimůnková, K., Štěrbová, I., Zeidler, A., Kaloč, J., *Materiál na bázi smrkového nebo douglaskového dřeva s prodlouženou barvostálostí a dílec pro výrobu exteriérových dřevěných konstrukcí jej obsahující.*, CV ID: 80034.

Pánek, M., Šimůnková, K., **Dvořák, O.**, Štěrbová, I., *Funkční vzorky smrkového a douglaskového dřeva ošetřené povrchovou modifikací a exteriérovým nátěrovým systémem na bázi přírodních olejů a vrchní vodoodpudivou vrstvou.*, CV ID: 79304.

Holeček, T., Šedivka, P., Pánek, M., **Dvořák, O.**, Novák, D., Zeidler, A., Hradecký, J., Kaloč, J., *Materiál na bázi dubového dřeva s modifikovaným povrchem pro konstrukční i nekonstrukční aplikace v interiéru.*, CV ID: 85377.

Pánek, M., **Dvořák, O.**, Štěrbová, I., Šimůnková, K., Zeidler, A., Šedivka, P., Kaloč, J., *Transparentní nátěr pro dřevinu dub, materiál na bázi dubového dřeva s prodlouženou barvostálostí, dílec pro výrobu exteriérových dřevěných konstrukcí jej obsahující a jejich použití.*, CV ID: 91141.

1. Úvod

„Kde nevidíme úspěch, tam práce nestačí.“

Publilius Syrus latinský spisovatel

Dřevo jako přírodní materiál má z hlediska využití pozitivní i negativní charakteristiky. První je významná výhoda tohoto materiálu je „ekologičnost a aplikovatelnost“. Zejména je to obnovitelnost suroviny. Ve srovnání s jinými materiály (např. plasty) zhotovených z neobnovitelných zdrojů, je perspektiva materiálů ze dřeva ve využití i v daleké budoucnosti. Dřevo má vysoký poměr pevnosti k hmotnosti, a proto je využíváno jako konstrukční materiál (Marais a kol. 2022). Druhé hledisko se týká negativní charakteristiky, která úzce souvisí s tím, že se jedná o poměrně snadno degradovatelný materiál (Cogulet a kol. 2018). Poškození nastává zejména biotickými škůdci a atmosférickými vlivy. Tito činitelé zásadním způsobem ovlivňují estetickou i mechanickou funkčnost zabudovaného dřeva. Některé druhy dřeva jsou přirozeně odolnější než ostatní, nicméně i tyto degradačním vlivům podléhají, a proto je důležité dřevo chránit (Reinprecht 2016). V praxi často využívaným způsobem jednoduché ochrany je použití nátěrových systémů. Chrání dřevo bariérově vůči působení vody, slunečního záření (pomocí UV-stabilizačních látek, nebo pigmentů) a biotickým škůdcům (Shenoy a Marathe 2007). Z pohledu zachování kresby a původní barvy dřeva jsou nenahraditelné transparentní nátěrové systémy (Corcione a Frifione 2012). Ve srovnání s pigmentovými, které nezachovávají přirozený vzhled podkladové dřeviny, mají transparentní nátěrové systémy i v současnosti nedostatečnou životnost v exteriérových aplikacích (Ugovšek a kol. 2019). Výhodou některých domácích druhů dřevin (např. dub a modřín) je vyšší přirozená odolnost vůči „bio-ataku“, ale na druhé straně vysoký obsah extraktivních látek, znesnadňující aplikaci a snižující celkovou životnost nátěrových systémů (Jebrane a kol. 2009). Celkovou životnost lze pozitivně ovlivnit povrchovou modifikací podkladové dřeviny (Nikolic a kol. 2015). Aplikovat je možné UV stabilizační látky na bázi benzotriazolů, HALS anebo některých nanočástic (Pánek a Reinprecht 2016). Celkovou životnost nátěrového systému dále výrazně ovlivňuje vrstvení nátěrového systému a prodloužení jeho trvanlivosti, které lze dosáhnout následnou aplikací vrchní hydrofobní vrstvy (Deng a kol. 2018). Celková odolnost, barevná stálost a individuální vliv druhu podkladové dřeviny z pohledu aplikace, transparentních

nátěrových systémů na dřevě v exteriérových podmínkách stále není dořešena (Wachter a kol. 2021). Na základě specifického chemického složení a morfologické struktury dřeva je záměrem navrhnout optimální povrchovou modifikaci zejména UV-stabilizačními prostředky. Dále vybrat optimální typ nátěru a způsob vrstvení nátěrového systému a aplikovat nejúčinnější vrchní hydrofobní vrstvu (Forsthuber a kol. 2013). Řešení dané problematiky je vysoce aktuální i pro odbornou veřejnost, a právě z toho důvodu vznikla i tato závěrečná práce. Pozornost v ní je věnována charakteristikám jako je barvostálost, lesk a kontaktního úhlu smáčení na vybraných druzích dřevin.

2. Cíle práce

Cílem disertační práce je navrhnout a otestovat exteriérový transparentní nátěrový systém na vybraných druzích dřevin se zvýšenou celkovou odolností a barevnou stálostí. Ke zvýšení celkové odolnosti využít modifikace podkladové dřeviny, optimálního vrstvení nátěrového systému, a to individuálně pro každý z vybraných druhů dřeva. Následně otestovat a analyzovat vhodné vrchní hydrofobní vrstvy. Součástí práce bude otestován vliv podkladové dřeviny, taktéž otestován a analyzován vliv polymerní báze nátěrového systému – akrylový, alkydový a olejový nátěr. Dále bude nátěrový systém modifikován UV stabilizátory, u nichž bude posouzen jejich vliv na celkovou odolnost nátěru. Také bude posouzen a analyzován vliv hydrofobní vrstvy aplikované na vybrané nátěrové systémy.

Ověřované hypotézy

Podkladová dřevina má vliv na životnost nátěrového systému.

Polymerní báze má vliv na celkovou odolnost nátěrového systému.

Příměsi UV-stabilizačních látek mají vliv na kvalitu nátěrového systému.

3. Teoretický rozbor problematiky

Dřevo není kompaktní hmotou, naopak je složeno z velkého počtu malých částic – buněk, které jsou vázány těsně jedna na druhou. Tvar, velikost, rovněž i funkce buněk je různá. Jejich vzájemné seskupení a uspořádání je u jedné a téže dřeviny pravidelné, takže podle toho lze rozeznat různé druhy dřevin od sebe. Na kmeni stromu již pouhým okem rozeznáme vnější kůru, popřípadě borku, pod ní je vnitřní kůra s lýkem a jemným dělivým pletivem (kambiem), ze kterého se tvoří směrem dovnitř kmene dřevo a ven lýko. Pak je patrné dřevo (největší část), složené z koncentricky uspořádaných letokruhů. Vnitřní část dřeva kmene bývá u některých dřevin tmavěji zbarvená a nazývá se jádro a vnější část (světlejší) nazýváme bělí. V mírném podnebí severní polokoule se vyskytují dva základní druhy dřevin – jehličnaté a listnaté. Mezi jehličnaté patří například borovice (*Pinus L.*), smrk (*Picea L.*), modřín (*Larix L.*) a mezi listnaté například dub (*Quercus L.*) nebo buk (*Fagus L.*) (Wiedenhoeft 2013). Nejen že se od sebe odlišují, pokud jde o typy stromů, ale také mají rozdílnou stavbu dřeva, zejména rozdílné buňky. Listnaté dřeviny mají charakteristický typ buňky nazývaný prvek cévy „tracheje“, zatímco jehličnatá dřeva cévice „tracheidy“ (Josten a kol. 2010).

3.1. Stavba a vlastnosti dřeva

Mezi hlavní charakteristiky dřeva mající vliv na nátěrové systémy patří výskyt jádra, suků, dále také pórovitost a v neposlední řadě i vlastní chemické složení dřeva. Tato problematika je rozebrána v podkapitolách jednotlivých kapitol níže.

Bělové a jádrové dřevo

Dřevo je v kmeni stromu obvykle rozděleno do dvou zón. Aktivně vodivá část kmene, ve které jsou buňky parenchymu stále živé a metabolicky aktivní, se označuje jako bělové dřevo (Rowell 2012). Primární skladovací formy fotosyntátu jsou škrob a lipidy (Lionetto a Frigione 2009). Zrna škrobu jsou uložena v buňkách parenchymu. Obsah škrobu v běli může mít významné důsledky v dřevařském průmyslu. Například může nadbytek škrobu vést k růstu anaerobních bakterií (Chudnoff 1984) a také vysoký obsah škrobu podporuje růst plísňových hub (Simpson a Barton 1991). Živé buňky na hranici mezi jádrovým a bělovým dřevem jsou odpovědné za tvorbu a ukládání chemických látek jádrového dřeva (Hillis 1996). Jádrové dřevo funguje při dlouhodobém skladování biochemikálií mnoha odrůd v závislosti na dotyčných druzích dřevin (Rahimi a kol. 2022). Tyto chemikálie jsou souhrnně označovány jako extrakční látky. Přítomnost jádra automaticky neznamena vysokou odolnost (Santos a kol. 2022).

Dřevo a vlhkost

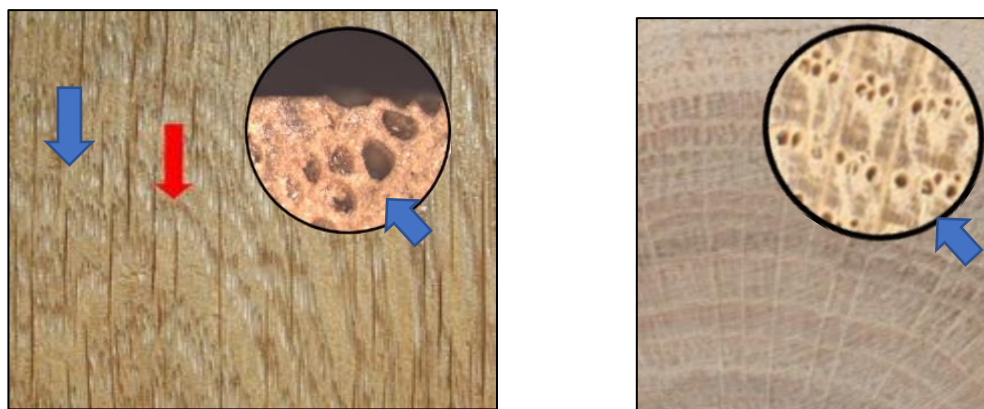
Dřevo je hygrokopický materiál schopný absorbovat nebo odevzdávat vodu v různých skupenstvích. Nejčastěji přijímá vodu ve formě plynné (páry) ze vzdušné vlhkosti a ve formě kapalně (Michalec a Wasik 2022). Voda se ve dřevě vyskytuje v buněčných stěnách (do cca 30 % vlhkosti = voda vázaná) a v prostoru mezi buňkami (nad cca 30 % = voda volná). Jestliže dojde ke změně hodnoty vody vázané, dochází k rozměrovým změnám, přičemž zvětšování rozměrů se nazývá „bobtnání“ a zmenšování „sesychání“. Hranice mezi vodou volnou a vázanou se označuje „bod nasycení vláken“, pohybuje se okolo 30% relativní vlhkosti a jeho hodnota závisí na druhu dřeviny (Gašparík a kol. 2022). Rozměrové změny jsou rozdílné v jednotlivých směrech (v tangenciálním směru jsou přibližně dvojnásobné než v radiálním směru) což je způsobeno anizotropií dřeva (podlouhlý tvar buněk dřeva a orientace stavby stěn buněk) (Rowell 2021). Anizotropie kromě toho vyplývá z rozdílných velikostí buněk v průběhu růstového období a částečně z převládajícího směru určitých typů buněk (např. dřeňových paprsků) (Żółtowska a kol. 2022). Nerovnoměrné bobtnání a sesychání způsobují drobné trhliny ve dřevě (borcení dřeva) (Reinprecht 2008).

Tvarové změny mají za následek poškození nátěrového systému (Horáček a kol. 2012). Vnitřní napětí pak může způsobit trhliny také v nátěru, které se stávají vstupní branou pro řadu škůdců (Šimůnková a kol. 2022). Pokud dřevěný prvek odděluje jednotlivé prostory s rozdílnou vlhkostí, může nastat problém, že skrz dřevo začne z prostředí s vyšší vlhkostí prostupovat a může také poškodit nátěrový systém (např. odlupováním nátěru), což je častý problém např. u dřevěných oken (Łukomski 2022).

Pórovitost dřeva

Dřevo je pórovitý materiál. Tento problém vyniká nejvíce u dřevin s velkými póry, například dubu (Oberhofnerová a kol. 2019). Průměr cév jarního dřeva u dubu se pohybuje v rozmezí 150–350 μm (může být až 1 mm) a letních 30–140 μm (Wagenführ 2007). U smrku a modřinu je průměr cévic (trachejd) mnohem menší (Rowell 2005). Pórovitost povrchu dubu znemožňuje rovnoměrné vytvoření filmu nátěrového systému. Velké póry způsobují také problémy adheze nátěrových hmot (De Meier 2005). V pórech dubu se vyskytují thyly (Reinprecht a kol. 2020), kterými se póry přirozeně zanášejí a komplikují tak průnik kapalin. Zanesené póry nemají téměř žádný vliv na propustnost a vyluhování vodou rozpustných extraktivních látek. Jejich následná chemická reakce

s nátěrovým systémem má za následek fyzikální (barevné) a chemické změny vlastností povrchu (Burke a kol. 2010). K degradaci nátěru potom dochází nejrychleji v místech pórů (v jarním dřevě), jak je patrné na obrázku číslo 1 (Pánek a kol. 2019).



a)

b)

Obrázek 1. Degradace jarního dřeva u dubu a) Tangenciální řez poukazující na rychlejší degradaci jarního dřeva u dubu s velkými otevřenými póry b) Příčný řez znázorňující velké póry dubu (Pánek a kol. 2019)

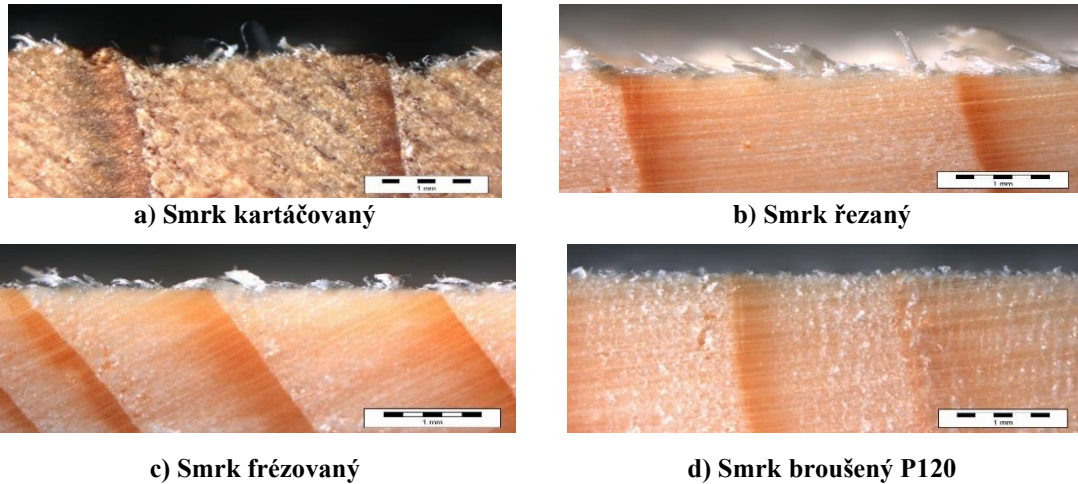
Drsnost povrchu dřeva

Stupeň opracování povrchu, a z něj vyplývající drsnost povrchu, je důležitá charakteristika pro rovnoměrnou aplikaci a přilnavost nátěrového systému (Bulian a Graystone 2009). Drsnost popisuje nerovnosti povrchu a označuje se písmenem R, udávaná se v μm (Rousek a kol. 2012). Dosažitelné hodnoty drsnosti, podle způsobu přípravy povrchu, ovlivňující nátěry R jsou zobrazeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Drsnost povrchu dle opracování (upraveno dle Nutsch a kol., 2006).

Kartáčování	(Obrázek 2a)	v řádech mm,
Řezání	(Obrázek 2b)	v řádech desítek μm ,
Frézování	(Obrázek 2c)	v jednotkách μm ,
Broušení	(Obrázek 2d)	v desetinách μm

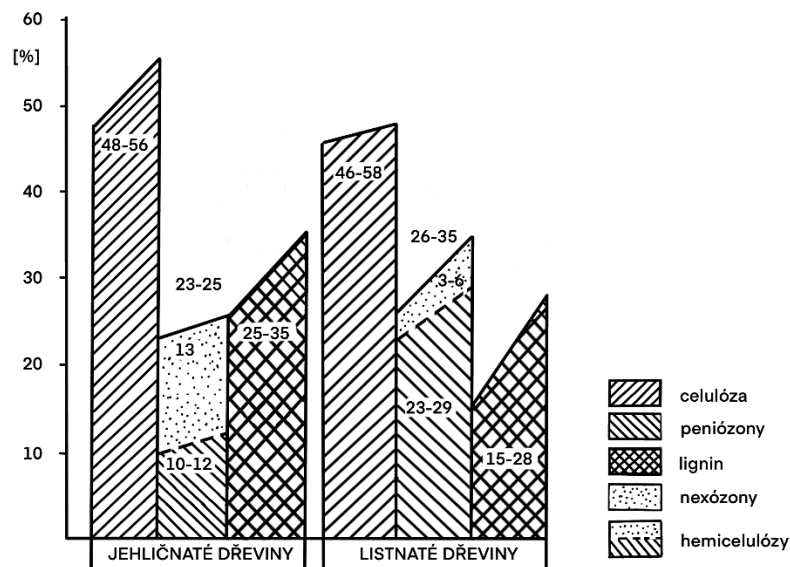
Autor Budakci a kol. (2007) uvádí, že ve srovnání s jehličnatými dřevinami má dub drsnější povrch a zároveň také uvádí, že povrchy radiálního řezu vykazují hladší povrchy než tangenciální povrchy. Podle autorů Pánka a Reinprechta (2014) se ovšem odlišná drsnost na degradaci nátěru nemusí vždy projevit. Často ale hladší povrchy dosahují vyšší barevné stability než povrchy drsnější. Na obrázku 2 (a-d) lze vidět rozdílné stupně opracování povrchu, kde jsou patrné rozdíly v drsnosti.



Obr. 2. Praktické ukázky způsoby přípravy povrchu firmy Adler
<https://www.lakvader.cz/> 12.5.2022)

Chemická struktura dřeva

Nejen makroskopické charakteristiky a vlastnosti dřeva mají vliv na životnost nátěrových systémů. Velmi významný vliv má i chemická struktura dřeva složená hlavně z polysacharidů, polyfenolů a doprovodných látek (Rowell 2012). Polysacharidy a polyfenoly dohromady tvoří 90-97 % dřevní hmoty, zbytek je tvořen doprovodnými látkami, které tvoří zhruba 3-10 % dřevního komplexu v závislosti na jeho druhu (Ek a kol. 2009). Polysacharidický podíl dřeva se skládá z hemicelulózy a celulózy a zastupuje asi 70 % (Ek a kol. 2009). Polyfenolický charakter má lignin a tvoří téměř zbytek složení, které lze vidět na obrázku 3 (Gandelová a kol. 2002). Doprovodné složky dřeva jsou tvořeny ostatními organickými a anorganickými látkami (Gryc a Horáček, 2005).



Obr. 3. Chemické složení dřeva
 (Upraveno dle Reinprecht 2008)

Polysacharidy

Polysacharidy jsou ve dřevě zastoupeny zejména celulózu a hemicelulózami (například peniozony a nexozony) (Reinprecht 2008).

Celulóza – je nejběžnější organickou sloučeninou ve dřevě a půdě. Jde o typický polysacharid, jehož strukturní funkcí jsou organické sloučeniny (Rowell 2021). Tvoří kostru stěn anatomických prvků dřevních buněk. Jak ukazuje obrázek 3, dřevo obecně obsahuje 41-56 % celulózy. Podíl celulózy je vyšší u jehličnanů (46-56 %) než u listnáčů (41-48 %) (Horáček 2001). Chemická struktura celulózy je příčinou anizotropie mechanických a fyzikálních vlastností dřeva (Zhang a kol. 2021).

Hemicelulózy – kromě celulózy obsahuje dřevo další polysacharidy, které jsou souhrnně nazývány hemicelulózy a liší se především složením (Horáček 2001). Dřevo obsahuje 20-35% hemicelulóz. Hemicelulózy mají vyšší zastoupení v listnatých dřevinách než v jehličnatých a mají odlišné složení (Hosseinaei a kol. 2012). Hemicelulózy ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti dřeva, což se projevuje zejména při technických procesech jako je napařování, sušení a lisování dřeva (Horáček 2001).

Degradace polysacharidů (celulózy a hemicelulózy)

Polysacharidy mohou ve dřevě degradovat více způsoby (Reinprecht 2016). Z hlediska trvanlivosti nátěrů v exteriéru je nejvýznamnější hydrolýza polysacharidů. Hydrolýza by byla minimální, pokud by probíhala v čisté vodě (Stamm 1956). V exteriéru se ovšem vyskytuje voda obsahující částice prachu, mikroorganismů (například plísně) a různé druhy emisí, měnících pH vody (Rowell 2012). Princip hydrolýzy spočívá v zabudování molekul vody do oligomerní nebo polymerové molekuly dřeva při jejím současném rozkladu na menší molekuly (Wei a kol. 2022). Příkladem může být hydrolytické rozštěpení jedné glutinové vazby v makromolekule celulózy, za vzniku dvou menších makromolekul se dvěma nově vytvořenými koncovými skupinami. Respektive totální hydrolýza celulózy prostřednictvím molekul vody za vzniku molekul D-glukózy (Béguin a Aubert 1994). Hydrolýzou se lehce odštěpují acetylové skupiny z hemicelulóz za vzniku kyseliny octové, která potom působí jako autokatalyzátor i katalyzátor dalších chemických reakcí (Reinprecht 2008).

Lignin

Spolu s polysacharidy je lignin nejdůležitějším a nejrozšířenějším polymerem dřeva, který dodává dřevu pevnost. Obsah ligninu ve dřevě se pohybuje mezi 15 a 35 %. Větší zastoupení ligninu je ve dřevě jehličnanů (25-35 %) než listnáčů (15-30 %)

a i struktura je rozdílná (Horáček 2001). Lignin jehličnatého dřeva se liší od ligninu listnatého dřeva strukturální stavbou (většinou jednou metoxylovou skupinou na fenolovém jádře u jehličnatého dřeva, oproti dvěma metoxylovým skupinám u listnatého dřeva) (Čunderlík 2009). Chemická struktura ligninu a jeho vliv na chemickou reaktivitu ligninu je jedním z klíčových problémů v chemii dřeva (Ševšenko 2019). Lignin je látka amorfni, vysoce komplexni, převážně z aromatických polymerů (Eraković a kol. 2012). Lignin je chemicky méně stabilní než celulóza a má vysokou absorpci světla (Hýsek a Žóltowska 2022). Schopnost absorbovat UV záření, činí lignin náchylný k dlouhodobému rozkladu, což je vlastnost, která má důsledky na odolnost povrchu dřeva a nátěrových systémů (Tondi a kol. 2013). Trojrozměrný polymer se skládá z vazeb C–O–C a C–C. Lignin nemá jedinou opakující se jednotku, jako je tomu u celulózy, a hemicelulózy, skládá se ze složitě uspořádaných substituovaných fenolických jednotek (Łukawski a kol. 2020). Ligniny lze klasifikovat několika způsoby, ale obvykle jsou rozděleny podle jejich konstrukčních prvků (Sjöström 1989). Ligniny se skládají převážně ze tří základních stavebních kamenů guaiacylu, syringylu a p - hydroxyfenylových skupin, i když v mnoha odlišných typech dřevin existují i jiné jednotky aromatického typu. Existuje široká variabilita struktur v rámci různých druhů dřeva. Fenylypropan může být nahrazen na α , β , nebo γ pozice do různých kombinací spojených éterem a uhlíku na uhlíkové vazby (Sakakibara a Sano 2000).

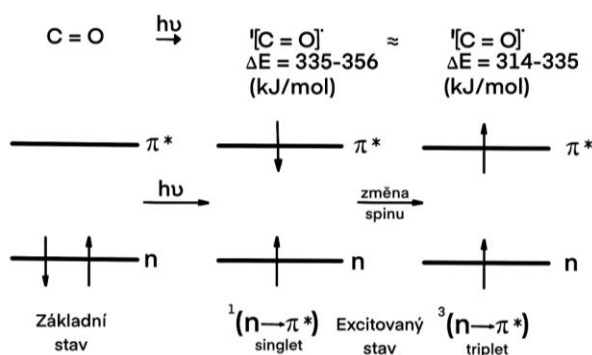
Degradace ligninu

Přilnavost dřevěných transparentních nátěrů během vnější expozice, a jejich celková trvanlivost, je silně ovlivněna rozkladem ligninu a extraktů v důsledku UV a viditelného (VIS) spektra slunečního světla, pronikajícího těmito typy nátěrů (Pánek a kol. 2019). Reakcím ligninu se věnuje pozornost z několika hledisek, protože probíhají i v kyselém prostředí vlivem vysokých teplot a světla (Tribulová a kol. 2016). Ve vztahu k nátěrovým hmotám je nejdůležitější reakce ligninu se světlem, kdy dochází k rozpadu ligninu (fotolýze + fotooxidaci), jelikož lignin absorbuje 80-95 % záření. Tato degradace je nejčastěji způsobena slunečním svitem a zejména jeho složkou UV zářením (fotolýza) (Nikafshar a kol. 2021). Autor Dawson a kol. (2008) použil kyselinu peroctovou k odstranění ligninu z povrchu dřeva (2–3 mm) a následně ošetřil dřevo transparentním nátěrem. Výsledný povrch byl fotostabilnější a dosáhl vyšší životnosti (Dawson a kol., 2008). Autor Aloui a kol. (2007) použil k ochraně ligninu na povrchu dřeva UV

stabilizátory a potvrdil zvýšenou trvanlivost. Pozitivní výsledky s ochranou ligninu měl i autorský kolektiv Rodrigues de Oliveira a kol. (2019).

Fotolýza ligninu

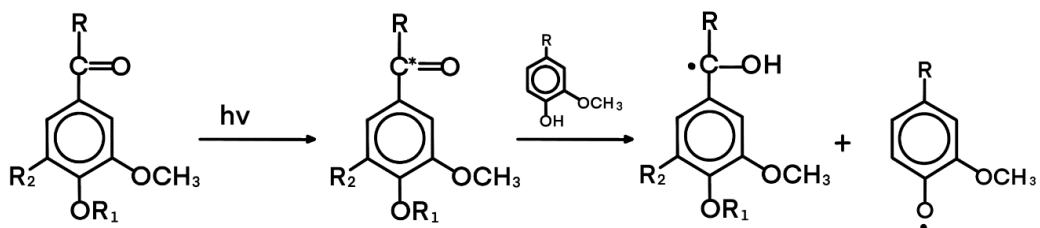
Fotolýza ligninu je zahájena absorpcí UV záření s vlnovými délkami pod 200 nm a z oblasti 200 až 300 nm, s určitým maximem při 280 nm. U molekul s konjugovanými vazbami (např. „aromatické jádro + dvojitá vazba v propanové jednotce ligninu“) se absorbuje i záření z viditelné oblasti spektra nad 400 nm (Feist a Hon 1984). Například π – elektrony v nenasycené vazbě uhlíků C=C absorbují záření s vlnovou délkou $\lambda=190$ nm, avšak v ligninu v konjugovaném systému $C_{\alpha}=C_{\beta}$ propanové jednotky s aromatickým jádrem (chromofor; -C=C-C=C-) dokáže absorbovat i energeticky slabší záření s větší vlnovou délkou $\lambda=520\text{nm}$ (Reinprecht 2016). Obdobný vliv na snížení energie absorbovaného kvanta záření mají i funkční skupiny s volným elektronovým párem (tzv. auxochromy) (Ksibi a kol. 2003). Molekuly ligninu se po absorpci záření dostávají do energeticky bohatších excitovaných stavů a snadněji vstupují do různých chemických reakcí. Základní principy excitace molekul kvantového záření a následné tvorby radikálů je vidět na příkladu α -karbonylové skupiny fenypropanové jednotky ligninu na obrázku 4 (Reinprecht 2008).



Obr. 4. Principy extrakce karbonylové skupiny v molekule ligninu kvantovým zářením (Upraveno dle Reinprecht 2008)

Excitovaná α -karbonylová skupina (vzbuzený aromatický keton) lehce přechází interkombinační konverzí ze singletového do poměrně stabilnějšího tripletového stavu (Crestini a Dáuria 1996). V tomto stavu se potom zapojí do intermolekulových štěpení okolních vazeb C-C, C-H a O-H v různých molekulách dřeva. Například vyvolává přesun vodíku na sebe z prostorově blízkého fenolového hydroxylylu za tvorby dvou reaktivních radikálů, fenoxylového a benzylového. Vzniknuté radikály se dále zapojují do různých

homolytických reakcí. Při fotolýze ligninu jsou známy i rozpady dalších vazeb patrné na obrázku 5 (Lanzalunga a Bietti 2000).

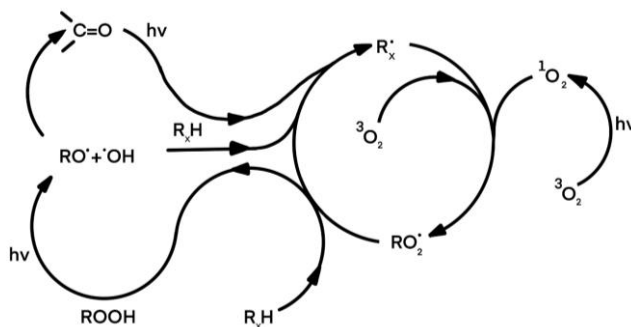


Obr. 5. Fotolýza ligninu – α – karbonylová skupina se nejprve excituje absorpcí světla, váže vodík z okolního fenolového hydroxyly a následně vznikají dva radikály „benzylový a fenoxylový“ (Upraveno dle Reinprecht 2016)

Fotooxidace ligninu

Lignin degraduje také procesem oxidace (fotooxidace) (Reinprecht 2008). Při oxidaci ligninů jehličnatých dřevin vzniká převážně vanilín a v malém množství *p* – hydroxybenzaldehyd. Oxidací ligninů listnatých dřevin vzniká vanilín a syringylaldehyd (pozn. Syringaldehyd se také tvoří v dubových sudech a extrahuje se do whisky, které dodává kořenité, kouřové, horké a doutnající aroma dřeva) (Cogulet 2016).

Fotooxidace ligninu je intenzivní fotodegradační proces za účasti kyslíku (zobrazeno na obrázku 6). Kyslík v interakci s kvantovým zářením přechází ze základního tripletového do aktivovaného singletového stavu (Pandey 2005). Takto aktivovaný kyslík lehko reaguje s radikály ligninu a jiných organických látek za tvorby peroxidových radikálů, které následně vážou vodík z okolní organické molekuly, a to za vzniku organického radikálu a reaktivního ligninového hydroperoxidu (R-O-O-H). Takto se vytváří předpoklady na delší řetězové reakce přes radikály RO^* , HO^* a R^* (Weir a kol. 1995).



Obr. 6. Proces fotooxidace ligninu (Upraveno dle Rowell 2005)

Kyslík dokáže reagovat i dvojnými vazbami ligninu za tvorby karbonylů, různých chinonů a jiných reaktivních struktur vratně huminových látek (přírodní organické látky vznikající rozkladem rostlinných zbytků) (Bonini a kol. 1998). Důsledkem fotooxidačních reakcí, při kterých roste podíl chromoforů a auxochromů v ligninu, je postupné snížení absorpce záření s vlnovou délkou $\lambda=280$ nm a nárůst absorpce záření s vyššími vlnovými délkami (Waggoner a kol. 2017). Vlivem UV záření se v ligninu zvyšuje podíl karbonylových a karboxylových skupin na úkor hydroxylových a metoxylových (Williams a Feist 2001). Rozkladné produkty ligninu (organické kyseliny, vanilín, syringaldehyd a různé vyšší molekulové látky) jsou polární, s vodou se ze dřeva vyplavují. K zajímavým poznatkům patří i zjištění, že viditelné světlo o vlnové délce nad 400 nm nevyvolá tmavnutí ligninu, jako je tomu při UV záření, ale naopak jeho blednutí (Feist 1992). Obdobně reaguje lignin také s alkalickými roztoky některých těžkých kovů (Cu, Hg, Ag, Co). Základními produkty této oxidace jsou pak aromatické aldehydy a aromatické karboxylové kyseliny, nebo jejich směs (Reinprecht 2008).

Doprovodné látky ve dřevě

Doprovodné látky dřeva jsou látky nízkomolekulárního charakteru, které se pravidelně v různém menším množství vyskytují ve dřevě a nesouvisí se stavbou dřevné hmoty, i když tyto látky mají nesporný fyziologický význam. Nadměrné množství těchto látek může zhoršit životnost nátěrových systémů jejich chemickou reaktivností. Také může nastat zhoršení přilnavosti, v případě tuků nebo mechanickým poškozením, pokud dojde k výronu pryskyřic (Červenka a kol. 1980). Dle Červenky (1980) můžeme rozdělit látky ve dřevě následujícím způsobem:

- anorganické látky,
- extraktivní (extrahovatelné) látky,
- pryskyřice dřeva.

Anorganické látky

Anorganický obsah dřeva se obvykle označuje jako obsah popelu, který je přibližným měřítkem minerálních solí a jiných anorganických látek ve vláknech po spalování při mírné teplotě 575 ± 25 °C. Anorganický obsah může být poměrně vysoký v lesích, obsahující velké množství oxidu křemičitého, nicméně ve většině případů je anorganický obsah nižší než 0,5 % (Browning 1967). Toto malé množství anorganického materiálu obsahuje širokou škálu prvků (Ellis 2000). Prvky Ca, Mg a K tvoří 80 %

dřevního popela. Tyto prvky pravděpodobně existovaly jako oxaláty, uhličitany a sulfáty ve dřevě nebo byly vázány na karboxylové skupiny v pectických materiálech (Munir 2019). Dalšími přítomnými prvky jsou Na, Si, B, Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Ag, Al, Ba, Co, Cr, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Au, Ga, In, La, Li, Sn, V a Zr (Ellis 2000). Některé z nich jsou nezbytné pro růst dřeva. Anorganické ionty jsou absorbovány do stromu přes kořeny a transportovány po celém stromu. Autor Rowell (2021) dělí rozložení 12 anorganických prvků v různých částí stromu (kořeny, kůra, dřevo a listy) a dospěl k závěru, že jak celkový anorganický obsah, tak koncentrace každého prvku se široce liší mezi druhy. Anorganický obsah se liší v závislosti na podmínkách prostředí, ve kterých strom žije (Reimann a kol. 1965).

Extraktivní látky

Extraktivní látky („*extraktiva*“) jsou chemické látky ve dřevě, které mohou být extrahovány pomocí několika rozpouštědel. V některých případech jsou extrakty klasifikovány rozpouštědlem použitým k extrakci, například ve vodě rozpustných nebo toluen-ethanol a její rozpustné extrakty (Jansson a Nilvebrant 2009). Extraktivní látky poskytují dřevu přirozenou trvanlivost zejména obsahem vosků a prvků kovů. Extrakty jsou tvořeny buňkami parenchymu na hranici jádrového dřeva a bělového dřeva, a poté jsou vylučovány jamkami do sousedních buněk (Hillis 1996). Tímto způsobem je možné, aby mrtvé buňky byly uzavřeny nebo infiltrovány extrakčními látkami, a to navzdory skutečnosti, že těmto buňkám chybí schopnost syntetizovat nebo akumulovat tyto sloučeniny samostatně (Rowel 2021). Obecně platí, že jehličnaté dřeviny mají vyšší obsah extraktů než listnaté dřeviny, a většina extraktů jak v jehličnatých dřevích, tak v listnatých dřevích se nachází v jádrovém dřevě (Gierlinger a kol. 2004). Tyto chemikálie existují jako monomery, dimery a polymery. Dodávají dřevu také charakteristické zbarvení nebo vůni (Donaldson a kol. 2019). Můžou ale způsobit i problémy, například pokud se použije dřevo s vysokým obsahem hydrofobních extrakčních látek v kompozitu pojeném lepidlem na vodní bázi, může dojít k slabému nebo neúplnému lepení, a to samé platí u nátěrových hmot (Bockel a kol. 2019). Olejové nátěrové hmoty, u kterých je žádoucí, aby se „vsákly“ do dřeva, nevytvoří dostatečný film, jelikož dřevina není schopna nátěrovou hmotu pojmout nebo ji dokonce odpuzuje (Čabalová a kol. 2022). Byla zjištěna úzká korelace mezi trvanlivostí dřeva a obsahem extraktiv (Eyinga Biwôlé a kol. 2022).

Účinky extraktivních látek na konečnou úpravu dřeva jsou však obecně malé ve srovnání s degradací způsobenou změnami vlhkosti a povětrnostními vlivy. Nejběžnějším škodlivým účinkem extraktivních látek je změna barvy povrchové úpravy (Bulian a Graystone 2009). Ve vodě rozpustné extraktivní látky mohou migrovat s vlhkostí na povrch dřeva a odbarvovat nátěry (Barton a MacDonald 1971). Barevné látky v pryskyřici jádrového dřeva (rozpuštěné v olejích a rozpouštědlech používaných v nátěrech) také způsobují změnu barvy (Laugiman 1959, Rowell 2012). Kromě toho některé chemikálie rychle zhnědnou, až téměř zčernají oxidací, a zhoršují vlastnosti povrchových nátěrů (Huff 1974). Dalším nepříznivým účinkem je, že extrakty zpomalují tvrdnutí povrchové úpravy (Sjökvist 2019). Extrakční látky rozpustné v etheru, zejména fenolické frakce (Hanifah 2022), silně zpomalují vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Některé fenolické extraktivní látky v západním červeném cedru působí jako přírodní antioxidant (stabilizační látka) na povrchu dřeva (Feng a kol. 2019). Extraktiva negativně ovlivňují smáčivost povrchu. Vlivem oxidace mohou vyvolat chemickou reakci s nátěrem nebo prodloužit dobu vytvrzení (Kropat a Hubbe 2020) Taniny (třísloviny) reagují s kovy a zejména u dubu se na povrchu při styku vytváří tmavé skvrny (Sivrikaya a kol. 2019). Shirmohammadli a kol. (2018) popsal u dubu letního více než 20 různých hydrolyzovatelných taninů. Obsah taninů má vliv na kyselost dřeva (Zeidler a Borůvka 2016). U jádrového dřeva dubu se pohybují hodnoty pH okolo 3,0, narozdíl od většiny ostatních dřevin, kde se pohybují v rozmezí 4–5. Hodnota pH ovlivňuje adhezi nátěru a také jeho vytvrzování (Bulian a Graystone 2009). Autor Tondi a kol. (2013) poznamenal, že taniny vykazují podobnou zranitelnost vůči UV záření jako u lignin, a to i přesto, že tanin může dočasně chránit dřevo tím, že absorbuje UV světlo, nakonec se ovšem rozpadne.

Pryskyřice

Pryskyřice a tuky se skládají z pryskyřičných kyselin a mastných kyselin. Mastné kyseliny jsou estery s alkoholy, jako například glycerol. Pryskyřičné kyseliny mají volnou funkci kyseliny karboxylové, které se nacházejí hlavně v jádrovém dřevě (Yan a kol. 2020). Kyselina abietová je běžný typ kyseliny pryskyřice. Nejběžnější terpen v jehličnatých dřevin je α -pinene a další podobné chemické struktury. Jedním z nejdůležitějších polyfenolů je pinosylvin, který je velmi toxický, a našel se v borovém jádru. Lignany jsou kombinací dvou fenylpropane jednotek a jsou běžné v jehličnatých

dřevinách (Gottlieb a Yoshida 1989). Conidendrin se nachází ve smrku a cedru (Kreibich a Hemingway 1989).

3.2. Degradace dřeva

Faktory související s degradací jsou důležité při každé aplikaci dřeva (Marais a kol. 2022). Dřevo jakožto přírodní materiál degraduje. Degradovat může různými způsoby, přičemž každý druh degradace má svá specifika (Hýsek a kol. 2018). Nejzákladnější rozdělení degradací je na biotické a abiotické (Reinprecht 2008). Biotické i abiotické faktory hrají roli jako součást komplexního, propojeného systému (Björdal 2000). Použití dřeva je následně omezeno kvůli jeho náchylnosti k činitelům degradujícím dřevo (Marias a kol. 2022).

Biologická degradace

Biologická degradace dřeva hraje důležitou roli v koloběhu uhlíku v přírodě a dřevo jako organický materiál jí podléhá (Marias a kol. 2022). Biologickou degradaci dřeva způsobují živé organismy, parazitující na dřevě. Například plísňe, houby, hmyz a bakterie, způsobující fyzikální a chemické poškození (Evans 2015, Verbist a kol. 2019). Dřevokazné houby tvoří rozlehlé svazky hýf, které prorůstají dřevem a svým metabolismem rozkládají chemické vazby, čímž způsobují ztrátu pevnosti (Gabriel 2013, Gandelová 2002). Dřevokazný hmyz klade vajíčka na povrch dřeva, jeho larvy vyhlodávají dřevo pod povrchem a ve větší hloubce (Hejdová 2011). Plísňe způsobují hlavně estetické škody, v exteriéru se podílí na tzv. „šednutí dřeva“, a mohou negativně působit na člověka (Pánek a kol. 2019). Jejich vliv na mechanické vlastnosti je pouze výjimečný (Ptáček 2009). Plísňe a dřevozbarvující houby nepoškozuji hlavní složky buněčných stěn – celulózu, lignin a rozkládají hlavně vedlejší látky dřevní hmoty, jako jsou pektiny, cukry, a jiné (Reinprecht 2016). Autoři Oberhofenerová a kol. (2018) nebo Hýsek a kol. (2018) uvádí, že napadení plísněmi lze zastavit odstraněním vhodných podmínek k jejich životu, vlhkého a málo větraného prostředí.

Abiotická degradace

Kromě biotické degradace působí na dřevo také abiotická degradace, které je nejčastěji způsobena vlivem povětrnosti, tj. kombinací mechanických a chemických vlivů (Pánek a Reinprecht 2016). Obvykle působí více činitelů najednou. Patří sem voda ve všech formách skupenství (včetně vodních roztoků) a působení světelné i tepelné energie (Reinprecht 2008). Degradaci podporuje i postupné mechanické opotřebení způsobené

prouděním pevných a kapalných látek v atmosféře (Pánek a kol. 2019). Voda synergicky interaguje se slunečním zářením a způsobuje atmosférickou degradaci povrchu dřeva, což způsobuje změny rozměrů a deformace (Feist 1982). V procesu abiotické degradace dochází k rozrušování mezibuněčných vazeb v okrajové vrstvě dřeva (vznik trhlin ve dřevě i mezi buňkami i v buněčných stěnách) a narušením molekulární struktury polysacharidů a ligninu (Reinprecht 2016). Zásadní vliv na degradaci povrchu dřeva má sluneční záření (zejména pak jeho složka UV záření) a voda (Pánek a kol. 2017). Energie abiotického činitele působí v různých formách, čemuž odpovídá i způsob a intenzita jeho poškození, které je zobrazeno v tabulce 1 (Reinprecht 2008).

Tabulka 2 Abiotické poškození dřeva v interiéru a exteriéru (Upraveno dle Reinprecht 2008)

Abiotický činitel (forma energie)	Způsob a intenzita poškození dřeva			
	Vnitřní prostředí		Venkovní prostředí	
	Způsob	Intenzita	Způsob	Intenzita
Tepelná (intenzivní)	Oheň	Výrazná	Oheň	Výrazná
Tepelná (mírná)	Tmavnutí pokles pevnosti	Výrazná Mírná	Tmavnutí pokles pevnosti	Výrazná Mírná
Elektromagnetické kvantové záření (UV a viditelné)	Fotooxidace a barevné změny	Mírná	Fotooxidace a barevné změny Vylouhování fotooxidovaných ligninů	Výrazná Výrazná
Mechanická	Trhliny a opotřebení	Mírná	Trhliny a opotřebení Povrchové rozvláknění drsnosti	Mírná Výrazná
Chemická	Rozvláknění a zdrsnění povrchu barevné změny pokles pevnosti	Mírná Mírná Mírná	Rozvláknění a zdrsnění povrchu barevné změny pokles pevnosti	Výrazná Výrazná Výrazná
			Selektivní extrakce	Výrazná

Sluneční záření

Expozice slunečního záření na dřevo způsobuje mnoho nevratných změn v povrchové vrstvě dřeva. Sluneční světlo, které dopadá na zemský povrch, obsahuje tyto druhy záření: viditelné světlo (VIS) (energeticky tvoří 45 %), infračervené záření (IR) (50 %) a ultrafialové (UV) záření (5 %) (Buchner a kol. 2019).

Viditelné světlo (VIS) a infračervené záření (IR) způsobuje pouze mírný fotodegradační proces. Průnik záření je maximálně do hloubky 200 µm od povrchu dřeva. Dopady těchto druhů záření na degradaci dřeva nejsou zásadní (Wachter a kol. 2019).

Ultrafialové (UV) záření naproti tomu způsobuje výrazný fotodegradační proces. Ačkoli UV záření dopadá v různých vlnových délkách, největší degradaci způsobuje část UV záření s kratší vlnovou délkou (Evans a kol. 2008). Průnik a absorpce záření, nebo tvorba reaktivních radikálů jsou procesy, které způsobí degradaci dřeva. Záření může proniknout až do hloubky 75 μm od povrchu dřeva (Pánek a Reinprecht 2016). Aby foton UV záření způsobil chemickou změnu, musí být jeho energie dostatečná k tomu, aby zvýšila jeden z elektronů ve sloučenině z její základní energetické hladiny na vyšší úroveň, což umožňuje lámání nebo formování chemických vazeb (Wayne 1996). Absorpce záření složkami dřeva (hlavně ligninem) vytváří excitované molekuly s vyšším obsahem energie (Papp a kol. 2004). Uvolněná energie z excitovaných molekul a současný průběh chemických depolymerizačních i jiných reakcí, při kterých se homolyticky štěpí kovalentní vazby (hlavně v ligninu) a vznikají reaktivní radikály, způsobí primární fotochemické produkty, které poškozují strukturu dřeva (Poletto 2017). Transport volných radikálů hlouběji do dřeva a průběh řetězových reakcí za tvorby dalších volných radikálů způsobí sekundární fotochemické produkty, a to až do hloubky 2500 μm od povrchu dřeva (Reinprecht 2016).

Voda (všechna skupenství)

Voda obsažená ve dřevě je podmínkou pro růst dřevokazných hub a hmyzu (Ptáček 2009, Pánek a kol. 2017). Voda v různých formách skupenství (kapalném, tuhém i plynném) je důležitou příčinou degradace dřeva ve vztahu k rychlým změnám vlhkosti na povrchu dřeva a tím i jeho rozměrů (bobtnání a sesychání), případně vzniknutému pnutí uvnitř dřeva, zapříčiňující vznik trhlin. Vlhkost, která přijde do kontaktu s neošetřeným dřevem se rychle absorbuje kapilárními silami přes povrchovou vrstvou dřeva (Gandelová a kol. 2002). Trhliny tvoří ideální prostředí pro změnu zbarvení dřeva, a také pro napadení plísněmi a následně rozvoj dřevokazných hub (Kržišnik a kol. 2018).

3.3. Způsoby ochrany dřeva

Aby dřevo vydrželo déle a nedegradovalo nebo alespoň ne tak rychle, musí se ochránit před degradačními vlivy. Dřevo lze chránit fyzikálně, konstrukčně a chemicky.

Fyzikální ochrana dřeva – jejím principem je regulace expozičních podmínek úpravami fyzikálních parametrů dřeva, například nasákavosti, pH, teploty a dalších (Josten a kol. 2010). Případně i úpravou parametrů okolního prostředí, aby biologický škůdce nepřežil (nebo alespoň nebyl aktivní) a abiotický činitel nedegradoval dřevo nebo se snížily jeho následky (Štemberk 2019).

Konstrukční ochrana – je založena na principech fyzikální ochrany (Croiture a kol. 2018). Základem je využívání vhodných druhů dřeva a dřevěných materiálů. Pokud je to možné vyvarování se kontaktu se zemí nebo přímému působení abiotických škůdců, například formou přesahů střechy (Pánek 2015). Dále také využití tvarové optimalizace včetně ochrany kritických míst konstrukce, proti vnikání vody nejen v kapalném, ale i plynném stavu (Břinčilová 2018).

Chemická ochrana – je ochrana dřeva pomocí chemických prostředků. Můžeme si pod ní představit impregnace proti biocidním škůdcům (fungicidy, insekticidy) nebo retardéry hoření (Marek 2015). Mezi chemickou ochranu se řadí také nátěry, které chrání dřevo zejména proti povětrnostním vlivům (druhotně i proti biologickým škůdcům, protože zabraňují vzniku vhodných podmínek pro jejich rozvoj a zabraňují i napadení) (Zaleš a Gabriel. 2021). Při chemické ochraně dochází často k modifikaci podkladové dřeviny (Antušková a Kučerová 2014).

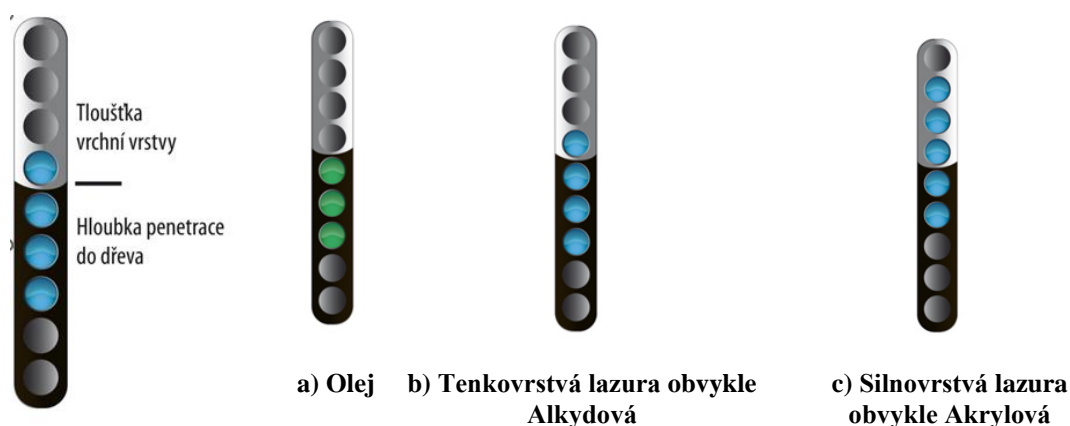
Modifikace dřeva – při modifikaci dřeva se záměrně mění struktura dřeva v celém průřezu nebo i jen povrchové vrstvy, s cílem zlepšení jeho vlastností (Reinprecht 2016). Častým způsobem modifikace povrchu jsou acetylace nebo termická modifikace (Hill 2006). Takto modifikované dřevo v exteriéru se, ale kvůli ukládání nečistot a prachu do své porézní struktury rychle zbarví do šedého odstínu (Turgut Sahin a kol. 2011). U prvků, které se nevyskytují v kontaktu se zemí (třída 3 podle EN 350) je možné použít modifikaci pouze povrchu dřeva vrstvou ve formě nátěru (Wang a kol. 2013). Nátěr mění vlastnosti povrchu dřeva, například barvu, lesk nebo smáčivost povrchu, a proto se i nátěry řadí mezi modifikace dřeva (Rowell a kol. 2010, Evans a kol. 2013, Pánek a Reinprecht 2016).

Povrchová modifikace podkladového dřeva – přilnavost nátěrů na dřevo má tendenci výrazně ovlivňovat typ podkladových dřevin, obsah vlhkosti (Ahola 1995), drsnost a způsob zpracování (Vitosyté a kol. 2012), polymerní základ nátěrů a přidaná aditiva (De Meier 2005). Dlouhodobá trvanlivost povlakových systémů je nezbytná podmínka pro ochranu dřeva proti stárnutí abiotickým zvětráváním (Cogulet a kol. 2018), ale také proti stárnutí bakteriemi, mikroskopickými houbami, dřevokaznými houbami a dalšími biologicky degradujícími činidly (Gaylarde 2011).

3.4. Nátěrové systémy na dřevo

Dřevo lze chránit nátěrem i přes jeho porézní strukturu (Pánek a kol. 2019). Nátěry zabraňují usazování prachových částic a jiných nečistot včetně spor plísní do

struktury (Scrinzi a kol.2011). Zanesení pórů v kombinaci se změnou barvy, způsobenou degradačními činiteli (slunce, voda, plísně atd.), v relativně krátké době způsobí zešedivění (Evans a kol. 2015). V současné době je sice takové dřevo, včetně jeho časem vzniklého plastického povrchu, vyhledávané některými designéry a zákazníky (Daňková 2016), ale všeobecně se snažíme těmto jevům předejít. K zachování původního vzhledu nebo barvy dřeva je potřeba použít vhodný transparentní (*průhledný*) případně pigmentovaný (*krycí*) nátěr (Reinprecht 2008). Nejběžněji využívanými typy nátěrů v exteriéru jsou alkydové, akrylátové a olejové nátěrové hmoty (Pánek 2015). Na obrázku 7 lze vidět rozložení penetrované a filmové vrstvy nátěru.



Obr. 7. Rozložení penetrované a filmové vrstvy nátěru.
(Upraveno dle Tesařová a kol. 2014)

Alkydové pryskyřice

Alkydové nátěrové látky jsou obvykle oleji nebo mastnými kyselinami modifikované polykondenzační polymery polykarboxylových kyselin a polyalkoholů (Tomak a Gonultas 2018). Alkydové nátěry vytvářejí na povrchu film následkem autooxidace vysychavých olejů (Hýsek a kol. 2018). Jedná se o těkavé organické sloučeniny (VOC) uvolňující se při vytvrzování do ovzduší. Proto je jejich použití regulováno evropskými předpisy (Ifijen a kol. 2022). Proces tuhnutí je časově náročný (může trvat ovšem i 24 hodin) a závisí na teplotě. Nátěrový film je po vyschnutí tenký, pružný a celkově má dobrou přilnavost k podkladu (Ali a kol. 2001). Alkydy lze mísit s izokyanáty (uretanové alkydy), pryskyřicemi (kalafunou) nebo akryláty. Modifikace alkydových pryskyřic polyamidovými pryskyřicemi má obvykle dopad na jejich viskozitu, čímž vznikají tixotropní alkydové pryskyřice (Sharmin a kol. 2016). Studie Chakraborty a kol. (2009), Murillo a kol. (2011), Schönemann a kol. (2021) prokázaly, že hybridizace s uretanem může zvýšit houževnatost, chemickou odolnost, odolnost proti

oděru, UV odolnost alkydových pryskyřic a prodloužit dobu schnutí. Adhezi a rázovou houževnatost lze zvýšit přimícháním epoxidových pryskyřic (Ling a kol. 2014, Nagy a kol. 2021). Modifikace za účelem zlepšení barvostálosti probíhají oxidem titaničitým (Otabor a kol. 2019). Poměry těchto složek určují finální vlastnosti nátěru (Reinprecht a kol. 2020). Literární analýza ukazuje, že modifikace alkydových pryskyřic může zlepšit jejich potenciální využití v oblasti nátěrů na dřevo.

Akrylátové polymery

Akrylátové nátěrové látky (obvykle silnovrstvé silnovrstvé lazury) vytváří oproti alkydovým (obvykle tenkovrstvým lazurám) větší vrstvu filmu, jak potvrzuje obrázek 7. Akrylátové nátěrové látky vytvrzují fyzikálně odpařením rozpouštědla (Oltean a kol. 2010). V současné době se vyrábějí nejčastěji vodou ředitelné (disperzní) nebo méně často roztokové (rozpuštěné v organických rozpouštědlech) (Oberhofenerová a kol. 2018). Současný trend se zaměřuje na nátěrové systémy na vodní bázi, bez obsahu těkavých organických sloučenin (Nguyen a kol. 2017). Připravují se polymerací esterů kyseliny akrylové a methakrylové. Využitím různých poměrů těchto kyselin, lze ovlivnit fyzikální i chemické vlastnosti (Lokaj a Vavrušová 2010). Nicméně kopolymeru polyakrylátového segmentu jsou velmi citlivé na UV záření (Grüneberger a kol. 2015). Studie Nguyen a kol. (2017) ukazuje pozitivní vliv modifikace akrylátového nátěru pomocí nanočástic TiO_2 a ZnO na fotostabilitu. Rezaei Abadchi a kol. (2022) potvrzuje pozitivní výsledky pomocí nanočástic a doplňuje i modifikaci benzofenolem, který pomohl povrch chránit i při zkoušce solnou mlhou a částečně zabránil rzi a puchýrkům na povrchu. Pro akrylátové nátěry je charakteristická dobrá chemická odolnost, odolnost proti povětrnosti a změně barevného odstínu (Hýsek a kol. 2018). Jsou sice pružné, ale měkké (Hejdová 2011). Ačkoli jsou disperzní akrylátové nátěry celkově méně odolné než roztokové, z důvodů ekologie se vyrábějí více (Hýsek a kol. 2018).

Olejové nátěry

Hlavním elementem olejových nátěrových látek jsou přírodní vysychavé oleje rostlinného typu (Viitanen a kol. 1998). Přírodní oleje tvoří směsi triglyceridů vyšších mastných (nenasycených) kyselin (Ziglio a kol. 2018). Oleje vytvrzují chemicky autooxidační polymerizací (Salgová a Dvořák 2009). Molekuly oleje reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku hydroperoxidů, které se rozkládají na radikály iniciující polymerizaci oleje a vytváří se trojrozměrná síť (Sandberg 2016). Proces difuze kyslíku do olejového filmu je velmi pomalý a spodní část filmu zůstává dlouho měkká (Tolvaj a Faix 1995).

Z toho důvodu musí být vrstva aplikovaného olejového nátěru oproti ostatním druhům nátěrů velmi tenká, přibližně 40-50 μm na horizontálních površích a na vertikálních dokonce jen 25-30 μm (Zasimenko 2016). Pokud se aplikuje příliš silná vrstva, nebo dvě vrstvy oleje příliš krátce po sobě, může dojít ke zvrásnění olejového nátěru, nebo i nevytvrzení (Hejdová 2011). Obzvláště pozor je třeba dávat u méně savých nebo mastných povrchů. Tento jev se vyskytuje například u exotických dřevin (Wang a kol. 2019). Přimícháním takzvaných sikativ kovů (např. kobaltu, olova), nebo některých druhů pigmentů, lze urychlit vytvrzování (síťování) oleje (Sharratt a kol. 2009). Olejové nátěry jsou pružné a dobře odolávají tvarovým změnám. Jsou ovšem měkké a oproti ostatním nátěrům vyžadují v exteriéru pravidelnější údržbu (Rajput a kol. 2014). Přestože nejlépe zachovají původní vzhled dřeva, jsou náchylné ke ztrátě lesku a barvostálost je nižší než u ostatních nátěrových hmot (Hejdová 2011). Olejové nátěry se také používají jako chemicky modifikované alkydy (například fermeže) (Pánek a Reinprecht 2016). Lze využít i jako olejové barvy, které jsou suspenzí pigmentů a plniv v oleji modifikovaném pryskyřičnou složkou (Wang a kol. 2019). Díky své pružnosti se olejové barvy používají ve stavebních a tesařských výrobcích. Výhodou je i jejich snadná oprava (Oberhofnerova a kol. 2018).

3.5. Modifikace nátěrových systémů

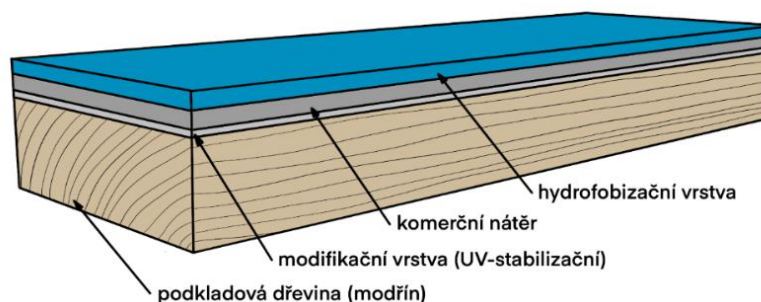
Celková trvanlivost vnějších nátěrů je do značné míry ovlivněna typickým dřevem pod povrchem (Sivrikaya a kol. 2011), ale také povrchovou vrstvou a polymerem, který je spojován penetrací (De Meier a kol. 2001), a hlavně používanými přísadami (Cogulet a kol., 2018). Pigmentované nátěry jsou vysoce trvanlivé, ale jejich nevýhodou je úplné zakrytí původní kresby a barvy dřeva (Vitosyté a kol. 2012). Naopak transparentní (průhledné) nátěry zachovávající původní dřevo mají ovšem nízkou životnost (Evans a kol. 2015, Pánek a Reinprecht 2016). Hlavním problémem je degradace těchto nátěrů slunečním zářením, zejména pak jeho složkou, UV zářením. Infračervené ani viditelné světlo nemají tak devastující vliv (Gaylarde a kol. 2011). Mnozí výrobci proto doporučují používání lehce pigmentovaných nátěrů v odstínu ošetřované dřeviny (například dubové dřevo ošetřit nátěrem s odstínem dubu) (Dawson a kol. 2008). Tímto kompromisem je dosaženo relativního zachování kresby a vzhledu dřeva s přijatelnou trvanlivostí (Cogulet a kol. 2018). Nedojde ke změně barvy dřeviny barvou nátěru. Pigmenty těchto nátěrů jsou schopny alespoň částečně pohltit UV záření (Herrera a kol. 2018). Další možností, a to zejména u transparentních nátěrů, je přimíchání takzvaných UV absorbérů do nátěrů,

kteře pohltí UV zářeni a sníží poškozeni nátěrového systému (Pánek a kol. 2018). Je to sice zlepšující řešení, nicméně ani tato modifikace sama o sobě nedokáže plně ochránit transparentní nátěr v exteriéru (Gaylarde a kol. 2011). Trvanlivost dřevěných povrchů vystavených venkovním podmínkám lze výrazně zlepšit ošetřením povrchu dřeva různými anorganickými sloučeninami (Papadopoulos a kol. 2019). Nejúčinnější jsou chemikálie obsahující chrom a zejména ty, které obsahují šestimocný chrom. Dřevo ošetřené těmito chemikáliemi vykazovalo výrazně zvýšenou odolnost vůči přirozenému venkovnímu povětrnostnímu procesu a následně zvýšenou trvanlivost nátěru (Rao a kol. 2019).

Povrch dřeva může výrazně ovlivnit adhezi (přilnavost) nátěrů a jejich celkovou odolnost proti vnějšimu zvětrávání (Herrera a kol. 2018). Velmi účinnou ochranu podkladové dřeviny zajišťují pigmentové nátěry vyznačující se relativně dlouhou životností, které však zakryjí přirozenou kresbu dřeviny (Hýsek a kol. 2018). Transparentní nátěry na dřevo zatím takovou odolnost nemají. V porovnání s pigmentovými snáze degradují v exteriéru, kde jsou plně vystaveny působení srážek, slunečnímu záření a jiným účinkům degradace (Evans a kol. 2015). Z tohoto důvodu směřuje zaměření čím dál více na transparentní nátěry, které jsou modifikovány UV absorbéry, stabilizátory HALS nebo částicemi pigmentů (zobrazeno na obrázku 8) (Pizzi a Mittal 2011, Oberhofnerová a kol. 2018).

Zvýšit odolnost lze pomocí několika způsobů:

- a) povrchová modifikace podkladového dřeva pomocí nanočástic, UV stabilizátorů, HALS (bráněné aminové světelné stabilizátory) nebo fungicidů (Nair a kol. 2018),
- b) modifikace samotných nátěrových hmot vhodnými přísadami – UV stabilizátory, HALS, nanočástice, transparentní pigmenty (Saha a kol. 2013),
- c) vhodná technologie nanášení nátěrových systémů (Forsthuber a kol. 2013) a použití vrchních hydrofobních vrstev (Pánek a kol. 2019).



**Obr. 8. Teoretické schéma nátěrového systému
(Upraveno dle Oberhofnerová a kol. 2018)**

Nanočástice

Nanočástice (zobrazeno na obrázku 8 c) se používají pro ochranu nátěrů před UV zářením (Wang a kol. 2014). Modifikace nanočásticemi spočívá ve změně smáčení způsobené nanorozměrovými strukturálními změnami morfologie povrchu (Croitoru a kol. 2017). Tyto metody pracují na principu odrazivosti záření pomocí nanočástic, či na základě absorpce pomocí absorbérů (Weichelt a kol. 2010). Nejpoužívanějšími nanočásticemi pro ochranu povlaku před fotodegradací jsou nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2) a oxidu zinečnatého (ZnO) (Kubovský a kol. 2018). Výhodou **oxidu titaničitého** je malá toxicita a obtížné vyluhování a obtížná degradovatelnost, nevýhodou je obtížná dispergovatelnost ve vodou ředitelných nátěrech a potenciální fotokatalytický efekt (Burniston a kol. 2004). **Oxid zinečnatý** má široké uplatnění díky svým optickým, elektrickým a tepelným vlastnostem. Oxid zinečnatý chrání nátěry před UV zářením a plísněmi (Feng a kol. 2019). Neutralizuje kyseliny vzniklé při oxidaci povlaku (Lykidis a kol. 2018). Nanočástice ZnO jsou dobře rozpustné v nátěru, zvyšují barevnou stabilitu a stabilizují lesk (Fernando 2004). Oxid zinečnatý má index lomu 2,0, který je velmi blízký indexu lomu průhledného polymeru (který je 1,5), a proto má malý vliv na průhlednost povlaku (Salla a kol. 2012). Nevýhodou je, že může způsobovat zvýšený vznik prasklin filmu během venkovní i umělé laboratorní expozice (Miklečić a kol. 2015). Polovodivé nanočástice, jako je TiO_2 a ZnO , jsou díky své elektronové struktuře fotoaktivní a absorbují UV záření (Nikolic a kol. 2015). Vysoká fotoaktivita však může vést k fotokatalytickému chování, které je u nanočástic ZnO nižší než u nanočástic TiO_2 (Faure a kol. 2013). Fotokatalytické chování vede k tvorbě volných radikálů, které mohou současně degradovat organický materiál, ve kterém jsou rozptýleny nanočástice, a který má chránit před UV zářením (Ren a kol. 2010, Ding a kol. 2011, Chen a kol. 2015). Fotokatalytické chování se využívá při výrobě samočisticích povlaků (například nátěry od firmy FN NANO www.nanospace.cz 6.12.2022). Aby ale byly účinné v nátěrech chránících před UV zářením, musí být nanočástice chráněny povrchovými úpravami organickými nebo anorganickými inertními materiály (Allen a kol. 2002). Nanočástice TiO_2 se ukázaly jako účinná UV ochrana pro aplikace akrylových nátěrů (Tsuzuki a kol. 2012). Dále Ammala a kol. (2002) zjistili, že nanočástice ZnO poskytují vynikající odolnost vůči degradaci UV zářením ve srovnání s organickými absorbéry při vhodných úrovních zatížení. Zhou a kol. (2005) uvedli, že UV-stabilita nanokompozitních nátěrů závisí nejen na vlastnostech nanočástic, ale také na jejich disperzi. Kromě toho

nanočástice ZnO vykazovaly nejlepší vlastnosti stínění proti UV záření pro nátěry ve srovnání s nanočásticemi SiO₂ a TiO₂.

UV Stabilizátó

UV stabilizátory (zobrazeno na obrázku 9 a) se používají jednotlivě nebo v kombinacích, aby se zabránilo oxidaci, štěpení řetězců, nekontrolovaným rekombinacím a síťovým reakcím, které jsou způsobeny fotooxidací polymerů (ligninu) (Boxall a kol. 1984). UV absorbéry rozptylují absorbovanou světelnou energii z UV paprsků jako teplo reverzibilním intramolekulárním přenosem protonů. To snižuje rychlost zvětrávání (Nikolič a kol. 2015). Nejvyužívanějším UV stabilizátory jsou benzotriazolové UV absorbéry. V čirých nátěrech jsou účinné při prevenci barevné změny (žloutnutí) modifikovaných akrylátových a polyuretanových čirých nátěrů (Chang a kol. 2000, Chou a kol. 2008) a polyesterového čirého nátěru (Shenoy a Marathe 2007). Kromě toho studie Changa a Choua (2000) prokázala, že přidání benzotriazolového UV stabilizátoru do bezbarvých nátěrů může také snížit jak zabarvení podkladového dřeva, tak i bezbarvého nátěru. Stejný benzotriazol UV stabilizátor, použitý v těchto studiích, byl také účinný při inhibici praskání čirého nátěru na vzorcích jedle a evropského dubu, vystavených zrychlenému povětrnostním vlivům (Aloui a kol. 2006). Předpokládá se, že tento pozitivní efekt je způsoben schopností UV stabilizátoru modifikovat elasticitu povlaku a zabránit jeho křehnutí při vystavení UV záření a vodě (Nikolič a kol. 2015). Absorbéry UV se obecně přidávají v množství 1 % až 5 % pro stabilizaci čirých nátěrů na dřevo, používaných v exteriéru, nebo je lze použít i v nižší koncentraci, pokud jsou v kombinaci s aminovým světelným stabilizátorem (HALS) (Hayoz a kol. 2003).

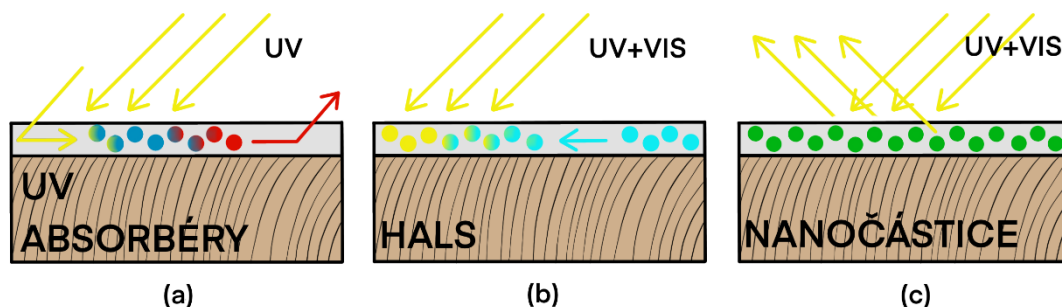
HALS radikálové lapače

UV stabilizátor nechrání oblast blízko exponovaného povrchu nátěrového filmu, jak naznačuje Lambert-Beerův zákon. Z toho důvodu se využívají k potlačení degradačních reakcí vznikajících volných radikálů za použití sféricky stíněných aminů nebo-li „hindered amine light stabilizers“ (= HALS - radikálové lapače, zobrazeno na obrázku 9 b) (Guo a kol. 2017, Yu a kol. 2010). Zachycují volné radikály v blízkosti povrchu a pomáhají tak předcházet povrchovým defektům. Vzhledem k tomu, že žádný z UV stabilizátorů není určen pro stínění vlnových délek nad 400 nm, protože musí zůstat bezbarvý, doporučují Schaller a Rogez (2007) použít stabilizátor ligninu, který zabraňuje fotooxidaci ligninu a vede tak ke zlepšení barevné stálosti dřevěného povrchu. Aktivní složka stabilizátoru ligninu je založena na speciálních monomerních derivátech HALS,

kteře zachycují radikály vznikající na povrchu dřeva viditelným světlem (Forsthuber a Grull 2010).

Hydrofobní nátěry

Hydrofobní nátěry odpuzují vodu, samy o sobě ale většinou nedokáží zajistit dostatečnou ochranu povrchu dřeva (Pánek a kol. 2017). Neochrání podkladové dřevo před povětrnostními vlivy, obzvláště pak před působení UV záření a viditelnými (VIS) spektry způsobujícími rozklad ligninu a vyplavování extraktivních látek. Jejich vyplavování je spojeno s vizuálními barevnými změnami (Ghosh a kol. 2009). Hydrofobní nátěry se snaží zachovat původní vzhled a odpuzují vodu díky špatnému smáčení povrchu ošetřeného dřeva. Jsou většinou penetrační, hydrofobní funkci zajišťují vosky, olejové složky, nanočástice anebo jejich kombinace (Cogulet a kol. 2018). Principem využití hydrofobních nátěrů je jejich aplikace jako vrchního nátěru pro zamezení synergického působení slunečního záření a vody (Turkulin a kol. 2006, Grull a kol. 2014). Hydrofobní nátěry mají výhodu snazší aplikace a nižší ceny ve srovnání s jinými modifikacemi, a navíc zachovávají původní vzhled dřeva, čímž pozitivně ovlivňují lidské vnímání (Ikei a kol. 2017). Vývoj nanotechnologií umožňuje nové hydrofobní povlaky (Samyn a kol. 2014). Dají se využít jako vrchní nátěr aplikovaný na jiném nátěru. Tyto kombinace nátěrů (nátěrové systémy) jsou postupně stále více využívanou ochranou dřeva proti povětrnostním vlivům, což potvrzují výsledky mnoha vědeckých studií, jako například De Windt a kol. (2014). Pro stabilizaci dřeva se používají hydrofobní nátěry v kombinaci s ochrannými pigmenty, které se používají v jednotlivých vrstvách nátěru, jakož i nanočástice, UV stabilizátory a HALS aplikované v ochranné penetrační vrstvě, zobrazeno na obrázku 9 (Grull a kol. 2014).



Obr. 9. Schematické znázornění principu účinku UV ochrany – UV absorbérů (a) HALS (b) a nanočástic (c) pro snížení degradačního účinku slunečního záření na povrchové vrstvy dřeva. a) záření absorbované a přeměněné na tepelnou energii pomocí UV absorbérů; b) škodlivé volné radikály absorbované a neutralizované HALS; c) záření odrážené a rozptýlené nanočásticemi (Upraveno dle Pánek a kol. 2018)

3.6. Stárnutí nátěrových systémů

Aby bylo možné ověřit vlastnosti nátěrových systémů, provádí se jejich regulované stárnutí za podmínek daných normou EN 927 (2019). Tato norma nám dává možnost stárnout nátěry dvěma základními způsoby, přirozeným stárnutím (EN 927-3) a umělým urychleným stárnutím (EN 927-6, nebo ISO 15110). Četné vědecké práce, například publikace Chang a Chou (2000), Huang a kol. (2012), Oberhofnerová a kol. (2018) byly zaměřeny na predikování degradace dřeva a materiálů na jeho bázi venku. Zmínění autoři prováděli testy umělého zrychleného stárnutí v klimatických komorách (UV komora, Xenonová komora). Vyhodnocovali poškození způsobené umělým stárnutím s pozitivními výsledky, nicméně zkoušky přirozeným stárnutím jsou stále realističtější (Moya a kol. 2017). Zkoušky přirozeným stárnutím probíhají mnohem pomaleji, protože vzorky jsou vystaveny podmínkám, které jsou blíže praktickému použití, jak uvádějí různí autoři, jako například Valverde a Moya (2010), Gonzalez de Cademartori a kol. (2015), Tomak a Gonultas (2018) a Pánek a kol. (2018). Výzkumná práce Oberhofnerové a kol (2018) potvrdila, že 12 týdnů v komorách zrychleného stárnutí simuluje 24 měsíců stárnutí v přirozených podmínkách. Právě délka expozice se ukazuje jako největší handicap přirozeného stárnutí. Rozdílné výsledky jsou však dosaženy i v závislosti na místě expozice (Valverde a Moya 2010). Hlavní rozdíl testování v přirozených exteriérových podmínkách, oproti testům prováděným laboratorně, je kontaminace biotickými škůdci, zejména plísněmi (Gupta a kol. 2011).

Přirozené stárnutí

Zkouška přirozeným stárnutím je základní zkouškou trvanlivosti nátěrů (Arpaci a kol. 2021). Zobrazena je na obrázku 10 a je definována normou ČSN-EN 927-3. Vzorky jsou umístěny ve speciálních stojanech pod úhlem 45°, vyvýšené nad zemí, nasměrované k jihu. Během zkoušky jsou vzorky vystaveny působení kompletního spektra slunečního záření (UV, IR, VIS), vodě ve všech formách skupenství, i ostatním abiotickým vlivům a kontaminaci biologickými škůdci (de Meijer 2001). Norma definuje celkovou odolnost nátěru podle změn posouzených vizuálně a zejména podle změn ochranných vlastností nátěru, vyhodnocených po 12 měsících expozice (Mattos a kol. 2014). V praxi se běžně využívá delší doba testování (od 2 až do 5 let) a častější měření hodnot vlastností (každých 6 měsíců), protože po 12 měsících nemusí být zřejmá degradace testovaných nátěrů a nátěrových systémů (Kropat a kol. 2020). Nejvýraznější změny nastávají okolo 24 měsíců, v závislosti na druhu nátěru či dřeviny (Miklečić a kol. 2017).



**Obr. 10. Přirozené stárnutí dřeva
(Pánek a kol. 2018)**

Umělé zrychlené stárnutí

K rychlejšímu testování se používá takzvané zrychlené umělé stárnutí. To se provádí v UV komoře a Xenonové komoře („Xenotestu“) (De Avila Delucis a kol. 2016). Testování v Xenonové komoře realističtěji simuluje ozáření prvků v exteriéru ve srovnání s testováním v UV komoře, ale v UV komoře jsou navíc vzorky namáhány kondenzací, což realističtěji simuluje namáhání vlhkostí. Provoz Xenonové komory je finančně náročnější (Štěrbová a kol. 2021).

UV komora

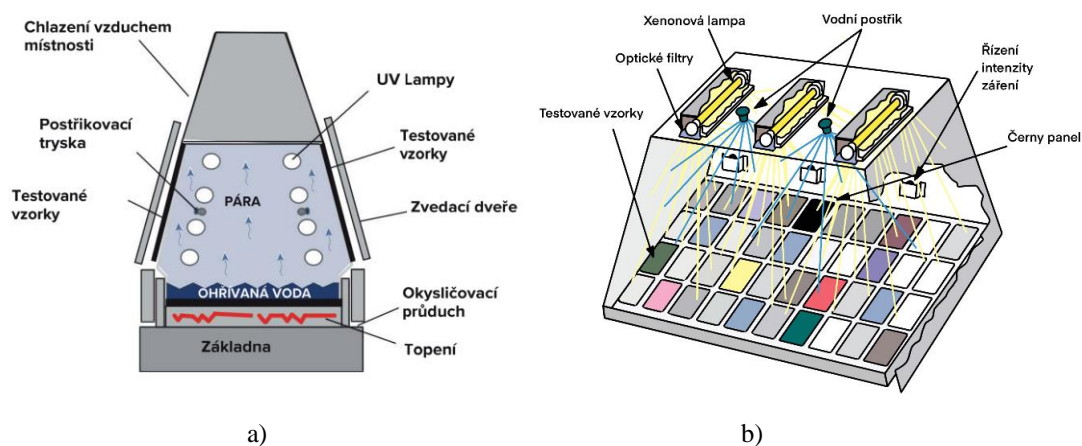
UV komora (obrázek 11 a) je základním nástrojem pro testování degradace nátěrů z pohledu odolnosti vůči UV záření ve spojení s namáháním kondenzací, postřikem vodou a zvýšenou teplotou (Kalnins a Feist 1993). Za účelem optimální simulace počasí v komoře dochází ke střídání cyklů definovaných normou ČSN EN 927-6 (2019) pro umělé stárnutí. Vzorky jsou během zkoušky namáhány kondenzací vlhkostí na povrchu. Kondenzační prostředí se využívá jako simulátor rosy. Tolvaj a Mitsui (2004) uvádí, že doba ovlhčení povrchů bývá v reálných podmínkách velmi vysoká, často přes 50% roční doby, a kondenzace vody má na degradaci nátěru větší vliv než déšť. Komora je navržena tak, aby testované vzorky zároveň tvořily boční stěny komory, takže jejich zadní stranu (umístěnou směrem ven z komory) neustále ochlazuje vzduch v laboratoři (20 ± 2 °C). Uvnitř komory je teplota vyšší a tím pádem dochází k neustálé kondenzaci na testovaném povrchu vzorku. Dále se pravidelně opakují cykly postřiku vzorků (při běžné teplotě v laboratoři a bez UV ozáření) a ozařování UV lampami (při zvýšené teplotě, bez

postřiku, pouze kondenzace). Postřik vzorků demineralizovanou vodou simuluje účinky deště a dochází k vyplavování produktů degradace. Střídání teplot v kombinaci s postřikem způsobuje mírné mechanické namáhání vzorků (Fukuta a kol. 2018). Ozáření lampami typu „UVA-340+“ simuluje sluneční světlo v části ultrafialového spektra s krátkou vlnovou délkou od kritické hodnoty 365 nm do mezní vlnové délky 295 nm. Tato část slunečního spektra nejvíce degraduje materiál. Popis parametrů jednotlivých cyklů je v tabulce 3.

Tabulka 3 Testovací cykly UV komory dle normy ČSN EN 927-6 (2019)

Krok	Funkce	Teplota	Doba trvání	Podmínky
1	Kondenzace	(45 +/- 3) °C	24 h	-
2	Kombinace kroku 3 + 4	-	144 h skládající se ze 48 cyklů po 3 hodinách skládajících se z kroku 3 a 4	-
3	UV	(60 +/- 3) °C	2,5 h	Nastavená hodnota ozáření 0,89 W/(m ² nm) at 340 nm
4	Postřik	-	0,5 h	Od 6 l/min do 7 l/min, UV záření vypnuto

Testování v této komoře probíhá dle ČSN EN ISO 16474-3 (Nátěrové hmoty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 3: fluorescenční UV lampy).



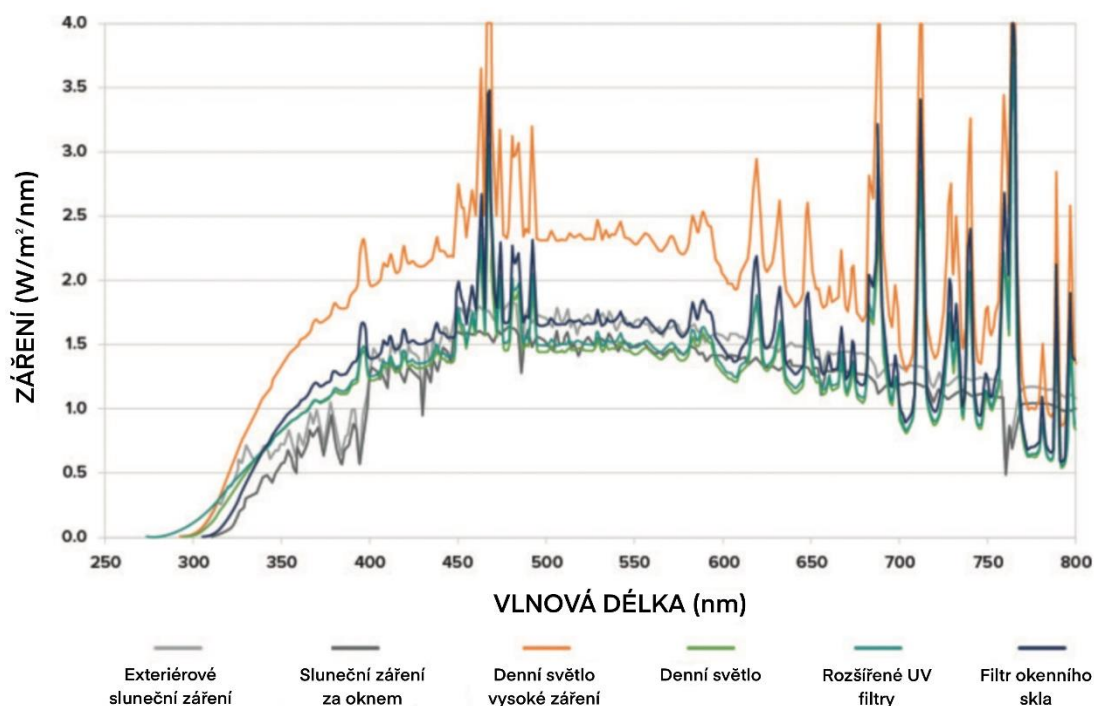
Obr. 11 Princip zrychleného stárnutí, UV komory (a) princip Xenonové komory (b)

(Upraveno dle <https://www.thermoline.com.au/quv-accelerated-weathering-tester/> 22. 9. 2019)

Xenonová komora

Xenonová komora (obrázek 11 b) simuluje degradace působené vlhkostí a zejména slunečním zářením v celém spektru záření (UV i IR), čímž je zajištěno

realističtější ozáření než v případě UV komory (Reinprecht a Grznárik 2015). K simulaci záření jsou použity xenonové výbojky, jejichž záření lze modifikovat optickými filtry. Příklady filtrů a hodnoty ozáření v závislosti na vlnové délce jsou znázorněny na obrázku 12.



Obr. 12. Závislost hodnot ozáření na vlnové délce

Upraveno dle Q-LAB (dostupné z <https://www.q-lab.com/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers/q-sun-xe-3> 18.9.2022)

Xenonové světlo simuluje sluneční záření realisticky pouze v případě dlouhodobého testu. Fotoindukované žloutnutí dřeva je rychlejší a větší v případě krátkodobého vystavení xenonovému světlu než u slunečního záření (Liu a kol. 2019). Podle výzkumu Tolvaj a Mitsui (2004) vykazoval počet karbonylových skupin generovaných ultrafialovým světlem absorbujících infračervené světlo kolem 1700 cm^{-1} a během FTIR analýz, dobrou korelaci s fotoindukovaným žloutnutím. Na druhé straně rtuťové světlo nenapodobovalo sluneční světlo (Dzurenda a kol. 2022). Rtuťová lampa však může být použita jako silný UV zářič (Sharratt a kol. 2009). V komoře je, v závislosti na druhu testu (definovaných v normách, například ISO 15110), možné nastavit zvýšenou teplotu, nebo teplotní cykly k vyvolání teplotních šoků. Vzorky jsou uloženy oproti UV komoře vodorovně a volitelný postřik destilovanou vodou poskytuje simulaci působení vlhkosti a mechanické eroze (Reinprecht a Šupina 2015).

3.7. Vybrané vyhodnocované vlastnosti nátěrových systémů

Aby bylo možné posoudit celkovou životnost nátěrového systému, využívá se měření charakteristických vlastností. Většina autorů zabývajících se problematikou nátěrů mezi základní řadí změnu barvy, lesku a smáčivosti povrchu (Pánek a kol. 2018, Cogulet a kol. 2018, Oberhofnerová a kol. 2018, Łukomski a kol. 2022).

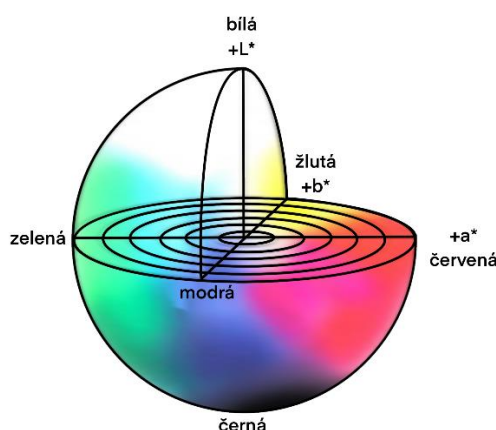
Měření změna barevného prostoru podle CIE Lab

Sledování barev pouze smyslovými vjemy je velmi subjektivní. Citlivost vnímání má u různých osob velmi odlišnou úroveň (Hall a kol. 2013). Dalším vlivem je vnější osvětlení a celkové světelné podmínky v čase pozorování. Za účelem možnosti určování a měření změny barev byla vyvinuta metoda využívající trichromatickou soustavu CIE (Baar a Gryc 2012). Tímto způsobem lze jakoukoliv barvu viditelného spektra rozložit na základní složky barvy x, y, z – takzvané kolorimetrické souřadnice zobrazené na obrázku 13 (systém CIE Lab značený L, a, b) (Bohnert a kol. 1999). Systém CIE rozkládá barevné spektrum do trojrozměrných souřadnic L, a, b, kde:

L je jas, nebo světlost barvy od 0 (černá) do 100 (bílá),*

a je souřadnice s odstínem mezi červenou (+ 60) a zelenou (– 60),*

b je souřadnice s odstínem mezi žlutou (+ 60) a modrou (– 60).*



Obr. 13. Barevné spektrum
(Upraveno dle Pánek a kol. 2019)

Celkové barevné změny ΔE^* (CIE 1986) se vyhodnocují podle rovnice (1) relativní barevnou změnou (ΔL^* , Δa^* , and Δb^*) dle tabulky (4) (Sluzker a kol. 2011):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Tabulka 4 Tabulka barevných změn dle normy EN 927-3(2020)

$0.2 > \Delta E$	neviditelný rozdíl
$0.2 < \Delta E < 2$	malý rozdíl
$2 < \Delta E < 3$	barevná změna viditelná s vysoce kvalitním filtrem
$3 < \Delta E < 6$	barevná změna viditelná s středně kvalitním filtrem
$6 < \Delta E < 12$	vysoké barevné změny
$\Delta E > 12$	odlišná barva

Měření změny lesku

Lesk povrchu je schopnost nátěru odrážet světelné paprsky podle Snellova zákona lomu z hlediska makroplochy jeho povrchu (Poláček 2003). Lze provést měření při úhlech $20^\circ, 60^\circ, 80^\circ$. Nejvíce využívané je měření při úhlu 60° , který je použitelný pro všechny typy nátěrů, úhle 20° ke pro vysoce lesklé nátěry a úhle 85° pro nátěry s nízkým leskem, matné nátěry (Pánek 2015). Rozdělení povrchů podle lesku se stanovuje měřením odraženého světla při úhlu 60° postupem stanoveným ČSN EN ISO 2813. Dle této normy se rozlišují tyto třídy lesku znázorněné v tabulce 5.

Tabulka 5 Třídy lesku (ČSN EN ISO 2813)

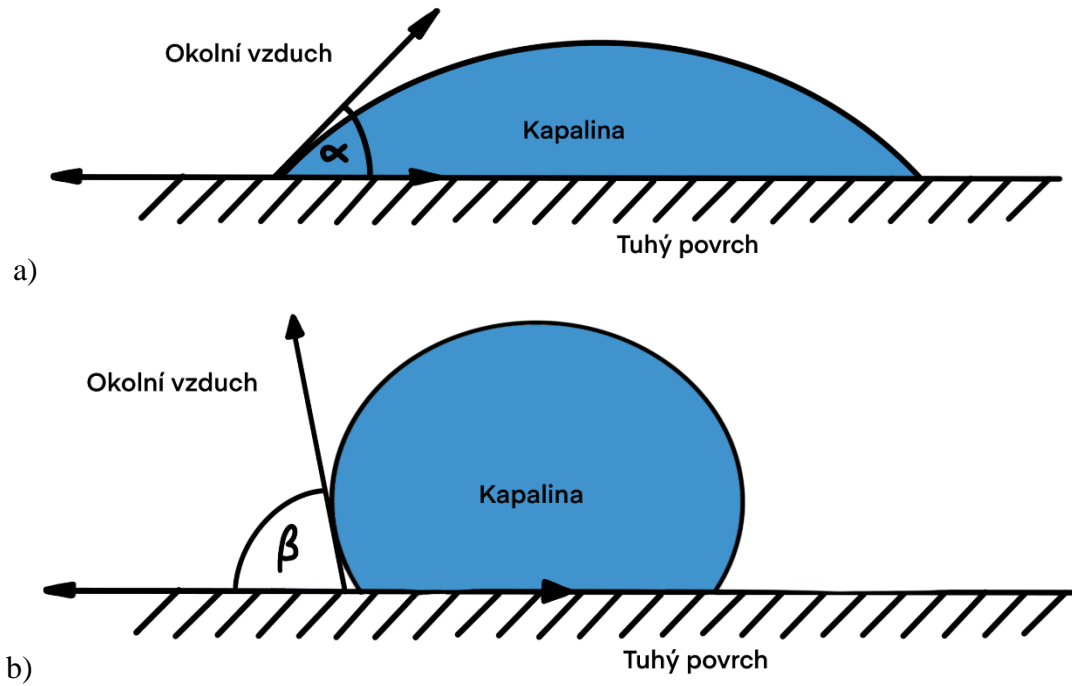
matný	koeficient odrazu do 10
polomatný	koeficient odrazu od 10 do 35
pololesklý	koeficient odrazu od 35 do 60
lesklý	koeficient odrazu od 60 do 80
vysoce lesklý	koeficient odrazu větší než 80

Trvanlivost nátěru je leskem ovlivněna v malé míře. Na lesklý povrch se zachytává menší množství nečistot a lépe se čistí. Tím se může prodloužit trvanlivost původní barvy a barevného odstínu nátěru. Obvykle lesk klesá stárnutím (Pánek 2015).

Měření kontaktního úhlu

Smáčivost kapaliny na povrchu je vyjádřena tzv. úhlem smáčení neboli kontaktním úhlem (Scheikl a Dunky 1998). Kontaktní úhel je vyjádřen úhlem svírajícím mezi tečnou k povrchu kapky (naznačeno na obrázku 14), vedenou v bodě styku kapky s povrchem (Benkreif a kol. 2021). Úhel (α) menší než 90° je definován jako smáčivý, hydrofilní povrch (Obrázek 12a) a úhle (β) větší než 90° jako nesmáčivý, hydrofobní (Obrázek 12b). Smáčivost povrchu je ovlivněna několika faktory. Nejvýznamnější se jeví drsnost a absorpce povrchu (Martha a kol. 2020). Absorpci povrchu zásadním způsobem ovlivňuje povrchová úprava (Modifikace povrchu/nátěrový systém). Vhodně zvolenou

úpravou povrchu lze z dobře absorbujícího materiálu jako je dřevo, vytvořit materiál hydrofobní (Jankowska a kol. 2018). Odpudivost vody má vliv na odolnost povrchu. Materiál dobře absorbující kapaliny je náchylný k vyplavování látek nanesených k jeho ochraně, látek jeho vlastní struktury (například extraktivní látky dřeva) nebo i může způsobovat hydrolyzu povrchu materiálu. Cílem modifikace je, aby byl kontaktní úhel v průběhu její životnosti ideálně konstantní, případně docházelo jen k malým změnám (Jankowska a kol. 2020).



Obr. 14. Smáčivost povrchu, (a) smáčivý povrch, (b) nesmáčivý povrch

4. Metodika

V následující části práce je uvedena metodika, kde je popsán postup přípravy vzorků a charakterizovány použité přístroje dle zkušebních postupů. Dřeviny byly vybrány na základě údajů popsaných v kapitole 2.3. Neošetřené vzorky jednotlivých dřevin lze vidět na obrázku 15.



Obr. 15. Vybrané dřeviny

Zvolené dřeviny

Pro tuto disertační práci byly zvoleny 4 druhy dřevin. Z důvodů uvedených níže v textu byly vybrány vzorky dřevin dubu letního, modřínu opadavého a smrku ztepilého.

Dub letní (*Quercus petraea* L.)

Vlastnosti dubového dřeva jsou široce oceňovány (Hrčka 2019). Dubové dřevo se vyznačuje trvanlivostí proti biologickým poškozením, a proto se využívá v exteriéru (v podobě mostů, pergol, balkonů nebo zahradního nábytku) na druhé straně má však problematickou reakci na nátěry v důsledku komplikované morfologické struktury s velkými otevřenými cévami (Wagenführ a kol. 2007) a relativně vysokým obsahem tříslovin, které ovlivňují životnost aplikovaných nátěrů. Dub obsahuje poměrně vysoké množství fenolových extraktů, zejména vescalaginu, kastalaginu, galských a ellagových kyselin (Zahri a kol. 2007), což způsobuje problémy v oblasti trvanlivosti povrchové úpravy (Sivrikaya a kol. 2011; Arpaci a kol. 2021).

***Modřín opadavý* (*Larix decidua* L.)**

Modřínové dřevo se vyznačuje poměrně vysokou přirozenou odolností proti biologickému poškození (EN 350 2016), hustotou, pevností a esteticky hodnocenou texturou a barvou (Grull a kol. 2016). To zařazuje modřínové dřevo jako vhodné pro venkovní použití— např. fasády, ploty, okna, terasy, zábradlí atd. — avšak i pro využití v interiéru např. schodiště, podlahy nebo masivní nábytek. Modřín evropský je dřevina s vysokým obsahem kyselin a extraktivních látek (zejména pryskyřic a arabinogalaktanů) (Bergstedt a Lyck 2007), což komplikuje aplikaci nátěrových systémů a zachování jejich dlouhé životnosti (Oberhofnerová a kol. 2019).

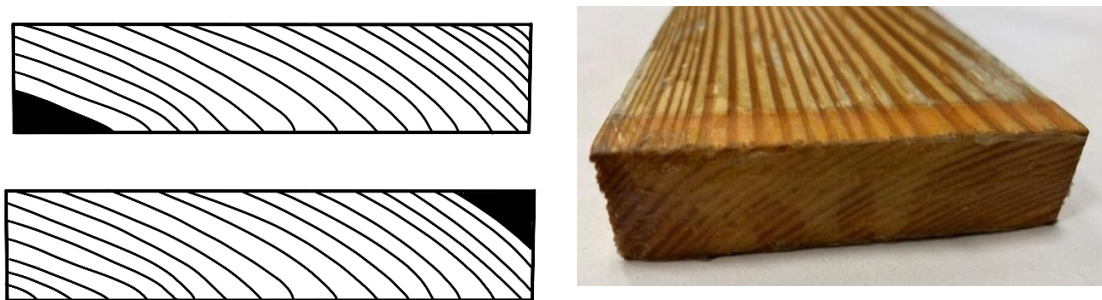
***Smrk ztepilý* (*Picea abies* L.)**

Smrk ztepilý je běžná a velmi významná dřevina především ve střední Evropě, používaná na průmyslové a stavební konstrukce, mosty, nábytek, hudební nástroje, sportovní náčiní a další využití. Jeho nevýhodou je nižší přirozená odolnost a je velmi špatně impregnovatelný. Jedná se ovšem o nejvíce využívanou domácí dřevinu (Rowell 2005).

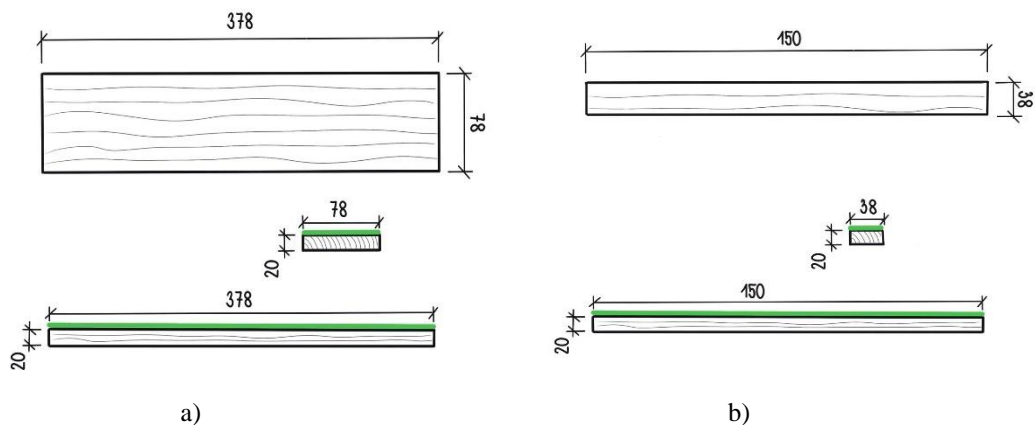
Příprava zkušebních těles

I přesto, že na každém zkušebním tělese probíhalo několik měření bylo potřeba, pro každou testovanou proměnou minimálně 4 tělesa, aby v případě znehodnocení nedošlo ke ztrátě dané proměnné. Materiál na výrobu zkušebních těles byl pořízen od dodavatele z Jižních Čech, kde proběhl i prvotní pořez na hrubé přířezy, z důvodů lepší manipulace. Materiál byl ve formě hrubých přířezů uskladněn ve skladu řeziva, kde proběhlo přirozené sušení dřeva v hrani (vlhkost do 20 %). Přirozené sušení bylo zvoleno z důvodů větší šetrnosti k materiálu, tak aby se snížilo riziko vzniku vnitřních trhlin v materiálu, které by mohly ovlivnit výsledky. Průměrné klimatické podmínky v období výzkumu jsou uvedeny v tabulce 4. Následně bylo řezivo v klimatické komoře dosušeno, při podmínkách 20 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 ± 5 %, na vlhkost 12 ± 2 %, kterou definuje norma. Z přířezů byly vymanipulovány vady (suky, praskliny a smolníky) a nepříliš trvanlivé bělové dřevo do maximální normou přípustné míry. Rozměry zkušebních těles byly ve dvou velikostech podle typu stárnutí. Vzorky pro přirozené stárnutí měly rozměr 378x78x20 mm (podélný x tangenciální x radiální) a vzorky pro zrychlené umělé stárnutí 150x38x20 mm (podélný x tangenciální x radiální). Schéma rozměrů je patrné na obrázku 17. Orientace vláken je znázorněna na obrázku 16 a vychází z normy EN 927-3. U jádrových dřevin (Dub, Modřín), majících bělovou část jen velmi

úzkou, bylo dbáno na to, aby běl nebyla blíže než 10 mm k testovanému povrchu a orientace vláken byla mezi 5° - 45° (vztaženo k testované ploše). U smrku bylo cílem omezit obdobně oblast vyvrátého dřeva. Zkušební vzorky byly standartně přebroušeny brusným papírem zrnitosti 120, jelikož tento způsob zajišťuje nejlepší adhezi, jak je vysvětleno v kapitole 3. Čelní plochy všech těles byly utěsněny nepropustnou vrstvou (nejčastěji transparentním silikonem), aby nedocházelo k ovlivnění výsledků nadměrným příjmem vlhkosti. Boční a zadní strany byly natřeny vždy stejným způsobem jako testovaná plocha.



Obr. 16. Příklad vzorky s jádrovým dřevem



Obr. 17. Vzorky dle normy EN 927-3 (2019) pro přirozené stárnutí (a), vzorek dle normy EN 927-6 (2019) pro umělé stárnutí (b) (zeleně označena vrstva nátěru).

V tabulce 6 jsou uvedeny referenční hodnoty zkušebních těles. Každá testovaná sada obsahovala dva referenční vzorky bez povrchové úpravy, aby bylo možné vyhodnocovaná data vztáhnout k podkladové dřevině, a tím ověřit efektivnost ochrany. Na základě rešerše a odborné diskuse se zástupci komerčních firem byly vytypovány různé druhy komerčních nátěrů. Informace uváděné výrobcem byly před zahájením testování zkušebně otestovány v komoře pro zrychlené stárnutí, aby bylo možné vyselektovat různé druhy.

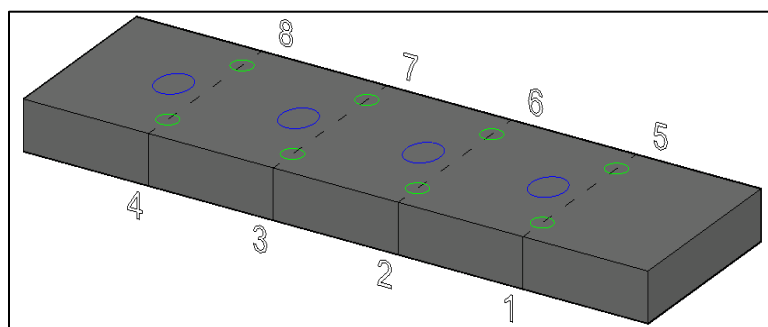
Tabulka 6 Základní vlastnosti testovaných dřevin

Druh testovaného dřeva	Přirozená trvanlivost (dle EN 350)	Barevné parametry (dle EN 927-3)			Lesk	Kontaktní úhel
		L	a	b		
Dub letní	2	72,42	10,53	23,03	8,0	60,9
Modřín opadavý	3-4	71,83	11,05	22,07	6,5	47,9
Smrk ztepilý	4-5	83,76	3,79	19,67	14,1	76,8

Pozn. Přirozená trvanlivost byla převzata dle normy EN 350, kdy 1 značí nejvyšší přirozenou trvanlivost a 5 nejnižší. Hodnoty uvedené byly určeny z měření 10 referenčních vzorků barvy, lesku a kontaktního úhlu.

Značení vzorků

Každý vzorek měl své unikátní označení. Příklad označení je možné vidět na obrázku 18. Na testovaných místech pak vždy byla prováděna měření, tak aby nebyly výsledky ovlivněny heterogenností materiálu.

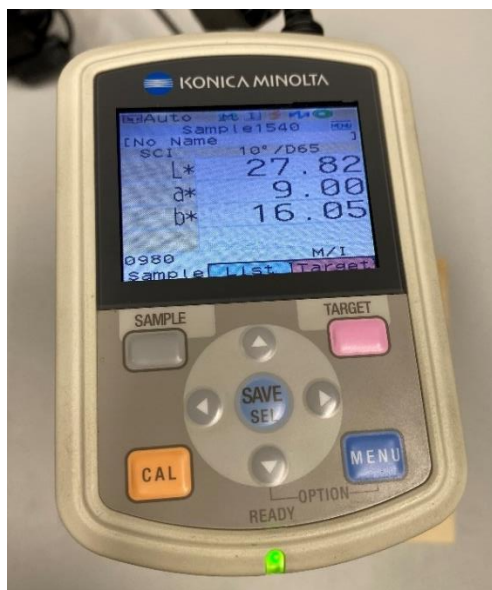


Obr. 18. Příklad označení míst na vzorku a oblasti měření – zelenou pro spektrofotometr, modrou pro leskoměr

Stanovení vybraných vlastností

Měření změny barvy

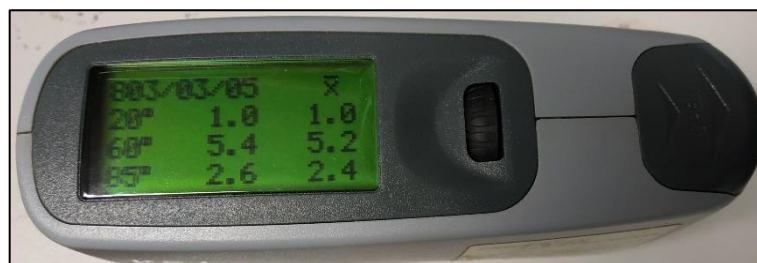
Změna barvy byla vyhodnocována podle EN 927-3 (2019) pomocí spektrofotometru Konica Minolta CM 600d (Konica Minolta Inc., Osaka, Japonsko) zobrazeném na obrázku 19. Pro pozorování odrazu byla zahrnuta zrcadlová složka (režim SCI) pod úhlem 10° a geometrií d/8 se standardem osvětlení D65 (odpovídající dennímu světlu v 6500 K). Pro každou dobu zvětrávání bylo provedeno osm měření na vzorku. Měření probíhalo na 8 označených místech každého vzorku.



Obr.19. Spektrofotometr KONICA MINOLTA

Měření změny lesku

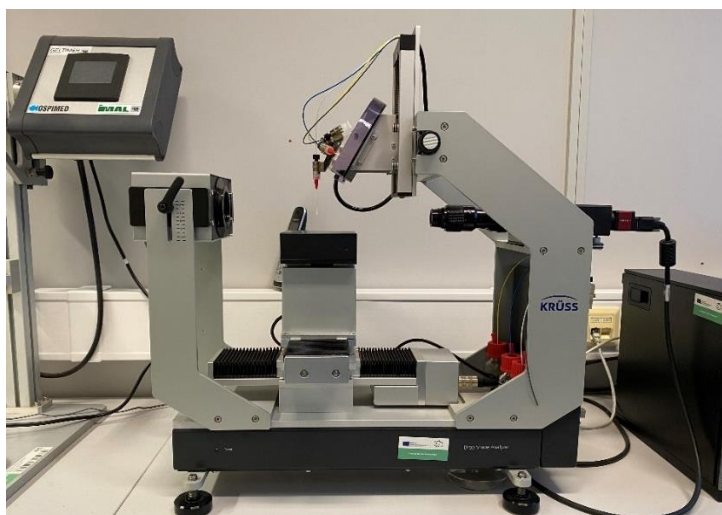
Lesk různých druhů nátěrů před, během a na závěr zkoušek povětrnostních vlivů byl měřen na základě EN ISO 2813 (2014) pomocí leskoměru MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, Čína) (Obrázek 20), následně byla vyhodnocována změna. Měření probíhalo na 4 označených místech každého vzorku.



Obr. 20. Leskoměr MG268-F2

Měření změny kontaktních úhlů

Kontaktní úhel vody na tečných plochách testovaných vzorků byl měřen pomocí goniometru Krüss DSA 30E (Krüss, Hamburg, Německo) (obrázek 21). Byla použita metoda přisedlé kapky, deset měření na vzorku bylo provedeno před a po 6 a 12 měsících NW s kapkami destilované vody s dávkovacím objemem 5 μ L. Měření probíhalo vždy na 10 místech každého vzorku na předem označených místech.



Obr. 21 Goniometr Krüss DSA 30E

Makroskopické a mikroskopické hodnocení

Povrchy vzorků byly periodicky testovány a rovněž byly vyhodnocovány makroskopické změny pomocí skeneru Canon 2520 MFP s rozlišením 300 DPI (Canon, Tokio, Japonsko). Vizualně byly analyzovány vzniky trhlin, defoliace nátěrových systémů. Mikroskopické strukturální změny nátěrových systémů a povrchu vzorků, tvorba ruptur, napadení plísněmi a 3D-obrazy povrchových profilů byly také studovány pomocí konfokálního laserového skenovacího mikroskopu Lext Ols 4100 (Olympus, Tokio, Japonsko) se 108násobným zvětšením (obrázek 22).



a)



b)

Obr. 22 Konfokální mikroskop OLYMPUS (a) pořízený snímek zdegradovaného povrchu (b)

Pozn. „Černé kuličky“ na obrázku (b) jsou spory plísní na povrchu vzorku vystavenému dvouletému zatížení přirozeného stárnutí

Metody stárnutí nátěrů

Stárnutí zkušebních těles probíhalo prvotně v komorách (Obrázek 23) pro zrychlené stárnutí. Komory pro zrychlené stárnutí byly kombinovány s klimatickou komorou, zatěžující vzorky extrémními teplotami od $-20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ do $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



a)



b)

Obr. 23 Komory pro zrychlené stárnutí
a) UV komora b) Xenonová komora

Výsledky byly porovnávány s daty naměřených přirozeným způsobem stárnutí. Stojany byly umístěny směrem na jih dle požadavků normovaného testování.

Klimatické podmínky

Klimatické podmínky, které by mohly ovlivnit průběh a rozsah degradace, jsou uvedeny v tabulce. V tabulce 5 jsou uvedeny za poslední 4 roky, kdy probíhalo testování. Data byla naměřena meteostanicí ČZU a jsou dostupná z <http://meteostanice.agrobiologie.cz/> (4.12.2022).

Tabulka 7 Průměrné roční hodnoty

Rok	Průměrná teplota (°C)	Průměrná relativní vlhkost vzduchu (%)	Celkové srážky (mm)	Průměrné sluneční záření (kJ/m ²)
2018	11,14	66,72	379,00	11899,30
2019	10,95	68,19	443,10	11387,02
2020	10,56	68,61	574,80	11169,72
2021	8,92	72,38	568,93	10416,25

Statistické vyhodnocení

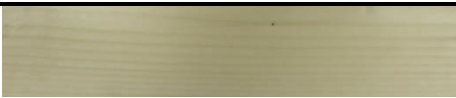




Získaná data byla zpracována standardními statistickými metodami a softwary. Pomocí softwaru MS EXCEL 2018 (Microsoft, USA) proběhlo prvotní zpracování dat. Následovalo vyhodnocení v programu Statistica 14 (StatSoft, USA). V softwaru Statistica byly vyhodnocovány data, k čemuž byly využity funkce (průměr, směrodatná odchylka, analýza rozptylu ANOVA) při stanovené hladině významnosti $\alpha=0,05$. Před samotným vyhodnocením pomocí ANOVA jsme vyloučili odlehlé hodnoty pomocí Dean-Dixonův testu, dále jsme potvrdili normalitu dat pomocí histogramů, a poté byla vyhodnocena homogenita rozptylů pomocí F-testu (Fisher). Tam, kde se potvrdila statistická významnost pomocí ANOVA jsme hodnotili i post-hoc testy (Tuckey). Pro některá vyhodnocení se využil Spearmanův korelační koeficient. Statisticky vyhodnocovány byly zejména změny barvy (včetně jejich jednotlivých částí), lesku a smáčivosti povrchu, v závislosti na významnosti těchto proměnných a jejich faktorů ovlivňujících jako jsou například druh dřeviny a modifikace povrchu.

5. Syntéza výsledků publikovaných článků

Výsledky práce jsou uvedeny formou souhrnu článků publikovaných v časopisech vědecké databáze Web of Knowledge a databáze SCOPUS. V této kapitole jsou představeny výsledky mé disertační práce. Jednotlivé separáty článků jsou v kapitole 8.

Jak bylo přiblíženo v rešeršní části, celkovou odolnost nátěrového systému ovlivňuje řada faktorů. Jedním z nich je samotná podkladová dřevina. První studie („*Influence Of Wood Species On Quality Of Exterior Transparent Acrylic Coating During Outdoor Exposure*“) se zabývá vlivem základní dřeviny na celkovou životnost a stálobarevnost vybrané vodou ředitelné akrylátové venkovní barvy. Pro tuto studii byly zvoleny vzorky dřeva smrku ztepilého (*Picea abies* L.) a dubu letního (*Quercus robur* L.). Tyto dřeviny byly zvoleny z důvodů jejich všeobecně rozšířeného využívání, a také jakožto druhů dřevin, které vhodně reprezentují listnaté dřeviny (Dub letní) a jehličnaté (Smrk ztepilý). Vzorky byly ošetřeny komerčním akrylátovým nátěrovým systémem, který je oblíbeným způsobem ochrany dřeva proti povětrnostním vlivům při venkovním použití, což vyplynulo z diskuse s odbornou veřejností. Akrylátový silnovrstvý transparentní nátěr na vodní bázi s fungicidem (5-chlor-2-methylisothiazol-3(2H)-on) a UV stabilizátory (na bázi benzotriazolů) byl aplikován ve dvou vrstvách (každá vrstva v množství 120 g.m⁻²). Vzorky byly vystaveny vnějším povětrnostním vlivům podle EN 927-3 (2000) po dobu 6ti a 12ti měsíců. Výsledky ukázaly, že trvanlivost testovaného nátěru byla vyšší u smrku. Vliv podkladové dřeviny na celkovou životnost a barvostálost zvolené akrylátové vodou ředitelné venkovní nátěrové hmoty je zřejmý a tento předpoklad byl tedy potvrzen. Transparentní nátěry na venkovní dřevo, zejména dubu letního (*Quercus robur* L.), mají celkově nízkou životnost, a i z tohoto důvodu jim je v další části práce věnována větší pozornost. Přesto byla u dubového dřeva zjištěna výrazná barevná změna způsobená fotodegradací základního dřeva, a to z důvodu jeho světlejšího odstínu. Tohle je shrnuto v tabulce 8, která ukazuje negativní vliv dubu na celkovou životnost testovaného nátěru.

Tabulka 8 Vliv podkladové dřeviny na životnost nátěrového systému

Doba testování	Smrk – Referenční	Smrk – Ošetřený
0 měsíců		
6 měsíců		
12 měsíců		
	Dub – Referenční	Dub – Ošetřený
0 měsíců		
6 měsíců		
12 měsíců		

Efekt podkladového dřeva byl prokázán nejen na barvostálosti nátěru, ale i na hodnotách lesku a smáčivosti povrchu, která byla vyhodnocena pomocí kontaktního úhlu. Klesající tendence těchto hodnot potvrdila, a to dokonce v takové významnosti, že hodnoty smáčivosti nebylo možné po určité době již místy testovat. Na základě několika prací se potvrdila hypotéza, že je dub letní obecně komplikovanější na povrchovou úpravu nátěry, zejména transparentních s větší průhledností (Evans a kol. 2015, Aloui a kol. 2007). Efekt je ještě výraznější u stromů s vysokým obsahem extraktivních látek a nerovnoměrnou morfologickou strukturou (Grüll s kol. 2014, Grill a kol. 2016). Výsledky potvrzují, že u porézních dřevin s velkými cévami, jako je dub, dochází lokálně vlivem povětrnostních vlivů k pronikání nátěrů a v těchto dřevinách nátěry rychle degradují a je nutná jejich rychlejší obnova (Šimůnková a kol. 2022). Opomenout nelze ani ztrátu přilnavosti nátěru pro působení povětrnostních vlivů, neboť jde o komplexní jev, související nejen se změnou povrchových charakteristik jednotlivých dřevin ale i jejich fotodegradací (Hochmańska-Kaniewska a kol. 2022), a tím i s depolymerizací a ztrátou vnitřní soudržnosti nátěrového systému (Evans a kol. 2015). Předúprava

povrchu, jak uvádí Forsthuber a Grüll (2010) formou plniců pórů může výrazně ovlivnit i odolnost nátěru na dubu.

Ve studii „*Influence Of Different Exposition Of Larch Wood Facade Models On Their Surface Degradation Processes*“ byly testovány vlastnosti neošetřeného modřínu (sibiřského i evropského) umístěných do modelů fasád, které byly vystaveny přirozenému stárnutí po dobu 24 měsíců (povrch dřeva po testu zobrazen na obrázku 24.).



a) Poškození prasklinami

b) Poškození výronem pryskyřice

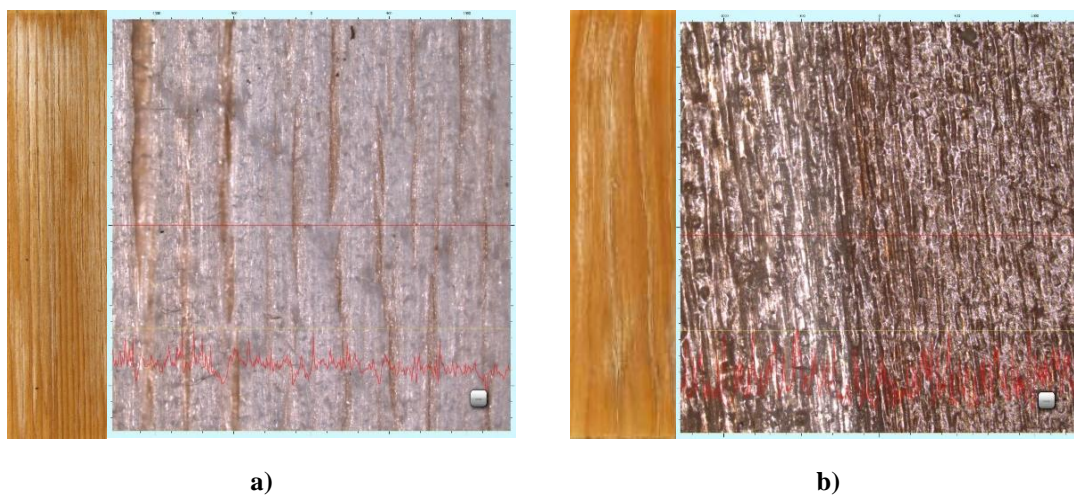
Obr. 24 Zdegradovaný povrch modřínu

Testované modely byly orientovány na jižní a severní světovou stranu. Na modelech byly sledovány změny barvy, lesku a kontaktního úhlu smáčení. Změny barev byly významné u všech modelů, ale obecně nejvýraznější celkové barevné změny vykazovaly fasádní modely ze sibiřského modřínu. Z hlediska typu expozice se ukázala severní světová strana, jako náchylnější k výskytu plísní, a to kvůli vyšší průměrné vlhkosti. Také tato světová strana vykazovala vyšší barevné změny oproti jižní světové straně, která byla ovšem náchylnější na výron pryskyřice. Pryskyřice má zejména svým výronem negativní vliv na odolnost nátěrového systému. Tato studie přispěla k pochopení problematiky degradace povrchu modřínu evropského a sibiřského v exteriérových podmínkách.

Na základně výsledků této studie byla navržena metoda řízeného vyluhování doprovodných látek, která je aplikována v článku „*Effect of Larch Wood Extractive Leaching on Accelerated Weathering Aging Durability of Oil-Based Coatings*“. Dřevo modřínu má obecně vyšší obsah doprovodných látek, zejména pryskyřice, což má za následek diverzifikované parametry adheze nátěrové hmoty. Tyto látky se ovšem z povrchu dřeva časem vyplavují (=vyluhují – záleží na individuálním výkladu). Nulovou hypotézou tedy bylo „Vyluhováním doprovodných látek lze zvýšit životnost nátěrů“.

V následující studii tedy byly hodnoceny vlivy řízené degradace povrchu dřeva před aplikací nátěrového systému. Vzorky modřínového dřeva (*Larix decidua*, Mill.) byly vystaveny působení exteriérových přírodních vlivů v Praze (Česká republika) podle EN 927-3 (2020) po dobu 10ti a 20ti týdnů. Referenční vzorky byly zabaleny do alobalu a uloženy do klimatizační komory. Vzorky takto stařeny byly následně sterilizovány v autoklávu, z důvodu možné kontaminace povrchu plísněmi, kterou bylo nutné vyloučit. Zkušební vzorky byly ošetřeny dvěma olejovými nátěrovými systémy, které byly vybrány na základě jejich vlastností (V-420 a V-429). V dalším kroku byly vystaveny umělému stárnutí v UV komoře podle EN 927-6 (2019). Testování probíhalo v předem stanovených časových intervalech 0, 1, 3 a 6 týdnů, což přibližně odpovídá 0, 2, 6 a 12 měsícům v exteriéru. Hodnocenými faktory byla změna barvy, lesku a smáčivosti povrchu. Výsledky ukázaly mírně kladný vliv vyplavení povrchu v délce trvání 10ti týdnů před aplikací nátěrového systému. Tento výzkum potvrdil, že pokud odstraníme z povrchu dřeva látky, které snižují kvalitu přilnavosti povrchové úpravy (například mastnota ve formě tuků nebo pryskyřic) dojde k lepšímu zesíťování nátěrové hmoty s podkladovou dřevinou a zvýší se tím i celková odolnost nátěru, nebo alespoň jejich částí. Tato úmyslná degradace povrchu nesmí ovšem trvat příliš dlouhé časové období, jako zlomové se dá označit 10 týdnů. Při zvětrávání povrchu 20 týdnů došlo ke snižování efektu, či dokonce k efektu opačnému. Závislost stárnutí povrchu před nánosem nátěrové hmoty vykazovala nejpříznivější hodnoty u hodnocení parametru změny barvy. I zde platí, že pokud byl povrch vyplavován před nátěrem po dobu 10ti týdnů, byly celkové barevné změny nejmenší, což je pozitivní výsledek. U parametru změny barvy pokračoval zlepšující se trend i pro vzorky po 20ti týdnech vyplavování, které vykazovaly nižší hodnoty této hodnotící charakteristiky. Byl tedy pozorován pozitivní trend modifikace. Výsledky potvrzují fakt, že i přes rozdílné výsledky z pohledu zvoleného nátěru (V 420 x V429) mělo vyplavení po dobu 10ti týdnů vždy pozitivní výsledky. Vyplavování povrchů dřevin kladně hodnotí i řada autorů jako například Feist a kol (1990) nebo Cogulet a kol. (2018). Zmínění autoři prokázali menší barevné změny u vzorků, které byly před aplikací nátěrové hmoty vyplaveny. Za plnohodnotnou alternativou k modřínu lze považovat douglasku, která je sice nepůvodní, introdukovaná dřevina, ale má potenciál nahradit ubývající původní druhy dřevin (smrk, modřín). Svou produkcí je přirovnávána k ostatním jehličnatým dřevinám, oproti modřínu má ale nižší obsah pryskyřice (Zeidler a kol. 2022). Zde lze spatřit další možné směry výzkumu a porovnat vlastnosti spojené s životností nátěrových hmot.

Efektům prvotní úpravy podkladového dřeva za předpokladu prodloužení životnosti transparentních nátěrů se zabývala studie „*Caffeine and TiO₂ Nanoparticles Treatment of Spruce and Beech Wood for Increasing Transparent Coating Resistance against UV-Radiation and Mould Attacks*“. Byl zde testován kofeinový roztok a roztok komerčního přípravku „FN-NANO® FN-1“ s příměsí nanočástic TiO₂ rozpuštěných ve vodní disperzi. Použití nanočástic TiO₂ je zajímavou možností pro zvýšení biorezistence souběžně s fotostabilizací dřeva a použití kofeinu je ekologickou alternativou. Studie byla realizována na dřevině smrku a buku. Pro tuto práci jsou podstatné výsledky na smrku, a proto mu bude věnována vyšší pozornost. Smrk byl zvolen, protože se jedná o často využívanou dřevinu v našich klimatických podmínkách. Vzorky byly po aplikaci modifikace ošetřeny olejovými a akrylátovými nátěry. Stárnutí nátěrového systému probíhalo pomocí umělého zvětrávání v UV komoře a trvalo celkem 6 týdnů. Analýza degradace proběhla pomocí charakteristik změny kontaktního úhlu (roztokem destilované vody), lesku a barvy. Na zkušebních tělesech proběhla analýza makroskopických i mikroskopických změn viditelných na obrázku 25. Vedlejším efektem pro tuto práci bylo zvýšení odolnosti růstu plísní, kde byl v několika případech viditelný pozitivní efekt ošetření nanočásticemi TiO₂.

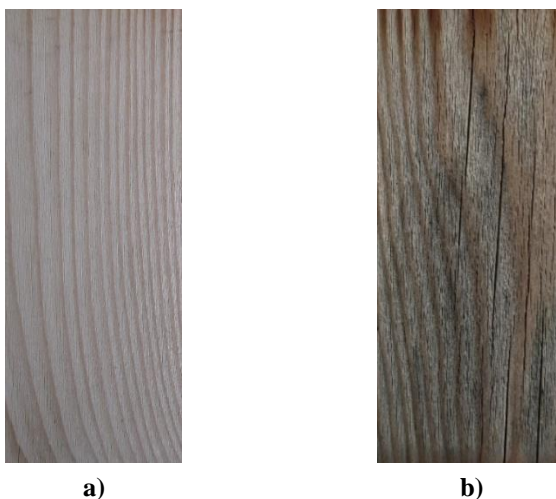


Obr. 25. Porovnání a) neošetřeného a b) ošetřeného povrchu roztokem 10 % FN-NANO

Na základě výsledků lze ke zvýšení celkové životnosti transparentního akrylátového nátěru doporučit modifikaci povrchu smrkového dřeva 15% roztokem disperze FN-NANO® anebo 2% roztokem kofeinu. U olejového nátěru nebyl sledován pozitivní účinek ošetření. Nižší koncentrace ochranných látek nebyly dostatečně účinné

a nebyl potvrzen ani synergický efekt použití kombinace roztoků. Pozitivních efektů aplikace nanočástic TiO₂ dosáhli také autoři Wang a kol. (2014) a Pánek a kol. (2018).

Dřevo ošetřené nátěrem má v exteriéru tendenci podléhat poměrně rychlému znehodnocení, obzvláště v případě dubu. To je způsobeno mimo jiné i sníženou odolností vůči dešťové vodě, která podporuje i další degradační procesy, například vyplavování extraktivních látek. Vrchní hydrofobní vrstva může zvýšit odolnost vůči vodě, a proto se další studie zabývala využitím hydrofobních nátěrů. Výsledky experimentů byly publikovány v článku „*Effectiveness of Two Different Hydrophobic Topcoats for Increasing of Durability of Exterior Coating Systems on Oak Wood*“ v němž se potvrdilo, že nátěrový systém s využitím hydrofobní vrstvy může mít vliv na celkovou životnost dubu v exteriéru pozitivní i negativní. V tomto experimentu byly jako vrchní vrstvy testovány dva hydrofobní nátěry na odlišné bázi, syntetické a vodou ředitelné akrylátové pryskyřici s voskovými přísadami. Vrchní hydrofobní vrstvy byly nanесeny na 24 různých nátěrových systémů (na akrylové, alkydové i olejové bázi) a jako podklad bylo využito dubové dřevo. Stárnutí nátěru probíhalo v UV komoře pro umělé zrychlené zvětrávání a trvalo 6 týdnů. Mezi sledované charakteristiky patřily změny barvy, lesku, smáčení povrchu a byly provedeny mikroskopické analýzy natíraných povrchů během zvětrávání. Z analýzy výsledků vyplývá pozitivní vliv vrchní hydrofobní vrstvy. Tento výsledek potvrzují i autoři Pánek a Reinprecht (2014) nebo Turkulin a kol. (2006), že se ve většině případů zvyšuje odolnost testovaných nátěrových systémů. Ukázalo se však, že účinnost dvou testovaných hydrofobních vrchních nátěrů je odlišná v závislosti na konkrétních použitých nátěrových systémech. V případě olejových tenkovrstvých systémů byl potvrzen pozitivní vliv pigmentů na celkovou životnost a barevnou stálost, což je v souladu s dalšími studii De Windt a kol. (2014) a Šimůnková a kol. (2019). Polotransparentní olejové nátěry byly obecně barevně stabilnější a zachovaly si relativně dobrou hydrofobnost v porovnání s ostatními testovanými druhy nátěrů, ale byly náchylnější ke ztrátě lesku. V případě pigmentovaného oleje bez vrchní hydrofobní vrstvy docházelo k rychlému vyluhování nátěru a ztrátě funkčnosti. Vrchní nátěr s hydrofobními přísadami na bázi vodou ředitelné akrylátové pryskyřice měl příznivější výsledky než syntetický (alkydový) hydrofobní vrchní nátěr. Na základě testovaných variant lze obecně doporučit aplikaci vrchní hydrofobní vrstvy na olejové a méně na akrylátové nátěry. Přestože experiment přinesl některé pozitivní výsledky, zachování přirozené barvy a textury dubového dřeva nebyl vždy optimální. Vhodnost hydrofobní vrstvy potvrzuje i obrázek 26, kde je názorně prezentován vliv hydrofobní vrstvy.



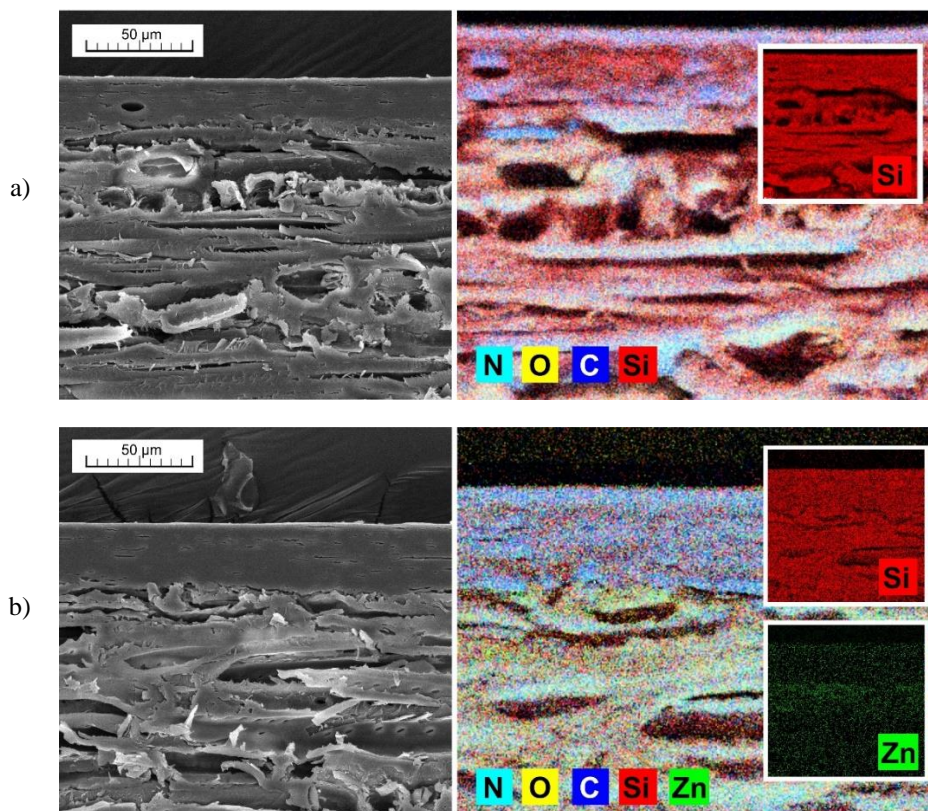
Obr. 26. Povrch ošetřený hydrofobní vrstvou a) a neošetřený b)

V práci „*Comparison of Exterior Coatings Applied to Oak Wood as a Function of Natural and Artificial Weathering Exposure*“ bylo testováno osm různých transparentních a pigmentovaných nátěrových systémů (konkrétně olej, akrylát, alkyd a uretanalkyd). Tyto nátěrové systémy byly aplikovány na dubové vzorky a testovány pomocí umělého a přirozeného povětrnostního typu stárnutí. Hlavním cílem bylo porovnat oba druhy stárnutí. Hodnocené byly změny barvy s dalšími kritérii jako je lesk, smáčivost povrchu a přístrojově hodnocenými vizuálními i mikroskopickými změnami. Pigmentované nátěry měly výrazně nižší barevné změny než transparentní, a to jak pro umělé, tak pro přirozené povětrnostní vlivy. Celkový barevný rozdíl nejvíce souvisel se změnou parametru barevného spektra „L“ světlosti. Olejové nátěry byly barevně stabilnější, akrylátové nátěry dosahovaly nejlepších (nejmenších) výsledků změn lesku a smáčivosti, změny lze pozorovat na obrázku 27. Autoři Turkoglu a kol. (2015) i Reinprecht a Pánek (2015) shodně tvrdí, že celková hodnota barevné změny je charakterizována systematickým nárůstem během expozice s vyššími změnami během počátečních fází zvětrávání. Toto tvrzení potvrdily i výsledky této studie. I když byly některé vizuálně pozorované podobnosti ve výsledcích testů vzorků exponovaných umělému a přirozenému stárnutí, nebylo to statisticky potvrzeno. Pro prokázání vztahu byla provedena Spearmanova hodnostní korelace, která ukázala statisticky významný vztah mezi výsledky po umělém a přirozeném stárnutí pouze pro změny lesku u všech testovaných nátěrů (polotransparentních i transparentních) a smáčivosti povrchu u transparentních nátěrů. Navzdory zřejmým výhodám umělého zvětrávání, výsledky poskytované touto metodou stále postrádají spolehlivost přirozeného zvětrávání.



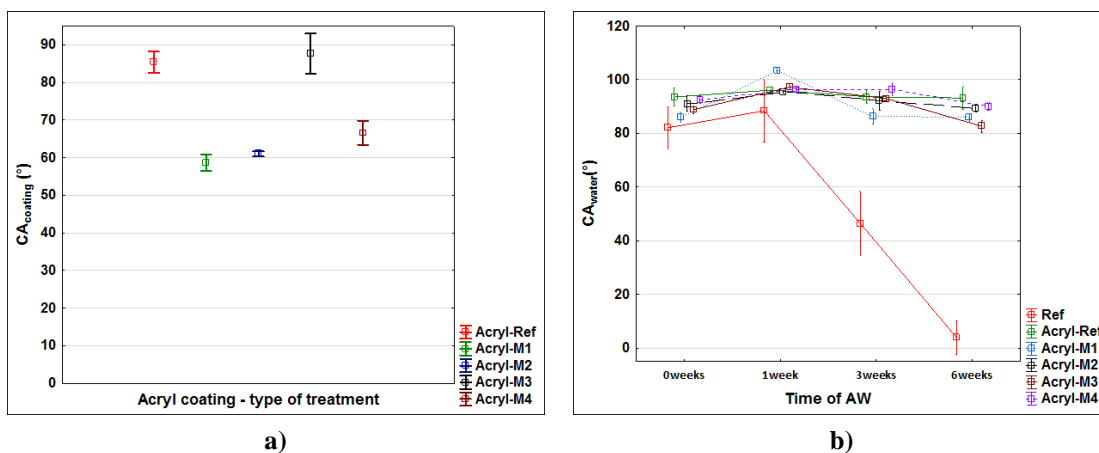
Obr. 27. Testované povrchy a) před vystavení zvětrání b) po 6 týdnech umělého stárnutí
Pozn. Ref – Reference; AC – arylový nátěr; AL – alkydový nátěr; O – olejový nátěr; S – synestetický (uretanalkyd) nátěr

Pro zvýšení odolnosti transparentních exteriérových nátěrů je možné použít povrchovou úpravu dřeva UV stabilizačními látkami, čemuž se věnovala další část práce „*Durability of the Exterior Transparent Coatings on Nano-Photostabilized English Oak Wood and Possibility of Its Prediction before Artificial Accelerated Weathering*“. Byly vytypovány kombinace povrchových úprav pomocí UV stabilizérů, benzotriazolů s HALS a nanočástic ZnO, TiO₂. Směsi aplikovány na dubové dřevo (*Quercus robur*, L.) třemi typy transparentních nátěrových systémů (alkyd, akryl a olej). Hlavním cílem této práce byl výzkum interakce mezi různými povrchovými úpravami, zvyšující fotostabilitu dřeva. Na takto upravených površích byla následně hodnocena povrchová volná energie pomocí kontaktního úhlu smáčení, drsnost povrchu a také změny barvy a lesku. Interakce byla analyzována po 6ti týdnech zrychleného umělého zvětrávání. Byl prokázán pozitivní vliv povrchové úpravy UV ochrannými látkami, zejména směsi benzotriazolů s HALS a nanočástic ZnO (obrázek 28) na všechny druhy nátěrů, přičemž nejlepší výsledky byly pozorovány u interakce se silnovrstvým vodou ředitelným akrylátovým nátěrem a nejhorší interakce u tenkovrstvé syntetické lazury. Perspektivní je využití nanočástic s multifaktoriálním účinkem nejen pro UV, ale i pro bioochranu venkovních exponovaných dřevěných povrchů, kterou potvrzuje i Papadopoulos a kol. (2019). Jako výhodnější se jeví použití kombinací UV stabilizačních látek pro podkladové dřevo nebo vrchní nátěrové systémy než použití každé z nich samostatně. Práce Rao a kol. (2019) potvrdila použití kombinace nanočástic ZnO s benzotriazololy a tato prezentovaná studie také kombinace benzotriazolů s HALS a nanočástic ZnO.

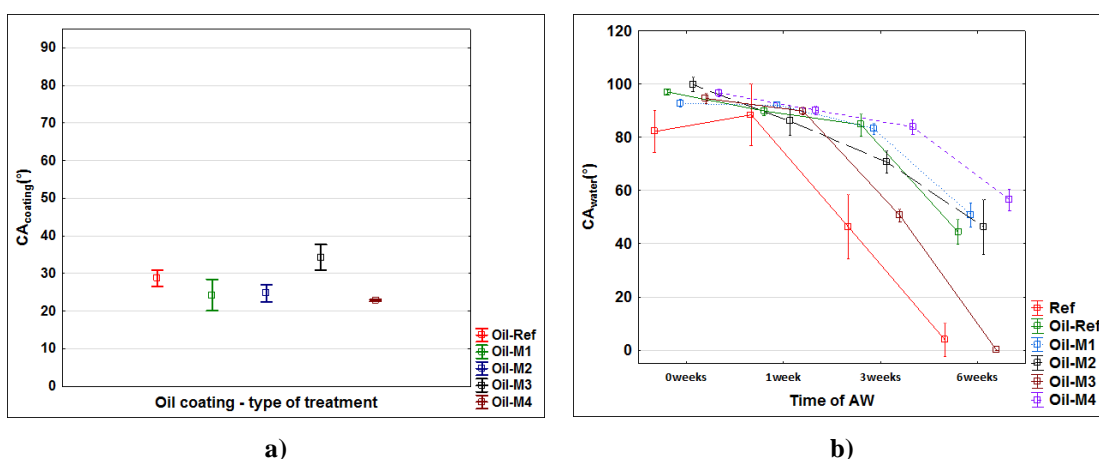


Obr.28 Mikroskopický snímek dokazující navázané nanočástice ZnO na povrch dřeva
 a) bez obsahu nanočástic ZnO b) s obsahem nanočástic ZnO

Metoda rychlé počáteční predikce je užitečná ve výzkumu zaměřeném na zvýšení trvanlivosti transparentních nátěrových systémů pomocí úpravy podkladového dřeva. To umožňuje na začátku eliminovat nevýhodné a neúčinné varianty z urychleného laboratorního i dlouhodobého přirozeného testování stárnutí nátěrů. Byla potvrzena možnost predikce celkové trvanlivosti nátěrového systému na modifikované dřevině pomocí smáčivosti aplikované kapky nátěru. Pro potvrzení obecné platnosti použité metody však bude nutné otestovat a potvrdit výsledky pro jiné druhy dřevin, jiné typy úprav povrchu a další typy nátěrových hmot. Naopak vliv změny povrchové volné energie dřeva a změny drsnosti v důsledku úpravy neodpovídaly změnám v celkové životnosti testovaných nátěrových systémů. Na obrázku 29 (pro akrylový nátěr) a 30 (pro olejový nátěr) lze vidět porovnání mezi predikovanou hodnotou kontaktního úhlu a následně reálně naměřenou hodnotou v průběhu stárnutí nátěru. K predikci byl nanесena kapka nátěrového systému na povrch dřeva a k hodnocení byla nanесena kapka destilované vody na stárnutý povrch. Z obrázků jsou patrné určité závislosti.



Obrázek 29. Predikce vývoje kontaktního úhlu smáčení akrylového nátěru a) predikovaný vývoj b) skutečný vývoj



Obrázek 30. Predikce vývoje kontaktního úhlu smáčení olejového nátěru a) predikovaný vývoj b) skutečný vývoj

Ve spolupráci s firmou Rhenocoll byla na základě této studie a přijatého patentového řešení domluvena výroba impregnačního základního nátěru pod obchodním názvem "Universal UV PROTECT" určeného pro fotostabilizaci podkladového dubového dřeva. Tento nově navržený nátěr bude nabízen zákazníkům v síti prodejen DŘEVOCENTRA CZ. Firma MATRIX a.s. dále využívala know-how získané v průběhu řešení projektu v DŘEVOCENTRECH CZ. Výsledky slouží pro doporučení a volbu nejvhodnějších povrchových úprav s dlouhodobější celkovou životností a barvostálostí, které byly úspěšně otestované v projektu TH02020873.

6. Závěr a přínosy pro praxi

Transparentní nátěrové systémy v exteriéru mají všeobecně nízkou odolnost, což tato práce potvrzuje. Hlavním přínosem práce je popis principů degradace exteriérového nátěrového systému a charakterizování způsobů modifikace, které byly testovány a na základě čehož byly výsledky průběžně publikovány. Některé postupy byly uveřejněny jako užité vzory a patent podaný v roce 2022 ve spolupráci s firmou MATRIX a.s, který bude uváděn na trh v roce 2023.

Výsledky práce potvrzují vliv podkladové dřeviny na celkovou odolnost nátěrového systému v exteriéru. Každá dřevina má specifické vlastnosti. U dřeva modřínu opadavého (*Larix decidua* L.) byl prokázán částečný vliv vyluhování látek obsažených v povrchu dřeva na celkovou odolnost následné povrchové úpravy nátěrem. U dubu letního (*Quercus robur* L.), typického relativně velkým průměrem cév v kombinaci s vysokým obsahem extraktivních látek dochází k problematické adhezi nátěrového systému

Dubu letnímu byla věnována velká pozornost kvůli jeho negativnímu vlivu na nátěrový systém. Jedná se sice o přirozeně odolné dřevo, ale odolnost nátěrového systému na tomto dřevě je velmi malá, proto byl pro modifikaci nátěrového systému na dubu věnována vyšší pozornost oproti ostatním druhům dřevin. V práci byl potvrzen pozitivní vliv modifikace nátěrové hmoty dubového dřeva zejména kombinací nanočástic ZnO s benzotriazolou a HALS na celkovou životnost nátěru.

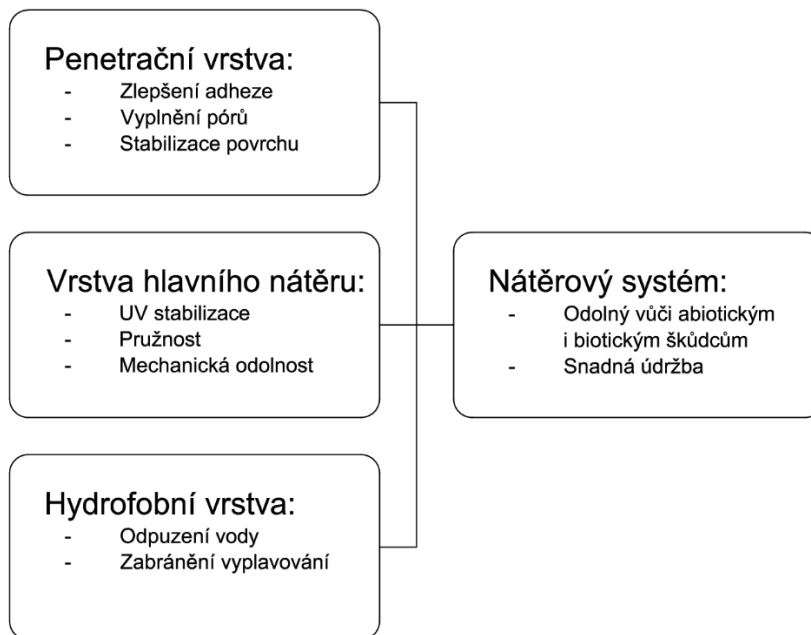
V práci byl také potvrzen vliv vrchní hydrofobní vrstvy aplikované na vybrané druhy nátěrového systému. Na základě testovaných variant lze obecně doporučit aplikaci vrchní hydrofobní vrstvy na olejové a částečně akrylátové nátěry. U systémů na bázi alkydu byl pozitivní efekt dodatečné hydrofobní vrstvy nevýznamný.

Na základě výsledků se dá také konstatovat, že pigmentové nátěry měly výrazně nižší barevné změny než transparentní, a to jak pro umělé, tak pro přirozené „povětrnostní“ stárnutí. Olejové nátěry byly barevně stabilnější, akrylátové nátěry dosahovaly nejlepších (nejmenších) výsledků změn lesku a smáčivosti. Alkydové nátěry i přes nejvýraznější změny testovaných charakteristik dosahovaly nejlepší soudržnosti. Z výsledků vyplývá optimální aplikace polotransparentního nátěru, který příliš nezmění kresbu dřeva, ale současně díky obsaženému pigmentu ochrání podkladové dřevo.

Z analýzy celkových výsledků práce vyplývá předpoklad doporučeného nátěrového systému do exteriéru, jehož hlavní vlastnosti jsou schematicky znázorněny na obrázku 31.

Byly tím potvrzeny hypotézy:

- Podkladová dřevina má vliv na životnost nátěrového systému – ANO
- Polymerní báze má vliv na celkovou odolnost nátěrové systému – ANO
- Příměsi UV-stabilizačních látek mají vliv na kvalitu nátěrového systému – ANO



Obr. 31. Schéma doporučeného nátěrového systému

7. Použitá literatura

1. Ahola, P. (1995) Adhesion between paints and wooden substrates: effects of pre-treatments and weathering of wood. *Materials and Structures*. 28(6): pp. 350-356. DOI: 10.1007/BF02473151.
2. Ali, M. A., Ooi, T. L., Salmiah, A., Ishiaku, U. S. and Ishak, Z. M. (2001) New polyester acrylate resins from palm oil for wood coating application. *Journal of Applied Polymer Science*. 79(12): pp. 2156 – 2163, DOI: 10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2156: AID-APP1023>3.0.CO;2-K.
3. Allen, N. S., Edge, M., Sandoval, G., Ortega, A., Liauw, C. M., Stratton, J., McIntyre, R. B. (2002) Interrelationship of spectroscopic properties with the thermal and photochemical behaviour of titanium dioxide pigments in metallocene polyethylene and alkyd based paint films: Micron versus nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*. 76(2): pp. 305-319, DOI:10.1016/S0141-3910(02)00027-7.
4. Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B., Merlin, A. (2006) Photostabilisation of the “wood-clearcoatings” systems with UV absorbers: Correlation with their effect on the glass transition temperature. *Journal of Physics Conference Series*. 40(1): pp. 118, DOI: 10.1088/1742-6596/40/1/015.
5. Ammala, A., Hill, A. J., Meakin, P., Pas, S. J., Turney, T. W. (2002) Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers. *Journal of Nanoparticle Research*. Volume 4, Issue 1-2, pp. 167-174, DOI: 10.1023/A:1020121700825.
6. Antušková, V. and Kučerová, I. (2014) Vliv anorganických sloučenin používaných k ochraní dřeva na celulosu. *Koroze a ochrana materiálu*. 58(2): pp. 36-42, DOI: 10.2478/kom-2014-0008.
7. Arpaci, S. S., Tomak, E. D., Ermeýdan, M. A. and Yildirim, I. (2021) Natural weathering of sixteen wood species: Changes on surface properties. *Polymer Degradation and Stability*. 183(4): pp. 109415, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109415.
8. Baar, J., and Gryc, V. (2012) The analysis of tropical wood discoloration caused by simulated sunlight. *European journal of wood and wood products*. 70(1): pp. 263-269, DOI: 10.1007/s00107-011-0551-1.

9. Barton, G. M., and MacDonald. B. F. (1971) The chemistry and utilization of western red cedar. Dept. of Fisheries and Forestry. Canadian Forestry Serv. Publ. No. 1023. pp. 28 -31.
10. Béguin, P. and Aubert, J. P. (1994) The biological degradation of cellulose. *FEMS microbiology reviews*. 13(1): pp. 25-58, DOI: 10.1111/j.1574-6976.1994.tb00033.x.
11. Benkreif, R., Brahmia, F. Z. and Csiha, C. (2021) Influence of moisture content on the contact angle and surface tension measured on birch wood surfaces. *European Journal of Wood and Wood Products*. 79(4): pp. 907-913, DOI:10.1007/s00107-021-01666-6.
12. Bergstedt, A., Lyck, C. H. (2007) Larch wood – a literature review. *Forest & Landscape Working Papers No. 23-2007*. Forest & Landscape Denmark: Copenhagen/Hørsholm, Denmark. ISBN 978-87-7903-337-5.
13. Björdal, C. G., Daniel, G. and Nilsson, T. (2000) Depth of burial, an important factor in controlling bacterial decay of waterlogged archaeological Poles. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 45(1-2): pp. 15–26, DOI: 10.1016/S0964-8305(00)00035-4.
14. Bockel, S., Mayer, I., Konnerth, J., Harling, S., Niemz, P., Swaboda, C., Beyer, M., Bieri, N., Weiland, G. and Pichelin, F. (2019) The role of wood extractives in structural hardwood bonding and their influence on different adhesive systems. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 91(1): pp. 43-53, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.001.
15. Bohnert, M., Weinmann, W. and Pollak, S. (1999) Spectrophotometric evaluation of postmortem lividity. *Forensic science international*. 99(2): pp.149-158, DOI: 10.1016/S0379-0738(98)00183-2.
16. Bonini, C., D'Auria, M., D'Alessio, L., Mauriello, G., Tofani, D., Viggiano, D. and Zimbardi, F. (1998) Singlet oxygen degradation of lignin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(2): pp.119-124, DOI: [10.1016/S1010-6030\(97\)00340-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00340-7).
17. Boxall, J., Laidlaw, R. A., Hayes, G. F., Miller, E. R. (1984) The performance of extender-modified clear finishes on exterior timber. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. 67(9): 227–233.

18. Browning, B. L. (1967) Determination of lignin. *Methods of wood chemistry*. John Wiley & Sons. Volumes I & II. pp. 33–61.
19. Břinčilová, B. (2018) Degradace dřeva a ochrana nosných konstrukcí (Bachelor's thesis, České vysoké učení technické v Praze. Výpočetní a informační centrum). <http://hdl.handle.net/10467/73766>.
20. Buchner, J., Irle, M., Belloncle, C., Michaud, F. and Macchioni, N. (2019) Fungal and bacterial colonies growing on weathered wood surfaces. *Wood Material Science & Engineering*. 14(1): pp. 33-41, DOI: [10.1080/17480272.2018.1443975](https://doi.org/10.1080/17480272.2018.1443975).
21. Burniston, N., Bygott, C. and Stratton, J. (2004) Nano technology meets titanium dioxide. *Surface Coatings International Part A*. 88(2): pp. 179-814.
22. Cogulet, A., Blanchet, P. and Landry, V. (2016) Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 158: pp.184-191, DOI: [10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030](https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030).
23. Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V. (2018) The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources*. 13(1): pp. 2116–2138, DOI: [10.15376/BIORES.13.1.COGULET](https://doi.org/10.15376/BIORES.13.1.COGULET).
24. Corcione, C.E. and Frigione, M. (2012) Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials*. 5(12): pp. 2960-2980, DOI: [10.3390/ma5122960](https://doi.org/10.3390/ma5122960).
25. Crestini, C. and Dáuria, M. (1996) Photodegradation of lignin: the role of singlet oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 101(1): pp. 69-73, DOI: [10.1016/S1010-6030\(96\)04378-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04378-X).
26. Croituru, C., Spirchez, C., Lunguleasa, A., Cristea, D., Roata, I.C., Pop, M.A., Bedo, T., Stanciu, E.M., Pascu, A. (2018) Surface properties of thermally treated composite wood panels. *Applied Surface Science*. 438: 114–126, DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.08.193](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.193).
27. Čabalová, I., Výbohová, E., Igaz, R., Kristak, L., Kačík, F., Antov, P. and Papadopoulos, A.N. (2022) Effect of oxidizing thermal modification on the chemical properties and thermal conductivity of Norway spruce (*Picea abies* L.) wood. *Wood Material Science & Engineering*. 17(5): pp. 366-375, DOI: [10.1080/17480272.2021.2014566](https://doi.org/10.1080/17480272.2021.2014566).
28. Červenka, E., Král, Z. a Tomis, B. (1980) *Chemie dřeva a celulózy*. I-III. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury. 228 s.

29. Čunderlík, I. (2009) Štruktúra dreva. Technical University of Zvolen, Zvolen, Slovakia. 135 s., ISBN 978-80-228-2061-5.
30. Daňková, M. (2016) Návrh komunikační kampaně pro Zlín Design Week. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta multimediálních komunikací, Ústav marketingových komunikací. Diplomová práce. 115 s. <http://hdl.handle.net/10563/39140>.
31. Dawson, B.S.W., Singh, A.P., Kroese, H.W., Schwitzer, M.A., Gallagher, S. (2008) Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wood. Part 2: Coating and weathering performance. *Journal of Coatings Technology and Research*. 5(2): pp. 207–219, DOI:10.1007/s11998-008-9090-z.
32. De Avila Delucis, R., Herrera Diaz, R., Labidi, J. and Gatto, D.A. (2016) Color de la madera de dos eucaliptos expuestas al intemperismo natural en tres entornos ambientales diferentes. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 18(1): pp.133-142, DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000014.
33. De Meier, M. (2001) Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Progress in Organic Coatings*. 43:pp. 217-225, DOI:10.1016/S0300-9440(01)00170-9.
34. De Meier, M. (2005) A Review of Interfacial Aspects in Wood Coatings: Wetting, Surface Energy, Substrate Penetration and Adhesion. COST E18 Final Seminar 2005 16pp. Dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/260601859> (9 March 2014).
35. De Windt, I., Van den Bulcke, J., Wuijstens, I., Coppens, H., Van Acker, J. (2014) Outdoor weathering performance parameters of exterior wood coating systems on tropical hardwood substrates. *EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS*. 72(2): pp. 261–272, <http://hdl.handle.net/1854/LU-4338447>.
36. Deng, W., Li, Y., Li, Y.G. and Bao, H. (2018) Iron-Catalyzed Carboiodination of Alkynes. *Synthesis*. 50(15): pp. 2974-2980. DOI: 10.1055/s-0037-1609448.
37. Ding, X., Zhou, S., Gu, G., Wu, L., (2011) A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings with long-term durability. *Journal of Materials Chemistry*. 21 (17): pp. 6161–6164, DOI: 10.1039/C0JM04546B.
38. Donaldson, L.A., Singh, A., Raymond, L., Hill, S. and Schmitt, U. (2019) Extractive distribution in *Pseudotsuga menziesii*: effects on cell wall porosity in

- sapwood and heartwood. *IAWA Journal*. 40(4): pp.721-740, DOI: 10.1163/22941932-40190248.
39. Dzurenda, L., Dudiak, M. and Výbohov, E. (2022) Influence of UV Radiation on the Color Change of the Surface of Steamed Maple Wood with Saturated Water Steam. *Polymers*. 14(1): p. 217, DOI: 10.3390/polym14010217.
 40. Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G. (2009) *Wood chemistry and biotechnology (Vol. 1)*. Walter de Gruyter GmbH & Co. ISBN 978-3-11-021339-3.
 41. Ellis, W.D. (2000) Wood-polymer composites: Review of processes and properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 353(1): pp. 75-84, DOI: 10.1080/10587250008025649.
 42. EN 350 (2019) Durability of wood and wood-based products – Testing and classification of the durability to biological agents of wood and wood-based material. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
 43. EN 350 (2016) Durability of wood and wood-based products – Testing and classification of the durability to biological agents of wood and wood-based materials. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
 44. EN 927-3 (2020) Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 3: Natural weathering test. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
 45. EN 927-6 (2019) Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
 46. EN ISO 2813 (2014) Paints and varnishes. Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
 47. Erakovi, S., Veljovi, D., Diouf, P.N., Stevanovi, T., Mitri, M., Janakovi, D., Mati, I.Z., Jurani, Z.D. and Mikovi-Stankovi, V. (2012) The effect of lignin on the structure and characteristics of composite coatings electrodeposited on titanium. *Progress in Organic Coatings*. 75(4): pp. 275-283, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.07.005.

48. Evans, P.D., Gibson, S.K., Cullis, I., Liu, C. and Sèbe, G. (2013) Photostabilization of wood using low molecular weight phenol formaldehyde resin and hindered amine light stabilizer. *Polymer degradation and stability*. 98(1): pp. 158-168, DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.015](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.015).
49. Evans, P.D., Haase, J.G., Shakri, A., Seman, B.M., Kiguchi, M. (2015). The Search for Durable Exterior Clear Coatings for Wood. *Coatings*. 5(4): pp. 830–864, DOI: [10.3390/coatings5040830](https://doi.org/10.3390/coatings5040830).
50. Evans, P.D., Urban, K. and Chowdhury, M.J.A. (2008) Surface checking of wood is increased by photodegradation caused by ultraviolet and visible light. *Wood Science and Technology*. 42(3), pp. 251-265. DOI: [10.1007/s00226-007-0175-0](https://doi.org/10.1007/s00226-007-0175-0).
51. Eyinga Biwôlé, J.J., Biwolé, A.B., Zobo Mfomo, J., Segovia, C., Pizzi, A., Chen, X., Fedoung Fongnzossie, E., Ateba, A. and Meausoone, P.J. (2022) Causes of differential behavior of extractives on the natural cold water durability of the welded joints of three tropical woods. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 36(12): pp.1314-1331, <https://hal.science/hal-03404100>.
52. Faure, B., Salazar-Alvarez, G., Ahniyaz, A., Villaluenga, I., Berriozabal, G., De Miguel, Y.R., Bergström, L. (2013) Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings. *Sci Technol Adv Mater*. 14 (2): p. 1–23, DOI: [10.1088/1468-6996/14/2/023001](https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/2/023001).
53. Feist, W.C. (1982) Weathering of wood in structural uses. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory.
54. Feist, W.C. (1990) Outdoor wood weathering and protection. Archaeological wood, properties, chemistry, and preservation. *Advanced in Chemistry Series*. 225, pp. 263-298, DOI: [10.1021/ba-1990-0225.ch011](https://doi.org/10.1021/ba-1990-0225.ch011).
55. Feist, W.C. and Hon, D.N.S. (1984) Chemistry of weathering and protection. ISSN: 0065-2393.
56. Feng, J., Dong, P., Li, R., Li, C., Xie, X. and Shi, Q. (2019) Effects of wood fiber properties on mold resistance of wood polypropylene composites. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 140(1): pp. 152-159, ISSN: 0964-8305.
57. Fernando, R. (2004) Nanomaterial technology applications in coatings. *JCT Coat. Tech*. 1(5): pp. 32–38.
58. Forsthuber, B. and Grüll, G. (2010) The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polymer degradation and stability*. 95(5): pp. 746-755, DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.016](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.016).

59. Forsthuber, B., Schaller, C. and Grüll, G. (2013) Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Science and Technology*. 47(2): pp. 281-297, DOI : 10.1007/s00226-012-0487-6.
60. Fukuta, S., Nomura, M., Ikeda, T., Yoshizawa, M., Yamasaki, M. and Sasaki, Y. (2018) UV-laser incisions to apply wood-plastic compositions to wood surfaces. *Mokuzai Gakkaishi*. 64(1): pp. 28-35, DOI: 10.2488/jwrs.64.28.
61. Gabriel, J. (2013) Dřevokazné houby v interiérech. *Živa*, 2: pp.54-57, ziva.avcr.cz.
62. Gandelová, L., Šlezingerová, J. And Horáček, P. (2002) *Nauka o dřevě*. 2. Vyd./ Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. 176 s., ISBN: 80-7157-577-1.
63. Gašparík, M., Karami, E., Rezaei, F., Kytka, T., Das, S. and Lesáková, D. (2022) The Influence of Alternating Lower and Higher Temperatures on the Bending Characteristics of Glued Norway Spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst.) and European Larch (*Larix decidua* Mill.) *Wood. Forests*, 13(3): p. 364, DOI:org/10.3390/f13030364.
64. Gaylarde, C.C., Morton, L.H.G., Loh, K., Shirakawa, M.A. (2011) Biodeterioration of extrenal architectural paint films - A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65(8): pp. 1189–1198, DOI: 10.1016/j.ibiod.2011.09.005.
65. Ghosh, S.C., Militz, H., Mai, C. (2009) Natural weathering of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) boards modified with functionalised commercial silicone emulsions. *BioResources*. 4(2): pp. 659–673, DOI:10.15376/BIORES.4.2.659-673.
66. Gierlinger, N., Jacques, D., Grabner, M., Wimmer, R., Schwanninger, M., Rozenberg, P. and Pâques, L.E. (2004) Colour of larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance. *Trees*. 18(1): pp.102-108, DOI: 10.1007/s00468-003-0290-y.
67. Gonzalez de Cademartori, P.H., Missio, A.L., Dufau Mattos, B. and Gatto, D.A. (2015) Natural weathering performance of three fast-growing Eucalypt woods. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 17(4): pp.799-808, DOI: 10.4067/S0718-221X2015005000069.
68. Gottlieb, O.R. and Yoshida, M. (1989) Lignans. In *Natural products of woody plants*. pp. 439-511). Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-60469-0.

69. Gröll, G., Forsthuber, B., Ecker, M. (2016) Sensitivity of waterborne coatings materials to high acidity and high content of arabinobalactan in larch heartwood. *Prog. Org. Coat.* 101: pp. 367–378. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.015.
70. Gröll, G., Tscherne, F., Spitaler, I., Forsthuber, B. (2014) Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. *Eur. J. Wood Prod.* 72: pp. 367–376, DOI: 10.1007/s00107-014-0791-y.
71. Grüneberger, F., Künniger, T., Huch, A., Zimmermann, T. and Arnold, M. (2015) Nanofibrillated cellulose in wood coatings: dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber. *Progress in Organic Coatings.* 87: pp.112-121, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.05.025.
72. Gryc, V. and Horáček, P. (2005) Effect of the position in a stem on the length of tracheids in spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) with the occurrence of reaction wood. *Journal of Forest Science*, 51 (5): pp.203-212.
73. Guo, H., Michen, B., Burgert, I. (2017) Real test-bed studies at the ETH House of Natural Resources-wood surface protection for outdoor applications. *Informes de la Construcción* 69(548):220, DOI: 10.3989/id.55202.
74. Gupta, B.S., Jelle, B.P., Hovde, P.J. and Holme, J. (2011) Characterization of wood mould fungi by FTIR—a valuable step for prediction of initiation of decay. In *Proceedings of the 12th DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components*. pp. 1019-1027, Porto, Portugal.
75. Hall, C.C., Cruz, J., Wood, M., Zegarac, R., DeMars, D., Carpenter, J., Kanazawa, A. and Kramer, D. (2013) Photosynthetic measurements with the idea spec: an integrated diode emitter array spectrophotometer/fluorometer. *Photosynthesis Research for Food, Fuel and the Future*, eds T. Kuang, C. Lu, and L. Zhang (Heidelberg: Zhejiang University Press), pp. 184–188, DOI: 10.1007/978-3-642-32034-7_38.
76. Hanifah, N.P., Martha, R., Rahayu, I.S., Darmawan, W., George, B. and Gérardin, P. (2022) Surface characterization and paint bonding quality on chemically and thermally modified short rotation teak wood. *International Wood Products Journal*, pp.1-8, DOI: 10.1080/20426445.2022.2138908.
77. Hayoz, P., Peter, W., Rogez, D. A. (2003) new innovative stabilization method for the protection of natural wood. *Progress in Organic Coatings.* 48(2): pp. 297-309, DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00102-4.

78. Hejdová, M. (2011) Ochranné nátěry na dřevo vůči UV záření. Univerzita Pardubice, bakalářská práce. 40 s., <http://hdl.handle.net/10195/40925>.
79. Herrera, R., Arrese, A., de Hoyos-Martinez, P.L., Labidi, J. and Llano-Ponte, R. (2018) Evolution of thermally modified wood properties exposed to natural and artificial weathering and its potential as an element for façades systems. *Construction and Building Materials*. 172: pp. 233-242, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.157.
80. Hill, C.A. (2006) *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. John Wiley & Sons. 264 s., ISBN: 978-0-470-02172-9.
81. Hillis, W.E. (1996) Coloured streaks in wood. *Coloured streaks in wood*. pp. 295-300, ISBN: 9780477017718.
82. Horáček, P. (2001) *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva I*. Brno, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. 128 s., ISBN 80-7157-347-7.
83. Horáček, P., Tippner, J. and Hassan, K.T. (2012) Nondestructive evaluation of static bending properties of Scots pine wood using stress wave technique. *Wood Research*, 57(3): pp.359-366. ISSN 1336-4561.
84. Hosseinaei, O., Wang, S., Enayati, A.A. and Rials, T.G. (2012) Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 43(4): pp. 686-694, DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.01.007.
85. Huang, S.H., Wu, L.W., Huang, A.C., Yu, C.C., Lien, J.C., Huang, Y.P., Yang, J.S., Yang, J.H., Hsiao, Y.P., Wood, W.G. and Yu, C.S. (2012) Benzyl isothiocyanate (BITC) induces G2/M phase arrest and apoptosis in human melanoma A375. S2 cells through reactive oxygen species (ROS) and both mitochondria-dependent and death receptor-mediated multiple signaling pathways. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60(2): pp. 665-675, DOI: 10.1021/jf204193v.
86. Huff, R.H. (1974) Chemistry of painting surfaces from earliest time to unfathomable future-with hints of prophecy. *J. Paint Technol.*46(588): pp. 62-73.
87. Hýsek, Š. and Žóltowska, S. (2022) Novel Lignin-Beeswax adhesive for production of composites from beech and spruce particles. *Journal of Cleaner Production*. 362: p.132460. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132460.
88. Hýsek, Š., Fidan, H., Pánek, M., Böhm, M. and Trgala, K. (2018) Water permeability of exterior wood coatings: Waterborne acrylate dispersions for

- windows. *Journal of Green Building*. 13(3): pp. 1-16, DOI: 10.3992/1943-4618.13.3.1.
89. Hýsek, Š., Podlena, M., Bartsch, H., Wenderdel, C. and Böhm, M. (2018) Effect of wheat husk surface pre-treatment on the properties of husk-based composite materials. *Industrial Crops and Products*. 125: pp. 105-113, DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.08.035.
 90. Hýsek, Š., Trgala, K., Fidan, H., Pánek, M., Lexa, M., Böhm, M. and Veverka, J. (2018) Ultrasound measurement of exterior wood coating thickness. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 20(4): pp. 671-680, DOI: 10.4067/S0718-221X2018005XXXXXX.
 91. Chakraborty, R., Thatte, M., Soucek, M.D. (2009) A new approaches to graft siloxanes to alkyds. *J Coat Technol Res*. 6(4): pp. 471–481, DOI:10.1007/s11998-008-9155-z.
 92. Chang, S. T., Chou, P. L. (2000) Photodiscoloration inhibition of wood coated with UV-curable acrylic clear coatings and its elucidation. *Polymer Degradation and Stability*. 69 (3): pp. 355–360, DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00082-3.
 93. Chen, K., Zhou, S., Yang, S., Wu, L. (2015) Fabrication of all-water-based self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules, *Adv. Funct. Mater*. 25(7): pp. 1035–1041, DOI: 10.1002/adfm.201403496.
 94. Chou, P. L., Chang, H. T., Yeh, T. F., Chang, S. T. (2008) Characterizing the conservation effect of clear coatings on photodegradation of wood. *Bioresour. Technol*. 99(5): pp. 1073–1079, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.02.027.
 95. Chudnoff, M. (1984) *Tropical timbers of the world* (No. 607). US Department of Agriculture, Forest Service.
 96. Ifijen, I.H., Maliki, M., Odiachi, I.J., Aghedo, O.N. and Ohiocheoya, E.B. (2022) Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: Impacts of Modification on Their Coating Properties. *Chemistry Africa*. pp.1-15, DOI: 0.1007/s42250-022-00318-3.
 97. Ikei, H., Song, C., Miyazaki, Y. (2017) Physiological effects of wood on humans: A review. *J. Wood Sci*. 63: pp. 1–23, DOI: 10.1007/s10086-016-1597-9.
 98. Jankowska, A., Rybak, K., Nowacka, M. and Boruszewski, P. (2020) Insight of weathering processes based on monitoring surface characteristic of tropical wood species. *Coatings*. 10(9): p. 877, DOI: 10.3390/coatings10090877.

99. Jankowska, A., Zbiec, M., Kozakiewicz, P., Koczan, G., Olenska, S. and Beer, P. (2018) The wettability and surface free energy of sawn, sliced and sanded European oak wood. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 20(3): pp. 443-454, DOI: 10.4067/S0718-221X2018005031401.
100. Jansson, M.B. and Nilvebrant, N.O. (2009) Wood extractives. Chapter 7. (Eds. EK M., G GELLERSTEDT G., and G. HENRIKSSON, *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology*). Walter De Gruyter, pp. 147–171, Berlin.
101. Jebrane, M., Sèbe, G., Cullis, I. and Evans, P.D. (2009) Photostabilisation of wood using aromatic vinyl esters. *Polymer Degradation and stability*. 94(2): pp.151-157, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.013.
102. Josten, E., Reiche, T. and Wittchen, B. (2010) *Dřevo a jeho obrábění*. Grada Publishing. 333 s., ISBN 9788024729619.
103. Kalnins, M.A.; Feist, W.C. (1993) Increase in wettability of wood with weathering. *FOREST PRODUCTS JOURNAL*. 43(2): pp. 55–57, ISSN: 0015-7473.
104. Kreibich, R.E. and Hemingway, R.W. (1989) Tannin-based adhesives for finger-jointing wood. pp. 203-216, ISSN: 0097-6156.
105. Kropat, M., Hubbe, M.A. and Laleicke, F. (2020) Natural, accelerated, and simulated weathering of wood: A review. *BioResources*. 15(4): pp. 9998-10062, DOI: 10.15376/biores.15.4.Kropat.
106. Kržišnik, D., Lesar, B., Thaler, N. and Humar, M. (2018) Influence of natural and artificial weathering on the colour change of different wood and wood-based materials. *Forests*, 9(8): p. 488, DOI: 10.3390/f9080488.
107. Ksibi, M., Amor, S.B., Cherif, S., Elaloui, E., Houas, A. and Elaloui, M. (2003) Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154(2-3): pp. 211-218, DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00316-7.
108. Kubovský, I., Oberhofnerová, E., Kačík, F. and Pánek, M. (2018) Surface changes of selected hardwoods due to weather conditions. *Forests*. 9(9), p.557, DOI: 10.3390/f9090557.
109. Lanzalunga, O. and Bietti, M. (2000) Photo-and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 56(2-3): pp. 85-108, DOI: 10.1016/S1011-1344(00)00054-3.

110. Laugiman, D. F. (1959) Effect of wood on durability of finiahee. *Forest Prod. Journal*. 11(2): pp. 194-214.
111. Ling, J.S., Mohammed, I.A., Ghazali, A., Khairuddean, M. (2014) Novel poly(alkyd-urethane) s from vegetable oils: synthesis and properties. *Industrial Crops and Products*. 52: pp. 74–84, DOI: [10.1016/j.indcrop.2013.10.002](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.002).
112. Lionetto, F., Frigione, M. (2009) Mechanical and natural durability properties of wood treated with a novel organic preservative/consolidant product. *Materials and Design*. 30(8): pp. 3303–3307, DOI: [10.1016/j.matdes.2008.12.010](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.12.010).
113. Liu, R., Zhu, H., Li, K. and Yang, Z. (2019) Comparison on the aging of woods exposed to natural sunlight and artificial xenon light. *Polymers*. 11(4): p.709, DOI: [10.3390/polym11040709](https://doi.org/10.3390/polym11040709).
114. Lokaj, A. and Vavrušová, K. (2010). Wood impact bending strength laboratory tests. *Civil Engineering Series*. 10(1): pp. 1-6, DOI: [10.2478/v10160-010-0003-6](https://doi.org/10.2478/v10160-010-0003-6).
115. Łukawski, D., Grzeškowiak, W., Lekawa-Raus, A., Widelicka, M., Lisiecki, F. and Dudkowiak, A. (2020) Flame retardant effect of lignin/carbon nanotubes/potassium carbonate composite coatings on cotton roving. *Cellulose*. 27(12): pp.7271-7281, DOI: [10.1007/s10570-020-03270-y](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03270-y).
116. Łukomski, M., Bridarolli, A. and Fujisawa, N. (2022) Nanoindentation of historic and artists' paints. *Applied Science*. 12(3): p.1018, DOI: [10.3390/app12031018](https://doi.org/10.3390/app12031018).
117. Lykidis, C., De Troya, T., Conde, M., Galván, J. and Mantanis, G. (2018) Termite resistance of beech wood treated with zinc oxide and zinc borate nanocompounds. *Wood Material Science & Engineering*. 13(1): pp. 45-49, DOI: [0.1080/17480272.2016.1257651](https://doi.org/0.1080/17480272.2016.1257651).
118. Marais, B.N., Brischke, C. and Militz, H. (2022) Wood durability in terrestrial and aquatic environments—A review of biotic and abiotic influence factors. *Wood Material Science & Engineering*. 17(2): pp. 82-105, DOI: [10.1080/17480272.2020.1779810](https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1779810).
119. Marek, J. (2016) Ochrana dřevěných materiálů vůči působení mikroorganismů a povětrnostních vlivů. Univerzita Pardubice, bakalářská práce. 70 s.
120. Martha, R., Dirna, F.C., Hasanusi, A., Rahayu, I.S. and Darmawan, W. (2020) Surface free energy of 10 tropical woods species and their acrylic paint wettability. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 34(2): pp.167-177, DOI: [10.1080/01694243.2019.1663009](https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1663009).

121. Mattos, B.D., De Cademartori, P.H.G., Lourençon, T.V., Gatto, D.A. (2014) Colour changes of Brazilian eucalypts wood by natural weathering. *International Wood Products Journal*. 5(1): 33–38, DOI: 10.1179/2042645313Y.0000000035.
122. Michalec, K. and Waśik, R. (2022) Variation of Selected Macrostructure Features and Density Wood of the European Spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) in the Cross-Section of Trees over 90-Years-Old in Poland. *Forests*. 13(7): p.1116, DOI: 10.3390/f13071116.
123. Miklečić, J., Blagojević, S.L., Petrič, M. and Jirouš-Rajković, V. (2015) Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions. *Progress in Organic Coatings*. 89: pp.67-74, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.016.
124. Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., Vega-Baudrit, J., Puente-Urbina, A. (2017) Effects of adding TiO₂ nanoparticles to a water-based varnish for wood applied to nine tropical woods of Costa Rica exposed to natural and accelerated weathering. *Journal of Coatings Technology and Research*. 14(1): pp. 141–152, DOI: 10.1007/s11998-016-9848-7.
125. Munir, M.T., Belloncle, C., Irle, M. and Federighi, M. (2019) Wood-based litter in poultry production: a review. *World's Poultry Science Journal*. 75(1): pp. 5-16, DOI: 10.1017/S0043933918000909.
126. Murillo, E. A., Lopez B. L., Brostow, W. (2011) Synthesis and characterization of novel alkyd-silicone hyperbranched nanoresins with high solid contents. *Prog Org Coat*. 72(3): pp. 292–298, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.04.019.
127. Nagy, L., Vadkerti, B., Lakatos, C., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S. (2021) Kinetically equivalent functionality and reactivity of commonly used biocompatible polyurethane cross linking agents. *Int J Mol Sci*. 22(8): p. 4059, DOI:10.3390/ijms22084059.
128. Nair, S., Giridhar, B.N., Pandey, K.K. (2018) UV stabilization of wood by nano metal oxides dispersed in propylene glycol. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*. 183: pp. 1–10, DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2018.04.007.
129. Nguyen, T.V., Dao, P.H., Duong, K.L., Duong, Q.H., Vu, Q.T., Nguyen, A.H. and Le, T.L., (2017) Effect of R-TiO₂ and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating. *Progress in Organic Coatings*. 110, pp.114-121, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.02.017.

130. Nikafshar, S., McCracken, J., Dunne, K. and Nejad, M. (2021) Improving UV-stability of epoxy coating using encapsulated halloysite nanotubes with organic UV-stabilizers and lignin. *Progress in Organic Coatings*. 151, p.105843, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105843.
131. Nikolic, M., Lawther, J.M. and Sanadi, A.R. (2015) Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 12(3), pp.445-461, DOI: 10.1007/s11998-015-9659-2.
132. Oberhofnerová, E., Hýsek, Š., Pánek, M. and Böhm, M. (2018) Effect of artificial weathering and temperature cycling on the performance of coating systems used for wooden windows. *Journal of Coatings Technology and Research*. 15(4), pp.851-865, DOI: 10.1007/s11998-017-0033-4.
133. Oberhofnerová, E., Pánek, M. and Böhm, M. (2018) Effect of surface pretreatment with natural essential oils on the weathering performance of spruce wood. *BioResources*. 13(3), pp.7053-7070, DOI: 10.15376/biores.13.3.7053-7070.
134. Oberhofnerová, E., Pánek, M., Podlena, M., Pavelek, M. and Štěrbová, I. (2019) Color stabilization of Siberian and European larch wood using UVA, HALS, and nanoparticle pretreatments. *Forests*. 10(1), p.23, DOI: 10.3390/f10010023.
135. Oberhofnerová, E., Šimůnková, K., Dvořák, O., Štěrbová, I., Hiziroglu, S., Šedivka, P. and Pánek, M. (2019) Comparison of exterior coatings applied to oak wood as a function of natural and artificial weathering exposure. *Coatings*. 9(12), p.864, DOI: 10.3390/coatings9120864.
136. Otabor, G.O., Ifijen, I.H., Mohammed, F.U., Aigbodion, A.I. and Ikhuoria, E.U. (2019) Alkyd resin from rubber seed oil/linseed oil blend: A comparative study of the physiochemical properties. *Heliyon*. 5(5), p.e01621, DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01621.
137. Pandey, K.K. (2005) A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer degradation and stability*. 87(2), pp.375-379, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.007.
138. Pánek, M. (2015). *Nátěry na dřevo a jejich testování*. Vysokoškolská učebnice, Česká zemědělská univerzita v Praze. 111 s., ISBN: 978-80-213-2548-7.
139. Pánek, M. and Reinprecht, L. (2014) Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Res*. 59(3), pp.421-430. ISSN: 1336-4561.

140. Pánek, M. and Reinprecht, L. (2016) Effect of vegetable oils on the colour stability of four tropical woods during natural and artificial weathering. *Journal of wood science*. 62(1), pp.74-84. DOI: 10.1007/s10086-015-1519-2.
141. Pánek, M., Dvořák, O., Oberhofnerová, E., Šimůnková, K. and Zeidler, A. (2019) Effectiveness of two different hydrophobic topcoats for increasing of durability of exterior coating systems on oak wood. *Coatings*. 9(5), p.280. DOI: 10.3390/coatings9050280.
142. Pánek, M., Oberhofnerová, E., Hýsek, Š., Šedivka, P. and Zeidler, A. (2018) Colour stabilization of oak, spruce, larch and douglas fir heartwood treated with mixtures of nanoparticle dispersions and UV-stabilizers after exposure to UV and VIS-radiation. *Materials*. 11(9), p.1653. DOI: 10.3390/ma11091653.
143. Pánek, M., Oberhofnerová, E., Zeidler, A. and Šedivka, P. (2017) Efficacy of hydrophobic coatings in protecting oak wood surfaces during accelerated weathering. *Coatings*. 7(10), p.172, DOI: 10.3390/coatings7100172.
144. Papadopoulos, A.N., Bikiaris, D.N., Mitropoulos, A.C. and Kyzas, G.Z. (2019) Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A review. *Nanomaterials*. 9(4), p.607, DOI:10.3390/nano9040607.
145. Papp, G., Preklet, E., Košíková, B., Barta, E., Tolvaj, L., Bohus, J., Szatmári, S. and Berkesi, O. (2004) Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 163(1-2), pp.187-192, DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00446-5.
146. Pizzi, A., Mittal, K.L. (2011) *Wood Adhesives Hardcover*, 1st edition; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, p. 462, ISBN: 978-9004190931.
147. Poletto, M. (2017) Comparative study of wood flour photodegradation of two wood species submitted to artificial weathering. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 19(2), pp.141-148, DOI: 10.4067/S0718-221X2017005000012.
148. Ptáček, P. (2009) *Ochrana dřeva*. Profi & hobby, Grada. Praha, 137. ISBN 978-80-247-2326-6.
149. Rahimi, S., Singh, K., DeVallance, D., Chu, D. and Bahmani, M. (2022) Drying Behavior of Hardwood Components (Sapwood, Heartwood, and Bark) of Red Oak and Yellow-Poplar. *Forests*. 13(5), p.722, DOI: 10.3390/f13050722.

150. Rajput, S.D., Mahulikar, P.P. and Gite, V.V. (2014) Biobased dimer fatty acid containing two pack polyurethane for wood finished coatings. *Progress in Organic Coatings*. 77(1), pp.38-46, ISBN: 10.1016/j.porgcoat.2013.07.020.
151. Rao, F., Zhang, Y., Bao, M., Zhang, Z., Bao, Y., Li, N., Chen, Y. and Yu, W. (2019) Photostabilizing efficiency of acrylic-based bamboo exterior coatings combining benzotriazole and zinc oxide nanoparticles. *Coatings*. 9(9), p.533., DOI: 10.3390/coatings9090533.
152. Reimann, B.E.F., Lewin, J.C. and Volcani, B.E. (1965) Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms: I. The structure of the Cell Wall of *Cylindrotheca fusiformis* Reimann and Lewin. *The Journal of cell biology*. 24(1), pp.39-55, DOI: 10.1083/jcb.24.1.39.
153. Reinprecht, L. (2008) *Ochrana dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 453 s., ISBN: 9788022818636.
154. Reinprecht, L. (2016) *Wood deterioration, protection and maintenance*. John Wiley & Sons. pp. 357, ISBN: 9781119106531.
155. Reinprecht, L. and Grznárik, T. (2015) Biological durability of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood modified with selected organo-silanes. *Wood Research*. 60(5), pp.687-696, ISSN: 1336-4561.
156. Reinprecht, L., and Pánek, M. (2015) Effects of wood roughness, light pigments, and water repellent on the color stability of painted spruce subjected to natural and accelerated weathering, *BioResources*. 10(4), 7203-7219. DOI: 10.15376/biores.10.4.7203-7219.
157. Reinprecht, L. and Šupina, P. (2015) Comparative evaluation of inspection techniques for impregnated wood utility poles: Ultrasonic, drill-resistive, and CT-scanning assessments. *European Journal of Wood and Wood Products*. 73(6), pp.741-751. DOI: 10.1007/s00107-015-0943-8.
158. Reinprecht, L., Tiňo, R. and Šomšák, M. (2020) The impact of fungicides, plasma, UV-additives and weathering on the adhesion strength of acrylic and alkyd coatings to the Norway spruce wood. *Coatings*. 10(11), p.1111, DOI: 10.3390/coatings10111111.
159. Ren, Y., Chen, M., Zhang, Y. and Wu, L. (2010) Fabrication of rattle-type TiO₂/SiO₂ core/shell particles with both high photoactivity and UV-shielding property. *Langmuir*. 26(13), pp.11391-11396, DOI: 10.1021/la1008413.

160. Rezaei Abadchi, M., Mirzaee, M., Dorkhani, E., Zolriasatein, A. and Noori, N.R. (2022) Surface modification of acrylic coating with anti-corrosion and anti-UV materials. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 69(6), pp.912-924, DOI: 10.1002/jccs.202200169.
161. Rodrigues de Oliveira, D., Andersen, C.C., Vega Gutierrez, S.M., Kamke, F.A. and Robinson, S.C. (2019) Method of stabilizing heavily spalted big leaf maple as a decorative coating veneer layer for engineered wood flooring. *Coatings*. 9(2), p.132, DOI: 10.3390/coatings9020132.
162. Rowell, R.M. (2005) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC press. 487 s., ISBN: 9780849315886.
163. Rowell, R.M. (2012) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2nd Edition, CRC Press. 703 s., DOI: 10.1201/b12487.
164. Rowell, R.M. (2021) Understanding wood surface chemistry and approaches to modification: A review. *Polymers*. 13(15), p.2558, DOI: 10.3390/polym13152558.
165. Rowell, R.M., Ibach, R.E. and Nilsson, T., (2010) Wood durability and stability without toxicity. *Sustainable development in the forest products industry: Chapter 8*, Universidade Fernando Pessoa. p. 181-208: ISBN: 9789896430528.
166. Saha, S., Kocafe, D., Boluk, Y. and Pichette, A. (2013) Surface degradation of CeO₂ stabilized acrylic polyurethane coated thermally treated jack pine during accelerated weathering. *Applied surface science*. 276, pp.86-94, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.031.
167. Sakakibara, A. and Sano, Y. (2000) *Chemistry of lignin. Wood and cellulosic chemistry*. 2, pp.109-173, Hokkaido University. ISBN 0-8247-0024-4.
168. Salgová, L. and Dvořák, O. (2009) Hodnocení sklonu kapalných a pastovitých látek k samovznícení, porovnání jednodukomorového a dvoukomorového Mackey testeru. *Požární ochrana*, pp.528-535. Sborník přednášek Ostrava: VŠB - TU Ostrava. ISBN 978-80-7385-067-8.
169. Salla, J., Pandey, K.K. and Srinivas, K. (2012) Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*. 97(4), pp.592-596, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.013.
170. Samyn, P., Stanssens, D., Paredes, A. and Becker, G. (2014) Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces. *Journal of Coatings Technology and Research*. 11(3), pp.461-471, DOI: 10.1007/s11998-014-9576-9.

171. Sandberg, D. (2016) Additives in wood products—Today and future development. In *Environmental impacts of traditional and innovative forest-based Bioproducts* (pp. 105-172). Springer. Singapore, DOI: 10.1007/978-981-10-0655-5_4.
172. Santos, M.B., Sillero, L., Gatto, D.A. and Labidi, J. (2022) Bioactive molecules in wood extractives: Methods of extraction and separation, a review. *Industrial Crops and Products*. 186, p.115231, DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115231.
173. Scrinzi, E., Rossi, S., Deflorian, F. and Zanella, C. (2011) Evaluation of aesthetic durability of waterborne polyurethane coatings applied on wood for interior applications. *Progress in Organic Coatings*. 72(1-2), pp.81-87. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.013
174. Sharmin, E., Zafar, F., Nishat, N., Ahmad, S. (2016) Recent advances in environment-friendly alkyd nanocomposites towards “Greener” coatings. In: *Green nanotechnology—overview and further prospects*. pp 193–207, DOI: 10.5772/62448
175. Sharratt, V., Hill, C.A. and Kint, D.P. (2009) A study of early colour change due to simulated accelerated sunlight exposure in Scots pine (*Pinus sylvestris*). *Polymer Degradation and Stability*. 94(9), pp.1589-1594, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.010.
176. Shenoy, M.A. and Marathe, Y.D. (2007) Studies on synergistic effect of UV absorbers and hindered amine light stabilisers. *Pigment & Resin Technology*. vol. 36 No. 2, pp. 83-89, DOI: 10.1108/03699420710733510.
177. Shirmohammadli, Y., Efhamisizi, D. and Pizzi, A. (2018) Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*. 126, pp.316-332, DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.034.
178. Schaller, C., Rogez, D. (2007) New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coatings Technology and Research*. 4(4), pp.401-409, DOI: 10.1007/s11998-007-9049-5.
179. Scheikl, M., Dunky, M. (1998) Measurement of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and the penetration of liquids into the wood surface. *Holzforschung*. DOI: 10.1515/hfsg.1998.52.1.89.
180. Schönemann, E., Koc, J., Karthäuser, J. F., Özcan, O., Schanzenbach, D., Schardt, L., Rosenhahn, A., Laschewsky, A. (2021) Sulfobetaine methacrylate polymers of unconventional polyzwitter ion architecture and their antifouling properties. *Biomacromolecule*. 22(4):1494–1508. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c01705.

181. Simpson, L.A. and Barton, A.F.M. (1991) Determination of the fibre saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry. *Wood Science and Technology*. 25(4), pp.301-308, DOI: 10.1007/BF00225469.
182. Sivrikaya, H., Hafizoglu, H., Yasav, A., Aydemir, D. (2011) Natural weathering of oak (*Quercus petrae*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. *Color Research & Application*. 36(1), pp.72-78. DOI:10.1002/col.20581.
183. Sivrikaya, H., Tesařová, D., Jeřábková, E. and Can, A. (2019) Color change and emission of volatile organic compounds from Scots pine exposed to heat and vacuum-heat treatment. *Journal of Building Engineering*. 26, p.100918, DOI: 10.1016/j.job.2019.100918.
184. Sjökvist, T. (2019) Coated Norway Spruce: Influence of Wood Characteristics on Water Sorption and Coating Durability, Doctoral dissertation, Linnaeus University Press. ISBN: 9789188898401
185. Sluzker, A., Knoesel, M., Athanasiou, A.E. (2011) Sensitivity of digital dental photo CIE L* a* b* analysis compared to spectrophotometer clinical assessments over 6 months. *American Journal of Dentistry*. 24(5), p.300.
186. Stamm, A.J. (1956) Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*. 48(3), pp.413-417, DOI: 10.1021/ie51398a022.
187. Šimůnková, K., Hýsek, Š., Reinprecht, L., Šobotník, J., Lišková, T., Pánek, M. (2022) Lavender oil as eco-friendly alternative to protect wood against termites without negative effect on wood properties. *Scientific Reports*. 12(1), pp.1-10, DOI: 10.1038/s41598-022-05959-5.
188. Šimůnková, K., Oberhofnerová, E., Reinprecht, L., Pánek, M., Podlena, M., Štěrbová, I. (2019) Durability of selected transparent coatings applied on Siberian and European larch during artificial weathering test. *Coatings*. 9, 39; DOI:10.3390/coatings9010039.
189. Štemberk, T. (2019) Aplikace dřeva v moderním stavitelství. Západočeská univerzita v Plzni. diplomová práce, 131 s.
190. Štěrbová, I., Oberhofnerová, E., Pánek, M., Dvořák, O. and Pavelek, M. (2021) Influence of different exposition of larch wood facade models on their surface degradation processes. *Central European Forestry Journal*, 67(1), pp.45-53. DOI: 10.2478/forj-2020-0023.
191. Tesařová, D., Hlavatý, J., Čech, P. (2014) Povrchové úpravy dřeva. Grada. 136 s., ISBN 978-80-247-4715-6.

192. Tolvaj, L., Faix, O. (1995) Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L* a* b* color measurements. 1. Effect of UV light, DOI: 10.1515/hfsg.1995.49.5.397.
193. Tolvaj, L., Mitsui, K. (2004) Surface preparation and direction dependence of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra of wood. *Applied spectroscopy*. 58(9), pp.1137-1140, DOI: optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-58-9-1137.
194. Tomak, E.D., Gonultas, O. (2018) The wood preservative potentials of valonia, chestnut, tara and sulphited oak tannins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 38(3), pp.183-197, DOI: 10.1080/02773813.2017.1418379
195. Tondi, G., Schnabel, T., Wieland, S., and Petutschnigg, A. (2013). Surface properties of tannin treated wood during natural and artificial weathering. *Int. Wood Production Journal*. 4(3), 150-157. DOI: 10.1179/2042645313Y.0000000047
196. Tribulová, T., Kačík, F., Evtuguin, D.V., Čabalová, I. (2016) Influence of chemical treatment on chemical changes of fir wood. In *Key Engineering Materials*. (Vol. 688, pp. 38-43). Trans Tech Publications Ltd, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.688.38.
197. Tsuzuki, T., He, R., Wang, J., Sun, L., Wang, X., Hocking, R. (2012) Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications. *International journal of nanotechnology*. 9(10-12), pp.1017-1029, DOI: 10.1504/IJNT.2012.049463.
198. Turgut Sahin, H., Burak Arslan, M., Korkut, S. and Sahin, C. (2011) Colour changes of heat-treated woods of red-bud maple, European hophornbeam and oak. *Color Research & Application*. 36(6), pp.462-466, DOI: 10.1002/col.20634.
199. Turkoglu, T., Baysal, E., Toker, H. (2015) The effects of natural weathering on color stability of impregnated and varnished wood materials. *Adv. Material and Science Engineering*. DOI: 10.1155/2015/526570
200. Turkulin, H., Arnold, M., Richter, K., Strub, E., Rajkovic, J., Mihulja, G. (2006) Hydrophobic treatment for improvement of wood surface durability. In *Proceedings of the 5th International Woodcoatings Congress Enhancing Service Life*. Prague, Czech Republic, 17–18 October; p. 20.
201. Ugovšek, A., Šubic, B., Starman, J., Rep, G., Humar, M., Lesar, B., Thaler, N., Brischke, C., Meyer-Veltrup, L., Jones, D., Häggström, U. (2019) Short-term performance of wooden windows and facade elements made of thermally modified

- and non-modified Norway spruce in different natural environments. *Wood Material Science & Engineering*. 14(1), pp.42-47, DOI: 10.1080/17480272.2018.1494627.
202. Úprava povrchu (2022) online dostupné z: <https://www.lakyadler.cz/> 12.5.2022.
203. Valverde, J.C., Moya, R. (2014) Correlation and modeling between color variation and quality of the surface between accelerated and natural tropical weathering in *Acacia mangium*, *Cedrela odorata* and *Tectona grandis* wood with two coating. *Color Research & Application*. 39(5), pp.519-529, DOI: 10.1002/col.21826.
204. Verbist, M., Nunes, L., Jones, D., Branco, J.M. (2019) Service life design of timber structures. In *Long-term performance and durability of masonry structures*. (pp. 311-336). Woodhead Publishing. DOI: 10.1016/B978-0-08-102110-1.00011-X
205. Viitanen, H., Paajanen, L., Nikkanen, T., Velling, P. (1998) Decay resistance of Siberian larch wood against brown rot fungi. Part 2. The effect of genetic variation. The international research group on wood preservation. 29th Annual Meeting, Maastricht, The Netherlands, 14-19 June, 1998. 6 pp, Proceedings. IRG Doc. No. IRG/WP 98-10287,
206. Vitosytė, J., Ukvalbergienė, K., Keturakis, G. (2012) The effects of surface roughness on adhesion strength of coated ash (*Fraxinus excelsior* L.) and birch (*Betula* L.) wood. *Materials Science*. 18(4), pp.347-351. DOI: 10.5755/j01.ms.18.4.3094.
207. Waggoner, D.C., Wozniak, A.S., Cory, R.M., Hatcher, P.G. (2017) The role of reactive oxygen species in the degradation of lignin derived dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 208, pp.171-184, DOI: 10.1016/j.gca.2017.03.036.
208. Wachter, I., Štefko, T., Rantuch, P., Martinka, J., Pastierová, A., (2021) Effect of UV radiation on optical properties and hardness of transparent wood. *Polymers*, 13(13), p.2067. DOI: 10.3390/polym13132067
209. Wang, T., Li, L., Cao, Y., Wang, Q., Guo, C. (2019) Preparation and flame retardancy of castor oil based UV-cured flame retardant coating containing P/Si/S on wood surface. *Industrial Crops and Products*. 130, pp.562-570, DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.01.017.
210. Wang, X., Chai, Y., Liu, J. (2013) Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane. *Holzforschung*. 67(6), pp.667-672. DOI: 10.1515/hf-2012-0153

211. Wang, X., Liu, S., Chang, H., Liu, J. (2014) Sol-gel deposition of TiO₂ nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability. *Wood Fiber Sci.* 46, 109–117. ISSN:0735-6161.
212. Wayne, C. E. (1996) *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK. 92 S., Broschur 5.99. ISBN 0-19-855886-4.
213. Wei, J., Gao, H., Li, Y., Nie, Y. (2022) Research on the degradation behaviors of wood pulp cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids.* 356, p.119071, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119071.
214. Weichelt, F., Emmler, R., Flyunt, R., Beyer, E., Buchmeiser, M.R., Beyer, M. (2010) ZnO-Based UV Nanocomposites for Wood Coatings in Outdoor Applications. *Macromolecular Materials and Engineering.* 295(2), pp.130-136, DOI: 10.1002/mame.200900135.
215. Weir, N.A., Arct, J., Ceccarelli, A. (1995) Photodegradation of lignin model compounds: part 2—substituted stilbenes. *Polymer degradation and stability.* 47(2), pp.289-297. DOI: 10.1016/0141-3910(94)00115-O.
216. Wiedenhoft, A.C. (2013) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites.* (ed. RM Rowell) Ch. 2, 9, CRC Press.
217. Williams, R.S., Feist, W.C. (2001) Duration of wood preweathering: Effect on the service life of subsequently applied paint. *Journal of Coatings Technology.* 73(920), pp.65-72. DOI: 10.1007/BF02698377.
218. Xenon Chamber (2022) online dostupné z <https://www.q-lab.com/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers/q-sun-xe-3> 18.9.2022.
219. Yan, X., Tao, Y., Qian, X., (2020) Preparation and optimization of waterborne acrylic core microcapsules for waterborne wood coatings and comparison with epoxy resin core. *Polymers.* 12(10), p.2366, DOI: 10.3390/polym12102366.
220. Yu, Y., Jiang, Z.H., Wang, G., Song, Y. (2010) Growth of ZnO nanofilms on wood with improved photostability. *Wood Research and Technology.* Vol. 64 (Issue 3), pp. 385-390. DOI: 10.1515/hf.2010.049
221. Zahri, S., Belloncle, C., Charrier, F., Pardon P., Quideau, S., Charrier, B. (2007) UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Applied Surface Science.* 253(11), pp.4985-4989, DIO: 10.1016/j.apsusc.2006.11.005.

222. Zaleš, F., Gabriel, J., (2021) Vybrané aktuálně používané chemické přípravky proti dřevokazným houbám a mechanismus jejich účinku. *Chemické listy*. 115(2), pp.91-98.
223. Zasimenko, A. (2016) Hodnocení zasychání nátěrových hmot. Bachelor's thesis, České vysoké učení technické v Praze. Výpočetní a informační centrum.
224. Zeidler, A., Borůvka, V., Černý, J., Baláš, M. (2022) Douglas-fir outperforms most commercial European softwoods. *Industrial Crops and Products*. 181, p.114828. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114828.
225. Zhang, C., Mo, J., Fu, Q., Liu, Y., Wang, S., Nie, S. (2021) Wood-cellulose-fiber-based functional materials for triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*. 81, p.105637, DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105637.
226. Zhou, S., Wu, L., Xiong, M., He, Q., Chen, G. (2005) Dispersion and UV-VIS Properties of Nanoparticles in Coatings. *Journal of dispersion science and technology*. 25(4), pp.417-433, DOI: 10.1081/DIS-200025688.
227. Ziglio, A.C., Sardela, M.R., Goncalves, D. (2018) Wettability, surface free energy and cellulose crystallinity for pine wood (*Pinus sp.*) modified with chili pepper extracts as natural preservatives. *Cellulose*. 25, 6151–6160, DOI: 10.1007/s10570-018-2007-9.
228. Żóltowska, S., Mitterpach, J., Šedivka, P., Jeroušek, L. and Pánek, M. (2022) Outdoor efficacy of additional hydrophobic treatment of weathered wood by siloxane. *Construction and Building Materials*. 360, p.129134. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.060.07.

8. Separáty článků

8.1. Influence Of Wood Species On Quality Of Exterior Transparent Acrylic Coating During Outdoor Exposure

**INFLUENCE OF WOOD SPECIES ON QUALITY OF EXTERIOR TRANSPARENT
ACRYLIC COATING DURING OUTDOOR EXPOSURE**

ONDŘEJ DVOŘÁK, MILOŠ PÁNEK, MONIKA SARVAŠOVÁ KVIETKOVÁ,
FILIP PASTIEROVIČ, IRENA ŠTĚRBOVÁ, KRYŠTOF KUBISTA, LUKÁŠ SAHULA
CZECH UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES
CZECH REPUBLIC

(RECEIVED SEPTEMBER 2022)

ABSTRACT

Coating systems are a popular way to protect wood against the effects of weathering when used outdoors. This study evaluates the impact of the basic wood species on the overall durability and color fastness of the selected water-based acrylic exterior paint. Spruce (*Picea abies* L.) and oak (*Quercus robur* L.) wood samples were subjected to external weathering according to EN 927-3 (2000) for 6 and 12 months. The evaluation by instrumental methods related to changes in color, gloss, surface wettability contact angle, at which paint damage was also visually evaluated. The results showed that the durability of the tested coating was higher for spruce. Still, on the other hand, thanks to its lighter shade, a significant color change caused by the base wood's photodegradation was detected, showing that oak wood has a negative effect on the overall life of the tested coating.

KEYWORDS: Transparent coating, wood species, outdoor degradation, color stability.

INTRODUCTION

Wood, as such, has many advantages, but we also encounter the negative side of this natural material due its easy degradability (Cogulet et al. 2018). It has potential both indoors and, of course, outdoors. Wood exposed outdoors is also subjected to weather effects and changes its appearance on the order of months (Štěrbová et al. 2020). In exterior constructions, wood is popularly used for load bearing as well as decorative purposes such as gazebos, pergolas, fences, facades, terraces, bridges, etc. (Reinprecht 2008). Its pleasant original appearance and color can be preserved for a long time only with the help of transparent coating systems, especially if it is exposed to rainwater. Otherwise, photodegradation processes and leaching of the coloring components (lignins and extractives) within a few months (Feist 1990,

Pandey 2005). Subsequently, due to the growth of molds and the deposition of impurities, there is observed a known greying, which usually extends to a depth of mm (Oberhofnerová et al. 2017). Pigmented coatings on wood have a long service life, but the original appearance of the wood disappears; a variant that partially meets the requirement of maintaining the original appearance is the use of semi-transparent coating systems (Stirling and Morris 2013).

The surface treatment is not only an aesthetic matter. Coating systems protect wood against water penetration and the formation of cracks and thus prevent the attack of wood-rot fungi, which disrupt the overall mechanical functionality of structures (Hill et al. 2022). The overall service life of transparent coating systems on wood has been evaluated in several works. However, coating systems are constantly improved by producers, and the climatic conditions in each region are different (Brischke and Thelandersson 2014, Mohebbi and Saei 2015), so it is important to constantly carry out further tests that would lead to a more comprehensive overview of the behavior of coatings on wood. At the same time, with their different morphological structure and the content of different extracts, wood species significantly affect the overall service life of the same coating systems (Ozgenc et al. 2012, Pánek and Reinprecht 2014, Gonzalez de Cademartori et al. 2015). A water-borne acrylate multilayer coating system, which is not harmful to health, has a low environmental impact due to its low VOC (High volatile compounds) emission, and can be easily applied by brush or spraying (de Meier 2001). Durability tests of coating systems are performed either using accelerated artificial weathering or by applying of long-term outdoor tests, during which more critical factors interact (Crewdson and Ketola 2005, Podgorski et al. 2011, Cogulet et al. 2019). Outdoor tests are performed according to EN 927-3 (2000). All commercially used coatings require a 12-month exposure period during which the layer should not be damaged.

Oak wood as a valuable natural material and spruce wood as currently the most used and cheapest wood used in Central Europe were chosen for this experiment. From the point of durability and resistance to fungi, oak heartwood is a very suitable specie, but the overall durability of exterior coatings is low compared to other wood species (Aloui et al. 2007, Sivrikaya et al. 2011). The most important properties of oak wood are strength, reasonable hardness, and durability, which has always been an important criterion (Zeidler et al. 2022). Oak is classified among very durable woods, excellently tolerating the influence of changes in the atmosphere. It is most in demand in the water construction industry because its favorable properties are further improved by soaking in water (Sarvašová et al. 2021). Spruce wood, due to climate change, it is possible to expect a reduction in its overall share in stands (Tomášková et al., 2021). Its wood is light, relatively strong, easy to split, and tough (Hýsek et al. 2021). Spruce wood is included in the group of less durable woods (class no. 4), and at the same time, it is difficult to extremely difficult to impregnate (classes 3-4) (Reinprecht et al. 2017).

This experiment aims were to determine the effect of the base wood of Oak and Spruce on the overall service life of the selected transparent water-based acrylate coating system. The partial goals were to evaluate the overall color fastness, changes in water contact angle, gloss, and the formation of surface defects of coated wood during a 12-month outdoor exposition in Prague (Czech Republic).

MATERIAL AND METHODS

Wood samples, treatment, and exposure

Heartwood samples from Oak (*Quercus robur* L.) and Spruce (*Picea abies* L.) with dimensions 378 x 78 x 20 mm (L x T x R) (Fig. 1) were prepared according to EN 927-3 (2000) from tree origin in Czech Republic. Clear samples were conditioned for a relative humidity (ϕ) $65 \pm 5\%$ and temperature (t) $20 \pm 2^\circ\text{C}$ to achieve their equilibrium moisture content (EMC) of 12%. Surfaces of conditioned samples were sanded (120-grit) before treatment. The average density of oak wood was $795 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, and the density of spruce wood was $455 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

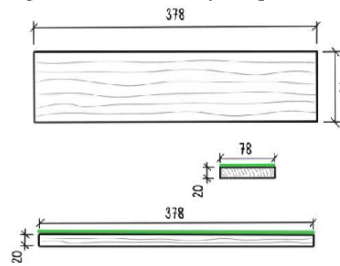


Fig. 1: A sample according to EN 927-3 (2000) (green line means a coating). Dimensions in mm.

Acrylate thick-layer transparent water-based coating with fungicide (5-chlor-2-methylisothiazol-3(2H)-on) and UV-stabilizers (based on benzotriazoles) was applied in two layers (each $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) (Fig. 1). After drying in laboratory conditions, the samples were outdoors exposed in racks situated under an angle of 45° in the south direction for 12 months. References from untreated wood samples were also used. Two samples for each wood species and kind of treatment were analyzed. Changes were evaluated after six months and after the exposition. Climatic conditions during exposure were monitored, average daily temperature was 9.8°C (extremes $+26.9^\circ\text{C}$, -10.1°C), total precipitation 533 mm and average daily incident solar energy $12\,226 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (<http://meteostanice.agrobiologie.cz>).

Methods

Changes in color

The color parameters $L^*a^*b^*$ (CIE 1986) of the test specimens were measured after 6 and 12 months of natural weathering (NW) using a Spectrophotometer CM-600d (Konica Minolta, Osaka, Japan). The measurement was carried out at eight marked places on each sample to avoid distorting the results. Two identical samples were made for each type. For the observation of reflection, the specular component was included (SCI mode) at a 10° angle and $d/8$ geometry with an illumination standard of D65 (corresponding to daylight in 6500 K). Eight measurements per sample were carried out for each weathering time. Color changes evaluations were done in CIE $L^*a^*b^*$ color space: L^* is lightness from 0 (black) to 100 (white); a^* is chromaticity coordinate +60 (red) or -60 (green); b^* is chromaticity coordinate +60 (yellow) or

–60 (blue). The total color difference ΔE^* (CIE 1986) was subsequently calculated from relative changes of color (ΔL^* , Δa^* , and Δb^*) using Eq. 1. The dependences of the color change were also assessed by comparing the values with the EN 927 – 3 (2000) (Tab. 1).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (1)$$

Tab. 1: Table of color changes according to standard EN 927-3(2000).

$0.2 > \Delta E$	invisible difference
$0.2 < \Delta E < 2$	little difference
$2 < \Delta E < 3$	color change visible with a high-quality filter
$3 < \Delta E < 6$	color change visible with a medium-quality filter
$6 < \Delta E < 12$	high color changes
$\Delta E > 12$	different color

Changes in gloss

The gloss of the different coatings before and during weathering tests was measured based on EN ISO 2813 (2014) using glossmeter MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, China). Four measurements at a 60° angle per sample after 6 and 12 months of NW were done to evaluate gloss changes. The change in gloss was measured in four marked areas on every sample.

Changes in hydrophobicity

The liquid (distilled water) contact angle on tangential surfaces of tested samples was measured using a goniometer Krüss DSA 30E (Krüss, Hamburg, Germany). Ten random positions on each sample were used to measure the contact angle. The sessile drop method was used; ten measurements per sample were performed before and after 6 and 12 months of NW with distilled water drops with a dosing volume of 5 μ L. A surface is wettable, hydrophilic, when the angle is between 0° and 90°. A surface is not wettable, hydrophobic, when the angle is between 90° and 180°.

Statistical analyses

Statistical analyses of data were performed in MS Excel and Statistica 14 (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) using mean values, whisker plots with mean values, and 95% two-sided confidence intervals.

RESULTS AND DISCUSSION

The measured data were evaluated based on a significance level of $p = 0.05$ and a confidence interval of 95%. Individual properties (change in color, gloss, and surface wettability) were evaluated as statistical dependencies. Color changes were compared to the values according to EN 927–3 (2000) (Tab. 1). The standard defines nominal values that determine the size of the color change.

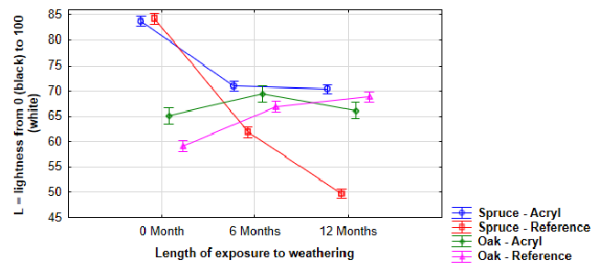


Fig. 2: Part of color spectrum, L - lightness.

In Fig. 2, the most noticeable change is in the part of the color spectrum of the reference spruce, where the value of L drops steeply, which indicates graying of the material. This fact is also confirmed by the pictures in Tab. 2. In Fig. 3 is possible to see difference of chromaticity coordinate, from red to green – except of coated spruce (Fig. 3a), and from yellow to blue (Fig. 3b). It is possible to observe a darkening of shades.

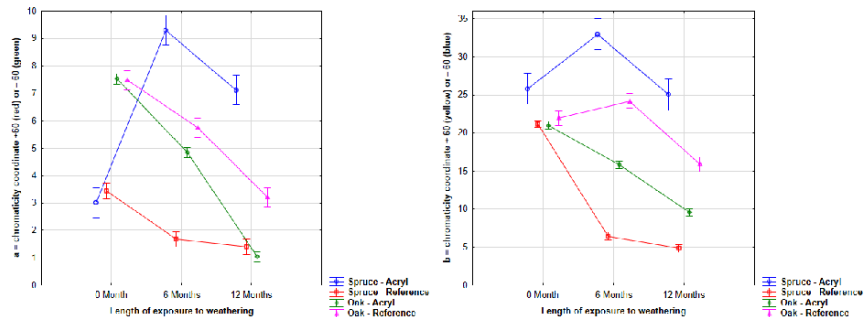


Fig. 3: Part of color spectrum, a – chromaticity coordinate (a), b – chromaticity coordinate (b).

The values of the L*a*b spectra were converted to the color change value for individual cases according to the measurement location. These values were statistically evaluated, and their averages, standard deviations, and statistical significance were determined. Fig. 4 shows that the oak, whether treated or untreated, and the reference spruce had a statistically significant color change. Spruce treated with acrylic paint did not have a statistically significant difference between six and twelve months. Still, according to the values from the EN 927-3 (2000) standard (Tab. 1), it is clear that the color was still evaluated as different. In the case of treated spruce, there is a rapid increase in color change in the first six months, and the difference is then stabilized. The other samples degrade linearly, and this process is long-term, which is also proven by the graph in Fig. 4.

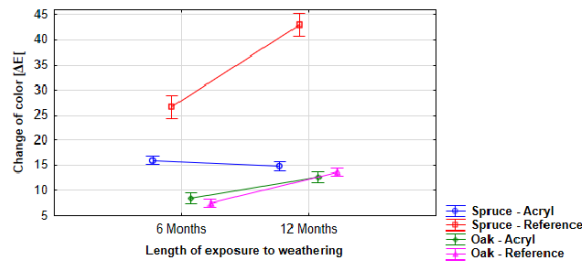


Fig. 4: Color change development.

Fig. 5 shows the evolution of the gloss change. At this value, the downward trend of the reflection coefficient can be observed. This is mainly due to the paint layer's degradation, which can no longer reflect light radiation, which is a property measured when assessing gloss development. It is interesting to observe the opposite trend in untreated spruce (Reference), where the dirt was deposited on the untreated surface, which paradoxically increased the gloss value. Due to the large dispersion of values, the spruce samples (Acrylic and Reference) could not be called statistically significantly changed, but the visual change is noticeable (Tab. 2).

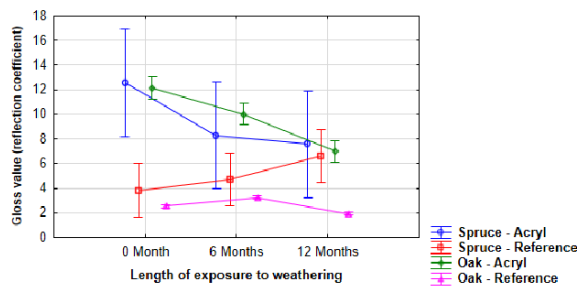


Fig. 5: Gloss change development.

The development of the free surface energy value (surface tension) expressed by the contact angle was evaluated as statistically significant for all measured samples. Some samples even absorbed liquid before it was possible to measure the contact angle. This is due to the degradation of the untreated surface. Samples treated with acrylic paint showed decreasing contact angle values (Fig. 6).

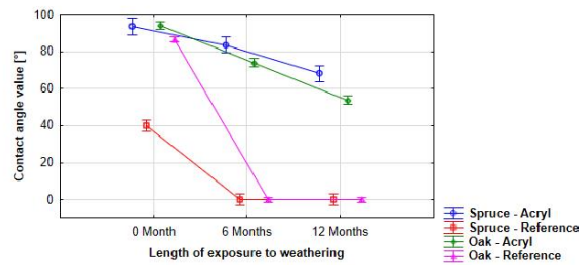


Fig. 6: Contact angle change development.

In Tab. 2, showed the visual changes in surfaces of samples. The pictures were taken with a scanner to avoid distortion by ambient light. The table confirms the statistically evaluated color changes, best demonstrated by the reference spruce sample, where even the naked eye can see the most significant color change [ΔE].

Tab. 2: Visually changes.

Weathering time	Spruce - Reference	Spruce - Acryl
0 month		
6 months		
12 months		
Weathering time	Oak - Reference	Oak - Acryl
0 month		
6 months		
12 months		

The experiment results in this work confirmed that the application of the coating system could extend the overall life of selected wood species in the exterior. Water-based acrylic coatings have been evaluated as an environmentally friendly means of protecting the surface of the wood and thus improving the durability of wood in outdoor conditions, as reported by Özgenc et al. (2012) or Wang et al. (2019). In some cases, it is possible to increase the overall service life by applying an upper hydrophobic layer (oil coatings), which is in line with previous studies, e.g., for spruce and acacia (Pánek and Reinprecht 2014, 2016).

Based on several works, oak is generally characterized as a type of wood with a complex protective treatment influenced by the exterior transparency of coatings (Evans et al. 2015,

Aloui et al. 2007). The effect is even more pronounced in trees with a high content of extractive substances and an uneven morphological structure (Grüll et al. 2016). The results confirm that in porous wood species with large vessels such as oak, local penetration of coatings occurs, and in these wood areas thin-layer coatings quickly degrade, and their faster restoration is necessary (Šimůnková et al. 2019). The loss of adhesion of the coating during weathering should also not be neglected, as it is a complex phenomenon related not only to the change in the surface characteristics of the substrate of individual wood species and its photodegradation (Hochmańska-Kaniewska et al. 2022), but also to the depolymerization and loss of the internal cohesion of the coating system (Evans et al. 2015). Additives, as stated by Forsthuber and Grill (2010), or by adding flame retardants, such as Puyadena et al. (2022), can significantly affect this. Additives can also have a negative effect on the compactness of the polymer coating base.

Transparent acrylic-based coating systems can withstand outdoor conditions while achieving relatively good results, which means maintaining high surface wettability (contact angle), color fastness, and maintaining the same gloss value throughout the life of the coating. When comparing the results, we can conclude that the observed trends of coatings, when used for individual wood species, are confirmed.

CONCLUSIONS

(1) The influence of the underlying wood species on the overall lifespan and color fastness of the selected acrylic water-dilutable exterior paint is apparent. Transparent coatings on exterior wood, especially oak (*Quercus robur L.*), have an overall low level of durability. (2) Visual inspections on the painted surfaces confirmed the importance of the underlying wood species, from which it is clear that spruce achieves better results from this pair of wood species. (3) The effect of the underlying wood was proven for the color fastness ΔE and the gloss. Surface defects need to be visually checked during weathering. (4) The wettability of the surface, evaluated using the contact angle, confirms a decreasing tendency, especially in untreated samples, which were no longer measurable after a particular time. (5) A sufficient period of 12 or 24 months is required for outdoor testing of coating systems.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the support of the Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Internal Grant Agency of the Faculty, Grant No. IGA A_04_22.

REFERENCES

1. Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B., Merlin, A., 2007: Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science* 253(8): 3737-3745.

2. Brischke, C., Thelandersson, S., 2014: Modelling the outdoor performance of wood products. A review on existing approaches. *Construction and Building Materials* 66: 384-439.
3. Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V., 2018: The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources* 13(1): 2116-2138.
4. Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V., 2019: Evaluation of the impacts of four weathering methods on two acrylic paints: showcasing distinctions and particularities. *Coatings* 9(2): 121.
5. Crewdson, M.J. Ketola, W.D., 2009: Best practices in weathering: outdoor and accelerated testing compared. *European Coatings Journal* 4: 116–121, 116–121, ISSN 09303847.
6. De Meijer, M., 2001: Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Progress in Organic Coatings* 43(4): 217-225.
7. EN 927-3, 2000: Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 3: Natural weathering test.
8. EN ISO 2813, 2014: Paints and varnishes. Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees.
9. Evans, P.D., Haase, J.G., Shakri, A., Seman, B.M., Kiguchi, M., 2015: The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* 5: 830–864.
10. Feist, W.C., 1990: Outdoor wood weathering and protection (ed. Rowell R.M.). *Advanced in Chemistry Series No. 225*. Washington, DC: American Chemical Society. Chapter 11, (225): 263-298.
11. Forsthuber, B., Gröll, G., 2010. The effects of HALS in the prevention of photodegradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polymer Degradation and Stability* 95(5): 746–755.
12. Gonzalez de Cademartori, P.H., Missio, A.L., Dufau Mattos, B., Gatto, D.A., 2015: Natural weathering performance of three fast-growing Eucalypt woods. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 17(4): 799-808.
13. Gröll, G., Forsthuber, B., Ecker, M., 2016: Sensitivity of waterborne coatings to high acidity and content of arabinogalactan in larch heartwood. *Progress in Organic Coatings* 101: 367–378.
14. Hill, C., Kymäläinen, M., Rautkari, L., 2022: Review of the use of solid wood as an external cladding material in the built environment. *Journal of Materials Science* 57: 9031–9076.
15. Hochmańska-Kaniewska, P., Janiszewska, D., Oleszek, T., 2022: Enhancement of the properties of acrylic wood coatings with the use of biopolymers. *Progress in Organic Coatings* 162: 106522.
16. Hýsek, S., Lowe, R., Turčáni, M., 2021: What happens to wood after a tree is attacked by a bark beetle? *Forests* 12(9): 1163.
17. Mohebbi, B., Saei, A.M., 2015: Effects of geographical directions and climatological parameters on natural weathering of fir wood. *Construction and Building Materials* 94: 684–690.

18. Oberhofnerová, E., Pánek, M., García-Cimarras, A., 2017: The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 19(2): 173–184.
19. Özgenc, O., Hiziroglu, S., Yildiz, U.C., 2012: Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources* 7(4): 4875–4888.
20. Pandey, K.K., 2005: A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability* 87(2): 375–379.
21. Pánek, M., Reinprecht, L., 2014: Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Research* 59(3): 421–430.
22. Pánek, M., Reinprecht, L., 2016: Effect of the number of UV-protective coats on the color stability and surfacedefects of painted black locust and Norway spruce woods subjected to natural weathering. *BioResources* 11(2): 4663–4676.
23. Podgorski, L., Grüll, G., Georges, V., Truskaller, M., Bollmus, S., 2011: Coating performance on different types of modified wood: natural and artificial weathering results. *Surface Coatings International* 94(4): 139–150.
24. Puyadena, M., Etxeberria, I., Martín, L., Mugica, A., Agirre, A., Cobos, M., Gonzalez, A., Barrio, A., Irusta, L., 2022: Polyurethane/acrylic hybrid dispersions containing phosphorus reactive flame retardants as transparent coatings for wood. *Progress in Organic Coatings* 170: 107005.
25. Reinprecht, L., 2008: *Ochrana dreva (Wood protection)*. Technical University in Zvolen, 453 pp (in Slovak).
26. Reinprecht, L., Vidholdová, Z., Iždinský, J., 2017: Particleboards prepared with addition of copper sulphate—part 1: biological resistance. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen* 59(2): 53–60.
27. Reinprecht, L., Tiňo, R., Šomšák, M., 2020: The impact of fungicides, plasma, UV -additives and weathering on the adhesion strength of acrylic and alkyd coatings to the Norway spruce wood. *Coatings* 10(11): 1111.
28. Sarvašová Kviťková, M., Gašparík, M., 2021: Surface irregularities of oak wood after transversal cutting with a circular saw. *Wood Research* 66(6): 1032–1045.
29. Sivrikaya, H., Hafizoglu, H., Yadav, A., Aydemir, D., 2011: Natural weathering of oak (*Quercus petrae*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. *Color Research and Application* 36: 72–78.
30. Stirling, R., Morris, P.I., 2013: Improved coating performance on wood treated with carbon-based preservatives and an ultraviolet/visible light protective precoat. *Forest Products Journal* 63(3-4): 95–100.
31. Šimůnková, K., Oberhofnerová, E., Reinprecht, L., Pánek, M., Podlena, M., Štěrbová, I., 2019: Durability of selected transparent and semi-transparent coatings on Siberian and European larch during artificial weathering. *Coatings* 9(1): 39.
32. Štěrbová, I., Oberhofnerová, E., Pánek, M., Dvořák, O. Pavelek, M., 2021: Influence of different exposition of larch wood facade models on their surface degradation processes. *Lesnický Časopis* 67(1): 45–53.

33. Tomášková, I., Pastierovič, F., Krejzková, A., Čepl, J., Hradecký, J., 2021: Norway spruce ecotypes distinguished by chlorophyll a fluorescence kinetics. *Acta Physiologiae Plantarum* 43(2): 1-6.
34. Zeidler, A., Borůvka, V., Černý, J., Baláš, M., 2022: Douglas-fir outperforms most commercial European softwoods. *Industrial Crops & Products* 181: 114828.
35. Wang, J., Wu, H., Liu, R., Long, L., Xu, J., Chen, M., Qiu, H., 2019: Preparation of a fast water-based UV cured polyurethane-acrylate wood coating and the effect of coating amount on the surface properties of oak (*Quercus alba* L.). *Polymers* 11(9): 1414.

ONDŘEJ DVOŘÁK*, MILOŠ PÁNEK, MONIKA SARVAŠOVÁ KVIETKOVÁ,
FILIP PASTIEROVIČ, IRENA ŠTĚRBOVÁ, KRYŠTOF KUBISTA, LUKÁŠ SAHULA
CZECH UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES
FACULTY OF FORESTRY AND WOOD SCIENCES
DEPARTMENT OF WOOD PROCESSING AND BIOMATERIALS
KAMÝČKÁ 1176, CZ-165 00 PRAGUE 6 - SUCHDOL
CZECH REPUBLIC

*Corresponding author: dvorak18@fld.czu.cz

8.2. Effect of Larch Wood Extractive Leaching on Accelerated Weathering Aging Durability of Oil-Based Coatings

Effect of larch wood extractive leaching on accelerated weathering aging durability of oil-based coatings

Ondřej Dvořák, Monika Sarvašová Kvičková*, Petr Horák,
Kryštof Kubista, †Miloš Pánek, Irena Štěrbová

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Kamýcká 129, CZ – 165 00 Praha 6 – Suchbátka, Czech Republic

This paper as well as the entire special issue is dedicated to the memory of assoc. prof. Ing. Miloš Pánek, PhD., who significantly contributed to the development of science and research in the forestry and wood-processing industry. Through his teaching and publishing activities, he tirelessly passed on his knowledge to students and the wider scientific community. As a member of the "Central European Forestry Journal" editorial board, he significantly contributed to the improvement of this periodical. Thanks to his human and professional qualities, he was an example and an inspiration for us. Miloš, we will never forget you.

Abstract

Wood is a natural material and is subject to degradation due to weather, UV radiation, and humidity. Wood is composed of many components. The basic structural elements of wood include cellulose, hemicellulose, and lignin. Furthermore, these are accompanying substances, which also include extractive substances. Specifically, these substances, together with lignin, have a negative effect on its life thanks to their chemical reactions, which are initiated mainly by UV radiation (so-called photodegradation). This study evaluates the effect of controlled degradation of extractives and lignin on the surface of the wood before the application of the coating system and also on its overall service life. Samples of larch wood (*Larix decidua*, Mill.) were exposed to exterior natural influences in Prague (Czech Republic) according to EN 927–3 (2020) for 10 and 20 weeks. Subsequently, the samples were sterilized in an autoclave, due to possible contamination of the surface with fungi. The specimens were then treated with two oil-coating systems (V–420 and V–429). Subsequently, they were exposed to artificial aging in a UV chamber according to EN 927–6 (2019). Testing occurred at predetermined time intervals of 0, 1, 3, and 6 weeks, roughly corresponding to 0, 2, 6, and 12 months outdoors. The evaluated factors were the change in color, gloss, and surface wettability. The results showed a slightly positive effect of surface washout lasting ten weeks before applying the coating system.

Key words: durability; finish; exterior; larch; leaching; wood components

Editor: Tomáš Gergel

1. Introduction

Wood is one of the most popular materials for both interior and exterior use (Sarvašová Kvičková et al. 2021). It is a natural material with a particular chemical structure, which is characterized by its biodegradation and aging under the action of abiotic and biotic factors (Matsuo et al. 2011; Tomášková et al. 2021). Abiotic factors most often include UV and VIS (visible radiation) radiation, rainwater, wind, temperature, and humidity changes, dust, and also their mutual combination (Cristea et al. 2010). An increase in resistance to these influences is therefore

desirable, thereby prolonging the original appearance of the material, as well as its overall durability. According to the standard, the natural durability of wood can be divided into different grades (1 – 5) (EN 350 2019). It varies according to the type of wood, specifically depending on the anatomical structure, the content of extractive substances, tannins, and other accompanying substances that increase wood's natural resistance against biotic and abiotic pests (Reinprecht 2008). When wood is exposed to the exterior, however, these substances are washed away over time, and the wood begins to degrade from

*Corresponding author. Monika Sarvašová Kvičková, e-mail: kvickova@fd.czu.cz
© 2023 Authors. This is an open access article under the CC BY 4.0 license.

the point of view of physical and mechanical properties visually and physically (Pánek et al. 2014). The visual characteristics include mainly the graying of the wood and the plastic texture. In terms of structure, lignin and polysaccharides in wood (hemicellulose, cellulose) are degraded (Myronycheva et al. 2018).

Lignin is chemically less stable than cellulose and has high light absorption (Gandelová et al. 2002). This is a crucial property that has implications for the durability of coating systems (Šimůnková et al. 2019). It mainly degrades by photolysis and photooxidation (Tolvaj et al. 1995). Under the influence of UV radiation, the proportion of carbonyl and carboxyl groups in lignin increases at the expense of hydroxyl and methoxyl groups (Feist et al. 1990; Xie et al. 2013). Decomposition products of lignin (organic acids, vanillin, syringaldehyde, and various higher molecular substances) are polar with water and are washed out of the wood (Pánek et al. 2016). Interesting findings also include the conclusion that visible light with a wavelength above 400 nm does not cause the darkening of lignin, as it does with UV radiation. Still, on the contrary, it's fading (Reinprecht 2008).

The hydrolysis of polysaccharides is also important from the point of view of the resistance of wood in the exterior. Hydrolysis would be minimal if it took place in pure water (Kim et al. 2020). On the exterior, however, there is water containing dust particles, microorganisms (for example, mold), and various types of emissions that change the PH of the water (Petrič 2013).

In general, wood that has a higher proportion of sapwood is less durable (Williams et al. 1996), and to increase the wood's durability and visual characteristics, it is advisable to treat the material with a coating system (Cristea et al. 2010), other methods include modification of the underlying wood species or coating system (Özgenç et al. 2012; Hill 2006).

The study is devoted to larch wood, characterized by relatively high natural durability. This wood species is popularly used in interior as well as exterior environments. A trend was noted for larch in the application to facades, windows, or terraces (Oberhofenerová et al. 2019). Larch wood is a facade material because it is aesthetic, can be built without surface treatment, and its properties are comparable to exotic woods. At the same time, the purchase price is significantly lower (Ugovšek

et al. 2019). It is very resistant to damage by rot and insects, thanks to the specific composition of the resin contained in the wood. It is characterized by high acidity and a higher content of extractive substances, especially in the form of resins (Štěrbová et al. 2021). These accompanying components of the wood make it challenging to apply the coating and reduce its lifespan. After that, photodegradation in the form of graying occurs more quickly. This reaction to the action of UV and VIS radiation is considered in Western countries; some architects already work with a gray shade of wood in their studios (Karlsson et al. 2022).

2. Material and method

2.1. Wood samples, treatment and exposure

Larch heartwood samples (*Larix decidua*, Mill.) with dimensions of 378×78×20 mm (L×D×R) were prepared based on the EN 927-3 standard from the wood of Czech origin (Fig. 1, left).

The surfaces of samples (moisture ≈12%) were sanded with 120-grit sandpaper before treatment. The samples were exposed outdoors in racks placed at an angle of 45° to the south for 12 months. References from unexposed wood samples were also used. The samples were exposed for 10 and 20 weeks. Climatic conditions during exposure were: average daily temperature: 9.8 °C (extreme + 26.9 °C, -10.1 °C); total precipitation 533 mm; average daily incident solar energy 12,226 kJ.m⁻² (<http://meteostanice.agrobiologie.cz>). Subsequently, all samples were sterilized using a steam autoclave (MED 12, Biotrade Instruments, Prague) at a temperature of 125 °C to remove microorganisms (especially fungi) that could distort the research. Subsequently, the samples were dimensionally adjusted (150×38×20) (Fig. 1, right) so that they could be placed in the QUV accelerated weathering chamber (QUV/spray RP, Labimex, Praha) according to the standard ČSN EN 927-6 (2019). Before being inserted into the chamber, they were treated with two types of oil coating, V-420 and V-429. They were then put into the chamber. An exposure cycle of one week consists of a condensation period followed by a sub-cycle of water spray and UV-A 340 irradiation as in Table 1.

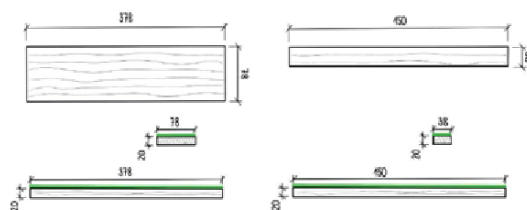


Fig. 1. A sample according to EN 927-3 (2020) is on the left and a sample according to EN 927-6 (2019) is on the right side; green line means a coating, dimensions in mm.

Table 1. Exposure cycles.

Step	Function	Temperature	Duration	Condition
1	Condensation	(45 +/- 3) °C	24 h	—
2	Subcycle step 3 + 4	—	144h consisting of 48 cycles of 3 h consisting of step 3 and 4	—
3	UV	(60 +/- 3) °C	2,5 h	Irradiance set point 0,89W/(m² nm) at 340 nm
4	Spray	—	0,5 h	6 l/min to 7 l/min, UV off

The cycle lasts for 168 h (=1week). The cycle shall be repeated 6 times results in the total test exposure of 1008 h (=6 weeks). At the end of the 6-week exposure period was samples removed and condition at a temperature of (20 +/- 2) °C and a relative humidity of (65 +/- 5) %. Samples identification codes are in table 2.

Table 2. Samples identification codes.

Name of sample	Type of paint	Time of leaching (before paint)
V420-10w	V 420	10 weeks
V420-20w	V 420	20 weeks
V429-10w	V 429	10 weeks
V429-20w	V 429	20 weeks
Vbez	None (reference)	0 week

2.2. Changes in gloss, color, hydrophobicity

The color parameters L*a*b* (Tolvaj et al. 1995) of the test specimens were measured after 0, 1, 3 and 6 weeks of accelerated weathering (AW) using Spectrophotometer CM-600d (Konica Minolta, Osaka, Japan). For the observation of reflection, the specular component was included (SCI mode) at a 10° angle and d/8 geometry with an illumination standard of D65 (corresponding to daylight in 6500 K). Eight measurements per sample were carried out for each weathering time. Color changes evaluations were done in CIE L*a*b* color space where:

L* is lightness from 0 (black) to 100 (white),
 a* is chromaticity coordinate + 60 (red) or - 60 (green),
 b* is chromaticity coordinate + 60 (yellow) or - 60 (blue).

The total color difference ΔE* (Tolvaj et al. 1995) was subsequently calculated from relative changes of color (ΔL*, Δa*, and Δb*) using Equation [1]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [1]$$

Table 3. Table of color changes according to standard EN 927-3(2020)

0.2 > ΔE	invisible difference
0.2 < ΔE < 2	little difference
2 < ΔE < 3	color change visible with a high-quality filter
3 < ΔE < 6	color change visible with a medium-quality filter
6 < ΔE < 12	high color changes
ΔE > 12	different color

The gloss of the different coatings before and during weathering tests was measured based on EN ISO 2813 (2014) using glossmeter MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, China). Four measurements at a 60° angle per sample after 0, 1, 3 and 6 weeks of AW were done to evaluate gloss changes.

The water contact angle on tangential surfaces of tested samples was measured using a goniometer Krüss

DSA30E (Krüss, Hamburg, Germany). The sessile drop method was used, five measurements per sample were performed before and after 0, 1, 3 and 6 weeks of AW with distilled water drops with a dosing volume of 5 μL.

Statistical analyses of data were performed in MS Excel and Statistica (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) using mean values, whisker plots with mean values and 95% two-sided confidence intervals.

3. Results and discussion

From the results in Figure 2, a decreasing tendency of the surface wettability values expressed by the contact angle of the liquid and the sample surface is evident. In monitoring this value, leaching did not have a statistically significant role. The surface treatment had a greater influence, with the surface-treated samples showing better results than the reference samples, which were not treated. Furthermore, it can be seen that the V 429 coating experienced a sharp drop in values after six weeks, which indicates its more significant degradation. This trend was noted in the works of Podgorski et al. (2011) and Oberhofnerová et al. (2019).

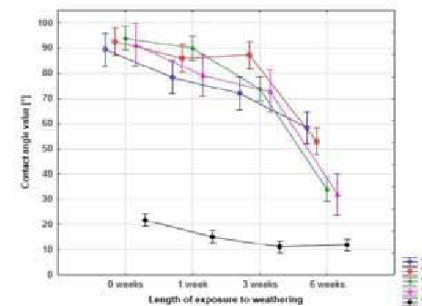


Fig. 2. Contact angle change development.

The values of light reflection, expressed by the change in gloss, correspond to the results of Štěrbová et al. (2021). The experiment focused on larch wood and confirmed that natural larch wood maintains a relatively constant matte surface on the exterior. For the surfaces treated with the paint, a statistically significant decrease was recorded without any evidence of the effect of premature aging of the surface (Fig. 3). For similar results in the degradation of the gloss value of larch wood had Oberhofnerová et al. (2017, 2019).

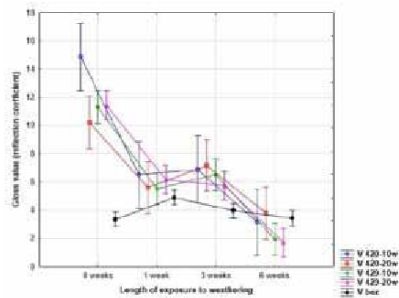


Fig. 3. Gloss change development.

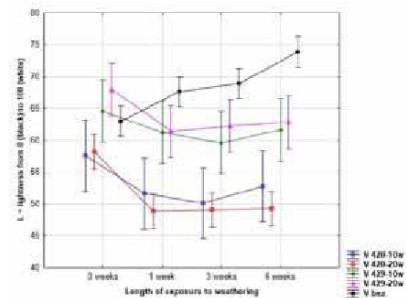


Fig. 5. Part of color spectrum, L – lightness.

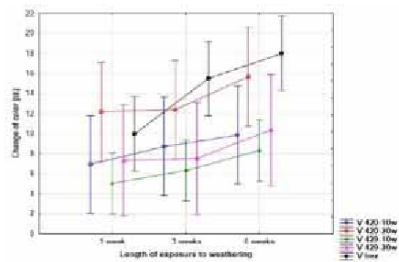


Fig. 4. Color change development.

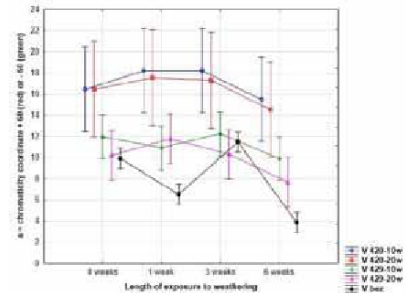


Fig. 6. Part of color spectrum “a”.

On figure 4, we can see the dependence of surface aging before coating. Here, this method of surface modification showed the most favorable values. It can be read from the graph in figure 4 that if the surface was washed before painting after ten weeks of oak, the overall color changes were the least. After 20 weeks of leaching, samples showed lower values, while a positive modification trend was observed. The results are underlined by the fact that, despite the different results from the point of view of the chosen coating (V 420 × V429), washing out for ten weeks always had better results. Based on the evaluation according to the EN 927 standard (Table 4), were the changes on samples “V bez” and “V 420 20 w” evaluated as „different color“. High color changes were noted for the others. However, it cannot be said that a more excellent surface darkening caused this change; the changes were driven more by the coating, which is evidenced by Figure 5.

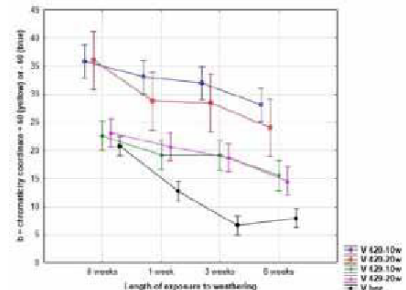


Fig. 7. Part of color spectrum “b”.

In figures 6 and 7, we can see the trend of the parts of the color spectrum. Figure 6 presents the development of the color change from red (+60), where you can see the trend of the color change from the original reddish, typical for larch, to green (−60). Figure 7 shows the transition from yellow (+60) to blue (−60). These changes are typical for darkening the surfaces of typical graying, as described in the studies of Crewdson et al. (2009) and Evans et al. (2015).

4. Conclusion

The experiment proved the importance of leaching the surface of woody plants before surface treatment has potential for future studies. This research confirmed that if we remove from the surface of the wood substances that reduce the quality of the surface finish, for example, grease in the form of fats or resins, there will be a better cross-linking of the paint with the underlying wood. Thus,

the overall resistance of the color, or at least its parts, will increase. This intentional surface degradation must not last too long; 10 weeks can be considered a turning point. After 20 weeks of weathering, the effect decreases, or even the opposite effect occurs. This treatment could occur in special dryers where UV lamps would be placed, which would degrade the surface in a controlled manner. Depending on the wood, the service life of the coatings will be extended approx. by 15%.

Acknowledgements

Thanks to the Technology Agency of the Czech Republic for co-financing, specifically the project "TACR TH02020873 – Increasing the resistance of coating systems on selected types of wood in exterior applications", which funded the research.

References

- Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V., 2019: Evaluation of the impacts of four weathering methods on two acrylic paints: showcasing distinctions and particularities. *Coatings*, 9:121.
- Cristea, M. V., Riedl, B., Blanchet, P., 2010: Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 69:432–441.
- Crestini, C., D'Áuria, M., 1996: Photodegradation of lignin: the role of singlet oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101:69–73.
- Crewdson, M. J., Ketola, W. D., 2009: Best practices in weathering: outdoor and accelerated testing compared. *European Coatings Journal*, 4:116–121, 116–121.
- Evans, P. D., Haase, J. G., Shakri, A., Seman, B. M., Kiguchi, M., 2015: The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings*, 5:830–864.
- Feist, W. C., 1990: Outdoor wood weathering and protection (ed. Rowell, R. M.). *Advanced in Chemistry Series No. 225*. Washington, DC: American Chemical Society, Chapter 11:263–298.
- Feist, W. C. 1988: Outdoor Wood Weathering and Protection. In: Rowell, R. M., Barbour, R. J. (eds.): *Archaeological wood: properties, chemistry, and preservation. Advances in Chemistry Series 225. Proceedings of 196th meeting of the American Chemical Society, Los Angeles*. Washington, DC: American Chemical Society, Chapter 11.
- Gandelová, L., Šlezingerová, J., Horáček, P., 2002: *Nauka o dřevě*. Brno, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. ISBN 80-7157-577-1.
- Gonzalez de Cademartori, P. H., Missio, A. L., Dufau Mattos, B., Gatto, D. A., 2015: Natural weathering performance of three fast-growing Eucalypt woods. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 17:799–808.
- Hochmańska-Kaniewska, P., Janiszewska, D., Oleszek, T., 2022: Enhancement of the properties of acrylic wood coatings with the use of biopolymers. *Progress in Organic Coatings*, 162:106522.
- Karlsson, O., Jones, D., Sandberg, D., 2022: Phenol-formaldehyde-resin treatment of Scots pine sapwood for the reduction of resin exudation through coatings. *Wood Material Science & Engineering*, p. 1–3.
- Kim, I., Karlsson, O., Myronycheva, O., Jones, D., Sandberg, D., 2020: Methacrylic resin for protection of wood from discoloration by mould growth and weathering. *BioResources*, 15:7018–7033.
- Matsuo, M., Yokoyama, M., Umemura, K., Sugiyama, J., Kawai, S., Gril, J. et al., 2011: Aging of wood: Analysis of color changes during natural aging and heat treatment.
- Myronycheva, O., Sehlstedt-Persson, M., Karlsson, O. and Sandberg, D., 2018: Growth of Mold and Rot Fungi on Copper-impregnated Scots Pine Sapwood: Influence of Planing Depth and Inoculation Pattern. *BioResources*, 13:8787–8801.
- Oberhofnerová, E., Pánek, M., García-Cimarras, A., 2017: The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 19:173–184.
- Oberhofnerová, E., Pánek, M., Podlena, M., Pavelek, M., Štěrbová, I., 2019: Color stabilization of Siberian and European larch wood using UVA, HALS, and nanoparticle pretreatments. *Forests*, 10:23.
- Özgenç, O., Hizirolu, S., Yildiz, U. C., 2012: Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources*, 7:4875–4888.
- Pánek, M., Reinprecht, L., 2014: Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Research*, 59:421–430.
- Pánek, M., Reinprecht, L., 2016: Effect of the number of UV-protective coats on the color stability and surface defects of painted black locust and Norway spruce woods subjected to natural weathering. *BioResources*, 11:4663–4676.
- Petrič, M., 2013: Surface modification of wood. *Reviews of Adhesion and Adhesives*, 1:216–247.
- Podgorski, L., Grüll, G., Georges, V., Truskaller, M., Bollmus, S., 2011: Coating performance on different types of modified wood: natural and artificial weathering results. *Surface Coatings International* 94:139–150.
- Reinprecht, L., 2008: *Ochrana dreva*. Technical University in Zvolen, 453 p.
- Sarvašová Kvietková, M., Gašparík, M., 2021: Surface irregularities of oak wood after transversal cutting with a circular saw. *Wood Research*, 66:1032–1045.
- Šimůnková, K., Oberhofnerová, E., Reinprecht, L., Pánek, M., Podlena, M., Štěrbová, I., 2019: Durability of selected transparent and semi-transparent coatings on Siberian and European larch during artificial weathering. *Coatings*, 9:39.
- Štěrbová, I., Oberhofnerová, E., Pánek, M., Dvořák, O.

- Pavelek, M., 2021: Influence of different exposition of larch wood facade models on their surface degradation processes. Central European Forestry Journal, 67:45–53.
- Tolvaj, L., Faix, O., 1995: Artificial ageing of wood monitored by drift spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. 1. Effect of UV light. Holzforschung 49:397–404.
- Tomášková, I., Pastierovič, F., Krejzková, A., Čepl, J., Hradecký, J., 2021: Norway spruce ecotypes distinguished by chlorophyll a fluorescence kinetics. Acta Physiologiae.
- Williams, R.S., Knaebe, M. T., Feist, W. C., 1996: Finishes for exterior wood. Madison: Forest Products Society.
- Xie, Y., Fu, Q., Wang, Q., Xiao, Z., Miltz, H., 2013: Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. European Journal of Wood and Wood Products, 71:401–416.
- Other sources*
- EN ISO 2813, 2014: Paints and varnishes. Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees.
- EN 350, 2019: Durability of wood and wood-based products – Testing and classification of the durability to biological agents of wood and wood-based material.
- EN 927-6, 2019: Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water.
- EN 927-3, 2020: Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 3: Natural weathering test.
- <http://meteostanice.agrobiologie.cz>

8.3. Effectiveness of Two Different Hydrophobic Topcoats for Increasing of Durability of Exterior Coating Systems on Oak Wood

Article

Effectiveness of Two Different Hydrophobic Topcoats for Increasing of Durability of Exterior Coating Systems on Oak Wood

Miloš Pánek, Ondřej Dvořák, Eliška Oberhofnerová *, Kristýna Šimůnková and Aleš Zeidler

Department of Wood Processing and Biomaterials, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Czech University of Life Sciences in Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague, Czech Republic; panekmilos@fld.czu.cz (M.P.); dvorak18@fld.czu.cz (O.D.); simunkovak@fld.czu.cz (K.Š.); zeidler@fld.czu.cz (A.Z.)

* Correspondence: oberhofnerova@fld.czu.cz; Tel.: +420-224-383-867

Received: 6 April 2019; Accepted: 24 April 2019; Published: 26 April 2019



Abstract: A top hydrophobic layer can increase the durability of exterior coatings applied on wood. Two hydrophobic topcoats - synthetics and waterborne acrylate resin with wax additives, were tested as top layers on twenty-four different coating systems applied on oak wood in this experiment. Artificial accelerated weathering lasted for six weeks. Changes of color, gloss, surface wetting were evaluated, and microscopic analyses of coated surfaces were done during weathering. The results have shown that a top hydrophobic layer increases the durability of tested coating systems in most cases. However, the effectiveness of the two tested hydrophobic topcoats turned out to be different depending on the specific coating systems used.

Keywords: artificial weathering; durability; exterior coatings; hydrophobic topcoat; oak wood

1. Introduction

Wood in outdoor applications is subjected to degradation caused by abiotic and biotic factors [1]. Even without ground contact (class 3 by EN 350 [2]), the rapid degradation of surface layers caused by the interaction of water and solar radiation takes place [3]. Wood with lower natural durability is more susceptible to biological attack—mainly by wood-destroying fungi and insects [1]. A frequently used option of wood protection against the above-mentioned damage is the application of coating systems [4,5].

Another possibility is the use of hydrophobic coatings or wood hydrophobization itself [6–8]. The hydrophobic compounds generally decrease the amount of absorbed water, which leads to reduction of wood swelling and shrinkage [6,9]. This limitation of dimensional changes leads to a slower degradation process outdoors [10]. Additionally, hydrophobic coatings prevent wet conditions, which create a very favorable environment for the growth of various wood degrading biological organisms (e.g., diverse fungi, bacteria, and insects) [9]. Common surface hydrophobization methods include, but are not limited to, treatments based on silicone [11–13] and surface impregnation with various waxes, oils, or acrylate coatings [9,14–17]. In other studies, wood surfaces were also treated by heat [18] or plasma [19] to improve water resistance. Through the introduction of nanotechnology, the different hydrophobic treatments are developing at a rapid pace [6,20]. Nanoparticles based on titanium dioxide [21], silica nanoparticles [22] or zinc oxide were applied as hydrophobic treatments to wood. Nevertheless, many of these approaches have a negative environmental impact and cause damage to the ecosystem because of the possibility for hazardous chemicals to leak from the surface [6]. When using nanoparticles in industrial applications, the possible negative consequences must be considered [23].

Hydrophobic coatings themselves are not usually able to ensure sufficient protection of wood surfaces against weathering - they do not protect the underlying wood against solar radiation causing decomposition of lignin and extractives, while their leaching is connected with visual color changes [7,8,24]. Another use of hydrophobic coatings is their application as a topcoat to prevent the synergistic action of solar radiation and water [25,26]. In previous studies [27–29], the efficiency of a top hydrophobic coating to prolong the overall service life of a coating system applied on Norway spruce and Black locust wood was proved.

It would be preferable to use oak wood (*Quercus petraea* L.) in the outdoor applications as an available wood with higher durability against biotic damage (EN 350 [2]). Without surface protection, however, it rapidly changes its exterior color [30] and the leaching of extractives occurs, which can aesthetically damage other parts of the construction (balcony, façade, terrace, etc.). The efficiency of several coating systems is reduced on oak wood [31] due to its complex morphological structure of with opened vessels and specific tannins content [32]. A hydrophobic layer applied as a separate coating was characterized by lower efficiency than a multilayered oil-based coating system [8]. From these reasons, it is necessary to find a long-lasting coating system on this wood species in outdoor applications.

The objective of this study is to evaluate the efficiency of transparent and semi-transparent coating systems applied on oak wood and possible enhancement of their durability by application of top hydrophobic layers. The performance of different coating systems is evaluated via measurements of color, gloss and surface wettability changes during artificial weathering and via confocal laser scanning microscopy.

2. Materials and Methods

2.1. Wood Material

The experiment was conducted using oak wood (*Quercus petraea* L.) with mean density of $\rho_0 = 705 \text{ kg/m}^3$ harvested in the Czech Republic. The samples in dimensions of 40 mm \times 20 mm \times 150 mm (T \times R \times L) were sanded with a grain size of 120 in a longitudinal direction and visually sorted. Prepared samples were conditioned in laboratory conditions ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ and 65% RH) to achieve an equilibrium moisture content of 12% before application of coatings and subsequently before each measurement.

2.2. Coating Application

The oak wood samples were treated with oil-based (OL), acrylate-based waterborne (AC), alkyd-based resins (AL) and other synthetic coatings dissolved in organic compounds (SL) according to producer recommendations. Their specification obtained from commercial providers is listed in Table 1. The coated samples were subsequently treated with two different transparent top hydrophobic coatings (b,c), which were applied by brush according to a recommendation from a producer, the remaining samples were left without hydrophobic treatment for a comparison (a)—see Table 2. The cross ends of samples were sealed using silicon to prevent additional water uptake. The initial properties of prepared coating systems are given in Table 3.

Table 1. Specification of applied transparent and semi-transparent coatings.

Sign	Specification	Polymer Base	Type of Coating	Number of Layers	Spreading Rate (g/m ²)
OL-1	Linseed oil	OIL	T	2	100
OL-2	Oil water emulsion based on modified linseed oil	OIL	T	2	100
OL-3	Based on vegetable oils and fatty acids, with carnauba and candelilla waxes, natural resins, essential oils	OIL	T	2	80
OL-4	Waterborne wood oil with fungicides (BIT * and IPBC **)	OIL	T	2	80
OL-5	Natural oils (linseed, sunflower, rapeseed) with metal oxides pigments and titanium dioxide	OIL	T	2	100
OL-6	Oil with nano UV-absorbers and plant essential oils	OIL	T	2	80
OL-7	Oil with fungicides (BIT and IPBC)	OIL	T	2	80
OL-8	Thin oil-based layer with micronized pigments (TiO ₂) and fungicides (propiconazole < 1%)	OIL	S	2	100
OL-9	Thin oil-based layer slightly pigmented with Fe ₂ O ₃ and fungicides (propiconazole < 1%)	OIL	S	2	100
OL-10	Penetrating oil-based with pigments and terpineol (<2.5%)	OIL	S	2	100
AC-1	Acrylate copolymer in water dispersion, propiconazole and IPBC + Modified linseed oil	ACRYLATE + OIL	T	1 + 2	100 + 100
AC-2	Waterborne medium-solid-glaze with UV blocker, biocides-free fungicides	ACRYLATE	T	2	100
AC-3	Waterborne copolymer dispersion with hydrophobic waxes, UV filters and metal oxides	ACRYLATE	T	2	100
AL-1	Alkyd waterborne stain with fungicides (IPBC 0.4%) and UV-stabilizers (benzotriazoles < 0.8%)	ALKYD	T	2	100
AL-2	Waterborne emulsion of modified linseed oil with biocides and metal oxides + Alkyd waterborne stain with fungicides (IPBC 0.4%) and UV-stabilizers (benzotriazoles < 0.8%)	OIL + ALKYD	T	1 + 1	100 + 100
AL-3	Alkyd stain with UV protective pigments	ALKYD	S	2	100
AL-4	Alkyd medium layer stain in organic solvents with UV absorbers and fungicides	ALKYD	S	2	100
AL-5	Thin film stain based on natural oils and alkyd resins	ALKYD	S	2	100
SL-1	Hybrid polyurethane-alkyd synthetic yacht varnish in organic solvents with butanone oxime as an additive	SYNTHETIC STAIN	T	3	100
SL-2	Synthetic stain in organic solvents with fungicides (IPBC 0.3%) and UV-stabilizers	SYNTHETIC STAIN	T	2	100
SL-3	Thin film synthetic stain in organic solvents with UV protection	SYNTHETIC STAIN	S	2	100
SL-4	Impregnation biocide coating protective against basidiomycetes + Thin film synthetic stain in organic solvents with UV protection	SYNTHETIC STAIN	S	1 + 2	100 + 100
SL-5	Synthetic stain in organic solvents without aromatics and with fungicides (0.3% IPBC)	SYNTHETIC STAIN	S	2	100
SL-6	Synthetic stain in organic solvents without aromatics and with fungicides (0.3% IPBC) + Synthetic stain with fungicides (IPBC 0.3%) and UV-stabilizers	SYNTHETIC STAIN	S	1 + 1	100 + 100

Note: SL-2 was both tested as a top hydrophobic layer (b—see Table 2) and also as coating system; Type of coating: transparent (T) and semi-transparent (S) * BIT stands for Benzisothiazol-3(2h)-one; ** IPBC stands for 3-iodo-2-propynyl-butyl carbamate.

Table 2. Specification of applied hydrophobic topcoats.

Sign	Topcoat Specification	Polymer Base	Transparency (T = Transparent)	Number of Layers	Spreading Rate (g/m ²)
a	Without hydrophobic treatment	—	—	—	—
b	Synthetic stain with fungicides (IPBC 0.3%) and UV-stabilizers	SYNTHETIC STAIN	T	1	100
c	Colorless waterborne protection containing nano-sized polyvalent metal AsS-chelate complex and waxes as hydrophobic polymers, 0.1%–0.2% IPBC	ACRYLATE	T	1	100

Table 3. Mean values of initial color (L^* , a^* , b^* - see Section 2.4.), gloss (see Section 2.5.) and surface wettability (see Section 2.6.) of applied coating systems on oak wood.

Sign	Coating without Hydrophobic Topcoat (a)					Hydrophobic Synthetic Topcoat (b)					Hydrophobic Water-solvent Topcoat (c)				
	L_0^*	a_0^*	b_0^*	G_0^*	CA_0^*	L_0^*	a_0^*	b_0^*	G_0^*	CA_0^*	L_0^*	a_0^*	b_0^*	G_0^*	CA_0^*
OL-1	51.7	14.6	29.6	31.1	102.3	57.6	12.2	31.1	24.3	109.9	59.0	11.0	30.8	44.8	99.3
OL-2	49.6	11.4	26.6	2.5	99.5	58.6	9.8	28.7	5.2	111.5	60.5	8.6	25.5	4.3	97.1
OL-3	58.1	11.8	29.3	7.0	107.9	58.2	11.4	29.3	4.1	111.5	57.0	10.4	28.4	23.7	107.0
OL-4	54.7	12.6	29.1	1.8	116.2	55.6	10.7	29.0	3.6	112.8	61.5	10.2	28.5	3.5	99.4
OL-5	50.4	13.2	30.4	4.3	101.3	47.6	14.4	30.2	7.1	111.8	52.0	13.8	33.1	17.5	96.7
OL-6	63.2	9.0	20.6	19.6	99.9	60.5	8.9	18.4	24.4	110.0	57.1	8.7	18.8	18.9	97.6
OL-7	54.7	12.8	30.0	1.5	120.0	54.7	13.2	30.9	4.1	112.9	53.4	12.7	29.1	6.9	104.1
OL-8	58.7	8.6	16.9	9.6	103.9	60.8	8.3	19.7	13.6	106.7	55.7	8.4	16.7	17.7	88.4
OL-9	43.6	14.5	24.7	12.7	102.9	44.6	14.2	26.9	13.3	106.7	52.3	14.6	35.3	29.2	92.9
OL-10	48.7	13.3	27.1	4.3	100.8	55.8	11.5	29.9	8.5	106.6	56.3	11.9	31.0	5.1	96.7
AC-1	55.6	8.6	22.9	4.1	114.3	52.2	9.0	22.7	5.7	96.1	50.2	8.3	20.5	4.1	94.0
AC-2	65.3	6.1	22.5	12.1	90.9	67.8	6.7	26.0	9.9	116.8	61.0	6.5	22.0	18.0	84.7
AC-3	49.8	10.0	27.5	9.7	90.9	53.5	10.7	30.6	5.8	108.7	51.8	10.1	28.9	13.4	84.7
AL-1	58.4	9.7	25.9	4.8	100.0	50.5	10.0	24.8	11.8	109.5	50.8	10.5	25.4	11.5	103.1
AL-2	49.4	11.5	26.7	4.6	103.1	52.4	11.8	29.6	7.8	111.3	53.7	11.2	29.5	8.3	103.1
AL-3	51.8	20.6	39.8	9.2	90.4	49.5	21.0	38.9	21.5	105.9	50.2	18.6	38.4	28.4	89.4
AL-4	52.6	18.1	36.2	7.0	98.6	55.6	17.8	40.9	18.3	112.8	50.5	17.1	34.5	26.4	92.4
AL-5	55.1	13.8	35.0	4.5	110.2	57.7	16.5	40.7	5.1	116.0	54.3	17.7	40.3	4.2	103.0
SL-1	55.4	11.3	28.0	25.9	103.1	56.2	12.0	30.5	20.7	116.7	53.9	12.4	29.3	19.2	90.5
SL-2	58.0	9.7	28.3	9.6	106.8	60.7	9.6	29.7	13.0	110.8	59.6	10.9	30.4	13.1	95.5
SL-3	50.6	17.2	36.0	9.2	98.6	47.6	15.4	32.2	12.1	111.8	50.7	17.0	36.1	12.5	92.1
SL-4	48.3	14.7	30.1	3.4	105.2	51.7	15.6	34.1	8.4	88.7	46.4	14.7	30.0	9.4	109.6
SL-5	52.2	14.3	34.8	16.4	104.4	46.4	13.9	28.5	11.1	110.8	50.4	14.2	32.4	22.8	94.7
SL-6	44.8	13.6	27.0	13.5	111.4	46.2	15.4	28.7	15.0	109.0	46.7	14.2	29.0	14.6	95.4

2.3. Artificial Weathering (AW)

Artificial weathering was performed in UV-chamber QUV (Q-Lab, Cleveland, OH, USA) on the basis of modified EN 927-6 [33] with the test parameters given in Table 4. During the week cycle of irradiation and spraying, the samples were transferred to a conditioning chamber Discovery My DM340 (ACS, Massa Martana, Italy) and exposed to three cycles lasting 2 h of temperature changes from -25 to $+80$ °C (with 25% RH). The total weathering time consisted of 6 cycles - 1008 h of weathering in UV chamber and 36 h of temperature cycling. The alternation of UV radiation, spray, and low temperature cycles, which leads to more accurate simulation of exterior conditions in Europe, was also used in a study by Van den Bulcke [34] and Pánek [8].

Table 4. One cycle of artificial weathering.

Rank	Phase	Device	Duration	Parameters	Repetition
1.	Condensation	UV-chamber	24 h	$T = 45 \pm 3$ °C, Water-spray (off), UV (off)	1×
2.	UV Irradiance	UV-chamber	2.5 h	$T = 65 \pm 3$ °C, Water-spray (off), UV Irradiance 1.10 W/m^2 at 340 nm	48×
3.	Water-spray	UV-chamber	0.5 h	$T = 20 \pm 1$ °C, Water-spray (on), UV (off)	
	Temperature Cycling	Conditioning chamber	1 h	$T = -25$ °C	3×
	Temperature Cycling	Conditioning chamber	1 h	$T = +80$ °C (RH = 25 %).	

2.4. Color Analysis

The color parameters [35] (CIE 1986) of the test specimens were measured after 1, 3 and 6 weeks of AW using Spectrophotometer CM-600d (Konica Minolta, Osaka, Japan). The device was set to an observation angle of 10° , d/8 geometry and D65 light source, and the SCI method (specular component included) was used. Six measurements per sample were carried out for each weathering

time. Color changes evaluations were done in CIE $L^*a^*b^*$ color space on the basis of L^* , a^* , and b^* color coordinates, where:

L^* is lightness from 0 (black) to 100 (white);
 a^* is chromaticity coordinate + (red) or – (green);
 b^* is chromaticity coordinate + (yellow) or – (blue).

The relative changes in color (ΔL^* , Δa^* , and Δb^*) between the weathered and the initial state were determined. According to the Euclidean distance, the total color difference ΔE^* (CIE 1986 [8]) was subsequently calculated using Equation (1):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (1)$$

2.5. Gloss Analysis

Gloss measurements were performed on the basis of EN ISO 2813 [36] using glossmeter MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, China). Six measurements at a 60° angle per sample after 1, 3, and 6 weeks of AW were done to evaluate gloss changes.

2.6. Surface Wettability Analysis

The performance of different hydrophobic layers on oak wood surface wettability was investigated. The water contact angle on oak wood tangential surfaces was measured using a goniometer Krüss DSA 30E (Krüss, Hamburg, Germany). The sessile drop method was used to compare the wettability of different surface treatments during artificial weathering. Ten measurements per sample were performed after 1, 3, and 6 weeks of weathering with distilled water drops with a dosing volume of 5 μ L. The value of contact angle was recorded in 5 sec after drop deposition on the surface as in other studies [37–39]. The phenomena of spreading and absorption of water drops on the oak wood surface was investigated via variations of the weathering time, coating system and applied hydrophobic layer.

2.7. Macroscopic and Microscopic Analysis

Surfaces were regularly scanned using Canon 2520 MFP scanner with 300 DPI resolution (Canon, Tokyo, Japan) to evaluate degradation of tested coating systems. Microscopic structural changes of coatings and wood surfaces were studied using confocal laser scanning microscope Lext Ols 4100 (Olympus, Tokyo, Japan) with 108-fold magnification.

2.8. Statistical Evaluation

Statistical analyses were performed in MS Excel (Microsoft, Redmond, WA, USA) and Statistica (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) using mean values, scatter plots with mean values and ANOVA (analysis of variance) with significance level $\alpha = 0.05$.

3. Results and Discussion

The changes of surface properties of tested coating systems during AW exposure were evaluated with respect to the type of polymer base (oil, acrylate, alkyd, other synthetic—Table 1) and hydrophobic topcoat (acrylate waterborne and synthetic—Table 2)—see Figure 1.

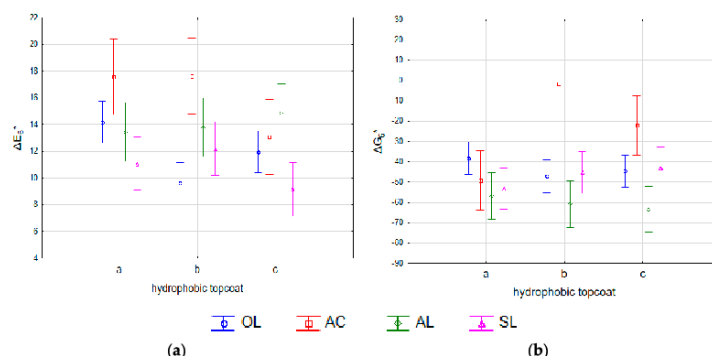


Figure 1. Efficiency of hydrophobic layer on the color (a) and gloss change (b) after 6 weeks of AW.

3.1. Color and Gloss Evaluation

In statistical analysis the effect of the polymer base type on color and gloss parameters was evaluated as statistically significant ($p = 0.00$). In contrast, the effect of hydrophobic topcoat type on color changes was evaluated as statistically insignificant ($p = 0.07$) and significant for gloss changes ($p = 0.03$). The following graphs show the values of gloss and color changes of individual coating systems with an oil and acrylate polymer base (Figure 2) and an alkyd and synthetic base (Figure 3). Based on the results, the lowest color and gloss changes were generally recorded for oil-based coatings (OL) and other synthetic stains (SL) (Figure 1). The color change $\Delta E^* < 3$, which cannot be recognized by the human eye [40], was only observed after an AW test in the case of oil-based coating systems—OL-8c, OL-6c, OL-8a and OL-10b. The decrease of gloss during AW exposure occurred almost in all tested variants of coating systems, except for OL-3b, OL-4a, OL-7a, AC-2b and AC-2c.

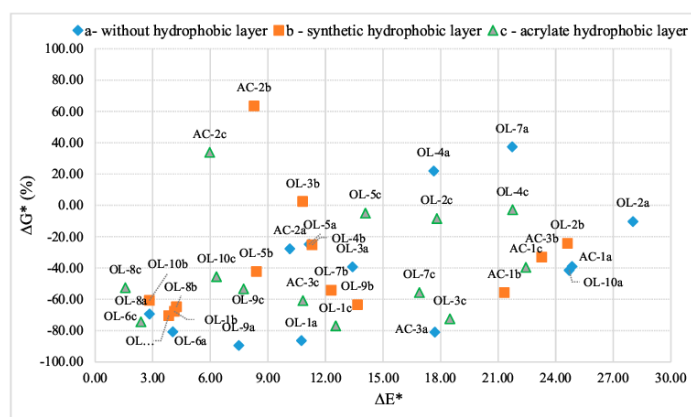


Figure 2. Gloss and color changes of oil-based (OL) and acrylate-based (AC) systems after 6 weeks of AW.

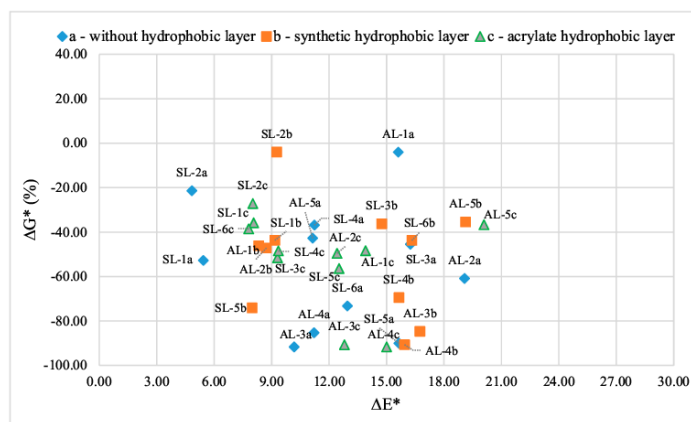


Figure 3. Gloss and color changes of alkyd-based (AL) and other synthetic (SL) coating systems after 6 weeks of AW.

3.2. Surface Wettability Evaluation

The contact angle measurements provide an overview of the functionality of hydrophobic layers during weathering (Figures 4–6). The change of contact angle of tested coating systems during AW exposure was statistically evaluated with respect to the type of polymer base (oil, acrylate, alkyd, other synthetic) and the use of the hydrophobic layer (without hydrophobic treatment, acrylate waterborne and synthetic stain treatment)—see Figure 4. Based on the results, there is a significant loss of contact angle due to AW, mainly when hydrophobic layer was not applied (Figure 4). In the case of coating systems without a hydrophobic layer (a), the AC and SL coatings systems have the lowest contact angle values. The efficiency of hydrophobic topcoats on the surface wettability was observed for both types, but a more pronounced positive effect was observed for the hydrophobic acrylate waterborne topcoat (c) in comparison with a synthetic one (b).

In statistical analysis the effects of polymer base type and hydrophobic topcoat on contact angle values were evaluated as being statistically significant ($p = 0.00$). The following graphs show the values of contact angle changes of oil-based (OL) and acrylate coating systems (AC) (Figure 5) and alkyd-based (AL) and other synthetic (SL) coating systems (Figure 6). At the same time, the factor of total color change is also observed.

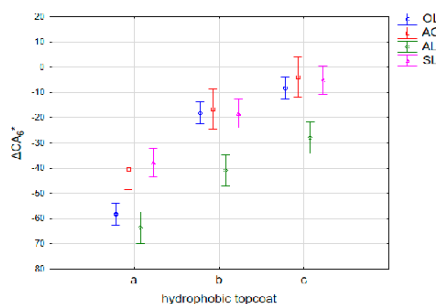


Figure 4. Efficiency of hydrophobic layer on the contact angle change after 6 weeks of AW.

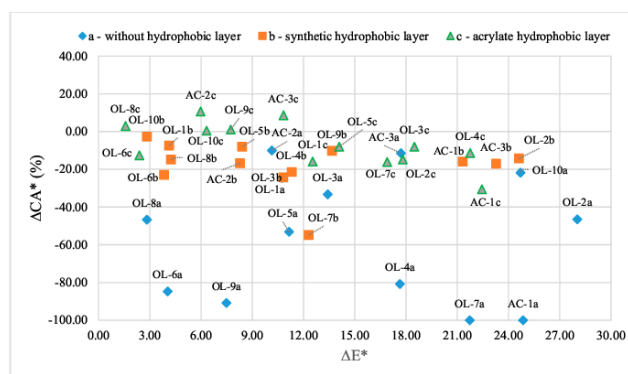


Figure 5. Contact angle change of oil-based (OL) and acrylate-based (AC) coating systems after 6 weeks of AW.

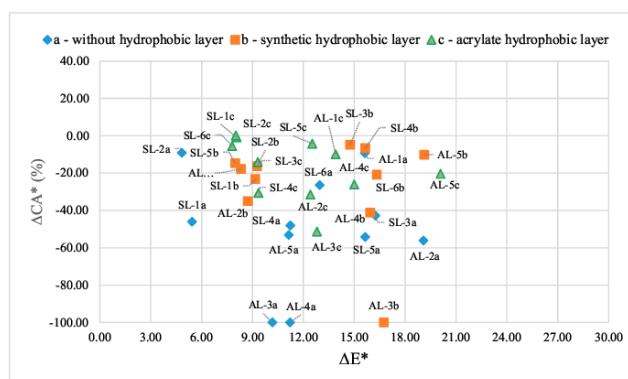


Figure 6. Contact angle change of alkyd-based (AL) and other synthetic (SL) coating systems after 6 weeks of AW.

The only coating systems that were not noted for a decrease of the contact angle but instead for a slight increase after 6 weeks of AW were coating systems AC-2c, AD-3c, OL-8c, OL-9c, OL-10c, SL-1c a SL-2c. That outcome confirmed the results stated in Figure 4—that an acrylate waterborne hydrophobic topcoat had the most positive effect on the wettability of tested surfaces. The rest of the tested coating systems were noted for having a slight or more pronounced decrease of contact angle values after 6 weeks of AW. Full surface wettability (100% decrease of initial value) was determined for some coating systems without a hydrophobic topcoat and alkyd-based (AL) coating system with synthetic hydrophobic layer AL-3b.

3.3. Visual and Microscopic Evaluation

Based on the results presented in Table 5 and Figure 7, it can be seen that the results of color and gloss changes (Figures 2 and 3) or changes in the contact angle (Figures 5 and 6) did not always correspond to visually observed degradation of coating systems. For example, coating systems OL-10b and OL-10c were characterized by a relatively low color change (Figure 2) and minimal decrease of contact angle (Figure 5), but their overall visual degradation was quite pronounced (Table 5 and

Figure 7). If the top layer of coating is degraded, but the penetrated layer remains, the significant visual changes occur, but the contact angle can be unaffected [8,41]. At the same time, it can be stated that coatings with better results of visual evaluation according to Table 5 (e.g. OL-8, OL-9, SL-3, SL-6b) were characterized by a lower decrease of contact angle values ΔCA^* and total color change ΔE^* (except AL-3). For comparison purposes, some selected coating systems were analyzed by confocal laser scanning microscopy before and after an AW test (Figure 8).

Table 5. Degradation of coating systems (based on methodology done by De Windt [42]).

Sign	Without Hydrophobic Topcoat (a)	With Synthetic Hydrophobic Topcoat (b)	With Acrylate Hydrophobic Topcoat (c)
OL-1	10	8	6
OL-2	10	10	10
OL-3	10	10	10
OL-4	10	10	10
OL-5	8	6	4
OL-6	8	4	8
OL-7	10	10	10
OL-8	4	6	4
OL-9	4	4	2
OL-10	10	8	8
AC-1	10	10	10
AC-2	10	8	6
AC-3	8	8	6
AL-1	10	8	10
AL-2	10	8	8
AL-3	2	4	4
AL-4	6	6	6
AL-5	8	8	4
SL-1	8	6	6
SL-2	10	10	8
SL-3	4	4	4
SL-4	8	6	6
SL-5	6	6	2
SL-6	6	2	8

The evaluation was based on the level of degradation: i.e., 0 = none; 2 = small aesthetical changes; 4 = mild (easy to maintain); 6 = moderate (maintainable); 8 = striking (maintenance is difficult); 10 = advanced (maintenance coat cannot remove the defects). De Windt [42].



Figure 7. Visual changes of selected tested coating systems on oak wood. (OL-2a) the same degradation was observed using hydrophobic treatments b and c; (OL-9) positive effect of hydrophobic treatment (c) on color stability of AW samples; (OL-10) partly positive effect of hydrophobic topcoat application b and c; (AL-1) very similar degradation was observed using hydrophobic treatments b and c; (AL-4) positive effect of pigment content increasing durability of alkyd coating (in comparison with transparent (AL-1a)); (SL-1) positive effect of application of topcoat b; (SL-6b) positive effect of application of topcoat b.

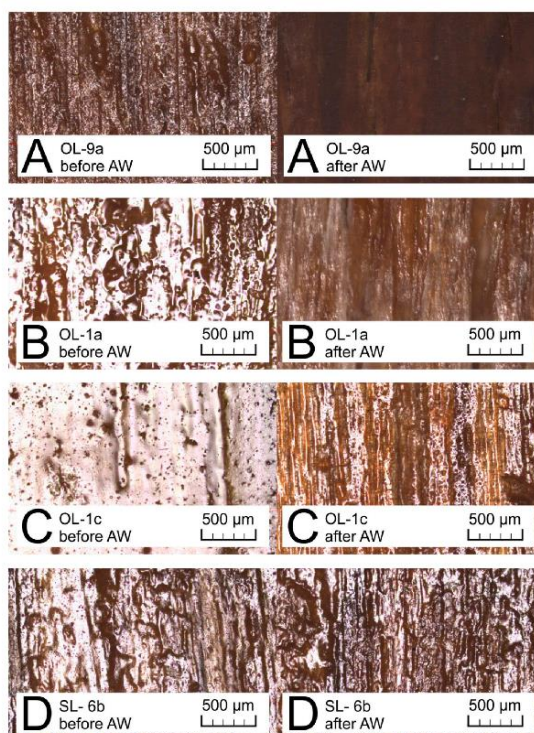


Figure 8. Microscopic changes (using Confocal Laser Scanning Microscopy) of coating surfaces. OL-9a (A), OL-1a (B), OL-1c (C) and SL-6b (D) before (left) and after 6 weeks of AW (right). It is possible to see a loss of gloss and color changes of OL-9a, but the coating layer is not degraded (A); Positive effect of hydrophobic top coat (c) application on OL-1 is visible (B and C); Good durability of SL-6b after AW—only darkening is visible, the surface is relatively unchanged.

3.4. Final Discussion of Results

The results of the experiment in this work confirmed that application of the top hydrophobic layer can extend the overall durability of coating systems on oak wood as well as on other wood species [25,27,29]. However, it is necessary to apply a suitable hydrophobic layer to a specific coating system because the resulting effect differs (Figures 5 and 6). The effect of a specific coating system (polymer base and additive content) on its overall service life was confirmed [42–44]. The choice of a suitable oak wood exterior coating system is crucial (Table 4). The application of the top hydrophobic layer did not significantly improve the properties of less suitable coating systems during exposure (Figures 2–8, Table 5). In the case of oil thin layer systems, the positive effect of pigments on the overall service life and color stability (OL-8 and OL-9 - see Figures 2 and 5) was confirmed, which is consistent with other studies [28,41,42]. However, in the case of penetrating pigmented oil without the top hydrophobic layer OL-10, rapid leaching of coating and loss of functionality occurred. A top hydrophobic layer on alkyd-based coating systems basically had no significant positive effect on the color stability and only a low effect on the increase of the hydrophobicity of tested variants (AL-1 and AL-5). The performance of other tested synthetic coatings (SL) depended on a specific combination

of layers. Only coating system SL-5 with acrylate top hydrophobic layer (c) was characterized by improved functionality, in particular by preserving hydrophobicity after AW (Figure 6). Overall, the topcoat with hydrophobic additives in the acrylate water base (c) appeared to be more appropriate for application on oak wood in comparison with synthetic topcoat (b). From all the tested coating systems, OL-8 and OL-9 oil-based coatings with the use of top hydrophobic layer were shown to be suitable for protection of oak wood in terms of color stability and hydrophobic effect as well as overall durability. However, it is necessary to expect a more pronounced reduction of the gloss parameter [8] and, in the case of OL-9, also a color change (Figure 2). The performance of SL-3, SL-5 with hydrophobic topcoat (c) and SL-6 with hydrophobic topcoat (b) can be positively evaluated from the other tested coatings. In contrast, transparent coating systems have generally not been effective, as their higher vulnerability to degradation in comparison with pigmented ones has been fully manifested [5]. In some cases, their overall service life can be increased by application of a top hydrophobic layer (coatings OL-1, OL-5 and 6, SL-1), which is in line with previous studies on spruce and black locust [27,29]. For the objective determination of coating systems quality after weathering, it is helpful to use the evaluation based on the combination of properties: the overall color and gloss change (Figures 2 and 3) and surface wettability (Figures 5 and 6) followed by a visual evaluation (Table 5, Figure 7).

4. Conclusions

Coated oak wood is relatively quickly subjected to degradation in exterior applications, causing changes in color and gloss and reduced resistance to rainwater. The results of the experiments in this work confirmed that a particular selection of the coating system can both positively and negatively affect the overall service life of oak wood in its exterior. The semi-transparent oil-based coatings were generally more stable in color and retained hydrophobicity in comparison with other variants. However, they were more prone to a decrease of gloss. Subsequent application of the top hydrophobic layer can in the most cases increase the overall durability of the coating system. The topcoat with hydrophobic additives in the acrylate waterborne base appeared to be more appropriate for application on oak wood in comparison with synthetic hydrophobic topcoat. Based on the variants tested, it can be generally recommended to apply the top hydrophobic layer on oil-based and partially acrylate coatings. For alkyd-based systems, the positive effect of an additional hydrophobic layer was minimal. In the case of other tested synthetic stains, the hydrophobic layer only rarely improved the evaluated properties. Although the experiment provided some positive results, oak wood exterior coating systems require further research with the aim of increasing their overall durability, especially for transparent and less pigmented semi-transparent variants, while preserving the natural color and texture of oak wood.

Author Contributions: Conceptualization, M.P.; methodology, M.P.; validation, E.O.; investigation, O.D., E.O. and K.Š.; resources, O.D.; data curation, K.Š. and A.Z.; writing—original draft preparation, E.O. and M.P.; writing—review and editing, M.P. and E.O.; visualization, E.O.

Funding: This work was supported by the grant “Improving of coatings durability on selected kinds of wood in the exterior applications,” No. TH02020873, financed by TA ČR.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Reinprecht, L. *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*, 1st ed.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2016; p. 376.
2. European Committee for Standardization (EN) 350. *Durability of Wood and Wood-Based Products—Testing and Classification of the Durability to Biological Agents of Wood and Wood-Based Materials*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2016.
3. Owen, J.A.; Owen, N.L.; Feist, W.C. Scanning electron microscope and infrared studies of weathering in Southern pine. *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 105–114. [[CrossRef](#)]

4. Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources* **2018**, *13*, 2116–2138. [[CrossRef](#)]
5. Evans, P.D.; Haase, J.G.; Shakri, A.; Seman, B.M.; Kiguchi, M. The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* **2015**, *5*, 830–864. [[CrossRef](#)]
6. Samyn, P.; Stanssens, D.; Paredes, A.; Becker, G. Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11*, 461–471. [[CrossRef](#)]
7. Ghosch, S.C.; Militz, H.; Mai, C. Natural weathering of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) boards modified with functionalised commercial silicone emulsions. *BioResources* **2009**, *4*, 659–673.
8. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Zeidler, A.; Šedivka, P. Efficacy of Hydrophobic Coatings in Protecting Oak Wood Surfaces during Accelerated Weathering. *Coatings* **2017**, *7*, 172. [[CrossRef](#)]
9. Lozhechnikova, A.; Vahtikari, K.; Hughes, M.; Österberg, M. Toward energy efficiency through an optimized use of wood: The development of natural hydrophobic coatings that retain moisture-buffering ability. *Energy Build.* **2015**, *105*, 37–42. [[CrossRef](#)]
10. Shupe, T.; Lebow, S.; Ring, D. *Causes and Control of Wood Decay, Degradation & Stain*; Louisiana State University Agricultural Center: Baton Rouge, LA, USA, 2008.
11. Wang, C.; Zhang, M.; Xu, Y.; Wang, S.; Liu, F.; Ma, M.; Gao, Z. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface. *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 530–535. [[CrossRef](#)]
12. Liu, C.; Wang, S.; Shi, J.; Wang, C. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 761–765. [[CrossRef](#)]
13. Sébe, G.; Brook, M.A. Hydrophobization of wood surfaces: Covalent grafting of silicone polymers. *Wood Sci. Technol.* **2001**, *35*, 269–282. [[CrossRef](#)]
14. Fredriksson, M.; Wadsö, L.; Ulvcróna, T. Moisture sorption and swelling of Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] impregnated with linseed oil. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2010**, *5*, 135–142. [[CrossRef](#)]
15. Lesar, B.; Straže, A.; Humar, M. Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 1337–1345. [[CrossRef](#)]
16. Humar, M.; Lesar, B. Efficacy of linseed-and tung-oil-treated wood against wood-decay fungi and water uptake. *Int. Biodeter. Biodegr.* **2013**, *85*, 223–227. [[CrossRef](#)]
17. Capobianco, G.; Calienno, L.; Pelosi, C.; Scacchi, M.; Bonifazi, G.; Agresti, G.; Monaco, A.L. Protective behaviour monitoring on wood photo-degradation by spectroscopic techniques coupled with chemometrics. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *172*, 34–42. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Gérardin, P.; Petric, M.; Petrisans, M.; Lambert, J.; Ehrhardt, J. Evolution of Wood Surface Free Energy After Heat Treatment. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 653–657. [[CrossRef](#)]
19. Avramidis, G.; Hauswald, E.; Lyapin, A.; Militz, H.; Viol, W.; Wolkenhauer, A. Plasma Treatment of Wood and Wood-Based Materials to Generate Hydrophilic or Hydrophobic Surface Characteristics. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2009**, *4*, 52–60. [[CrossRef](#)]
20. Vlad-Cristea, M.; Riedl, B.; Blanchet, P.; Jimenez-Pique, E. Nano characterization techniques for investigating the durability of wood coatings. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 441–453. [[CrossRef](#)]
21. Sun, Q.; Yu, H.; Liu, Y.; Li, J.; Lu, Y.; Hunt, J.F. Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating. *Holzforschung* **2010**, *64*, 757–761. [[CrossRef](#)]
22. Wang, X.; Chai, Y.; Liu, J. Formation of Highly Hydrophobic Wood Surfaces Using Silica Nanoparticles Modified with Long-Chain Alkylsilane. *Holzforschung* **2013**, *394*, 97–112. [[CrossRef](#)]
23. Bondarenko, O.; Juganson, K.; Ivask, A.; Kasemets, K.; Mortimer, M.; Kahru, A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: A critical review. *Arch. Toxicol.* **2013**, *87*, 1181–1200. [[CrossRef](#)]
24. Schaller, C.; Rogez, D. New approaches in wood coating stabilization. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4*, 401–409. [[CrossRef](#)]
25. Turkulin, H.; Arnold, M.; Richter, K.; Strub, E.; Rajkovic, J.; Mihulja, G. Hydrophobic treatment for improvement of wood surface durability. In Proceedings of the 5th International Woodcoatings Congress 'Enhancing Service Life, Prague, Czech Republic, 17–18 October 2006; p. 20.

26. Gröll, G.; Tscherne, F.; Spitaler, I.; Forsthuber, B. Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. *Eur. J. Wood Prod.* **2014**, *72*, 367–376. [[CrossRef](#)]
27. Pánek, M.; Reinprecht, L. Color stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Res.* **2014**, *59*, 421–430.
28. Reinprecht, L.; Pánek, M. Effects of wood roughness, light pigments, and water repellent on the color stability of painted spruce subjected to natural and accelerated weathering. *BioResources* **2015**, *10*, 7203–7219. [[CrossRef](#)]
29. Pánek, M.; Reinprecht, L. Effect of the Number of UV-Protective Coats on the Color Stability and Surface Defects of Painted Black Locust and Norway Spruce Woods Subjected to Natural Weathering. *BioResources* **2016**, *11*, 4663–4676. [[CrossRef](#)]
30. Oberhofnerová, E.; Pánek, M.; García-Cimarras, A. The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas. Cienc. Tecnol.* **2017**, *19*, 173–184. [[CrossRef](#)]
31. Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clear coating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3737–3745. [[CrossRef](#)]
32. Wagenführ, R. *Dřevo—Obrazový Lexikon*; GRADA Publishing: Praha, Czech Republic, 2002; p. 348. ISBN 80-247-0346-7.
33. EN 927-6:2006 Paints and Varnishes. Part 6: Exposure of Wood Coatings to Artificial Weathering Using Fluorescent UV Lamps and Water. In *Coating Materials and Coating Systems for Exterior Wood*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2006.
34. Van den Bulcke, J.; van Acker, J.; Stevens, M. Experimental and theoretical behavior of exterior wood coatings subjected to artificial weathering. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, *5*, 221–231. [[CrossRef](#)]
35. Stearns, E.I. *Colorimetry*, 2nd ed.; Commission Internationale de l'Éclairage: Vienna, Austria, 1986; p. 74.
36. EN ISO 2813:2014. *Paints and Varnishes—Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.
37. Wälinder, M.; Johansson, I. Measurement of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 1. Contamination of Probe Liquids by Extractives. *Holzforschung* **2001**, *55*, 21–32. [[CrossRef](#)]
38. Bastani, A.; Adamopoulos, S.; Militz, H. Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2015**, *73*, 627–634. [[CrossRef](#)]
39. Gonzalez de Cademartori, P.H.; Missio, A.L.; Dufau Mattos, B.; Gatto, D.A. Natural weathering performance of three fast-growing Eucalypt woods. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2015**, *17*, 799–808. [[CrossRef](#)]
40. Sehlstedt-Persson, M. Color responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. In Proceedings of the 8th IUFRO International Wood Drying Conference: Improvement and Innovation in Wood Drying: A Major Issue for a Renewable Material, Brasov, Romania, 24–29 August 2003; Transilvania University of Brasov: Brasov, Romania, 2003; pp. 459–464.
41. Šimůnková, K.; Oberhofnerová, E.; Reinprecht, L.; Pánek, M.; Podlena, M.; Štěrbová, I. Durability of selected transparent coatings applied on Siberian and European larch during artificial weathering test. *Coatings* **2019**, *9*, 39. [[CrossRef](#)]
42. De Windt, I.; Van den Bulcke, J.; Wuijts, L.; Coppens, H.; Van Acker, J. Outdoor weathering performance parameters of exterior wood coating systems on tropical hardwood substrates. *Eur. J. Wood Prod.* **2014**, *72*, 261–272. [[CrossRef](#)]
43. De Meier, M. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Prog. Organ. Coat.* **2001**, *43*, 217–225. [[CrossRef](#)]
44. Syvrikaya, H.; Hafizoglu, H.; Yasav, A.; Aydemir, D. Natural weathering of oak (*Quercus petraea*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. *Color Res. Appl.* **2011**, *36*, 72–78. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

8.4. Durability of the Exterior Transparent Coatings on Nano-Photostabilized English Oak Wood and Possibility of Its Prediction before Artificial Accelerated Weathering

Article

Durability of the Exterior Transparent Coatings on Nano-Photostabilized English Oak Wood and Possibility of Its Prediction before Artificial Accelerated Weathering

Miloš Pánek, Štěpán Hýsek, Ondřej Dvořák, Aleš Zeidler, Eliška Oberhofnerová, Kristýna Šimůnková and Přemysl Šedivka *

Department of Wood Processing and Biomaterials, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Czech University of Life Sciences in Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague, Czech Republic; panekmilos@fld.czu.cz (M.P.); hyseks@fld.czu.cz (Š.H.); dvorak18@fld.czu.cz (O.D.); zeidler@fld.czu.cz (A.Z.); Eliška.Oberhofnerova@seznam.cz (E.O.); simunkovak@fld.czu.cz (K.Š.)

* Correspondence: sedivka@rektorat.czu.cz

Received: 24 October 2019; Accepted: 1 November 2019; Published: 5 November 2019

Abstract: Changes in surface material characteristics can significantly affect the adhesion and overall life of coatings on wood. In order to increase the durability of transparent exterior coatings, it is possible to use the surface modification of wood with UV-stabilizing substances. In this work, selected types of surface modifications using benzotriazoles, HALS, ZnO and TiO₂ nanoparticles, and their combinations were applied to oak wood (*Quercus robur*, L.). On such modified surfaces, the surface free energy, roughness, and contact wetting angle with three selected types of exterior transparent coatings were subsequently determined. An oil-based coating, waterborne acrylic thick layer coating, and thin-layer synthetic coating were tested and interaction with the aforementioned surface modifications was investigated after 6 weeks of accelerated artificial weathering. The results of changes in the initially measured surface characteristics of the modified oak wood were compared to the real results of degradation of coatings after artificial accelerated weathering. The positive effect of surface modification, in particular the mixture of benzotriazoles, HALS, and ZnO nanoparticles on all kinds of coatings was proven, and the best results were observed in thick-film waterborne acrylic coating. The changes in the measured surface characteristics corresponded to the observed durability of the coatings only when measured by wetting using drops of the tested coatings.

Keywords: oak wood; surface modification; UV-stabilization; nanoparticles; contact angle; surface free energy; exterior transparent coatings; durability

1. Introduction

Changes in the surface characteristics of wood can significantly affect the adhesion of coatings and their overall durability during exterior weathering [1–3]. The adhesion of coatings to wood tends to be significantly influenced by the type of underlying wood species [2], its moisture content [4], the roughness and the processing method [5], the polymeric base of the coatings and the added additives [6], but also by the application quality. The long durability of the coating system is a necessary condition for protecting wood against abiotic weathering [7], but also against biotic damages by bacteria, microscopic fungi, wood-destroying fungi, and other bio-degrading agents [8,9]. Modern exterior, highly-pigmented coating systems are characterized by a relatively long durability [10]. However, transparent coatings on wood have not yet been successful in addressing long-term durability during outdoor exposure fully exposed to precipitation, sunlight, and other degradation effects [11]. Saving the native wood's appearance could also be very interesting due to its positive effect on the human psyche [12]. There are several solution investigation paths for this purpose—(a) surface modification of the underlying wood using nanoparticles, UV-stabilizers, HALS (hindered amines light stabilizers), or fungicides [11,13,14]; (b) modification of paints themselves with suitable additives—UV-stabilizers, HALS, nanoparticles, transparent pigments and others [15–17]; (c) appropriate coating system layering technology [18,19] and the use of top hydrophobic layers [20]. Other research methods use the growing of ZnO or TiO₂ nanoparticle films on wood surfaces [21–23] or the creation of photo matrix constituents [24]. More work has been devoted to the determination of wood surface characteristics, the contact angle of wetting, and surface free energy, all of which affect adsorption and thus the adhesion of coatings to wood [25–28]. These surface characteristics are changed by the surface modification of the underlying wood species, but also by its aging during exposition [4,29–31]. In both cases, the effect of changes in the chemical composition of the substrate is visible [32–35]; with regard to modifications with nanoparticles, this consists of a change in wetting due to nanosized structural changes in surface morphology [36]. The adhesion of wood transparent coatings during exterior exposure and their total durability is strongly influenced by the decomposition of lignin and extracts due to the UV and visible (VIS) spectrum of sunlight penetrating these types of coatings [11,33,34]. Based on previous research [37], this research investigated the possibility of surface modification of the underlying type of wood (oak—*Quercus robur*, L.) and mainly interaction with the applied top protective transparent exterior coating. UV-stabilizers benzotriazols, HALS, ZnO and TiO₂ nanoparticles, and their combinations with tested effects on slowing degradation under the influence of UV radiation were used as the first penetrating layer [13,23,37,38]. In addition, oak wood is characterized as durable against bio-damages, but on the other hand by a problematic reaction to coatings due to a complicated morphological structure with large open vessels [39] and a relatively high tannin content affecting the longevity of exterior coatings [15,40]. The total durability of exterior coatings is greatly influenced by the type of underlying wood [41], but also by the coating itself and its polymer base associated with its penetration [6] and mainly by used additives [7,11]. For its confirmation before use in practice, it is possible to use accelerated weathering tests in UV-chambers or Xenotests, which can also be confirmed by long-term multi-year tests of natural weathering in an exterior [42–45].

The main aim of this work is to research the interaction between different surface modification increasing the photostability of wood and three types of transparent coating systems. The second aim is to find out whether it is possible to quickly predict the durability of the tested coatings during weathering on the basis of the evaluation of selected surface characteristics of wood/modified wood changes. If this assumption is confirmed, then it would be possible to select unsuitable types of treatments prior to accelerated laboratory and long-term tests using artificial or natural weathering. For this purpose, and for a more thorough analysis, multiple combinations of surface modification enhancing oak wood photostability and their effect on extending the overall durability of three types of exterior transparent coatings on different bases were tested. Selected surface characteristics—any change of roughness, surface free energy of the underlying un/modified wood species, and changes in the contact wetting angle using selected types of coatings were compared to the overall durability

of these coatings after accelerated laboratory weathering using a combination of UV-radiation, water spraying, and temperature cycling.

2. Material and Methods

2.1. Wood Samples

Oak wood samples (*Quercus robur* L.) with dimensions of 40 mm × 20 mm × 150 mm ($T \times R \times L$) and mean density $\rho_0 = 708 \text{ kg/m}^3$ (moisture content of 12%) were used in this experiment. The samples were treated using sandpaper with a grit of 120 in a longitudinal direction, and they were visually sorted in order to minimize the color variability of the tested wood material. The cross ends of samples were sealed using silicon and surface modifications and the tested coatings were subsequently applied.

2.2. Surface Modification and Coatings

Four different surface modifications (in 3% concentration in the form of water solution or dispersion) were applied in one layer in the amount of $\approx 100 \text{ g/m}^2$ using a brush (Table 1).

These surface modified samples (M1–M4) and reference control samples (Ref—without modification) were subsequently coated with three different transparent commercial paints, which were applied in two layers in the amount of 120 g/m^2 using a brush according to a recommendation from a manufacturer (Table 2). SEM and confocal laser scanning microscopy have shown that dry film thickness was approximately $30 \text{ }\mu\text{m}$ for acrylic and $5 \text{ }\mu\text{m}$ for penetrating oil and synthetic coatings. Two samples were tested for each type of surface modification and coating system. The mean values of the initial color of the tested samples and coating systems are given in Table 3.

Table 1. Specification of oak wood samples surface modifications.

Type of Surface Modification	Chemical Composition
Ref	Native Oak without modification
M1	UV light-stabilizer (commercial product): 2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazoles with HALS (bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate & methyl 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebacate); all in 3% water solution
M2	UV light-stabilizer 2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazoles with HALS (M1) and nanoparticles of ZnO (25 nm)—weight ratio of UV stabilizers and nanoparticles in composition 1:1; all in 3% water dispersion concentration
M3	UV light-stabilizer 2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazoles with HALS (M1) and mixture of ZnO:TiO ₂ nanoparticles (in a 1:1 weight ratio); ZnO (25 nm) and TiO ₂ (6 nm) nanoparticles—weight ratio of UV stabilizers and nanoparticles in composition 1:1; all in 3% water dispersion concentration
M4	UV light-stabilizing penetration layer (commercial product) based on synthetic resins, organic UV light stabilizers, and IPBC fungicide

Table 2. Specifications of the tested coatings.

Type of Coating	Specification of Composition
REF	native oak wood without modification and without coating system
Acryl	Acrylic thick layer exterior coating: Acrylate thick-layer water-solved glaze with fungicides (5-chlor-2-methylisothiazol-3(2H)-on) and UV-stabilizers
Oil	Oil-based film forming exterior coating: Transparent oil-based coating containing dis-aromatized white spirit, natural vegetable oils, 3-iodo-2-propynyl N-butylcarbamate (IPBC) as fungicide, UV-stabilizers
Synth	Synthetic thin layer exterior coating: mixture of synthetic resins and oils in organic solvents with additives (BIT as fungicide 0.5%) and butanonoxime (0.5%)

Table 3. Mean values of initial color coordinates of the tested coatings systems ($n = 12$).

Color Coordinate	REF	Acryl				Oil				Synth						
		Ref	M1	M2	M3	M4	Ref	M1	M2	M3	M4	Ref	M1	M2	M3	M4
L^*	66.4	60.1	58.2	52.0	55.7	64.7	59.0	58.2	50.2	50.4	56.7	49.1	62.0	50.3	47.7	56.8
a^*	7.2	7.8	7.1	8.6	8.5	7.7	10.8	9.1	11.9	12.8	9.9	11.4	10.1	12.8	13.6	11.8
b^*	19.7	21.4	20.5	21.1	23.0	23.9	26.5	25.9	25.9	27.6	26.3	24.1	28.4	25.1	26.6	28.6

L^* , a^* , b^* are color coordinates (see part 2.4. of Materials and methods section)

2.3. Artificial Weathering

Artificial weathering was carried out in UV-chamber QUV (Q-Lab, Cleveland, OH, USA) on the basis of modified EN 927-6 [46] (Table 4). During each weekly cycle of irradiation and spraying, the samples were transferred to the conditioning chamber Discovery My DM340 (ACS, Massa Martana, Italy) and exposed to three-hour cycles lasting 6 h in total using temperature changes from -25 to 80 °C (with 25% relative air humidity). This led to better imitation of the exterior conditions in a mild climatic zone, and to acceleration of artificial weathering tests. The total weathering time consisted of 1008 h (6 weeks) of UV-cycling and water spraying, and 36 h of temperature cycling.

Table 4. One cycle of weathering in a UV-chamber according to modified EN 927-6.

Weathering in UV-Chamber: One Cycle = 1 Week (168 h)		Functions	
1st step	24 h	Temperature 45 ± 3 °C, Water-Spray (off), UV (off)	
	A 2.5 h	Temperature 65 ± 3 °C, Water-Spray (off), UV Irradiance $1.10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ at 340 nm	
2nd step	B 0.5 h	Temperature 20 ± 1 °C, Water-Spray (on), UV (off)	
	A + B 3 h	Sub-cycle (A + B): 48 sub-cycles \times 3-h of one, i.e., together 144 h	

In a comparison according to EN 927-6: 2006, the UV-chamber parameters in the 2nd step/A are as follows: Temperature = 60 ± 3 °C, UV Irradiance = $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ at 340 nm.

2.4. Analyses of Tested Wooden Surfaces

The color parameters defined in CIE 1986 [47] of the tested samples were measured after 1, 3, and 6 weeks of weathering using Spectrophotometer CM-600d (Konica Minolta, Osaka, Japan). The device was set to an observation angle of 10° , $d/8$ geometry and D65 light source, and the SCI method was used. Six measurements per sample exposed to artificial weathering were carried out for each weathering time.

According to the Euclidean distance, the total color difference ΔE^* (CIE 1986) was subsequently calculated using Equation (1):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

where ΔL^* , Δa^* , and Δb^* are relative changes in color between the initial and weathered state; L^* is lightness from 0 (black) to 100 (white), a^* is chromaticity coordinate + (red) or - (green), and b^* is chromaticity coordinate + (yellow) or - (blue).

Gloss changes were evaluated using glossmeter MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, China) on the basis of EN ISO 2813:2014 [48]. Three measurements at a 60° angle per sample after 1, 3, and 6 weeks of weathering were carried out.

Surface free energy (SFE) and contact angles ($CA_{\text{coating}}^\circ$, CA_{water}°) was evaluated using goniometer Krüss DSA 30E (Krüss, Hamburg, Germany) with software Krüss (Krüss, Hamburg, Germany) and ORWK model for determination of SFE in $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$. The sessile drop method with a dosing volume of liquids $5 \mu\text{L}$ was used in all cases. Distilled water was used as polar liquid and diiodomethane as non-polar liquid for SFE evaluation. The contact angle measurements with distilled water were done at 5 s after deposition on the basis of other studies [49–51]. Due to faster penetration of diiodomethane into the oak wood surfaces, the contact angle of this liquid was measured during the first second after deposition of drop. The contact angle ($CA_{\text{coating}}^\circ$) of coating drop at 5 s after the

deposition on oak wood surfaces (modified (M1–M4) or reference unmodified (Ref) was also measured in order to compare the wettability of different surface modifications with the tested coatings. The wettability of coated surfaces against water ($CA_{\text{water}}^{\circ}$) indicating changes in hydrophobicity was measured after 0, 1, 3, and 6 weeks of artificial weathering with distilled water. The dynamic water contact angle water was measured during 120 s using 5 μL of distilled water on samples before and after accelerated weathering. Ten measurements per each tested type of sample and all kinds of measurements (SFE, $CA_{\text{coating}}^{\circ}$, $CA_{\text{water}}^{\circ}$) were done.

The roughness parameter R_a of oak wood surfaces after modification was measured using confocal laser scanning microscope and profilometer Lext Ols 4100 (Olympus, Tokyo, Japan) on the basis of EN ISO 4287:1997 [52] and EN ISO 4288:1996 [53]. The measurement was carried out in four traversing lengths oriented perpendicularly to the length of the samples over the tangential surface.

2.5. Microscopic and Elemental Composition Analyses, Visual Analyses

The selected sections of the wood-penetration layers and tested coatings were observed with a MIRA 3 electron microscope (Tescan Orsay Holding, Brno, Czech Republic) with a secondary electron detector operated at 15 kV acceleration voltage. The elemental compositions of the tested sections were examined by an energy dispersive spectroscopy system (Bruker XFlash X-ray detector, Karlsruhe, Germany, and ESPRIT 2 software). Hydrogen is not detectable by the method used.

Surfaces were additionally scanned at the beginning and after 1, 3, and 6 weeks of artificial weathering using a Canon 2520 MFP scanner with 300 DPI resolution (Canon, Tokyo, Japan) to evaluate visually and save degradation of the tested coating systems.

2.6. Statistical Evaluation

Statistical analyses were evaluated in MS Excel and Statistica (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) using mean values, standard deviations, line plots, whisker plots with mean values and 95% two-sided confidence intervals. The results were statistically compared using a Tukey HSD test at a 95% significance level.

3. Results and Discussion

3.1. Surface Characteristics of Wood after Modification

The first part of the research was focused on the evaluation of changes in the surface characteristics of oak wood after application of modifying solutions M1–M4 (see Materials and Methods) and to compare them with unmodified wood. Effective types of modifications increasing the color stability of wood under the effects of the UV + VIS spectrum were selected on the basis of previous work [37]. The roughness change (Figure 1), surface free energy change (Figure 2), and the change in the contact angle of wetting with the tested coatings (Figure 3) were evaluated.

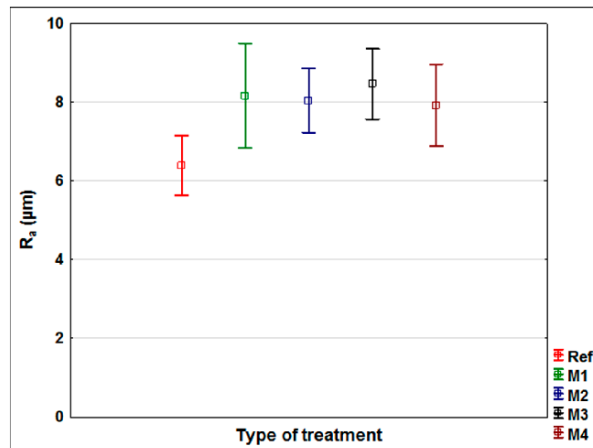


Figure 1. Roughness (R_a) of oak wood samples without (Ref) and after surface modification (M1–M4). The Tukey HSD test shows that the differences in the analysed values were statistically significant (p -value < 0.05) for M1 and M3 compared to Ref.

Wood roughness after application of aqueous solutions with UV stabilizers slightly increased (statistically significant) (Figure 1) compared to untreated wood in two cases (M1 and M3). This is due to the elevation of damaged wood fibers on the surface after increasing the moisture by applying the aqueous solution [54]. The change in roughness between the modifications was almost the same—the differences were statistically insignificant, confirming the above hypothesis ($0.89 < p < 1.00$). Different roughness of wood can alter the adhesion of coatings [2,5,55]. A slight increase in adhesion strength [2] was observed in the aforementioned works for chestnut with an increase in R_a from 4.5 to 8.3 μm . In the work of Vitosyté et al. [5], the decrease of R_a to ash wood from 8.64 to 4.59 μm led to only a slight increase in adhesion strength. In the work of Jaić et al. [55], the influence of the grinding direction was more significant, although a slight effect of adhesion was observed when R_a increased from 3.5 to 4.8 μm . Generally, a slight increase in R_a improves adhesion, but a large increase of R_a markedly worsens it. According to the cited works [2,5,55], the measured increase in R_a after modification M1–M4 (Figure 1) should not negatively affect the adhesion of coatings on painted wood, and thus negatively affect peeling during exposure.

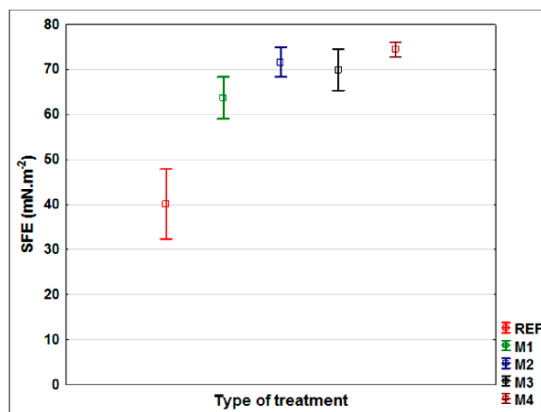


Figure 2. Surface free energy (SFE) of oak wood samples without (Ref) and after surface modification (M1–M4). The Tukey HSD test shows that the differences in the analysed values were statistically significant (p -value < 0.05) for all modification (M1–M4) compared to Ref and also between M1 and M4.

Modifications of the underlying wood can significantly change the SFE values [29,30,50]. The SFE of oak wood increased significantly after all surface modifications (Oak-REF = 40.12 mN.m⁻² to values from 63.68 mN.m⁻² to 74.38 mN.m⁻² for M1–M4). Among the modifications, only M4 (SFE = 74.88 mN.m⁻²) differed significantly from M1 (SFE = 63.68 mN.m⁻²); otherwise there were no statistically significant differences. The increase in SFE predicts better wettability of surfaces with a coating that is associated with better adsorption, and hence adhesion [6,25,26]. The improvement in wettability of the tested coatings ($CA_{\text{coating}}^{\circ}$ of Acryl and Oil) corresponded to the increase in SFE after modification, with the exception of M3, where, despite the highest increase in SFE (Figure 2), the contact angle of wetting of the coatings increased even above the unmodified oak wood value (Figure 3). In M3, TiO₂ nanoparticles with smaller dimensions (6 nm) were used compared to ZnO nanoparticles (\approx 40 nm) and therefore the effect of worse wettability by coatings, which did not occur in water and diiodomethane during SFE measurements, could occur. Increasing the contact angle of wetting due to the structural arrangement of the surfaces is described in several works [36,56], where the arrangement and the distance of the individual structural units on the surface seems to be crucial. From the perspective of the prediction of adhesion during exposure, an improvement in the coating system properties (especially peeling) of all modifications (M1–M4) can be expected based on the SFE changes (Figure 2). Based on the evaluation of the wettability changes with the tested coatings (Acryl and Oil); while for the Synthetic coating, $CA_{\text{coating}}^{\circ}$ could not be measured due to instantaneous infiltration into wood), an increase in adhesion of modifications M1, M2, and M4 can be expected, whereas worsening of M3 is assumed compared to an unmodified surface (Oak-REF) (Figure 3).

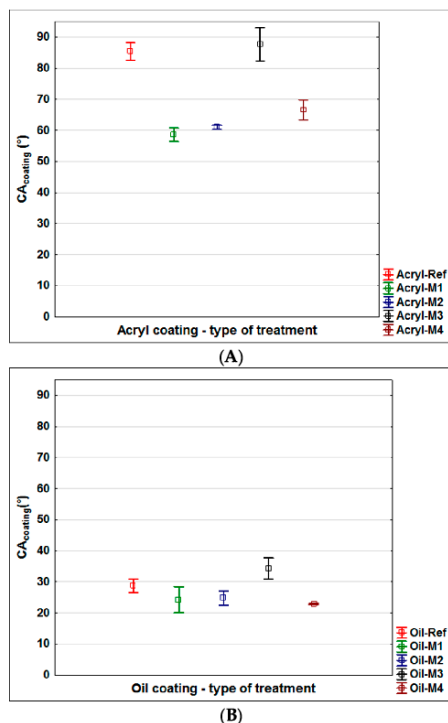


Figure 3. Contact angle ($CA_{\text{coating}}^{\circ}$) of the tested paints on oak wood samples without (Ref) and after surface modification (M1–M4). **(A):** For acrylic paint, the Tukey HSD test shows that the differences in the analysed values were statistically significant (p -value < 0.05) for modification (M1, M2, M4) compared to Ref and also between M3 and M1, M2, M4. **(B):** For oil-based paint, the Tukey HSD test shows that the differences in the analysed values were statistically significant (p -value < 0.05) for modification (M3 and M4) compared to Ref and also between M3 and M1, M2, M4. Note: The contact angle of Synthetic paint (Synth) could not be measured due to its very fast soaking into the oak wood surfaces.

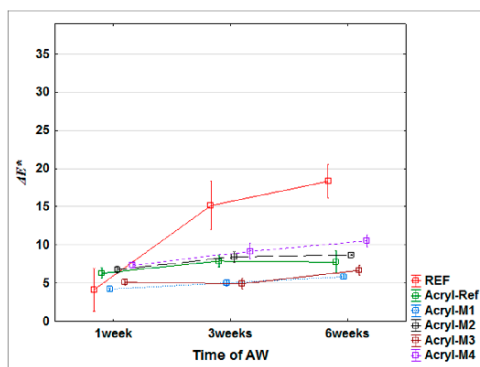
These assumptions were subsequently evaluated using accelerated artificial weathering tests in a UV-chamber with embedded thermal cycling (see Materials and Methods). The changes in color (Figure 4), gloss (Figure 5) and contact angle of wetting (Figures 6 and 7) were evaluated, which are the characteristics defining the degree of degradation of the coating systems and also the underlying wood species [57–59]. The evaluation was supplemented by an SEM and elemental analysis (Figure 8) of selected coating systems with different results and an overall visual assessment of all tested surfaces during weathering (Figure 9). Visual assessment is required by standards (for example the European standard EN 927-6 [46]) and also provides a complete basis for determining the degree of damage after weathering in research papers [60,61].

3.2. Changes in Color and Gloss during AW

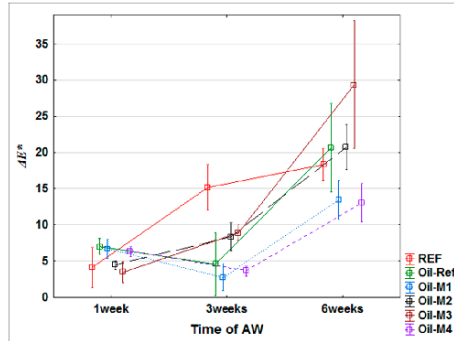
Application of transparent coating systems on oak wood causes darkening and increasing of red and yellow shades, mainly in the case of synthetic coating (Synth) and partly oil-based coating (Oil).

Some differences were observed when the initial M1–M4 surface modifications were applied (Table 3). The effects of the UV-stabilizing modification (mainly M1) of the surface of the underlying wood were most evident in the increase in the color stability of the acrylic thick-layer glazing, which was maintained even after 6 weeks of AW. The variability of the measured color changes was also lower using surface modifications compared to acrylic coating applied to unmodified oak wood (Figure 4A). For synthetic thin glazing and oil-based coating, the color change was significantly influenced by degradation and peeling of the paint after 3 weeks of AW, and the effect of the underlying modification was not clear (Figure 4B,C). In the reference oak without coating (REF), the color change was more pronounced, especially after 3 and 6 weeks of accelerated weathering, due to the leaching of photodegraded extractives and lignin [33,34]. For the tested coatings, the significant change ΔE^* suggests the same phenomenon after damage to the coating layer, which is also confirmed by the visual assessment of degradation (Figure 9). Overall, the tested surface modifications increased the color stability of the test specimens in more cases [13,14], in particular the M1 wood modification was able to stabilize the underlying wood against color changes associated with the photodegradation of lignin and extractive substances (Figure 4).

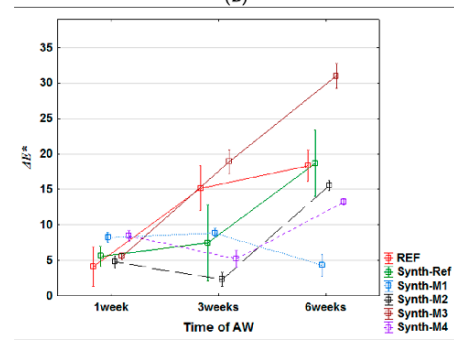
Gloss changes indicate that the top surfaces of the coating layer were damaged by weathering [57,59]. The Oil and synthetic coatings were matte as defined in EN ISO 2813:2014 [48] and their low gloss was reduced even after 1 week of AW (Figure 5B,C). This indicates their rapid degradation. The lower layer thickness compared to the acrylic thick-layer glazing (see Figure 8) led to the deterioration of the overall appearance, as confirmed by the visual evaluation (Figure 9). The acrylic (Acryl) also showed a decrease in gloss (Figure 5A). Using the underlying modification (M1–M4), the gloss reduction rate was reduced, but only slightly. After 6 weeks of weathering, the gloss dropped from $G \approx 34$ values initially to values from $G \approx 18$ to $G \approx 25$.



(A)

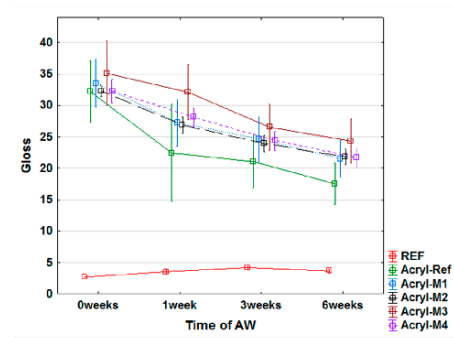


(B)

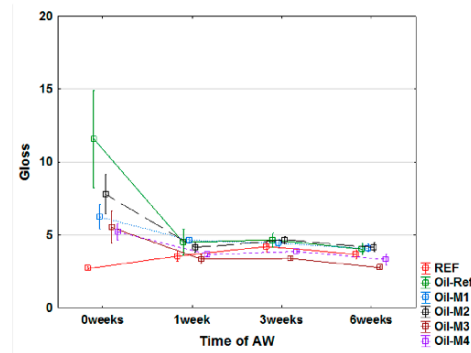


(C)

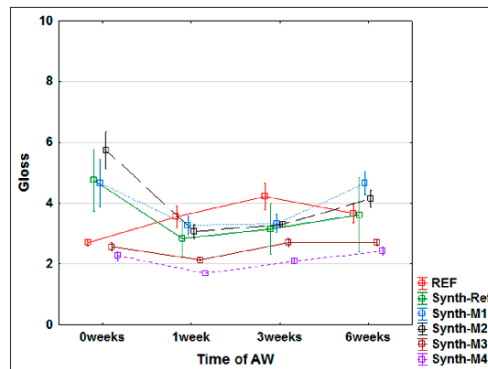
Figure 4. Total color change ΔE^* of the tested coatings during 6 weeks of weathering. (A—Acrylic coating; B—Oil-based coating; C—Synthetic thin layer coating).



(A)



(B)



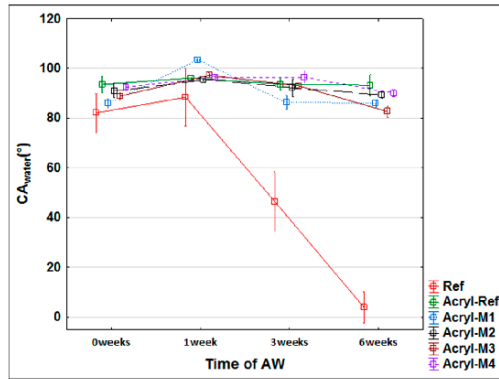
(C)

Figure 5. Gloss change of the tested coatings during 6 weeks of weathering. (A—Acrylic coating; B—Oil-based coating; C—Synthetic thin layer coating).

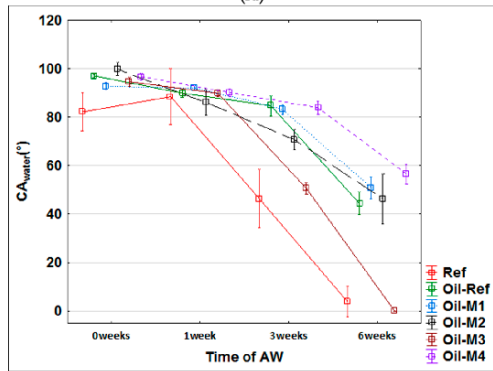
3.3. Changes in Water Contact Angle during AW

The change in CA_{water}° via water indicates a faster degradation of the thin-layer synthetic glazing (Synth) and the oil coating (Oil) compared to the thick-layer acrylic glazing (Figure 6). A decrease in wettability to 0° indicates total degradation of the coating or surface layers of wood due to weathering [28,62]. A more pronounced decrease from the initial values ($CA_{water}^{\circ} =$ from 100° to 80°) also indicates an impairment of the protective function of the coating against water [59,63]. A sufficiently thick layer of glazing can provide longer-term protection against weathering (Figure 6A). No significant differences were observed in modified (Acryl-Ref) and unmodified wood (Acryl M1–M4). In the oil coating (Oil), the initial M4 modification that most slowed down decreasing of hydrophobicity after 6 weeks of AW (Figure 6B), and for the synthetic glazing, was modification M2 (Figure 6C). Dynamic water contact angle measurements confirm these results (Figure 7). The acrylic coating has a good protective function after 120 seconds also after 6 weeks of weathering and differences between the unmodified and M2, M3 modified surfaces were negligible (Figure 7A). Oil-based and synthetic

coatings have better results for unmodified and M2 modified surfaces, where some protective function against water was observed. Modification M3 increases the degradation of coating layer and the water drops soaked into wood surfaces very quickly (Figure 7B,C). For oak, it was confirmed that otherwise suitable and long-lasting transparent oil coatings, proven on other types of wood [64], do not produce sufficiently good results. Overall, based on several works, oak can generally be characterized as a type of wood with a difficult protection finish affected by exterior transparent coatings [15,40,59].



(A)



(B)

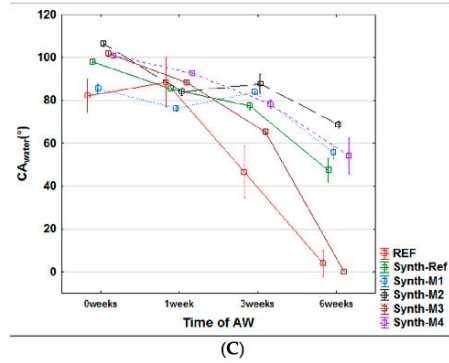
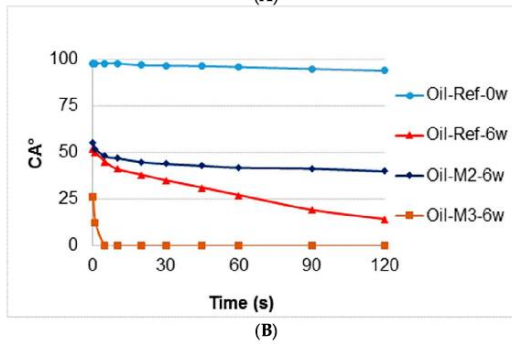
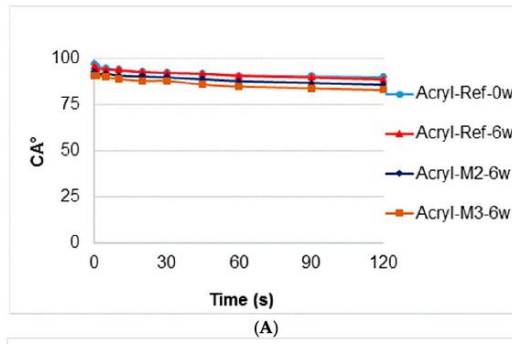


Figure 6. Water contact angle (CA_{water}) change of the tested coatings during 6 weeks of weathering. (A—Acrylic coating; B—Oil-based coating; C—Synthetic thin layer coating).



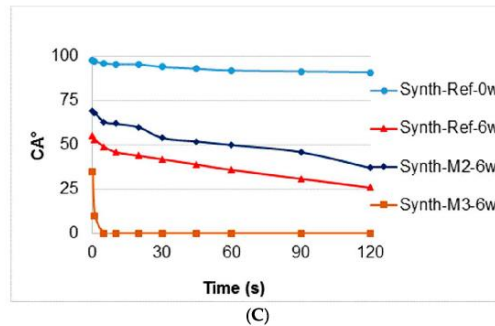
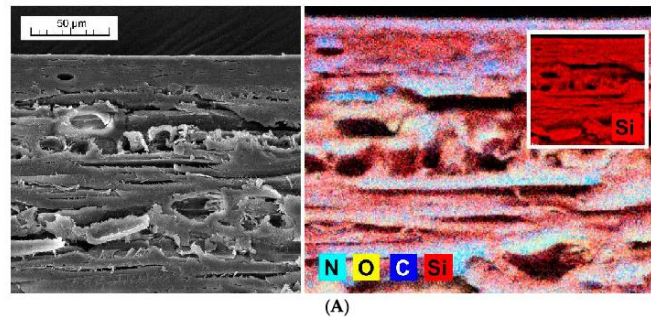


Figure 7. Dynamic water contact angle change of selected tested coatings before and after 6 weeks of weathering. (A—Acrylic coating; B—Oil-based coating; C—Synthetic thin layer coating).

3.4. SEM and Visual Analyses

The SEM and elemental analysis confirmed the deposit of nanoparticle surface modifications in oak wood surface layers. It also showed that penetration of treatments and tested coatings was achieved only into the first layer oak wood cells destroyed during sanding (Figure 8). In unmodified oak wood with acrylic coating (Acryl-Ref, Figure 8A), SEM did not confirm any significant damage to the coating layer compared to the more stable color modification (see Figure 4) under the acrylic coating (Acryl-M2, Figure 8B). However, it is possible to see a significant disturbance in the wood-coating system interlayer compared to the M2 modified surface (Figure 8A versus Figure 8B). This was also confirmed via a visual analysis of the entire surface, where more frequent disturbances were visible on the test surface of the sample Acryl-Ref (Figure 9). For comparison, a more degraded synthetic coating (Synth-M3) (Figure 8C) was also evaluated using SEM and elemental analysis. It is apparent that the surface layer was damaged after AW, but no UV-stabilizing nanoparticles (TiO_2 and ZnO) were washed out in the area where the coating was penetrated, and the hydrophobicity of the surface was partially preserved (Figure 6C). However, the aesthetic functionality and color of the surface was significantly impaired (Figures 4C and 8).



(A)

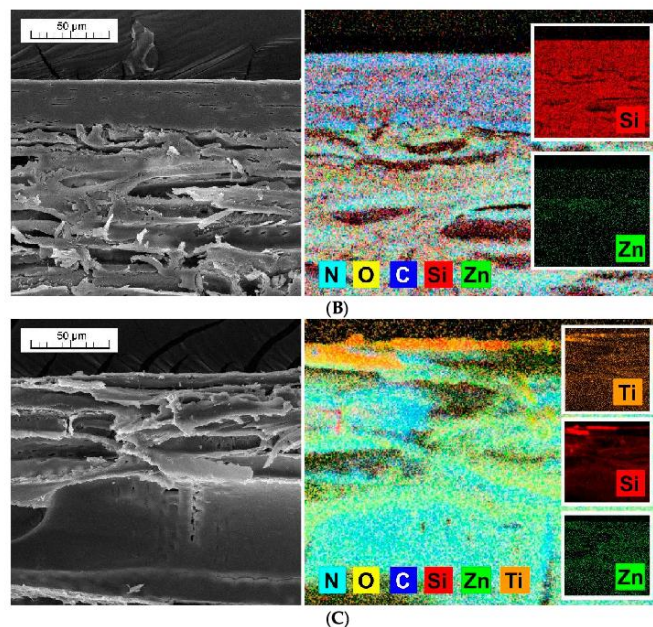


Figure 8. SEM and elemental analysis of selected tested coatings after accelerated artificial weathering. (A) Acrylic coating on unmodified oak wood (Acryl-Ref); (B) Acrylic coating on M2 modified oak wood (Acryl-M2); (C) synthetic thin layer coating on M3 modified oak wood (Synth-M3).

The visual evaluation (Figure 9) gives an overall view of color change, coating flaking, cracking and complete defoliation [58,60]. The significant effect of the applied film-forming substance and the type of coating used was confirmed [7,11]. In particular, the effect of the thickness of the top glazing layer, which decreases during exposure due to weather, was noticeable [43]. The results of lower color change (Figure 4) and CA_{water}° changes (Figure 6) for acrylic glazing (Figure 9) were confirmed. The visual evaluation also confirmed the positive effect in particular of M2 and M4, and partially of M1 surface modifications on the overall durability of this coating. The reference on unmodified oak (Acryl-Ref) showed greater crack formation compared to them. The prediction of faster damage of coating based on a higher contact angle of wetting with coating material was confirmed for modification M3 (Figure 3 versus Figure 9). Adversely, this prediction using R_s and SFE changes was not confirmed (Figures 1 and 2 versus Figure 9). Oil and synthetic coatings were shown to have improved durability and color stability by using modifications M2 and partly M1 and M4, in particular after 3 weeks of weathering (Figure 9). After 6 weeks of AW, the effect was observed only by lower degradation of the underlying wood and both coatings (Oil and Synthetic) were completely degraded. The results confirm that in poorly permeable woods, due to weathering, the penetration and thin-film coatings are rapidly degraded and their faster renewal is necessary [20]. The effect is even more pronounced for wood species with a high content of extractives and an uneven morphological structure [40,58,60].

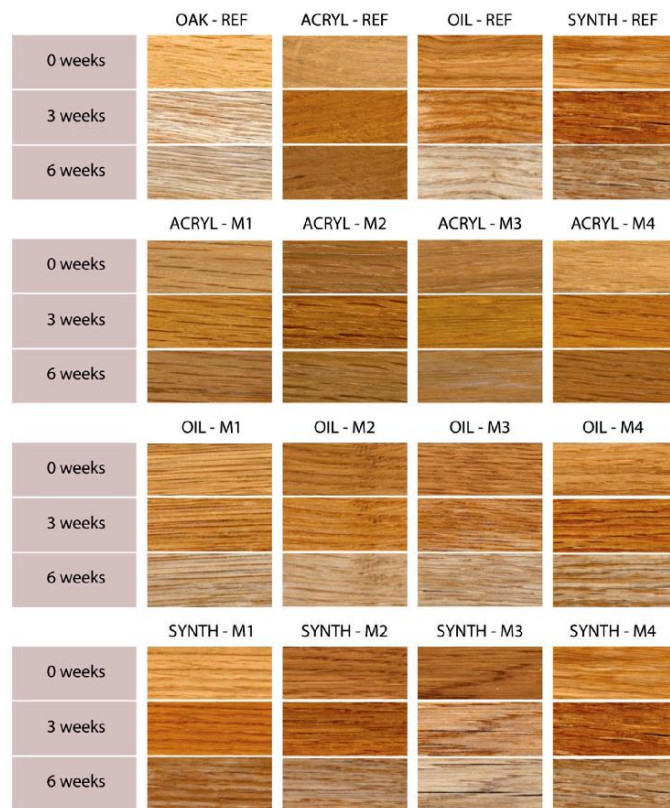


Figure 9. Visual evaluation of the tested coatings applied to surface modification (M1–M4) compared to unmodified oak wood (REF) during AW.

3.5. Final Discussion

Of the possible methods of predicting the rate of damage to coating systems on modified wood during exposure, it was confirmed that only surface wetting with specifically applied coatings ($CA_{\text{coating}}^{\circ}$) is diagnostically appropriate (Figures 1–3, versus Figure 9). However, the method is limited to coatings that do not immediately penetrate the wood and where the $CA_{\text{coating}}^{\circ}$ is measurable. This result is consistent with the work of de Meier and Militz [1]. The measured SFE and R_a values on modified oak wood surfaces did not predict the achieved durability and coating defoliation results during AW (Figures 1 and 2 versus Figure 9). In previous works [1,28], where SFE was evaluated, and in some of them also its effects on coating adhesion, the differences in native wood (in the range from 40 to 55 mN.m⁻²) are too small to significantly affect the adhesion of coatings [6]. The results of this work confirm that not even a statistically significant increase in SFE after surface modification of 50% or more (Figure 2) has to clearly predict the defoliation of coatings during

exposition (Figure 9). It must be mentioned that the loss of coating adhesion during weathering is a complex phenomenon related not only to the change in surface characteristics of the underlying wood species and its photodegradation [33,34], but also to depolymerization and loss of internal cohesion of the coating system [11]. This can be significantly influenced by additives [13,16], but they may also have a negative impact on the compactness of the polymer base of the coating [65]. This could also be the reason for infective wood modification in this work using small TiO₂ nanoparticles (Figure 9), and their specific placement in the coating system structure seems to be necessary [66]. The results also show that modification of the underlying wood is a promising option for increasing the durability of transparent exterior coating systems [13,67]. This is confirmed by the results of the work of Evans et al. [40], where, based on a multifactorial analysis of the effect of (a) thickness, (b) UV-stability and flexibility of the coating, (c) dimensional stability, and (d) photo-stability of the underlying wood on the durability of transparent coatings, the use of suitable surface modifications enhancing the photostability of the wood proved to be a key factor. Our work confirmed the positive effect of surface modifications using UV-stabilizing agents even on oak wood with a high content of extractives [68] and strongly inhomogeneous morphological structure [39], which lead to faster degradation of exterior coatings compared to other kinds of underlying wood [15,40]. The tested synthetic thin-film coating had the shortest durability, and the oil also shorter compared to the acrylic thick-layer glazing. The advantage of oil coatings, however, is their easier renewability. In terms of renovation, there is no need for complete grinding, which is necessary for heavily damaged acrylic glazes. The acrylic water-solvent coating system provided good results, and the color stability during AW was further enhanced by the surface modification. A big advantage of this coating is low VOC content and health safety [69,70].

The results of this study show the importance of researching the interaction between effective UV-protective surface modifications/treatments and applied coating systems. The use of nanoparticles with multifactorial effect not only for UV but also for bio-protection of outdoor exposed wooden surfaces [71] is promising. The use of combinations of UV-stabilizing substances for underlying wood or top coating systems seems to be more advantageous than the use of each of them separately. The work of Rao et al. [72] confirmed the use of a combination of ZnO nanoparticles with benzotriazoles, and this presented study also the combination of benzotriazoles, HALS, and ZnO nanoparticles. In this work, the prediction of long-term durability of the coating system for certain type of modifications with UV-stabilizers, some types of coating materials and *Q. robur* wood was confirmed. However, it will be necessary to test and confirm the results for other types of wood, other types of modifications, and other types of coating materials in order to confirm the general validity of the used method.

4. Conclusions

Transparent coatings on exterior wood, in particular oak (*Quercus* sp.) have low overall durability. In this work, the positive effect of surface modifications of oak wood was confirmed in particular by the combination of ZnO nanoparticles with benzotriazoles and HALS on the overall durability of the selected coating systems. The importance of researching the interaction between effective UV-protective surface modifications/treatments and applied coating systems was shown. The best results were achieved with an acrylic waterborne thick-layered glaze, followed by an oil-based coating, and the worst variant tested was a thin-layer synthetic glaze. The possibility of predicting the overall durability of the coating system on modified wood using wettability applied by the coating drop was confirmed. Conversely, the effect of the change in the surface free energy of the wood and the change in roughness due to the modification did not correspond to the changes in the overall durability of the tested coating systems. The method of fast initial prediction is useful in research focused on increasing the durability of transparent coating systems using the modification of underlying wood. This enables, at the beginning, the elimination of disadvantageous and ineffective variants from accelerated laboratory, as well as long-term natural weathering testing.

Author Contributions: M.P. conceived and designed the experiments, analysed the data and co-wrote the paper; Š.H. performed microscopic and elemental analyses; O.D. performed the experiments; A.Z. performed the experiments; E.O. performed the experiments and made the graphics; K.Š. performed the experiments; P.Š. performed final editing and co-wrote the paper.

Funding: The authors would like to thank TAČR for financial support of this research and grant No. TH02020873 “Improving of coatings durability on selected kinds of wood in the exterior applications”.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- de Meier, M.; Militz, H. Wet adhesion of low-VOC Coatings on wood. A quantitative analysis. *Prog. Org. Coat.* **2000**, *38*, 223–240.
- Ozdemir, T.; Hiziroglu, S. Evaluation of surface quality and adhesion strength of treated solid wood. *J. Mater. Proces. Technol.* **2007**, *186*, 311–314. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.12.049.
- Herrera, R.; Sandak, J.; Robles, E.; Krystofiak, T.; Labidi, J. Weathering resistance of thermally modified wood finished with coatings of diverse formulations. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *119*, 145–154. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.02.015.
- Ahola, P. Adhesion between paints and wooden substrates: Effects on pre-treatment and weathering of wood. *Mater. Struct.* **1995**, *28*, 350–356.
- Vitosyté, J.; Ukvalbergiené, K.; Keturakis, G. The effect of surface roughness on adhesion strength of coated ash (*Fraxinus excelsior* L.) and birch (*Betula* L.) wood. *Mater. Sci.* **2012**, *4*, 347–351. doi:10.5755/j01.ms.18.4.3094.
- de Meier, M. A Review of Interfacial Aspects in Wood Coatings: Wetting, Surface Energy, Substrate Penetration and Adhesion. COST E18 Final Seminar 2005. 16pp. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/260601859> (accessed on 03/09/2014).
- Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources* **2018**, *13*, 2116–2138. doi:10.15376/biores.13.1.Cogulet.
- Gobakken, L.R.; Høibø, O.A.; Solheim, H. Mould growth on paints with different surface structures when applied to wooden claddings exposed outdoors. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2010**, *64*, 339–345.
- Gaylarde, C.C.; Morton, L.H.G.; Loh, K.; Shirakawa, M.A. Biodeterioration of extrenal architectural paint films—A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, *65*, 1189–1198. doi:10.1016/j.ibiod.2011.09.005.
- Reinprecht, L.; Pánek, M. Effects of wood roughness, light pigments, and water repellent on the color stability of painted spruce subjected to natural and accelerated weathering. *BioResources* **2015**, *10*, 7203–7219. doi:10.15376/biores.10.4.7203-7219.
- Evans, P.D.; Haase, J.G.; Shakri, A.; Seman, B.M.; Kiguchi, M. The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* **2015**, *5*, 830–864. doi:10.3390/coatings5040830.
- Ikei, H.; Song, C.; Miyazaki, Y. Physiological effects of wood on humans: A review. *J. Wood Sci.* **2017**, *63*, 1–23. doi:10.1007/s10086-016-1597-9.
- George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X. Photodegradation and photostabilisation of wood—The state of the art. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 268–274. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.018.
- Nair, S.; Giridhar, B.N.; Pandey, K.K. UV stabilization of wood by nano metal oxides dispersed in propylene glycol. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2018**, *183*, 1–10. doi:10.1016/j.jphotobiol.2018.04.007.
- Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3737–3745. doi:10.1016/j.apsusc.2006.08.029.
- Forsthuber, B.; Grüll, G. The effects of HALS in the prevention of photodegradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 746–755. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.016.
- Saha, S.; Kocaepe, D.; Boluk, Y.; Pichette, A. Surface degradation of CeO₂ stabilized acrylic polyurethane coated thermally treated jack pine during accelerated weathering. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 86–94.
- Forsthuber, B.; Schaller, Ch.; Grüll, G. Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Sci. Technol.* **2013**, *2*, 281–297. doi:10.1007/s00226-012-0487-6.

19. Pánek, M.; Reinprecht, L. Effect of the number of UV-protective coats on the color stability and surface defects of painted black locust and Norway spruce woods subjected to natural weathering. *BioResources* **2016**, *11*, 4663–4676, doi:10.15376/biores.11.2.4663-4676.
20. Pánek, M.; Dvořák, O.; Oberhofnerová, E.; Šimůnková, K.; Zeidler, A. Effectiveness of two different hydrophobic topcoats for increasing of durability of exterior coating systems on oak wood. *Coatings* **2019**, *9*, 280, doi:10.3390/coatings9050280.
21. Guo, H.; Michen, B.; Burgert, I. Real test-bed studies at the ETH House of Natural Resources-wood surface protection for outdoor applications. *Inf. De La Construcción* **2017**, *69*, 9, doi:10.3989/id.55202.
22. Yu, Y.; Jiang, Z.H.; Wang, G.; Song, Y. Growth of ZnO nanofilms on wood with improved photostability. *Holzforschung* **2010**, *64*, 385–390, doi:10.1515/HF.2010.049.
23. Wang, X.; Liu, S.; Chang, H.; Liu, J. Sol-gel deposition of TiO₂ nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability. *Wood Fiber Sci.* **2014**, *46*, 109–117.
24. Cataldi, A.; Corcione, C.E.; Frigione, M.; Pegoretti, A. Photocurable resin/microcrystalline cellulose composites for wood protection: Physical-mechanical characterization. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *99*, 230–239, doi:10.1016/j.porgcoat.2016.05.015.
25. Bulian, F.; Graystone, J. *Wood Coatings—Theory and Practice*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2009; p. 320, ISBN 978-0444528407.
26. Pizzi, A.; Mittal, K.L. *Wood Adhesives Hardcover*, 1st edition; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011; p. 462, ISBN 978-9004190931.
27. Kúdela, J. Wetting of wood surface by a liquids of a different polarity. *Wood Res.* **2014**, *59*, 11–24.
28. Petrič, M.; Oven, P. Determination of wettability of wood and its significance in wood science and technology: A Critical Review. *Rev. Adhes. Adhes.* **2015**, *3*, 2, 121–187.
29. Wang, X.; Wang, F.; Yu, Z.; Zhang, Y.; Qi, C.; Du, L. Surface free energy and dynamic wettability of wood simultaneously treated with acidic dye and flame retardant. *J. Wood. Sci.* **2017**, *63*, 271–280, doi:10.1007/s10086-017-1621-8.
30. Ziglio, A.C.; Sardela, M.R.; Goncalves, D. Wettability, surface free energy and cellulose crystallinity for pine wood (*Pinus* sp.) modified with chili pepper extracts as natural preservatives. *Cellulose* **2018**, *25*, 6151–6160, doi:10.1007/s10570-018-2007-9(0123456789).
31. Kalnins, M.A.; Feist, W.C. Increase in wettability of wood with weathering. *For. Prod. J.* **1993**, *43*, 55–57.
32. Evans, P.D.; Owen, N.L.; Schmid, S.; Webster, R.D. Weathering and photostability of benzoyleated wood. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 291–303.
33. Pandey, K.K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87*, 375–379, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.007.
34. Volkmer, T.; Noël, M.; Arnold, M.; Strautmann, J. Analysis of lignin degradation on wood surfaces to create a UV-protecting cellulose rich layer. *Int. Wood Prod. J.* **2016**, *7*, 156–164, doi:10.1080/20426445.2016.1200826.
35. Croituru, C.; Spirchez, C.; Lunguleasa, A.; Cristea, D.; Roata, I.C.; Pop, M.A.; Bedo, T.; Stanciu, E.M.; Pascu, A. Surface properties of thermally treated composite wood panels. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *438*, 114–123, doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.193.
36. Lin, Y.; Junhui, H. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology-From surface engineering to functional surfaces. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *61*, 94–143.
37. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Hýšek, Š.; Šedivka, P.; Zeidler, A. Colour stabilization of oak, spruce, larch and Douglas fir heartwood treated with mixtures of nanoparticles dispersions and UV-stabilizers after exposure to UV and VIS-radiation. *Materials* **2018**, *11*, 1653, doi:10.3390/ma11091653.
38. Salla, J.; Pandey, K.K.; Srinivas, K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 592–596.
39. Wagenführ, R. *Holzatlas*; Fachbuchverlag: Leipzig, Germany, 2007; p. 816, ISBN 3446406492.
40. Evans, P.D.; Vollmer, S.; Kim, J.D.W.; Chan, G.; Gibson, S.K. Improving the performance of clear coatings on wood through the aggregation of marginal gains. *Coatings* **2016**, *6*, 66, doi:10.3390/coatings6040066.
41. Sivrikaya, H.; Hafizoglu, H.; Yasav, A.; Aydemir, D. Natural weathering of oak (*Quercus petrae*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. *Color Res. Appl.* **2011**, *36*, 72–78, doi:10.1002/col.20581.
42. Crewdson, M.J.; Ketola, W.D. Best practices in weathering: Outdoor and accelerated testing compared. *Eur. Coat. J.* **2009**, *4*, 116–121, ISSN 09303847.

43. Gröll, G.; Tscherne, F.; Spitaler, I.; Forsthuber, B. Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. *Eur. J. Wood Prod.* **2014**, *72*, 367–376, doi:10.1007/s00107-014-0791-y.
44. Pánek, M.; Reinprecht, L. Critical view on the possibility of colour changes prediction in the surfaces of painted wood exposed outdoor using accelerated weathering in Xenotest. *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, *16*, 339–352, doi.org/10.1007/s11998-018-0125-9.
45. Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. Evaluation of the impacts of four weathering methods on two acrylic paints: Showcasing distinctions and particularities. *Coatings* **2019**, *9*, 121, doi:10.3390/coatings9020121.
46. EN 927-6:2006 Paints and Varnishes. Part 6: Exposure of Wood Coatings to Artificial Weathering Using Fluorescent UV Lamps and Water. In *Coating Materials and Coating Systems for Exterior Wood*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2006.
47. Stearns, E.I. *Colorimetry*, 2nd ed.; Commission Internationale de l'Eclairage: Vienna, Austria, 1986; p. 74.
48. EN ISO 2813:2015. *Paints and Varnishes, Determination of Gloss Value at 20°, 60° and 85°*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2015.
49. Wälinder, M.; Johansson, I. Measurement of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 1. Contamination of Probe Liquids by Extractives. *Holzforschung* **2001**, *55*, 21–32, doi:10.1515/HF.2001.005.
50. Bastani, A.; Adamopoulos, S.; Militz, H. Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2015**, *73*, 627–634, doi:10.1007/s00107-015-0919-8.
51. Gonzalez de Cademartori, P.H.; Missio, A.L.; Dufau Mattos, B.; Gatto, D.A. Natural weathering performance of three fast-growing Eucalypt woods. *Maderas-Cienc. Y Tecnol.* **2015**, *17*, 799–808, doi:10.4067/S0718-221X2015005000069.
52. EN ISO 4287:1997. *Geometrical Product Specifications (GPS). Surface Texture. Profile Method. Terms, Definitions and Surface Texture Parameters*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.
53. EN ISO 4288:1996. *Geometrical Product Specifications (GPS). Surface Texture. Profile Method. Rules and Procedures for the Assessment of Surface Texture*. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1996.
54. Evans, P.D.; Cullis, I.; Kim, J.D.W.; Leung, L.H.; Hazneza, S.; Heady, R.D. Microstructure and mechanism of grain raising in wood. *Coatings* **2017**, *7*, 135, doi:10.3390/coatings7090135.
55. Jaić, M.; Palija, T.; Dorđević, M. The Impact of Surface Preparation of Wood on the Adhesion of Certain Types of Coatings. *Zastita Mater. J. Interv. Cardiol.* **2014**, *55*, 163–169. Available online: <http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2015/01/2-2014/jaic%20rad.pdf> (accessed on 01/16/2015).
56. Eder, M.; Amini, S.; Fratzl, P. Biological composites-complex structures for functional diversity. *Science* **2018**, *362*, 543–547.
57. Ghosh, M.; Gupta, S.; Kumar, V.S.K. Studies on the loss of gloss of shellac and polyurethane finishes exposed to UV. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2015**, *17*, 39–44.
58. Gröll, G.; Forsthuber, B.; Ecker, M. Sensitivity of waterborne coatings to high acidity and content of arabinogalactan in larch heartwood. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *101*, 367–378.
59. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Zeidler, A.; Šedivka, P. Efficacy of hydrophobic coatings in protecting oak wood surfaces during accelerated weathering. *Coatings* **2017**, *7*, 172, doi:10.3390/coatings7100172.
60. De Windt, I.; van den Bulcke, J.; Wuijstens, L.; Coppens, H.; van Acker, J. Outdoor weathering performance parameters of exterior wood coating systems on tropical hardwood substrates. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2014**, *72*, 261–272, doi:10.1007/s00107-014-0779-7.
61. Oberhofnerová, E.; Pánek, M.; Böhm, M. Effect of surface pretreatment with natural essential oils on the weathering performance of spruce wood. *BioResources* **2018**, *13*, 7053–7070.
62. Oberhofnerová, E.; Pánek, M. Surface wetting of selected wood species by water during initial stages of weathering. *Wood Res.* **2016**, *61*, 545–552.
63. Žlahtič, M.; Humar, M. Influence of artificial and natural weathering on the hydrophobicity and surface properties of wood. *BioResources* **2016**, *11*, 4964–4989, doi:10.15376/biores.11.2.4964-4989.
64. Pánek, M.; Reinprecht, L. Color stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Res.* **2014**, *59*, 421–430.
65. Moya, R.; Rodríguez-Zuniga, A.; Vega-Baudrit, J.; Puente-Urbina, A. Effects of adding TiO₂ nanoparticles to a water-based varnish for wood applied to nine tropical woods of Costa Rica exposed to natural and accelerated weathering. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *14*, pp. 141-152.

66. Tu, K.; Wang, X.; Kong, L.; Guan, H. Facile preparation of mechanically durable, self-healing and multifunctional superhydrophobic surfaces on solid wood. *Mater. Des.* **2018**, *140*, 30–36, doi:10.1016/j.matdes.2017.11.029.
67. Dawson, B.S.W.; Singh, A.P.; Kroese, H.W.; Schwitzer, M.A.; Gallagher, S. Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wood. Part 2: Coating and weathering performance. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, *5*, 207–219, doi:10.1007/s11998-008-9090-z.
68. Zahri, S.; Belloncle, C.; Charrier, F.; Pardon, P.; Quideau, S.; Charrier, B. UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4985–4989, doi:10.1016/j.apsusc.2006.11.005.
69. de Meijer, M.; Creemers, J.; Cobben, W. Relationships between the performance of low-VOC wood coatings and the dimensional changes of the wooden substrate. *Surf. Coat. Int. Pt. B-C* **2001**, *84*, 77–85, doi:10.1007/BF02699700.
70. Cristea, M.V.; Riedl, B.; Blanchet, P. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 432–441, doi:10.1016/j.porgcoat.2010.08.006.
71. Papadopoulos, A.N.; Bikiaris, D.N.; Mitropoulos, A.C.; Kyzas, G.Z. Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A review. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 607, doi:10.3390/nano9040607.
72. Rao, F.; Zhang, Y.; Bao, M.; Zhang, Z.; Bao, Y.; Li, N.; Chen, Y.; Yu, W. Photostabilizing efficiency of acrylic-based bamboo exterior Coatings combining benzotriazole and zinc oxide nanoparticles. *Coatings* **2019**, *9*, 533, doi:10.3390/coatings9090533.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

8.5. Comparison of Exterior Coatings Applied to Oak Wood as a Function of Natural and Artificial Weathering Exposure

Article

Comparison of Exterior Coatings Applied to Oak Wood as a Function of Natural and Artificial Weathering Exposure

Eliška Oberhofnerová ¹, Kristýna Šimůnková ¹, Ondřej Dvořák ¹, Irena Štěrbová ¹,
Salim Hiziroglu ², Přemysl Šedivka ¹ and Miloš Pánek ^{1,*}

¹ Department of Wood Processing and Biomaterials, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Czech University of Life Sciences in Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague, Czech Republic; Eliška.Oberhofnerova@seznam.cz (E.O.); simunkovak@fld.czu.cz (K.Š.); dvorak18@fld.czu.cz (O.D.); sterbovai@fld.czu.cz (I.Š.); sedivka@fld.czu.cz (P.Š.)

² Department of Natural Resource Ecology and Management, Oklahoma State University, 303-G Agricultural Hall, Stillwater, OK 74078, USA; salim.hiziroglu@okstate.edu

* Correspondence: panekmilos@fld.czu.cz; Tel.: +420-224-383-867

Received: 13 November 2019; Accepted: 14 December 2019; Published: 16 December 2019



Abstract: Artificial weathering can significantly reduce the testing time needed for proving coating durability, nevertheless its reliability is still not thoroughly proven. In this study, eight different transparent and pigmented coating systems, namely oil, acrylate, alkyd and urethane alkyd were evaluated through natural and artificial weathering tests on oak samples by measuring colour, gloss and surface wettability and by macroscopic and microscopic evaluation. The oil coatings performed well in wood colour stability evaluations, while the best gloss and wettability change results were noted for acrylate coatings. Pigmented coatings were characterized by significantly lower colour changes than transparent ones. The gloss and wettability changes were more sensitive to coating disruption than to total colour changes of coated wood associated with chemical changes in wood. The findings in this work showed that values of gloss changes and surface wettability for all types of coatings exposed to artificial and natural weathering resulted in significant differences from each other. The data obtained by artificial weathering method provide basic results of coatings durability and, ideally, natural weathering should be performed at the same time to support the results from laboratory tests by exposing wood under real conditions.

Keywords: artificial weathering; coatings; durability; natural weathering; oak wood

1. Introduction

Oak (*Quercus petraea* L.) wood is often used for the exterior applications, mostly in construction of bridges, pergolas, balconies or garden furniture, where higher natural durability [1] is required. Oak contains a relatively high amount of phenol extractives, mainly vescalagin, castalagin, gallic and ellagic acids [2], creating problems in the field of surface treatment durability [3,4]. Tannins in oak wood also retard coating hardening [5]. The complex open vessel morphological structure of oak wood complicates the overall application of coatings. A photodegradation process of oak wood accompanied with significant discolouration and leaching of extractives from the surface takes place during the initial phases of outdoor exposure [6], more intensely in the heartwood zone [7], which leads to the need to protect oak wood by coatings to maintain its natural appearance.

Exterior wood coatings are used to improve the properties of substrate wood [8], reduce the effects of degradation factors [9–11] and prolong the service life of the material. The exterior coating generally protects against moisture uptake and related dimensional changes, protects against photochemical

degradation, and prevents microbiological degradation [12,13]. The problems with transparent coatings have been well discussed by Evans et al. [13]. Their advantage is the ability to protect wood and preserve the natural look and colour [13], but they have the disadvantage of not protecting the substrate wood against UV and visible light radiation as well as pigmented coatings [14]. The different performance of coatings is also caused by their polymer base [15], the type of solvent [16] or even by the underlying wood species [17,18]. Coatings protect underlying wood, but they are exposed to weathering process causing their degradation [17,19,20]. The durability of coatings against atmospheric degradation is assessed via natural weathering (NW) or artificial weathering (AW) tests [8,21–25] with parameters given in international standards. The older and more common method is natural weathering [26], which provides reliable results of coating durability due to the synergistic action of outdoor factors. Accelerated artificial weathering [27] is carried out in laboratory conditions, to simulate the exterior environment [22,28]. Artificial weathering can significantly reduce the required testing time, however its reliability is still often questioned. Correlations between weathering methods were done in several studies [23,29–31] however the results were ambiguous. Valverde and Moya [32] developed a model to predict total colour difference between natural weathering and accelerated weathering for different kinds of finishes of three tropical species. Cogulet et al. [11] focused on how the impacts of different weathering methods challenges the reliability of AW and states that it is necessary to test coating systems in an end-use environment for accurate assessment of their likely performance.

In these works, where wood weathering was studied, more qualitative parameters of wood coatings during both exposures were evaluated—change of colour parameters [3,11,30], coating thickness [23,30], coating adhesion [30,33] or gloss [3,34]. Especially the change of colour during weathering serves as a basic indicator of the rate of degradation [18,22,30]. In a study of Moya et al. [30], colour change was higher in all species after NW than after AW due to the constant variation of solar radiation, moisture, water, air contamination and biotic agents, which accelerates colour degradation processes [8,35]. These findings are consistent with previous studies indicating the difficulty of reproducing the synergistic action of NW factors during AW [11,17,23,24,36].

Currently there is very limited information on characteristics of transparent and pigmented coatings on oak wood when they are exposed to both natural and artificial weathering. Therefore, the objective of this study was to compare the performance of eight different transparent and pigmented coating systems applied on oak samples using natural and artificial weathering tests. The efficiency of specific coating systems was determined by measurements of colour, gloss and surface wettability changes and by regular visual macroscopic and microscopic evaluation of the samples.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Preparation, Coatings and Weathering Process

Samples of oak (*Quercus petraea* L.) wood harvested in the Czech Republic having an average oven dry density of $\rho_0 = 705 \text{ kg/m}^3$ [37] were used for the experiment. The samples were conditioned to $12 \pm 2\%$ moisture content. Test samples were prepared from the heartwood zone and they were visually sorted in order to minimize the colour variability of the tested wood materials. The dimensions of the samples were $375 \text{ mm} \times 78 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ for natural weathering and $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ for the artificial weathering tests. Tangential surfaces were exposed to weathering in both cases. Two samples for NW and four samples for AW for each type of treatment were used.

Eight different transparent or pigmented coatings were applied to the samples based on the producer's recommendation. Their specification and application details are given in Table 1. One group of samples was left untreated as control samples to compare coatings performance on treated samples. The cross ends of samples were sealed with silicon to minimize additional water uptake.

Table 1. Specifications of the tested coatings according to the producers.

Coating Symbol	Coating Specification	Type of Coating	Transparent (T) or Pigmented (P)	Number of Layers (Dry Film Thickness)
CS	Control reference (REF) native samples without any coating system	-	-	-
AC1	Acrylate thick-layer water-based stain with fungicides (5-chloro-2-methylisothiazol-3(2H)-one)	Acrylate	T	2 (40 µm)
AC2	Acrylate thin-layer water-based coating with a UV light absorber (1,2-benzisothiazol-3(2H)-one), IPBC as fungicide	Acrylate	T	3 (20 µm)
AL1	Thixotropic alkyd coating with microparticles as a UV-stabilizer	Alkyd	T	3 (40 µm)
AL2	Thick-layer mixture of alkyds and oils with IPBC and pigments	Alkyd/Oil	P	2 (40 µm)
O1	Thin-layer oil-based with micronized pigments (TiO ₂) and fungicides (propiconazole < 1%)	Oil	P	2 (10 µm)
O2	Thin-layer oil-based with dark micronized pigments (Fe ₂ O ₃) and fungicides (propiconazole < 1%)	Oil	P	2 (5 µm)
O3	Oil-based coating with fungicides (propiconazole 0.5%)	Oil	T	3 (10 µm)
S1	Thin-layer solvent-based stain—urethane alkyds with additives in white spirit with IPBC	Urethane alkyd	P	2 (25 µm)

Note: IPBC = 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate.

The natural weathering (NW) test was performed at Suchdol, Prague (50°07'49.68" N, 14°22'13.87" E) for 12 months. The climatic conditions during exposure are given in Table 2. The samples were exposed at a 45° inclination, facing south, and placed approximately 1 m above the ground according to the procedure previously described [26].

Table 2. Climatic conditions during NW. use a period (.) for decimals.

Measured data per day	Period of Outdoor Exposure in 2018 (months)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Average temperature (°C)	3.5	−1.9	2.1	13.8	17.4	18.7	21.6	22.0	16.0	10.7	4.7	2.9
Average relative humidity (%)	81.2	73.4	70.3	57.8	59.7	63.4	49.2	53.4	64.0	70.3	84.5	82.2
Total precipitation (mm)	17.2	4.6	29.1	14.2	20.8	87.9	8.8	56.5	43.5	23.9	6.5	40.6
Average solar radiation (kJ/m ²)	2432	6473	8305	17,365	21,428	20,253	22,177	18,250	12,455	7915	3280	1992

Note: based on the data from <http://meteostanice.agrobiologie.cz> [38].

The artificial weathering (AW) test was performed in UV-chamber QUV (Q-Lab, Cleveland, OH, USA) according to a modified EN 927-6 method [27]. The total time consisted of six cycles (1008 h) of weathering in the UV chamber and 36 h of temperature cycling. During the each weekly cycle of irradiation and spraying, the samples were transferred to a Discovery My DM340 conditioning chamber (ACS, Massa Martana, Italy) and exposed to three cycles each lasting 2 h of temperature changes from −25 to +80 °C (with 25% RH). The alternation of UV radiation, spray, and low temperature cycles, leading to a better imitation of the exterior conditions in Central and Northern Europe, was previously used by Van den Bulcke et al. and Pánek et al. [22,39].

2.2. Colour Change (ΔE^*) Test

Colour variations of the specimens were evaluated through natural and artificial weathering exposure of oak samples with 8 different coatings. The colour parameters L*a*b* [40] of the test

specimens were measured after 0, 6 and 12 months of NW and after 0, 1, 3 and 6 weeks of AW using CM-600d Spectrophotometer (Konica Minolta, Osaka, Japan). For the observation of reflection, the specular component was included (SCI mode) at a 10° angle and d/8 geometry with an illumination standard of D65 (corresponding to daylight in 6500 K). Six measurements of each tested sample were carried out for each weathering time. Colour changes evaluations were done in CIE L*a*b* colour space where L* is lightness from 0 (black) to 100 (white); a* is chromaticity coordinate + (red) or – (green); b* is chromaticity coordinate + (yellow) or – (blue).

The total colour difference ΔE^* [40] was subsequently calculated from relative changes of colour (ΔL^* , Δa^* , and Δb^*) using Equation (1):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

2.3. Gloss Change (ΔG^*) Test

The gloss of the different coatings before and during weathering tests was measured using MG268-F2 glossmeter (KS), Quanzhou, China) on the basis of [41]. Six measurements at a 60° angle per sample after 0, 6 and 12 months of NW and after 0, 1, 3, and 6 weeks of AW were carried out to evaluate gloss changes of the samples.

2.4. Surface Wettability Change (ΔW^*) Test

The sessile drop method with static contact angle measurement was performed using a Krüss DSA 30E goniometer (Krüss, Hamburg, Germany) with the methodology used in previous studies [42,43]. Twenty measurements were taken for each sample, with distilled water drops with a dosing volume of 5 μ L. The contact angle values were determined after 5 s of drop deposition on surface of the sample before weathering and after 0, 6 and 12 months of NW and after 0, 1, 3 and 6 weeks of AW.

2.5. Macroscopic and Microscopic Evaluation

Tested surfaces of the samples were regularly macroscopically evaluated using a Canon 2520 MFP scanner with 300 DPI resolution (Canon, Tokyo, Japan). Creations of cracks, defoliation of coating systems were visually analysed. Microscopic structural changes of coatings and surface of the samples, creation of ruptures, 3D-images of surface profiles were also studied employing confocal laser scanning microscope Lext Ols 4100 (Olympus, Tokyo, Japan) with 108-fold magnification.

2.6. Statistical Analysis

Data were analysed using MS Excel (Microsoft, Redmond, WA, USA) and STATISTICA 13.2 (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) using mean values, bar graphs and ANOVA for analysing the statistical significance of selected factors with significance level $\alpha = 0.05$. Spearman rank correlation between NW after 12 months and AW after 6 weeks on the basis of ΔE^* , ΔL^* , ΔG^* and ΔW^* values of tested coatings was also analysed. The Spearman rank correlation coefficient was calculated by Equation (2):

$$Rho_s = 1 - \left[\frac{6 \cdot \sum (\text{Rank Difference})^2}{n^3 - n} \right] \quad (2)$$

where n is number of items evaluated.

3. Results and Discussion

Results on coated samples exposed to artificial and natural weathering showed different behaviours. The type of coating system applied on oak wood samples has a statistically significant effect ($p < 0.05$) on the evaluated properties both during AW and NW (Table 3).

Table 3. Statistical evaluation of significance of selected factors.

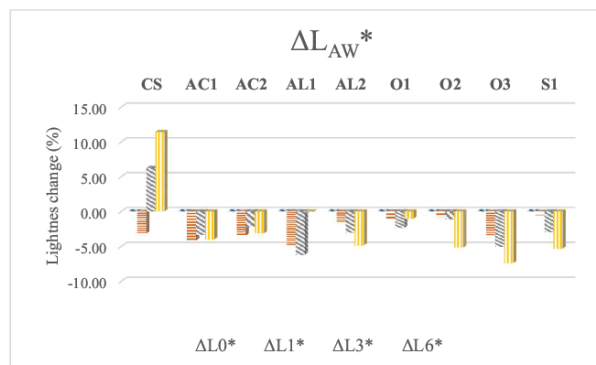
		ΔL^*	ΔE^*	ΔG^*	ΔW^*
Type of coating system	AW	0.000 *	0.001 *	0.000 *	0.000 *
	NW	0.000 *	0.000 *	0.000 *	0.000 *

* signifies $p < 0.05$ (statistically significant at significance level 0.05).

3.1. Colour Change of the Samples

Total colour difference ΔE^* calculated from measured colour parameters was the main indicator representing coating durability during weathering [18,22,30]. The specific colour parameters (L^* , a^* , b^*) describe the colour change more closely. During AW, the observed increase of values a^* and decrease of b^* values showed a tendency of the wood surface to turn reddish and become less yellow shade. Decreases of both a^* and b^* parameters were observed during NW, which indicates the opposite trend. But in most cases, ΔE^* was affected mainly by changes in lightness (ΔL^*) as in the study of Oberhofnerová et al. [31]. Changes in lightness of different coating during weathering is illustrated in Figure 1. There are obvious differences in lightness parameters based on the weathering type-decrease (negative value) of lightness during AW (except reference samples) indicating a tendency to turn into darker and increase during NW indicating lightening. This trend is caused by the different weathering conditions and ratio of degradation and leaching of photodegraded extractives and lignins observed mainly on the transparent tested coatings. NW differing also in the presence of mould and dust and other pollution in exterior which infiltrate in the degraded surface of wood or coating [10]. These conditions are not simulated in laboratory testing [21,43]. But darkening of the surfaces caused by the action of pollutants and moulds was negligible during this period of NW and mainly leaching of darker oak extractives and changes in pigmented coatings caused increasing of L^* parameter.

Total colour difference (ΔE^*) of tested coatings, was closely linked to lightness changes. Control samples manifested the highest colour differences during both types of weathering. Total colour difference values are characterized by a systematic increase during exposure [43,44], with higher changes during initial phases of weathering [28,43]. In this study, only coatings AC2 and AL1 followed this trend during AW (Figure 2). The lowest colour difference was noticed for O1 during AW and O2 during NW, which is in accordance with lightness changes in Figure 1. Those were the only coatings able to protect the wood to the extent of $\Delta E^* < 3$, which is considered as a low colour difference that cannot be distinguished by a subjective observer [45]. These oil coatings differed from each other only by the type of pigments used (Table 1). The pigmented coatings (O1, O2, AL2, S1) were characterized by significantly lower colour changes than transparent ones.

**Figure 1.** Cont.

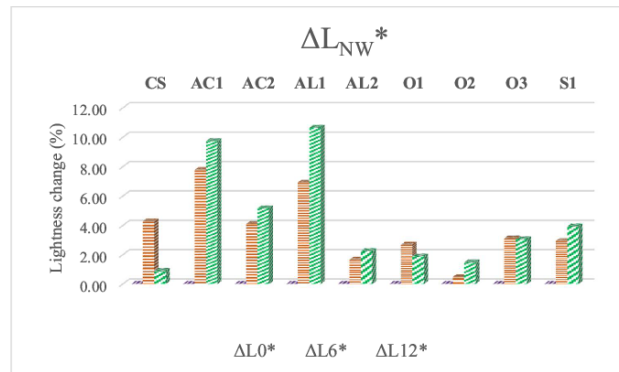


Figure 1. Lightness difference (ΔL^*) of tested coating systems during artificial and natural weathering (CS means control sample).

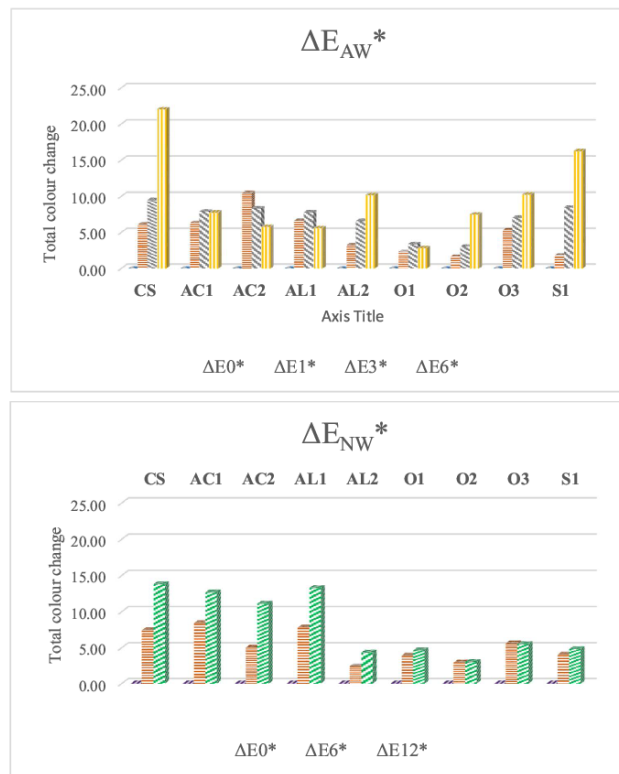


Figure 2. Total colour difference (ΔE^*) of tested coating systems during artificial and natural weathering (CS means control sample).

3.2. Gloss Change of the Samples

Except for small fluctuations, all coatings were characterized by decreased gloss values during both weathering methods (Figure 3). The reference samples, on the other hand, manifested increases in this property (with the decrease in the final phase of NW). The same findings regarding protected and unprotected weathered wood were found by Ghosh et al. [46]. The best results were noted for acrylate and AL1 coatings, while the highest changes were recorded for oil coatings.

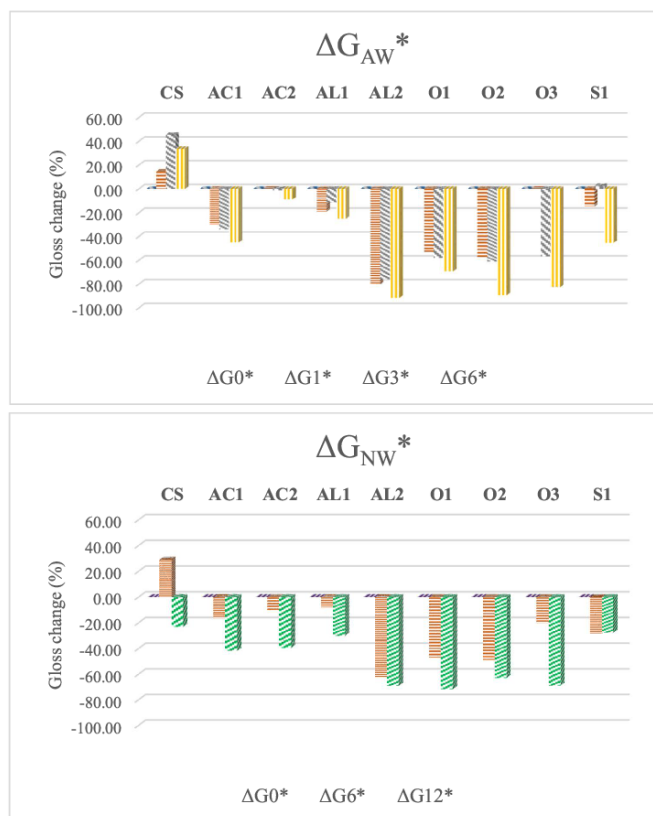


Figure 3. Gloss difference (ΔG^*) of tested coating systems during artificial and natural weathering (CS means control sample).

3.3. Surface Wettability of the Samples

The contact angle, which indicates the wettability by water on the exposed surfaces of coated wood, is an important indicator of the rate of weathering [22,24]. Surface wetting changes (Figure 4) indicated the overall impairment of the protective function of the coating systems against water [24,39]. During AW, the most stable values were noted for acrylate coating systems and O3. The rest of the samples were characterized by decreased surface wettability (the most in the case of reference samples and AL2). During NW, the wettability decreased for all samples, but the smallest changes were also recorded for acrylate and O3 coating.

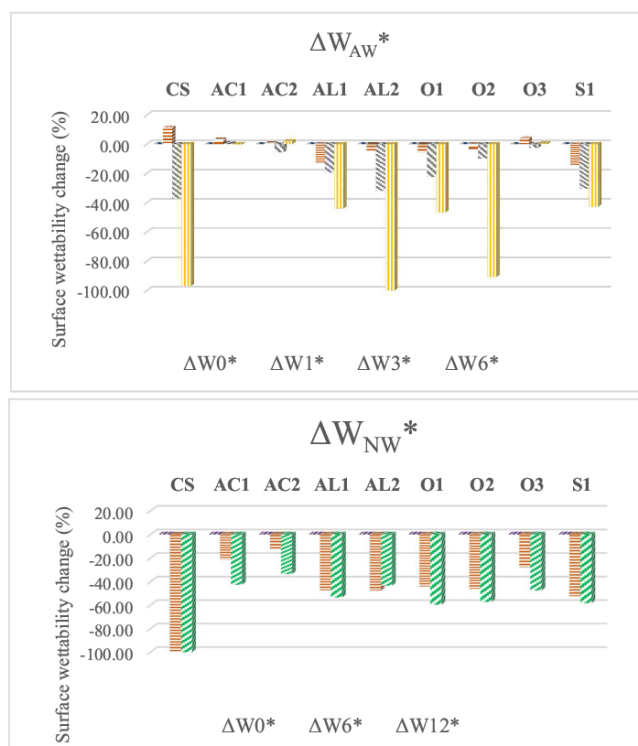


Figure 4. Surface wettability difference (ΔW^*) of the tested coating systems during artificial and natural weathering (CS means control sample).

The Spearman rank correlation of properties after 12 months of NW in comparison with 6 weeks of AW measured both the strength and direction of the relationship between the ranks of data (Table 4).

Table 4. Spearman rank correlation between AW and NW.

	Type of Coating	Number of Valid Tests	Spearman R	p-Value
$\Delta E_{6AW}^* \times \Delta E_{12NW}^*$	Transparent	5	0.10	0.87
	Pigmented	4	0.40	0.60
	All coatings	9	0.18	0.64
$\Delta L_{6AW}^* \times \Delta L_{12NW}^*$	Transparent	5	-0.10	0.87
	Pigmented	4	-0.40	0.60
	All coatings	9	-0.03	0.93
$\Delta G_{6AW}^* \times \Delta G_{12NW}^*$	Transparent	5	0.90	0.04*
	Pigmented	4	0.40	0.60
	All coatings	9	0.77	0.02*
$\Delta W_{6AW}^* \times \Delta W_{12NW}^*$	Transparent	5	0.90	0.04*
	Pigmented	4	-0.80	0.20
	All coatings	9	0.53	0.14

Note: * means statically significant at 95% level ($p < 0.05$); R = 1 is a perfect positive correlation; R = -1 is a perfect negative correlation; R = 0 is no correlation.

Based on the results of Spearman rank correlation, strong statistically significant relationships between results from AW and NW were only found with gloss changes of all coatings and surface wettability changes and gloss changes of transparent coatings ($p < 0.05$). Further evaluation revealed the remaining results from AW and NW, including total colour difference were statistically insignificant ($p > 0.05$) and very poorly correlated with each other.

3.4. Macroscopic and Microscopic Evaluation of the Samples

The coating performance of the samples during NW was also evaluated visually in accordance with other studies [18,20]. The visual evaluation confirmed that weathering causes colour changes and surface degradation both in natural and laboratory conditions [23,24]. Visual inspection (Figure 5 for AW and Figure 6 for NW) confirmed the exact previously measured values—darkening of coated samples during AW and lightening of samples during NW (Figure 1) and associated total colour (ΔE^*) and gloss changes (Figures 2 and 3).



Figure 5. Visual evaluation of tested coatings before and after 6 weeks of AW exposure.



Figure 6. Visual evaluation of tested coatings before and after 12 months of NW exposure.

Confocal laser scanning microscopy was employed to assess degradation of selected coatings. Figure 7 illustrates the degradation of oil coating (O1) and acrylate coating (AC1) after 6 weeks of AW or 12 months of NW. Lower colour changes were noted for oil coatings (Figure 2), but also a more obvious disruption and degradation of the coating surface (Figure 7) which are more connected with the higher gloss and surface wettability changes. In the line with this, the acrylate coatings were

characterized by lower gloss and surface wettability changes associated with the lower degree of coating degradation.

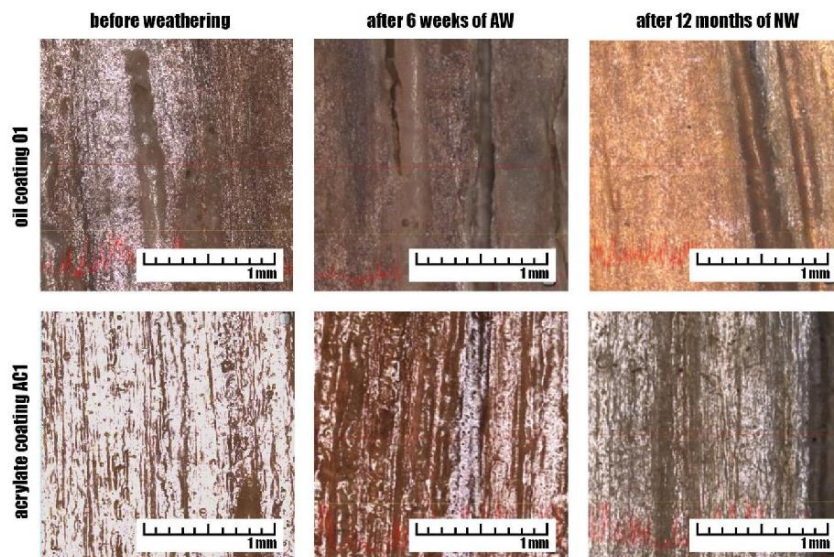


Figure 7. Confocal microscopy of oil (O1) and acrylate (AC1) coating after 6 weeks of AW and 12 months of NW.

3D images of samples roughness profile for selected tested coatings with higher gloss change (AL2 and O3) are shown in Figure 8. It is possible to see increasing of roughness of the surfaces after 6 weeks of accelerated weathering. These images (Figure 8) also confirm that decreasing of gloss is influenced mainly by decomposition of coating film (O3) or its top layer (AL2) (see also Figure 5).

Native oak wood has higher natural durability and lower colour changes in comparison with other hardwood species during weathering [47], but to find durable coatings systems suitable for its specific chemical and morphological structure is desirable. The findings of this study confirmed the effect of polymer base on the overall performance of coatings [12,48]. It is clear that effect of surface protection against weathering was demonstrated by the difference between uncoated reference and coated samples (Figures 1–6). Generally, the oil coatings (O1–O3) performed well in the colour analyses, the acrylate coatings (AC1–AC2) reached the best results in the gloss and wettability evaluation. These properties are more likely connected with coating degradation and disruption than with chemical changes in wood [34,39]. Acrylate and oil coatings reached the best performance on larch wood also in study of Šimůnková et al. [15]. In opposite, in the study of Sivrikaya et al. [48], the better performance against atmospheric conditions on oak wood was recorded for alkyd coatings compared with other tested coatings.

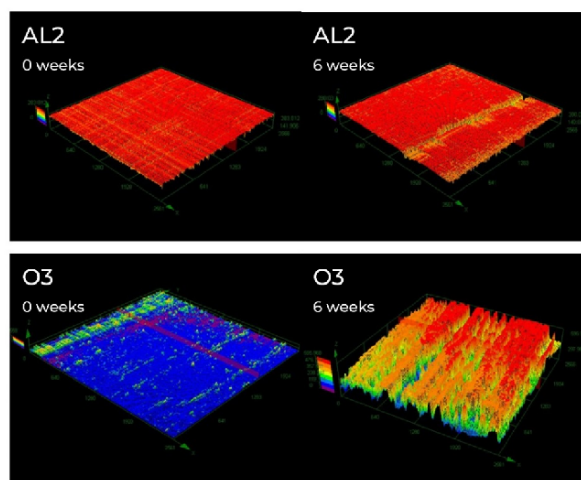


Figure 8. 3D images of surfaces before (left) and after 6 weeks of artificial accelerated weathering (right). Figures were created using Confocal laser scanning microscope with 108-fold magnification. Size of analysed area is $2560 \mu\text{m} \times 2560 \mu\text{m}$.

The total colour changes (ΔE^*) were the most connected with the change of lightness parameter ΔL^* (Figures 1 and 2) as in the other studies [43,49]. The lowest colour changes were observed for oil coatings O1 and O2 (thin-layer oil-based with micronized pigments TiO_2 and Fe_2O_3). The positive effect of white TiO_2 pigments on photodegradation was already discussed in the work of Moya et al. [30]. The thickness of the coating system is a criterion affecting its service life [23] but for tested coatings in this work, the pigment content was the more important factor (Table 1, Figures 5 and 6). The pigmented coatings generally provided more effective protection and reached the lower colour changes during NW than transparent ones as in the study of Sivrikaya et al. [48].

In the gloss and surface wettability evaluation of the samples, the performance of coating differed in comparison with colour analysis. All the tested samples except control samples were noted for loss of gloss during NW and AW. The best results were observed for acrylate AC1-AC2 and AL1 coatings. Although the role of gloss change is still discussed - according to Pánek et al. [39], the gloss change is more sensitive to the coating degradation than to total colour difference (Figure 8). Merlatti et al. [34] stated that loss of gloss should not be systematically correlated to the advance in chemical degradation during weathering. The lowest change of surface wettability was recorded for acrylate coating systems AC1-AC2 and oil coating O3 both after AW and NW. The rest of the samples were characterized by decrease of surface wettability, this was the most significant in the case of control and AL2 samples.

The comparison of both weathering methods only by evaluating colour difference would be insufficient, as stated in other previously done studies [23,28,30]. The combination of different testing parameters of coating systems and visual evaluation gives a better idea about the durability of coatings [49,50], despite that the total colour difference still remains the main indicator of coating degradation. Coatings defoliated after AW were in most cases highly degraded after 12 months of NW (Figure 5 versus Figure 6). Based on this, AW can be recommended as the first step for selection of nondurable coatings mainly on woods with specific chemical or morphological structure. The non-linear correlations were performed to compare the strength of the relationship between the total colour differences, gloss and surface after NW and AW of transparent and pigmented coatings as in the study of Pánek and Reinprecht [51]. The results were highly varied, and, in the most cases, without any statistical significance. Comparisons of colour changes mainly showed weak correlation for tested

oak, as for black locust and spruce wood in the work Pánek and Reinprecht [52]. The strong correlation was found only for the gloss changes of all coatings, in agreement with the work Q-Lab [53], and surface wettability and gloss change of transparent coatings separately. Both methods revealed the certain durability among the tested coating systems and come to the greater agreement than in the case of unprotected wood weathering. These inconsistent results confirm the previously stated difficulty to mathematically correlate data from outdoor and laboratory conditions [22,30]. The significant impact of climatic and local environmental conditions at the testing site is still one of the dominant factors preventing the accurate prediction of real weathering in the exterior via artificial accelerated weathering [36,54]. Even there is an effort to simulate outdoor conditions in UV chamber by setting the parameters of weathering, the more accurate correlation for prediction changes of coated wood via artificial weathering in laboratory has proven to be difficult. Despite the obvious advantages of artificial weathering, the results provided by this method still lack reliability of natural weathering and they should always be carefully interpreted and in the best scenario accompanied by natural weathering tests to verify the performance of coatings in an end-use environment [11].

4. Conclusions

Eight different transparent and pigmented coating systems were applied on oak samples and tested using artificial and natural weathering. Total colour difference was mostly related to the lightness parameter change. Evaluation of discolouration with other criteria such as gloss, surface wettability and visual and microscopic evaluation more accurately predicted service life of coatings. Pigmented coatings had significantly lower colour changes than transparent ones, for both artificial and natural weathering. Oil coatings were more colour stable, acrylate coatings achieved the best results of gloss and wettability changes. The gloss and surface wettability changes better copy degradation and disruption of coated wood in comparison with total colour changes. Even there were some visually observed similarities in the test results of AW and NW exposed samples, this was not confirmed statistically. The Spearman rank correlation showed strong statistically significant relationship between results after artificial and natural weathering only for the gloss changes of all coatings and surface wettability and gloss changes of transparent coatings separately.

Author Contributions: Conceptualization and Methodology M.P.; Formal Analysis, E.O.; Investigation, K.Š., O.D., I.Š.; Writing—Original Draft Preparation, E.O.; Writing—Review & Editing, E.O., M.P., S.H.; Supervision, M.P.; Project Administration, P.Š.

Funding: This work was supported by the grant “Improving of coatings durability on selected kinds of wood in the exterior applications,” No. TH02020873, financed by TA ČR.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. EN 350. *Durability of Wood and Wood-Based Products—Testing and Classification of the Durability to Biological Agents of Wood and Wood-Based Materials*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2016.
2. Zahri, S.; Belloncle, C.; Charrier, F.; Pardon, P.; Quideau, S.; Charrier, B. UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4985–4989. [[CrossRef](#)]
3. Sivrikaya, H. *Impregnability and Durability Characteristics of Sapwood and Heartwood*. Ph.D. Thesis, Zonguldak Karaelmas University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Zonguldak, Turkey, 2003.
4. Ayadi, N. *Vieillessement Climatique d’un Système Bois-Vernis-Absorbeur UV Inorganique*. Ph.D. Thesis, Université de Nantes, Nantes, France, 2004.
5. Browne, F.L. *Wood Properties that Affect Paint Performance*; U.S. Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1958.
6. Oberhofnerová, E.; Pánek, M.; García-Cimarras, A. The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas Ciencia y Tecnología* **2017**, *19*, 173–184. [[CrossRef](#)]

7. George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X. Photodegradation and photostabilisation of wood—The state of the art. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 268–274. [[CrossRef](#)]
8. Auclair, N.; Riedl, B.; Blanchard, V.; Blanchet, P. Improvement of photoprotection of wood coatings by using inorganic nanoparticles as ultraviolet absorbers. *For. Prod. J.* **2011**, *61*, 20–27. [[CrossRef](#)]
9. Feist, W.C.; Hon, D.N.S. Chemistry of weathering and protection. In *The Chemistry of Solid Wood*; ACS: Washington, DC, USA, 1984; pp. 401–451.
10. Evans, P.D. Weathering and photoprotection of wood. In *Development of Commercial Wood Preservatives*; ACS: Washington, DC, USA, 2008; Volume 982, pp. 69–117. [[CrossRef](#)]
11. Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. Evaluation of the impacts of four weathering methods on two acrylic paints: Showcasing distinctions and particularities. *Coatings* **2019**, *9*, 121. [[CrossRef](#)]
12. De Meijer, M. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *43*, 217–225. [[CrossRef](#)]
13. Evans, P.; Haase, J.; Seman, A.S.B.M.; Kiguchi, M. The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* **2015**, *5*, 830–864. [[CrossRef](#)]
14. Miniutti, V.P. Microscale changes in cell structure at softwood surfaces during weathering. *For. Prod. J.* **1964**, *14*, 571–576.
15. Šimůnková, K.; Oberhofnerová, E.; Reinprecht, L.; Pánek, M.; Podlena, M.; Štěrbová, I. Durability of selected transparent and semi-transparent coatings on Siberian and European larch during artificial weathering. *Coatings* **2019**, *9*, 39. [[CrossRef](#)]
16. Forsthuber, B.; Ecker, M.; Truskaller, M.; Gröll, G. Rapid prediction of surface characteristics of European and Siberian larch wood by FT-NIRS. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2017**, *75*, 569–580. [[CrossRef](#)]
17. Gobakken, L.R.; Lebow, P.K. Modelling mould growth on coated modified and unmodified wood substrates exposed outdoors. *Wood Sci. Technol.* **2010**, *44*, 315–333. [[CrossRef](#)]
18. De Windt, I.; Van den Bulcke, J.; Wuijens, I.; Coppens, H.; Van Acker, J. Outdoor weathering performance parameters of exterior wood coating systems on tropical hardwood substrates. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2014**, *72*, 261–272. [[CrossRef](#)]
19. Gaylarde, C.C.; Morton, L.H.G.; Loh, K.; Shirakawa, M.A. Biodeterioration of external architectural paint films—A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, *65*, 1189–1198. [[CrossRef](#)]
20. Gröll, G.; Truskaller, M.; Podgorski, L.; Bollmus, S.; Tscherne, F. Maintenance procedures and definition of limit states for exterior wood coatings. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2011**, *69*, 443–450. [[CrossRef](#)]
21. Dawson, B.S.; Singh, A.P.; Kroese, H.W.; Schwitzer, M.A.; Gallagher, S.; Riddiough, S.J.; Wu, S. Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wood. Part 2: Coating and weathering performance. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, *5*, 207–219. [[CrossRef](#)]
22. Van den Bulcke, J.; De Windt, I.; Defoirdt, N.; De Smet, J.; Van Acker, J. Moisture dynamics and fungal susceptibility of plywood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, *65*, 708–716. [[CrossRef](#)]
23. Gröll, G.; Tscherne, F.; Spitaler, L.; Forsthuber, B. Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2014**, *72*, 367–376. [[CrossRef](#)]
24. Žlahtič, M.; Humar, M. Influence of artificial and natural weathering on the hydrophobicity and surface properties of wood. *BioResources* **2016**, *11*, 4964–4989. [[CrossRef](#)]
25. Miklečić, J.; Turkulin, H.; Jirouš-Rajković, V. Weathering performance of surface of thermally modified wood finished with nanoparticles-modified waterborne polyacrylate coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *408*, 103–109. [[CrossRef](#)]
26. EN 927-3. *Paints and Varnishes. Coating Materials and Coating System for Exterior Wood, Part 3: Natural Weathering Test*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2006.
27. EN 927-6. *Paints and Varnishes. Coating Materials and Coating Systems for Exterior Wood, Part 6: Exposure of Wood Coatings to Artificial Weathering Using Fluorescent UV Lamps and Water*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2006.
28. Reinprecht, L.; Pánek, M. Effects of wood roughness, light pigments, and water repellent on the color stability of painted spruce subjected to natural and accelerated weathering. *BioResources* **2015**, *10*, 7203–7219. [[CrossRef](#)]
29. Deflorian, F.; Rossi, S.; Fedrizzi, L.; Zanella, C. Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59*, 244–250. [[CrossRef](#)]

30. Moya, R.; Rodríguez-Zúñiga, A.; Vega-Baudrit, J.; Puente-Urbina, A. Effects of adding TiO₂ nanoparticles to a water-based varnish for wood applied to nine tropical woods of Costa Rica exposed to natural and accelerated weathering. *J. Coat. Technol. Res.* **2017**, *14*, 141–152. [CrossRef]
31. Oberhofnerová, E.; Pánek, M.; Böhm, M. Effect of surface pretreatment with natural essential oils on the weathering performance of spruce wood. *BioResources* **2018**, *13*, 7053–7070. [CrossRef]
32. Valverde, J.C.; Moya, R. Correlation and modeling between color variation and quality of the surface between accelerated and natural tropical weathering in Acacia mangium, Cedrela odorata and Tectona grandis wood with two coating. *Color Res. Appl.* **2014**, *39*, 519–529. [CrossRef]
33. Jirous-Rajkovic, V.; Bogner, A.; Radovan, D. The efficiency of various treatments in protecting wood surfaces against weathering. *Surf. Coat. Int. B Coat. Trans.* **2004**, *87*, 15–19. [CrossRef]
34. Merlatti, C.; Perrin, F.X.; Aragon, E.; Margailan, A. Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acrylic-urethane paints. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 896–903. [CrossRef]
35. Oltean, L.; Teischinger, A.; Hansmann, C. Wood surface discoloration due to simulated indoor sunlight exposure. *Holz Roh-und Werkst.* **2008**, *66*, 51. [CrossRef]
36. Creemers, J.; De Meijer, M.; Zimmermann, T.; Sell, J. Influence of climatic factors on the weathering of coated wood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2002**, *60*, 411–420. [CrossRef]
37. ČSN 49 0108. *Drevo. Zisťovanie Hustoty [Wood. Determination of the Density]*; Český Normalizační Institut: Prague, Czech Republic, 1993.
38. Meteorstation of the Faculty of Agronomy—Department of Agroecology and Biometeorology, Prague, Czech Republic. 2019. Available online: <http://meteostanice.agrobiologie.cz> (accessed on 27 November 2019).
39. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Zeidler, A.; Šedivka, P. Efficacy of hydrophobic coatings in protecting oak wood surfaces during accelerated weathering. *Coatings* **2017**, *7*, 172. [CrossRef]
40. Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). *Colorimetry*, 2nd ed.; (CIE Pub. No. 15.2); Commission Internationale de l'Éclairage: Vienna, Austria, 1986.
41. EN ISO 2813. *Paints and Varnishes—Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.
42. Bastani, A.; Adamopoulos, S.; Militz, H. Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2015**, *73*, 627–634. [CrossRef]
43. Ozgenc, O.; Hiziroglu, S.; Yildiz, U.C. Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources* **2012**, *7*, 4875–4888. [CrossRef]
44. Turkoglu, T.; Baysal, E.; Toker, H. The effects of natural weathering on color stability of impregnated and varnished wood materials. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**. [CrossRef]
45. Sehlstedt-Persson, M. Color responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. In Proceedings of the 8th IUFRO International Wood Drying Conference: Improvement and Innovation in Wood Drying: A Major Issue for a Renewable Material, Brasov, Romania, 24–29 August 2003; Faculty of Wood Industry, Transilvania University of Brasov: Brasov, Romania, 2003; pp. 459–464.
46. Ghosh, M.; Gupta, S.; Kumar, V.S. Studies on the loss of gloss of shellac and polyurethane finishes exposed to UV. *Maderas Ciencia y Tecnología* **2015**, *17*, 39–44. [CrossRef]
47. Kubovský, I.; Oberhofnerová, E.; Kačík, F.; Pánek, M. Surface changes of selected hardwoods due to weather conditions. *Forests* **2018**, *9*, 557. [CrossRef]
48. Sivrikaya, H.; Hafizoglu, H.; Yasav, A.; Aydemir, D. Natural weathering of oak (*Quercus petraea*) and chestnut (*Castanea sativa*) coated with various finishes. *Color Res. Appl.* **2011**, *36*, 72–78. [CrossRef]
49. Temiz, A.; Terziev, N.; Eikenes, M.; Hafren, J. Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5355–5362. [CrossRef]
50. Singh, T.; Singh, A.P. A review on natural products as wood protectant. *Wood Sci. Technol.* **2012**, *46*, 851–870. [CrossRef]
51. Pánek, M.; Reinprecht, L. Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Res.* **2014**, *59*, 421–430.
52. Pánek, M.; Reinprecht, L. Critical view on the possibility of color changes prediction in the surfaces of painted wood exposed outdoors using accelerated weathering in Xenotest. *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, *16*, 339–352. [CrossRef]

53. Q-LAB. Correlation of Laboratory to Natural Weathering. Technical Bulletin LU-0824. 1977. Available online: www.q-lab.com/resources/technical-articles.aspx (accessed on 16 December 2019).
54. Mattos, B.D.; De Cademartori, P.H.G.; Lourençon, T.V.; Gatto, D.A. Colour changes of Brazilian eucalypts wood by natural weathering. *Int. Wood Prod. J.* **2014**, *5*, 33–38. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

8.6. Caffeine and TiO₂ Nanoparticles Treatment of Spruce and Beech Wood for Increasing Transparent Coating Resistance against UV-Radiation and Mould Attacks

Article

Caffeine and TiO₂ Nanoparticles Treatment of Spruce and Beech Wood for Increasing Transparent Coating Resistance against UV-Radiation and Mould Attacks

Miloš Pánek ^{1,*}, Kristýna Šimůnková ¹, David Novák ¹, Ondřej Dvořák ¹, Ondřej Schönfelder ¹, Přemysl Šedivka ¹ and Klára Kobetičová ² 

¹ Department of Wood Processing and Biomaterials, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Czech University of Life Sciences, Kamýčká 129, 165 00 Prague, Czech Republic; simunkovak@fld.czu.cz (K.Š.); novakd@fld.czu.cz (D.N.); dvorak18@fld.czu.cz (O.D.); schonfelder@fld.czu.cz (O.S.); sedivka@fld.czu.cz (P.Š.)

² Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, 166 29 Prague, Czech Republic; klara.kobeticova@fsv.cvut.cz

* Correspondence: panekmilos@fld.czu.cz; Tel.: +420-224-383-867

Received: 10 November 2020; Accepted: 21 November 2020; Published: 24 November 2020



Abstract: The effect of the initial modification of beech and spruce wood using a solution of caffeine and of a commercial product FN-NANO[®] FN-1 containing a water dispersion of TiO₂ nanoparticles for increasing the service life of a transparent oil and acrylate coatings during 6 weeks of artificial accelerated weathering was tested. Changes in colour, gloss, and the contact angle of water were monitored. Degradation of the coating film was also evaluated visually and microscopically. The resistance of the coatings to mould growth was also subsequently tested. Based on the results, it is possible to recommend the initial treatment of spruce and beech wood with a 2% caffeine solution or 15% solution of FN-NANO[®] dispersion to increase the overall life of a transparent acrylic coating in exterior applications. No positive effect of the applied treatments was observed with the oil coating. In addition, lower concentrations of FN-NANO[®] did not have a sufficient effect, and the synergistic effect of using FN-NANO[®] in a mixture with a 1% caffeine solution was also not confirmed.

Keywords: wood; caffeine; TiO₂ nanoparticles; transparent coatings; UV-resistance; mould attack

1. Introduction

Wood is a material of natural origin which is subject to a relatively rapid loss of its original appearance in exterior applications [1]. This is caused both by abiotic influences [2] and biotic infestation, in particular by moulds and wood-staining fungi [3,4]. The original appearance of wood in an exterior location can be further preserved using coating systems [5]. Transparent coatings can preserve not only the original design but also partly the colour of the base wood; however, their long-term stability is reduced compared to pigmented coatings by deeper and more intense penetration of sunlight into the coating film and base wood [6,7]. Another factor causing faster defoliation of coatings is the growth of fungal hyphae on their surface and in the zone between the coating and the wood surface [8,9]. In practice, penetrating base coatings containing fungicides and photo-stabilising components are most often used to suppress fungal growth, increase the bio-resistance of non-durable wood species, and increase photostability [5,10]. Ultraviolet (UV) stabilisers, hindered amine light stabilisers (HALS), and nanoparticles [1–13] are most often used as additives, and substances based on triazoles, carbamates, and others are most often used as fungicides [14,15].

An interesting possibility for increasing bio-resistance in parallel with photo-stabilisation of wood is the use of TiO₂ nanoparticles in anatase form [2,13,16–18]. The use of various substances of natural

origin extractable from renewable sources is a more ecologically acceptable form of wood protection against bio-attack [19]. One of the substances with a proven biocidal effect is caffeine [20–22], but it is also disadvantageous in terms of its washability from wood [23]. However, this disadvantage would be eliminated through use of the top barrier layer of the coating system, which protects the base caffeine-impregnated wood. Nevertheless, it is necessary to determine whether the initial pre-treatment with TiO₂ nanoparticles and caffeine adversely affects the overall service life of the applied top coating, as described in some works [24,25]. Woods of the Norway spruce (*Picea abies* L. Karst) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) were selected for research in this work. Spruce wood is widely used in exterior structures without a shelter—class 3 by EN 335 [26]. This is a type of wood with lower resistance to bio-attack [27] and its additional protection against bio-attack is often required. Transparent exterior coatings on this type of wood do not have optimal durability [28,29]. Beech wood is rarely used outdoors due to its low resistance to bio-attacks [27]. Its deep impregnation is necessary, and creosote oils are used, for example, for its use on railway sleepers [5]. Additionally, due to climate change, it is possible to anticipate an increase in its share in the total volume of wood processed—here, in Central Europe in particular [3,30,31]. The use of a suitable coating system and fungicidal components represents one of the simplest and cheapest variants of its possible use in class 3 by EN 335 [26]—outdoors without a shelter and without contact with the ground and water.

The aim of the experiment was to determine how the overall service life of the acrylate and oil coating system is affected by the initial surface modification of the underlying spruce and beech wood using caffeine solutions, dispersion of TiO₂ nanoparticles, and their combinations. The method of artificial accelerated weathering in a UV-chamber and a subsequent test of mould growth on both ageless and weathered surfaces of treated wood were used for testing.

2. Material and Methods

2.1. Wood Samples

Norway spruce (*Picea abies*, L. Karst) wood with an average density of 412 kg·m⁻³ and beech wood (*Fagus sylvatica*, L.) with an average density of 710 kg·m⁻³ were used for the experiments. Test specimens measuring 20 mm × 40 mm × 150 mm with a milled test area of 40 mm × 150 mm were prepared. Prior to treatment, the samples were conditioned in the laboratory at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and in air humidity of $\phi = 65\%$ to an equilibrium humidity of 12%, and they were subsequently modified for further testing.

2.2. Treatments of Samples

In the first step, the test specimens were soaked in more concentrations of impregnation solutions containing an aqueous dispersion of commercial product FN-NANO[®] (FN-1) (FN-NANO[®] s.r.o., Prague, Czech Republic). FN-NANO[®] dispersion containing about 7.5% TiO₂ nanoparticles in anatase form with the addition of 2.4% ZnSO₄ fulfilling the function of binder. Other sets were impregnated in 2% caffeine solution (Sigma-Aldrich, Prague, Czech Republic) and sets with different concentrations of FN-NANO[®] in solution combined with 1% of caffeine were also prepared (see Table 1). The intake of the solution and the soaking time were adjusted and controlled by continuous weighing of the samples so that the intake of impregnating substance into the wood was about $120 \pm 20\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for both types of wood (beech is significantly more permeable compared to spruce). Subsequently, the samples were dried again in the laboratory at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and in air humidity of $\phi = 65\%$ to an equilibrium humidity of 12%. After drying, in the second step, top coatings were applied by brush to the samples. Acrylic (AC) transparent exterior glaze (Impranal profi with UV-filter, Stachema a.s., Kolín, Czech Republic) and transparent coating based on vegetable oils (OL) for exterior OSMO UV 420 (Osma, Münster, Germany). Both were applied in two layers by the producers' recommendations with a deposit of approximately $100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. A total of 4 test specimens were prepared for each type of treatment (see Table 1) and testing. After drying the coating systems, tests of artificial accelerated weathering were performed.

Table 1. Tested sets of specimens and their specification.

Types of Samples	Solution of FN-NANO® Dispersion (Concentration)	Caffeine Solution (Concentration)	Acrylic Coating (AC)	Oil-Based Coating (OL)
R-R	–	–	–	–
R-A	–	–	2 layers	–
1-A	10%	–	2 layers	–
2-A	15%	–	2 layers	–
3-A	10%	1%	2 layers	–
4-A	15%	1%	2 layers	–
5-A	–	2%	2 layers	–
R-O	–	–	–	2 layers
1-O	10%	–	–	2 layers
2-O	15%	–	–	2 layers
3-O	10%	1%	–	2 layers
4-O	15%	1%	–	2 layers
5-O	–	2%	–	2 layers

Note: The spruce samples were marked (S) and the beech samples (B). Solutions of FN-NANO® dispersion with concentrations 3.5% and 5%, as well as their combinations with a total 1% concentration of caffeine were also prepared, but the achieved results after artificial weathering were unsatisfactory, and they have therefore not been further evaluated in this article.

2.3. Artificial Accelerated Weathering

Artificial accelerated weathering (AW) was performed on the basis of EN 927-6 [32] in a UV chamber (Q-Lab, Cleveland, OH, USA) (radiation parameters 1.10 Wm^{-2} ; T on black panel = $65 \text{ }^\circ\text{C}$ were modified) as standard with 2.5 h radiation phases and 0.5 h spraying with distilled water in the dark, and air conditioning at $45 \text{ }^\circ\text{C}$ once a week for 24 h. In addition, once a week, 3 temperature cycles (1 h at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ and one hour at $-25 \text{ }^\circ\text{C}$) were inserted in the Discovery My DM340 air conditioning chamber (ACS, Massa Martana, Italy). The tests lasted for 6 weeks and the selected properties of the tested samples were evaluated at the beginning and after the 3rd and 6th week of AW.

2.4. Tested Properties—Colour, Gloss, Surface Wetting, and Visual Evaluation

The evaluated properties were colour changes measured by a spectrophotometer (CM-600d, Konica Minolta, Osaka, Japan) with an observation angle of 10° , $d/8$ geometry, D65 light source, and the SCI setting was used. The colour changes of the parameters L^* (brightness), a^* (+red; –green), b^* (+yellow, –blue), and the total colour change ΔE^* according to the known relationship $\Delta E^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{\frac{1}{2}}$ were evaluated [33]. Twelve measurements were made for each group of test samples and AW time.

The gloss was measured with an MG268-F2 glossmeter (KSJ, Quanzhou, China) at an angle of 60° according to EN ISO 2813 [34]. Twelve measurements were performed for each group of tested samples and AW time.

Surface wetting was evaluated using Goniometer DSA 30E (Krüss, Hamburg, Germany) and Krüss software (Krüss, Hamburg, Germany). The sessile drop method was used. The dosing volume of the distilled water drop was $5 \mu\text{L}$ and measurement time of the water contact angle on the surface after deposition was 5 s. A total of 20 measurements for each type of treatment and AW time were performed.

Visual evaluation was performed using $10\times$ folder magnification and scans of samples (using a desktop scanner at a resolution of 300 dots per inch (DPI) (Canon 2520 MFP, Canon, Tokyo, Japan) before and during AW. Microscopic analyses of surfaces used a confocal laser scanning microscope (Lext Ols 4100, Olympus, Tokyo, Japan) with 108-fold magnification.

2.5. Mould Resistance Test

The test samples without weathering and after 6 weeks of artificial accelerated weathering were tested for the resistance of the surfaces to moulds. Petri dishes with Czapek–Dox agar were left in the open for 24 h to free up mould spores. This method provides more variable results compared to the laboratory methods using pure mould cultures, but it corresponds better to the real conditions of the

exposed wood. The samples were then sealed and left at 30 °C and 90% relative humidity. After checking the growth of mould in the dish, moist test specimens measuring 15 mm × 40 mm × 10 mm were placed in the dishes with growing moulds, where their upper side measuring 40 mm × 15 mm was manipulated from the surfaces of the exposed test specimens, and not exposed to artificial accelerated weathering. The samples were placed on a low plastic pad to prevent the agar from seeping into the wood. Two test specimens were placed in each dish so that one dish did not contain samples from the same set of the tested types of treatments. Mould growth was evaluated after 7, 14, 21, and 28 days of the mould test based on the ČSN 490604 [35] standard, where degree 0 corresponds to samples without growth, 0%–10% is evaluated by degree 1, 10%–30% by degree 2, 30%–50% by degree 3, and above 50% of the stand at degree 4.

2.6. Statistical Evaluation

The results of the obtained measurements were evaluated using Statistica software (version 13.4) (StatSoft, Palo Alto, CA, USA) and using mean values, standard deviations (SD), and whisker plots using means and $2 \pm SD$.

3. Results and Discussion

3.1. Visual and Microscopic Evaluation

Based on visual evaluation supplemented by a microscopic analysis of the surfaces of the tested samples after artificial accelerated aging, positive effect of certain types of pre-treatments improving the durability of the acrylate coating (Figure 1) were evident. Compared to untreated wood and two layers of acrylic coating (Figure 1b), these were mainly 2% caffeine solution treatments (Figure 1c), the surface treated with 15% FN-NANO[®] dispersion (Figure 1e), in beech wood also 10% FN-NANO[®] dispersions (Figure 1d), and in spruce, the combination of 1% caffeine solution and 10% FN-NANO[®] dispersion (Figure 1f) also had a relatively good effect. For other types of treatment, the result was better compared to the initially untreated surface, but the positive effect was not as expressive. As with other types of bio-treatments [36], the effect of caffeine treatment on wetting can be explained by waterborne acrylate coating by reducing the contact angle of water wetting and increasing surface free energy, which positively affect the adhesion of coatings to wood [37,38]. Based on our further research, it was found that the contact angle of water wetting in beech decreased after adjustment from the original 63.7° to 52.6° and from 105.6° to 83.4° in spruce, whilst surface free energy increased from 49.15 to 53.70 mN·m⁻² in beech and from 30.5 to 43.9 mN·m⁻² in spruce [39,40]. Regarding the positive effect of FN-NANO[®] containing TiO₂ nanoparticles, it was documented that at certain concentrations—in particular, if TiO₂ nanoparticles penetrate deeper into the wood—the effect on the service life of the top-coating system may not be negative, as evidenced by certain works [24,25]. In fact, they can even reduce the degradation of the under-laying wood surfaces by capturing part of the incident UV and visible radiation spectra. The potential synergistic effect of a mixture of TiO₂ nanoparticles and caffeine on improving the service life of coating systems due to weathering was not demonstrated in this work. Only in the case of spruce was the overall appearance of the coatings slightly better after the combined treatment, whereas for beech it worsened (Figure 1d,e versus Figure 1f,g). Figure 1a shows the fully degraded surface of untreated native wood with a preserved layer of non-photodegradable cellulose [41], causing significant lightening of the test specimens during artificial accelerated weathering (Figure 1a).

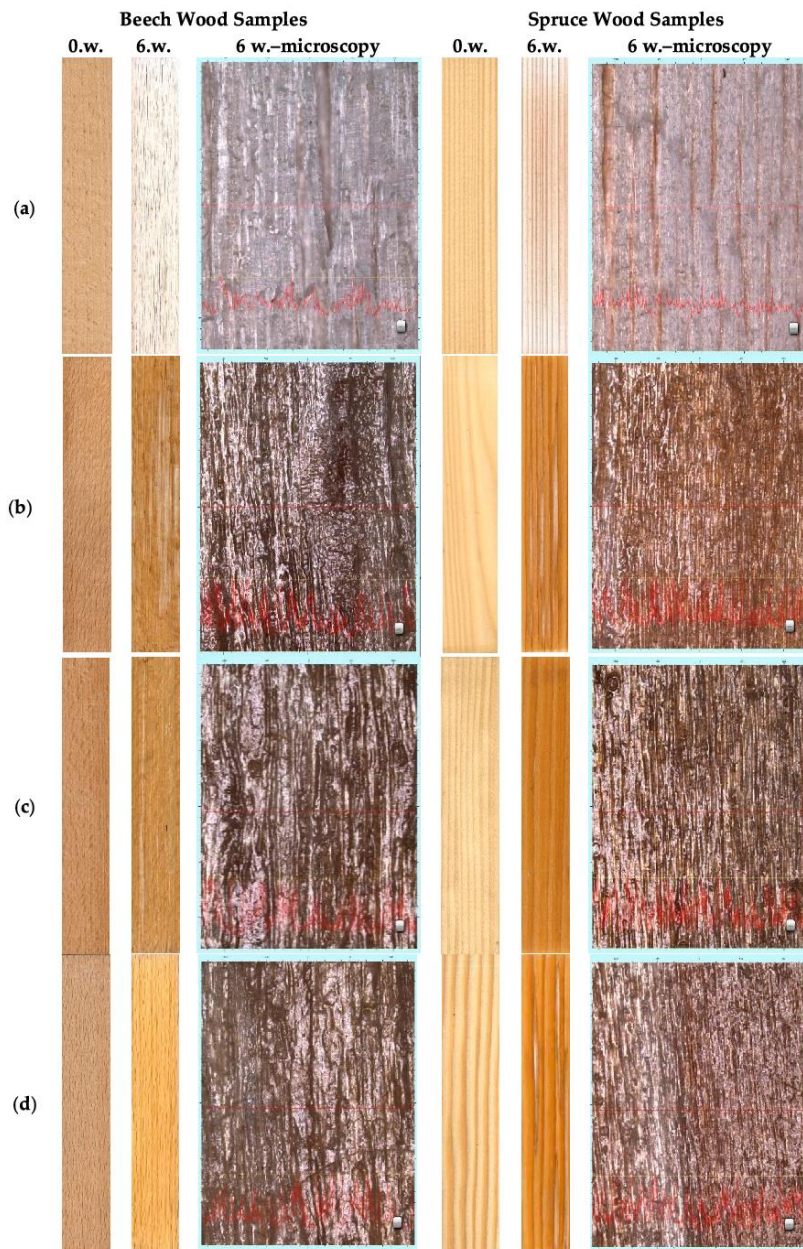


Figure 1. Cont.

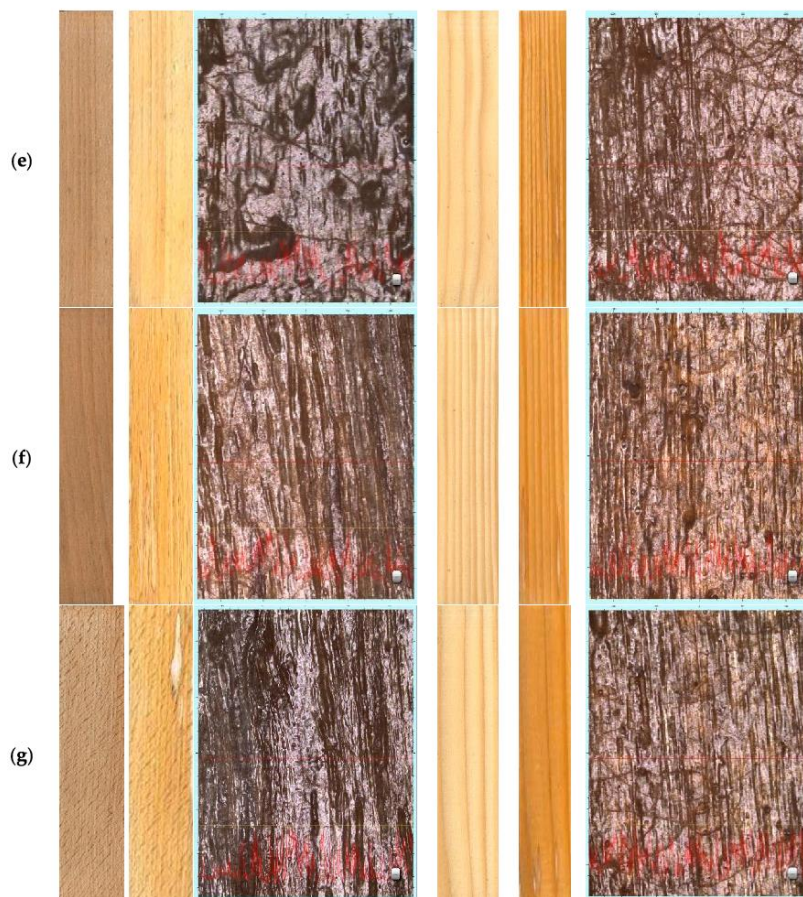


Figure 1. Beech (left) and spruce (right) wood samples before (0.w.) and after accelerated weathering (AW) (6.w.). (a) Reference native wood (R-R); (b) acrylic coating on untreated wood (R-A); (c) acrylic coating on caffeine treated wood (5-A); (d) acrylic coating on wood treated with 10% FN-NANO[®] (1-A); (e) acrylic coating on wood treated with 15% FN-NANO[®] (2-A); (f) acrylic coating on wood treated with a mixture of 10% FN-NANO[®] and 1% of caffeine (3-A); (g) acrylic coating on wood treated with a mixture of 15% FN-NANO[®] and 1% of caffeine (4-A). Note: The real observed area of microscopic picture was 2500 µm × 2500 µm using 108-fold magnification.

Overall, the observed degradations of oil-based coating (Figure 2) were significantly higher compared to the degradations of acrylic coating (Figure 1). They were comparable for both beech and spruce wood without pre-treatment (Figure 2a,c), and the different types of treatments did not have a significant positive impact (Figure 2b,d). For this reason, colour changes, gloss changes, surface wetting, and mould growth were only subsequently evaluated for the acrylic coating system (Figures 3–5 and Table 2).

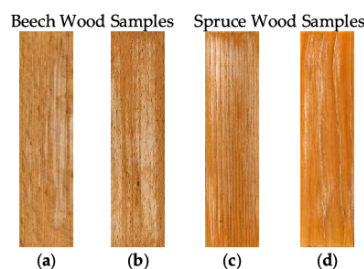


Figure 2. Oil-based coating after 6 weeks of AW. (a) Beech wood without pre-treatment (B-R-O); (b) beech wood with caffeine pre-treatment (B-5-O) achieved the best results from the tested oil-coated variants; (c) spruce wood without pre-treatment (S-R-O); (d) spruce wood with 10% FN-NANO[®] treatment achieved the best results from the tested oil-coated variants (S-1-O).

3.2. Colour, Gloss, and Water Contact Angle Changes during AW

During artificial accelerated weathering, there were significant colour changes in all of the tested surfaces (Figure 3). The changes were smaller for darker beech wood in cases where the coating film was preserved and there was no leaching of darker photodegraded lignin [42], and thus the overall colour change was lower than in comparable cases of overall lighter spruce wood (Figure 1). In contrast, for untreated wood, the ΔE^* was greater for beech, as only light-coloured cellulose remained in the surface zones [4]. Overall, the coated surfaces of the primary treated wood often had a higher overall colour change compared to the untreated surfaces. However, this was due to the disruption of the coating film of the untreated surfaces (R-A) (see also Figure 1) and the leaching of darker photodegraded lignins [43] and subsequent lightening, thus returning the colour to the original lighter shade of wood that had not been weathered. Of the pre-treatments that increased the overall service life of the coating film, they also had a partial effect on reducing the colour changes of 2-A for spruce and 1-A for beech. This confirms the positive effect of TiO₂ on the absorption and reflection of UV radiation, and thus reduces its impact on wood [13,44]. However, it was demonstrated that its effect and suitable concentrations vary for different types of wood (Figure 3). The decrease in gloss of the coatings sensitively predicts the degradation of its surface layers [45,46]. In terms of the tested treatments, a positive effect on the preservation of the original gloss was observed in caffeine-treated spruce wood (Figure 4) with an overall increased service life (Figure 1). The same was observed in beech treated with a higher concentration of TiO₂ nanoparticles B-2-A (Figure 4) with an observed positive effect on colour fastness (Figure 3), as well as the overall service life of the top acrylate coating system (Figure 1). The contact angle of wetting and the reduction of hydrophobicity of the surfaces was observed mainly in untreated photodegraded wood, particularly in beech (Figure 5). Compared to other pre-treatments, a slight decrease in coated samples was only observed for S-1-A, which also confirmed the observed effect on reducing the overall life of the coating film (Figure 1). The hydrophobic effect was otherwise preserved in the samples where the top layer of the coating film was already disturbed (Figure 1), and there were only slight differences in the variability of the observed values (Figure 5). This also corresponds to the results of the work [46], where the preservation of hydrophobicity also did not correspond to the disruption of the overall appearance of the tested oak wood samples. Overall, a relatively high variability of the achieved values was observed (Figures 3–5). This is caused by several factors. The first factor is the variability of the measured values of individual samples in the set due to the inhomogeneity of wood as a material of natural origin. The second reason is the increase in inhomogeneity of some tested surfaces due to weathering, as was documented in Figure 1. It was confirmed that the quality of the coating after aging can be evaluated overall only by a complex of evaluated characteristics, where the overall visual evaluation of the coating film must not be neglected [7].

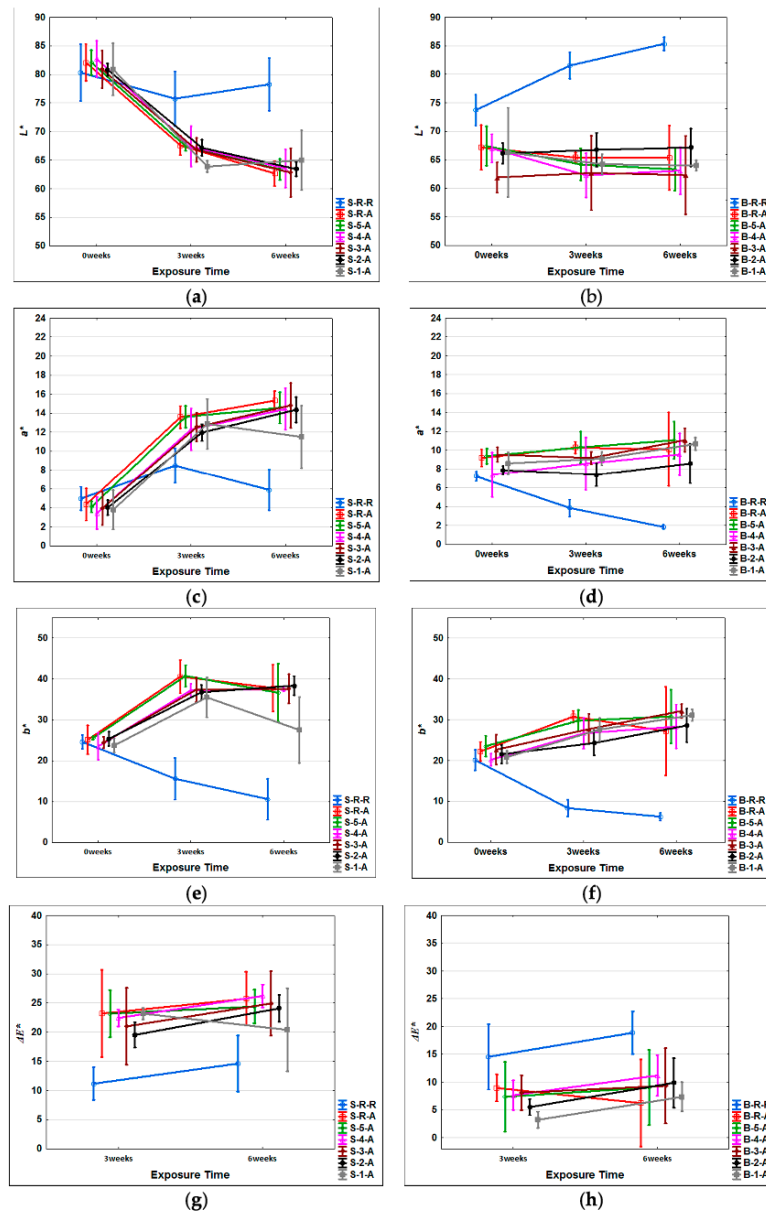


Figure 3. Colour changes in tested wooden surfaces during AW: (a) L^* changes on spruce; (b) L^* changes on beech; (c) a^* changes on spruce; (d) a^* changes on beech; (e) b^* changes on spruce; (f) b^* changes on beech; (g) ΔE^* changes on spruce; (h) ΔE^* changes on beech.

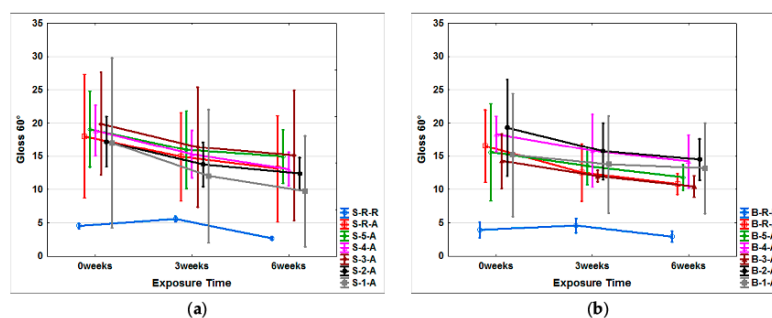


Figure 4. Gloss changes in tested wooden surfaces during AW: (a) Gloss changes on tested spruce samples; (b) Gloss changes on tested beech samples.

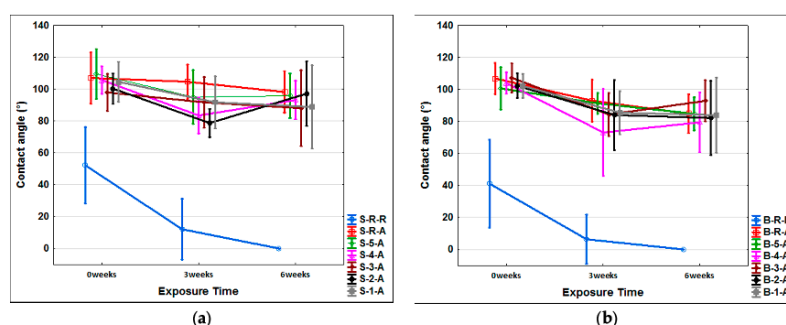


Figure 5. Water contact angle changes in tested wooden surfaces during AW: (a) Water contact angle (°) on tested spruce samples; (b) Water contact angle (°) on tested beech samples.

3.3. Mould Growth Tests

Moulds pose a significant risk of damage to surface-treated wood products outdoors, and moulds have a significant impact on their appearance [5]. There are various methods for testing mould growth on wood and treated wood [3,4,47]. The results can vary depending on the method used [3]. One of the possibilities is to use a free fall of mould spores into a prepared nutrient medium and subsequent insertion of test specimens [48]. This method provides more variable results similar to tests in natural conditions [4]. In this work, the highest rate of observed mould growth from the tested test samples of each series was evaluated (Table 2). This increases the likelihood that the level of risk will be more accurately verified in real exposures, where different species of mould may begin to grow under appropriate conditions [47], or a combination thereof.

In general, compared to spruce, higher mould growth was observed on the surface of the tested coated beech samples (Table 2). This can be explained by the higher natural bio-resistance of spruce wood [27] and also by the better durability of the coating system after AW on spruce wood (Figure 1). Before and after AW, treatment with a 2% caffeine solution (5-A) with a biocidal effect, which was also confirmed in other works, had a positive effect on beech and spruce wood [2,23]. In comparison with the work of Kwaśniewska-Sip et al. [49], a better biocidal effect was achieved due to barrier protection of treated wood with a coating that effectively prevented caffeine leaching during 6 weeks of artificial accelerated weathering. In several cases, a positive effect of treatment with TiO₂ nanoparticles was visible [8]—in particular, at a concentration of 15% FN-NANO® (2-A and 4-A), more so in samples

after AW (Table 2). This may be related to the greater exposure of the TiO₂-treated layer connected with the degradation of the acrylate coating, which in itself did not show a significant anti-mould effect. A similar result was observed for spruce wood, but the growth of mould was generally lower than for beech wood. The result confirms that only higher concentrations of TiO₂ nanoparticles have sufficient fungicidal activity, even if the specific amount required is affected by the co-modifying agent [18,50].

Table 2. Maximum mould growth on tested samples before (R) and after weathering (W).

Beech	Degree of Moulds Growth (% of Surface Covered by Moulds in Parenthesis)				Spruce	Degree of Moulds Growth (% of Surface Covered by Moulds in Parenthesis)			
	Time of Moulds Exposure					Time of Moulds Exposure			
	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks		1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
B-R-R-R	0 (0)	4 (80)	4 (90)	4 (90)	S-R-R-R	0 (0)	3 (50)	4 (65)	4 (60)
B-R-R-W	0 (0)	3 (50)	4 (60)	4 (75)	S-R-R-W	0 (0)	3 (50)	4 (60)	4 (90)
B-R-A-R	0 (0)	3 (50)	3 (50)	4 (75)	S-R-A-R	0 (0)	3 (40)	4 (55)	4 (65)
B-R-A-W	0 (0)	4 (75)	4 (75)	4 (75)	S-R-A-W	0 (0)	4 (75)	4 (80)	4 (95)
B-5-A-R	0 (0)	1 (5)	1 (5)	2 (10)	S-5-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (5)
B-5-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (25)	S-5-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
B-4-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (25)	S-4-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (10)
B-4-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (5)	S-4-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (1)
B-3-A-R	0 (0)	4 (75)	4 (85)	4 (100)	S-3-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (10)
B-3-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (25)	S-3-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (1)
B-2-A-R	0 (0)	4 (75)	4 (75)	4 (100)	S-2-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	3 (35)
B-2-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (5)	S-2-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (1)
B-1-A-R	0 (0)	4 (75)	4 (75)	4 (100)	S-1-A-R	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (5)
B-1-A-W	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (25)	S-1-A-W	0 (0)	1 (5)	1 (5)	1 (5)

Note: degree 0 represents the best results; degree 4 represents the worst results.

Research also confirms that the protection of beech wood against bio-attacks by moulds outdoors using coatings is more difficult. In addition to its lower bio-resistance, its greater permeability may also have an effect [51], and thereby increased demands on the amount of applied protective substance, which does not provide sufficient film-forming protection on the wood surface. However, it is encouraging that higher concentrations of the active ingredient TiO₂ used in this research (sets 2-A and 4-A) represented a relatively effective alternative against mould growth (Table 2).

4. Conclusions

Transparent coatings on wood outdoors do not have sufficient service life and colourfastness due to more significant penetration of sunlight into the coating film and the base wood. Another significant factor causing degradation of coatings in humid environments are moulds. The possibility of increasing the durability and resistance to mould attacks in acrylic and oil coating on beech and spruce wood was investigated. Initial treatments of wood by dipping in a 2% solution of caffeine and various concentrations of commercial FN-NANO[®] containing TiO₂ nanoparticles and their mixtures were used. A significant positive effect of caffeine treatment on the service life of the acrylate coating system during accelerated artificial weathering was observed in both types of tested woods. The 15% FN-NANO[®] dispersions treatment also showed good efficiency. The combined effect of a mixture of caffeine and FN-NANO[®] had no significant positive effect. No improved quality of the oil coating was observed using the initial wood treatments. Degradation by moulds was significantly reduced when the wood was initially treated with a 2% caffeine solution. Higher concentrations of FN-NANO[®] dispersion had a positive impact—in particular, on samples degraded for 6 weeks in a UV chamber. Based on the results, it is possible to recommend the initial treatment of spruce and beech wood with a 2% caffeine solution or 15% solution of FN-NANO[®] dispersion containing TiO₂ nanoparticles in order to increase the overall service life of transparent acrylic coating in exterior applications.

Author Contributions: The work presented in this paper is a collaborative development by all of the authors. Conceptualisation: M.P. and K.K.; methodology: M.P.; investigation: K.Š., O.D., P.Š., and D.N.; resources: M.P. and K.K.; data curation: O.S., D.N., and K.Š.; writing—original draft preparation: M.P.; writing—review and editing: K.K.; visualisation, K.Š. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Czech Science Foundation, Project No. 19-02067S “The effects of methylxanthine-based biocides on the properties of constructional timber” and by Grant “EVA 4.0”, No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000803 financed by OP RDE.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Kržišnik, D.; Lesar, B.; Thaler, N.; Humar, M. Influence of natural and artificial weathering on the colour change of different wood and wood-based materials. *Forests* **2018**, *9*, 488. [\[CrossRef\]](#)
- Feist, W.C. *Weathering and Protection of Wood*; American Wood-Preservers' Association: Kansas City, KS, USA, 1983.
- Imken, A.A.P.; Brischke, C.; Kögel, S.; Krause, K.C.; Mai, C. Resistance of different wood-based materials against mould fungi: A comparison of methods. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2020**, *78*, 661–671. [\[CrossRef\]](#)
- Gobakken, L.R.; Lebow, P.K. Modelling mould growth on coated modified and unmodified wood substrates exposed outdoors. *Wood Sci. Technol.* **2010**, *44*, 315–333. [\[CrossRef\]](#)
- Gaylarde, C.C.; Morton, L.H.G.; Loh, K.; Shirakawa, M.A. Biodeterioration of external architectural paint films—A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, *65*, 1189–1198. [\[CrossRef\]](#)
- Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources* **2018**, *13*, 2116–2138. [\[CrossRef\]](#)
- Evans, P.D.; Vollmer, S.; Kim, J.D.W.; Chan, G.; Gibson, S.K. Improving the performance of clear coatings on wood through the aggregation of marginal gains. *Coatings* **2016**, *6*, 66. [\[CrossRef\]](#)
- Gobakken, L.R.; Westin, M. Surface mould growth on five modified wood substrates coated with three different coating systems when exposed outdoors. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2008**, *62*, 397–402. [\[CrossRef\]](#)
- Evans, P.D.; Haase, J.G.; Shakri, A.; Seman, B.M.; Kiguchi, M. The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings* **2015**, *5*, 830–864. [\[CrossRef\]](#)
- Cristea, M.V.; Riedl, B.; Blanchet, P. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 432–441. [\[CrossRef\]](#)
- George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X. Photodegradation and photostabilisation of wood—The state of the art. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 268–274. [\[CrossRef\]](#)
- Forsthuber, B.; Schaller, C.; Grüll, G. Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Sci. Technol.* **2013**, *2*, 281–297. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, X.; Liu, S.; Chang, H.; Liu, J. Sol-gel deposition of TiO₂ nanocoatings on wood surfaces with enhanced hydrophobicity and photostability. *Wood Fiber Sci.* **2014**, *46*, 109–117.
- Sandberg, D. Additives in Wood Products—Today and Future Development. In *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-Based Bioproducts, Environmental Footprints and Eco-Design of Products and Processes*; Springer Science + Business Media Singapore: Singapore, 2016; pp. 105–172. [\[CrossRef\]](#)
- Reinprecht, L. *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*, 1st ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016; p. 376.
- Verdier, T.; Coutand, M.; Bertron, A.; Roques, C. Antibacterial Activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on *E. coli*: The influence of methodological aspects. *Coatings* **2014**, *4*, 670–686. [\[CrossRef\]](#)
- Guo, H.; Michen, B.; Burgert, I. Real test-bed studies at the ETH House of Natural Resources—wood surface protection for outdoor applications. *Inf. Constr.* **2017**, *69*, 9. [\[CrossRef\]](#)
- Salem, M.Z.M.; Mansour, M.M.A.; Mohamed, W.S.; Ali, H.M.; Hatamleh, A.A. Evaluation of the antifungal activity of treated *Acacia saligna* wood with Paraloid B-72/TiO₂ nanocomposites against the growth of *Alternaria tenuissima*, *Trichoderma harzianum* and *Fusarium culmorum*. *BioResources* **2017**, *12*, 7615–7627. [\[CrossRef\]](#)
- Singh, T.; Singh, A.P. A review on natural products as wood protectant. *Wood Sci. Technol.* **2012**, *46*, 851–870. [\[CrossRef\]](#)

20. Arora, D.S.; Ohlan, D. In vitro studies on antifungal activity of tea (*Camellia sinensis*) and coffee (*Coffea arabica*) against wood-rotting fungi. *J. Basic Microbiol.* **1997**, *37*, 159–165. [CrossRef]
21. Kwaśniewska-Sip, P.; Cofta, G.; Nowak, P.B. Resistance of fungal growth on Scots pine treated with caffeine. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2018**, *132*, 178–184. [CrossRef]
22. Kobetičová, K.; Nábělková, J.; Ďurišová, K.; Šimůnková, K.; Černý, R. Antifungal activity of methylxanthines based on their properties. *BioResources* **2020**, *15*, 8110–8120. [CrossRef]
23. Broda, M.; Mazela, B.; Frankowski, M. Durability of wood treated with AATMOS and caffeine—Towards the long-term carbon storage. *Maderas Cienc. Technol.* **2018**, *20*, 455–468. [CrossRef]
24. Moya, R.; Rodriguez-Zuniga, A.; Vega-Baudrit, J.; Puente-Urbina, A. Effects of adding TiO₂ nanoparticles to a water-based varnish for wood applied to nine tropical woods of Costa Rica exposed to natural and accelerated weathering. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *14*, 141–152. [CrossRef]
25. Pánek, M.; Hýsek, Š.; Dvořák, O.; Zeidler, A.; Oberhofnerová, E.; Šimůnková, K.; Šedivka, P. Durability of the exterior transparent coatings on nano-photostabilized English oak wood and possibility of its prediction before artificial accelerated weathering. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1568. [CrossRef] [PubMed]
26. EN 335:2013 *Durability of Wood and Wood-Based Products—Use Classes: Definitions, Application to Solid Wood and Wood-Based Products*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2013.
27. EN 350:2016 *Durability of Wood and Wood-Based Products—Testing and Classification of the Durability to Biological Agents of Wood and Wood-Based Materials*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2016.
28. Pánek, M.; Reinprecht, L. Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Res.* **2014**, *59*, 421–430.
29. Reinprecht, L.; Pánek, M. Effects of wood roughness, light pigments, and water repellent on the color stability of painted spruce subjected to natural and accelerated weathering. *BioResources* **2015**, *10*, 7203–7219. [CrossRef]
30. Gejdoš, M.; Lieskovský, M.; Potkány, M.; Nozdrovický, L. The future perspectives of spruce and fir wood use in selected countries of the Central Europe for wooden constructions. In *Increasing the Use of Wood in the Global Bio-Economy 2018*; Proceeding paper; University of Belgrade: Belgrade, Serbia; WoodEMA: Zagreb, Croatia, 2018; pp. 160–167.
31. Burri, S.; Haeler, E.; Eugster, W.; Haeni, M.; Etzold, S.; Walther, L.; Braun, S.; Zweifel, R. How did Swiss forest trees respond to the hot summer 2015? *Erde* **2019**, *150*, 214–229. [CrossRef]
32. EN 927-6:2008 *Paints and Varnishes. Coating Materials and Coating Systems for Exterior Wood. Exposure of Wood Coatings to Artificial Weathering Using Fluorescent UV Lamps and Water*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2008.
33. Stearns, E.I. *Colorimetry*, 2nd ed.; Commission Internationale de l'Éclairage: Vienna, Austria, 1986; p. 74.
34. EN ISO 2813:2015 *Paints and Varnishes, Determination of Gloss Value at 20°, 60° and 85°*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2015.
35. ČSN 49 0604:1982 *Protection of Wood*. In *Methods for Determining the Biocidal Properties of Wood Preservatives*; Office for Standardization and Measurement: Prague, Czech Republic, 1982.
36. Ziglio, A.C.; Sardela, M.R.; Goncalves, D. Wettability, surface free energy and cellulose crystallinity for pine wood (*Pinus* sp.) modified with chili pepper extracts as natural preservatives. *Cellulose* **2018**, *25*, 6151–6160. [CrossRef]
37. Bulian, F.; Graystone, J. *Wood Coatings—Theory and Practice*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2009; p. 320. ISBN 978-0444528407.
38. de Meier, M. A Review of Interfacial Aspects in Wood Coatings: Wetting, Surface Energy, Substrate Penetration and Adhesion. COST E18 Final Seminar 2005 16pp. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/260601859> (accessed on 9 March 2014).
39. Šimůnková, K.; Reinprecht, L.; Nábělková, J.; Kindl, J.; Borůvka, V.; Šobotník, J.; Lišková, T.; Pánek, M. Caffeine—Perspective natural biocide for wood protection in interiors against decaying fungi and termites. **2020**. Prepared for publication.
40. Šimůnková, K.; Zeidler, A.; Schönfelder, O.; Pánek, M. Impact of modification by caffeine on some surface properties of beech wood. In Proceedings of the 9th Hardwood Conference, Sopron, Hungary, 21–22 October 2020. (moved due to pandemic to 2021).
41. Volkmer, T.; Noël, M.; Arnold, M.; Strautmann, J. Analysis of lignin degradation on wood surfaces to create a UV-protecting cellulose rich layer. *Int. Wood Prod. J.* **2016**, *7*, 156–164. [CrossRef]

42. Müller, U.; Ratzsch, M.; Schwanninger, M.; Steiner, M.; Zobl, H. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2003**, *69*, 97–105. [[CrossRef](#)]
43. Sudiyani, Y. Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering. *J. Wood Sci.* **1999**, *45*, 348–353. [[CrossRef](#)]
44. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Hýsek, Š.; Šedivka, P.; Zeidler, A. Colour stabilization of oak, spruce, larch and Douglas fir heartwood treated with mixtures of nanoparticles dispersions and UV-stabilizers after exposure to UV and VIS-radiation. *Materials* **2018**, *11*, 1653. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Ghosh, M.; Gupta, S.; Kumar, V.S.K. Studies on the loss of gloss of shellac and polyurethane finishes exposed to UV. *Maderas Cienc. Technol.* **2015**, *17*, 39–44. [[CrossRef](#)]
46. Pánek, M.; Oberhofnerová, E.; Zeidler, A.; Šedivka, P. Efficacy of hydrophobic coatings in protecting oak wood surfaces during accelerated weathering. *Coatings* **2017**, *7*, 172. [[CrossRef](#)]
47. Lie, S.K.; Thiis, T.K.; Vestol, G.I.; Hoibo, O.; Gobakken, L.R. Can existing mould growth models be used to predict mould growth on wooden claddings exposed to transient wetting? *Build. Environ.* **2019**, *152*, 192–203. [[CrossRef](#)]
48. Wasserbauer, R. Microbial biodeterioration of electrotechnical insulation materials. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2004**, *53*, 171–176. [[CrossRef](#)]
49. Kwaśniewska-Sip, P.; Bartkowiak, M.; Cofta, G.; Nowak, P.B. Resistance of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) after treatment with caffeine and thermal modification against *Aspergillus niger*. *BioResources* **2019**, *14*, 1890–1898. [[CrossRef](#)]
50. Fonseca, C.; Ochoa, A.; Ulloa, M.T.; Alvarez, E.; Canales, D.; Zapata, P.A. Poly(lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials. *Mat. Sci. Eng. C-Biomim.* **2015**, *57*, 314–320. [[CrossRef](#)]
51. Požgaj, A.; Chovanec, D.; Kurjatko, S.; Babiak, M. *Štruktúra a Vlastnosti Dreva. (Structure and Properties of Wood)*, 1st ed.; Príroda a.s.: Bratislava, Slovakia, 1993; p. 485.

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

8.7. Influence Of Different Exposition Of Larch Wood Facade Models On Their Surface Degradation Processes

Influence of different exposition of larch wood facade models on their surface degradation processes

Irena Štěrbová, Eliška Oberhofnerová, Miloš Pánek*, Ondřej Dvořák, Miloš Pavelek

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Forestry and Wood Sciences, Kamýcká 129,
CZ – 165 00 Praha 6 – Suchbát, Czech Republic

Abstract

Wood, as a building material, is nowadays more often used outdoors. From the point of view of environment care, wood constructions and use of renewable materials belongs between modern increasing trends in industry. Wooden facades, more often used without surface treatment, are the important part of this trend. In Central Europe, European larch (*Larix decidua*) and Siberian larch (*Larix sibirica*) are especially popular materials for wooden facade elements. The aim of this study is to characterize the surface degradation of untreated facade models from both European and Siberian larch wood. The wood species, orientation to the sides of the world and construction type of the facade were the evaluation factors, which were regularly examined during 24 months of outdoor exposure via measuring the changes of surface colour, gloss, wettability and visual appearance in the form of cracks and resin leaking. The influence of all evaluated factors on the measured properties was determined. The results of this work can help to proper use of untreated larch wood on facade elements in practice.

Key words: colour changes; facades; larch wood; surface degradation; weathering

Editor: Bohdan Konôpka

1. Introduction

Wood, as a building material, is well known for many advantages. But there is a need to use it in a way to protect it against some specific factors, which negatively affect its service life, functionality and appearance. This process is called bio-degradation (Hrapková 2012). According to study of Gielen (1997), the production of all building materials is responsible for 8 – 12% of all CO₂ emissions in Western Europe. The use of wood as a building material can reduce this number (Goverse et al. 2001; Bribiàn et al. 2011). Already in the last century the trend of ecological construction became familiar and the modern wood constructions are the proof that wood still belongs between popular and abundantly used building materials (Ingo 2011; Kržišnik 2018).

Untreated wood, as a material for facade, can be a cost-effective alternative to materials with an applied coating system, as it requires limited maintenance. On the other hand, more information about final costs, environmental impact of building components and service life are needed (Feist & Hon 1984). In the study of Gupta et al. (2011), the FTIP analysis was used to estimate the prediction of service life of wooden facade elements. Based on their results, the key is to understand the degradation

processes of untreated wood during weathering. Generally, the prediction of service life of wood components is the main factor of research, which requires careful examination of material's properties (Brischke et al. 2008; Gupta et al. 2011). Current trends even favor facade elements without surface treatment, even though the visual appearance of untreated wood changes over time due to weather conditions (Feist & Hon 1984; Hirche 2014; Lesar et al. 2016).

Wooden facades are usually made from softwoods and used more and more often without surface treatment (Ingo 2011). According to Connell (2004), during last decade there was a trend of increasing application of domestic wood species. The reasons for that are the lower costs of transport, lower emission of CO₂ and negative perception of tropical wood use, which is often connected with deforestation (Sohngen et al. 1999). In the area of Czech Republic, there are several domestic wood species, which are suitable for facade production – spruce, fir, larch and Douglas fir among softwoods and oak, Black locust or chestnut among hardwoods. But practically, hardwoods are not used at all for this purpose. The reason are more disadvantages of more durable hardwoods (for example *Quercus* sp. or *Robinia pseudoacacia*) – their

*Corresponding author. Miloš Pánek, e-mail: panekmilos@fd.czu.cz, phone: +420 224 383 867

higher density (Požgaj et al. 1993) and thus increased facade weight, higher price and also higher susceptibility of lumber to shape deformations and formation of larger cracks. Furthermore, various types of thermally modified wood are used, preferably made of Scots pine or Norway spruce (Reinprecht 2016). The most important factors for the selection of suitable wood species are the number and width of annual rings – the denser annual rings stands for higher durability of wood (Ingo 2011). Frequently used larch wood belongs to the durability class 3 according to EN 350 (2016). European larch (*Larix decidua* Mill.) is characterized with distinguished sapwood and heartwood, sapwood is narrow and yellowish, heartwood is from red-brown to red-purple colour and turns dark on the air (Wagenführ 2003; Gierlinger et al. 2003). European larch wood does not have a lot of resin canals but they can be recognized in all directions well known for wood structure – radial, tangential and longitudinal. This wood species is dimensionally stable a relatively resistant to acids, climatic changes and attack of insects and fungi (Musil 2007). Sapwood of Siberian larch (*Larix sibirica*) is yellow, heartwood is red-brown. Siberian larch wood is also known for high mechanical resistance and strength in compression and relatively low water absorption. Due to the high content of terpenoids it is durability to biotic and abiotic factors (Gierlinger et al. 2003). Siberian larch is highly resistant to atmospheric factors, in practice, it is considered as durable wood, which can be used in construction without any protection. Both European and Siberian larch are characterized with high strength, which gives a high percentage of use in furniture and construction (Gierlinger et al. 2003; Musil 2007).

Wood exposed to outdoor conditions is subjected to process of natural weathering, when wood degrades due to the effect of atmospheric factors and changes its surface properties both on macroscopic and microscopic level (Williams 2007). The degree of degradation is generally influenced by wood density, amount of sapwood and heartwood, annual ring's orientation and content of lignin and extractives (Williams 2005). Abiotic factors cause atmospheric degradation of wood, which negatively affects only its surface layers (Temiz et al. 2005; Evans 2008; Oberhofnerová et al. 2017) but it can be beginning of more dangerous degradation caused by biotic factors – wood-destroying fungi and insects (Feist and Hon 1984; Reinprecht 2012). The changes take place only to the depth of few millimetres and do not affect the important mechanical properties, service life or even the function of wooden element (Gobakken et al. 2011). The most significant factors influencing the rate of degradation are solar radiation and water, acting synergistically (Tolvaj & Faix 1995; Hon & Shiraishi 2001; Müller et al. 2003). Ultraviolet (UV) radiation provokes photochemical reactions, which cause the decomposition of lignin, extractives and partly hemicellulose (Feist & Hon 1984; Pandey 2005; Reinprecht 2008). In the first phase, the

lignin is decomposed. As a result, in indoor applications the wood turns dark, but in outdoors the decomposed parts are washed out by rainwater from the surface (Tolvaj 1995; Pandey 2005). Due to that process, the light shade of wood caused by light colour of non-degraded cellulose is formed, but it is immediately disrupted by deposition of dust particles and pollution into the porous structure of wood surface (Evans 2008). The well known greying of wood surface in exterior takes place. After leaching the products of photodegradation the layers of wood cells are further exposed and eroded (Feist 1982; Williams & Feist 1999; Reinprecht 2008). The other factors affecting the intensity of surface degradation are temperature, acid rains and wind (Feist 1990; Williams 2005; Evans 2008; Teacă et al. 2013). The effect of wind is evident in formation of typical plastic structure of wood in exterior, which is manifested by increased roughness of surface. The uneven surface is caused mainly by the different density of early wood and late wood, which is more obvious at softwoods (Williams 1999).

Other important factors influencing weathering of wood are biotic factors and combination of wood product application and construction or design solution (Sandak et al. 2017). When applying untreated wood elements on facade, the principles of construction protection should be respected in order to significantly reduce the weathering process (EN 335; Ganne-Chédeville et al. 2012). The basic point of construction protection is keeping the optimal shape and connection of wooden facade element in order to ensure the rainwater drain. Other principles are suitable roof overhangs, which can significantly reduce the exposition of wood facade to water, or avoiding the contact of wood with ground (Ingo 2011). Geographic and climatic factors plays an important role as well in weathering. In the study of Moheby & Saei (2015) the influence of different cardinal points on weathering was confirmed – facades exposed to south side are more affected by intensive solar radiation and changes of relative humidity and temperature, therefore the higher protection of facade is recommended for this side. The intensity of solar radiation is lower at north side, on the other hand it is more exposed to higher humidity and slower drying out of wood, which makes suitable conditions for growth of wood-destroying fungi and moulds causing colour changes of wood (Reinprecht 2016). In the climatic conditions of Central Europe, the western side is more influenced by the predominant direction of winds and incident rainfall compared to the eastern exposure. The western side is more influenced by the predominant direction of winds and incident rainfall compared to the eastern exposure in the climatic conditions of Central Europe.

The aim of this study is to determine the influence of wood species, different exposure to cardinal points (south and north) and different type of construction on the surface changes of untreated wood facade elements. Facade models were made from European (*Larix*

decidua) and, still more frequently used, Siberian larch (*Larix sibirica*) and they were exposed to weathering conditions in Prague (Czech Republic) in Central Europe for 24 months. The results of this study could help to understand behaviour of larch wood in exterior and its application in the form of facade cladding and to understand aesthetic changes of untreated wood during weathering.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of samples

Based on the analysis of currently used wooden cladding, the two types of construction profiles (type A and B) and their placement were designed in software AutoCad. The accent was put on the elimination of rainwater and its faster drain from the wood surface (Fig. 1). The facade models were made from European larch (EL) and Siberian larch (SL), which were prepared in dimensions of cladding of 400 × 145 × 20 mm (length × width × thickness). The overall size of the facade models was 400 × 600 mm (width × length). The facade models were marked by the wood species, type of construction and exposure (f. e. SL–B–S, see Table 1).

Table 1. Marking of the facade models.

Wood species	Construction type	Exposure
Siberian larch	Type A × Type B	(South) S × (North) N
(SL) × European larch (EL)		

Profiled cladding was sanded by sandpaper with 120 grain and then attached by fasteners to spruce wood supporting construction from the south (S) and north (N) side. These facade models were subsequently exposed in exterior stands in the inclination of 90° (Fig. 2). Before exposition, the samples were showed 18% of wood moisture content.

The natural weathering test took place in Czech Republic at Suchdol (50° 07' 49,68 "N; 14° 22' 13,87" E, 285 m elevation above sea level) for 24 months based on the EN 927–3 (2006). Testing stand with facade models was placed at the roof of Pavilion of Wood Sciences of Faculty of Forestry and Wood Sciences in Prague.



Fig. 2. The placement of facade models in the testing stands in exterior in 90°.

The selected surface properties were regularly examined before and after 6, 12 and 24 months of exposure: changes of gloss and colour, wettability (via measuring contact angle) and visual evaluation focused on the cracks forming and resin leaking.

2.2. Colour measurements

Colour parameters L*a*b* were determined using the spectrophotometer CM-600d (Konica Minolta, Japan) at the same marked places on the specimens. The device was set to an observation angle of 10°, d/8 geometry and D65 light source in L*a*b* colour space (according to the Commission International de l'Eclairage – CIE 1986). Forty measurements were carried out for each



Fig. 1. Design of facade profiles – type A (left – Siberian larch) and B (right – European larch). Type A is characterized with cladding top cut in 45°, while type B was designed with inclination 30° and rounded top with radius r = 15 mm.

tested model – twenty for south exposure and twenty for north exposure. For the mathematical expression of difference of two colours is used the Euclidian distance – called as total colour difference ΔE^* . The total colour difference was calculated using the following equation [Equation 1]:

$$E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [1]$$

where:

L^* is the lightness from 100 (white) to 0 (black), a^* is the chromaticity coordinate from -60 (green) to +60 (red), b^* is the other chromaticity coordinate from -60 (blue) to +60 (yellow) (Sehlstedt-Persson 2003).

2.3. Gloss measurements

Gloss measurements were performed based on EN ISO 2813 (2014) using glossmeter MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, China). Forty measurements at a 60° angle per sample (twenty for south side, twenty for north side) were performed during weathering.

2.4. Contact angle measurements

The sessile drop method with static contact angle measurement (without external interference) was performed using the methodology of Bastani et al. (2015). The wettability measurements were taken using a goniometer Krüss DSA 30E device (Krüss, Hamburg, Germany) on radial surfaces of wood samples before weathering and after 24 months. From each model, the samples from the south and north side after 24 months of exposure were prepared – in dimensions 70 × 30 × 20 mm (l × w × t). Ten measurements were taken for each sample, with distilled water drops with a dosing volume of 5 µl. The contact angle values were determined after 5 s of drop deposition to reach the equilibrium point and prevent the risk of contamination with extractives. The phenomena of spreading and absorption of drops on the wood surface was investigated via comparison between initial and weathered state of wood samples.

2.5. Visual evaluation

The formation of cracks and degree of surface degradation were evaluated before and after weathering using visual evaluation on the base of EN ISO 4628 (2003).

2.6. Statistical analysis

The statistical evaluation was performed using Statistica 12 software (Statsoft, Palo Alto, USA) and MS Excel 2013 (Microsoft, Redmond, USA) using mean values, standard deviations, whiskers plots and analysis of variance (ANOVA).

3. Results and discussion

The total colour difference ΔE^* , calculated from the measured values (L^* , a^* , b^*), was the most significant factor indicating weathering of facade models. The specific colour parameters (L^* , a^* , b^*) represents the change of colour more accurately. During exposure of facade models in exterior there was a significant change of colour, at the end of the experiment almost all the tested models were characterized with the total colour difference $\Delta E^* > 12$. This value is considered as different colour in comparison with the initial colour at the beginning of the experiment. An exception was recorded for facade models SL-B-S and EL-B-S, which were characterized with the total colour change $\Delta E^* = 9.9$ and 11.2 respectively. These values are considered as high colour change only (Sehlstedt-Persson 2003). The most significant colour changes were noted after 24 months of exposure for the facade models exposed to north side, specifically SL-A-N, EL-A-N. Regarding south side, the most significant colour difference was recorded for the model SL-A-S with the values $\Delta E^* = 19.3$ (Fig. 3).

When evaluating the colour parameter L^* , a negative difference of its values was initially observed, which means that the colour of the facade models gradually changed to a darker shade. This change is mostly caused by the deposition of dust particles in exterior and by the

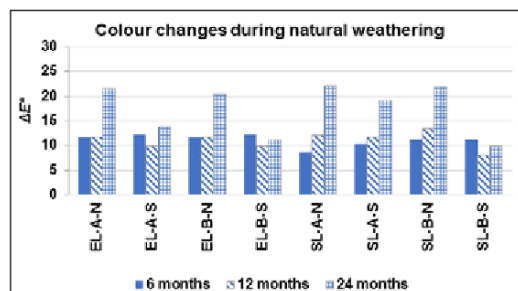


Fig. 3. Total colour changes ΔE^* of facade models during natural weathering.

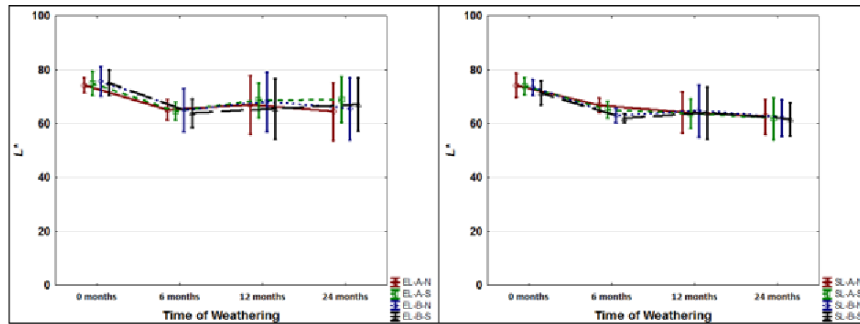


Fig. 4. 2SD whiskers plots and Mean values of L^* changes during natural weathering of facade models from European (left) and Siberian (right) larch.

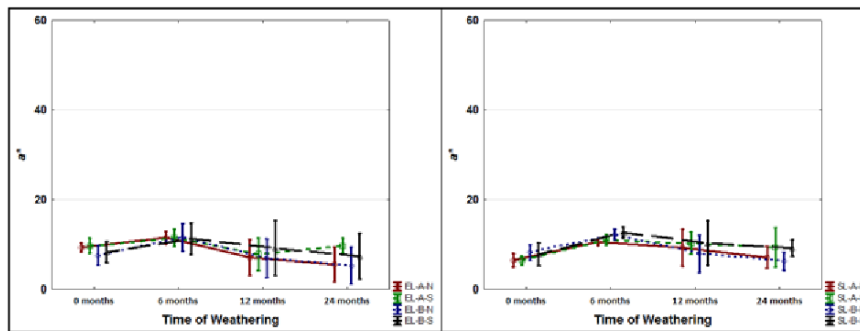


Fig. 5. 2SD whiskers plots and Mean values of a^* changes during natural weathering of facade models from European (left) and Siberian (right) larch.

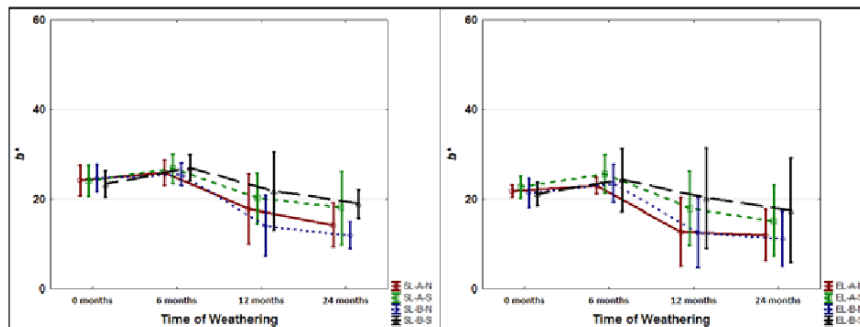


Fig. 6. 2SD whiskers plots and Mean values of b^* changes during natural weathering of facade models from European (left) and Siberian (right) larch.

photodegradation of extractives and lignin on wood surface (Oberhofnerová et al. 2017). The most significant difference in the values of the parameter ΔL^* was clearly observed at the facade models of type A, specifically in the Siberian larch (SL) on the north side (N) with $\Delta L^* = -17.9$. The second highest value was recorded for the same model on the south side with $\Delta L^* = -17.0$. From the point of view of this indicator of lightness, the construction type A model exposed to north side was less suitable for both wood species. For construction type B, due to its specific inclination of the façade profiles greater than 90° (see Fig. 1), there was less deposition of impurities in the porous structure and micro-cracks of the wood. The European larch on the south side best suited the construction type A of facade model. Facade models SL-B-S and EL-A-S type showed the lowest differences in lightness values.

The colour parameters a^* and b^* increased after 6 months of exposure, which is caused by the photodegradation of lignin (Müller 2003), but after 12 months this trend was completely opposite and during the exposure the values kept decreasing, which is due to gradual

leaching of lignin (Pastore et al. 2004). All facade models exposed to natural weathering for 6 months showed a trend of increasing values of the parameter a^* . After 12 months of exposure, all models showed a decrease in these values. The most significant decrease was recorded for the EL-B-N and EL-A-N models. On the contrary, the least significant decrease in a^* values was measured for the SL-B-S and SL-A-S models. Overall, the north side and the European larch generally showed lower values of a^* . The highest value of the parameter b^* was recorded after 6 months of exposure for model SL-B-S ($b^* = 27.1$) and model SL-A-S ($b^* = 26.9$). At the end of the weathering, the most significant decrease of the parameter b^* was measured at model EL-A-N ($b^* = 7.1$) and SL-B-N ($b^* = 7.9$). According to the dimensional colour model, the facade models approached the yellow hue in the 6th month and the blue hue from the 12th month until the end of the test. The colour parameter b^* showed lower values of European larch compared to European larch, and lower values were also measured for the facade models on the north side than on the south side.

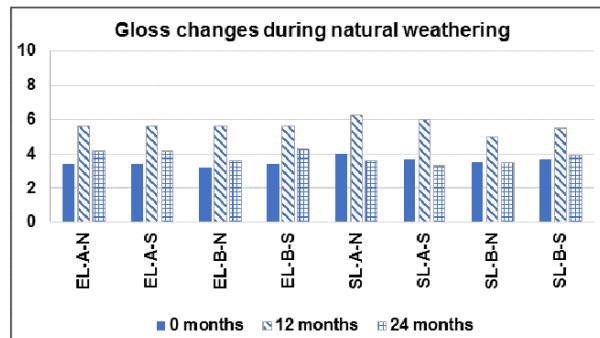


Fig. 7. Gloss changes of facade models during natural weathering.

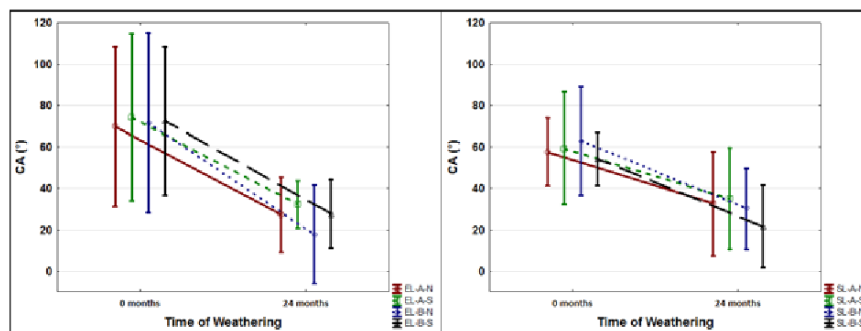


Fig. 8. Surface wetting of facade models before and after natural weathering.

The wood of both types of tested larch had a matt surface (EN ISO 2813 2014) even before the start of the weathering (Fig. 7). During the test, there was a slight increase after 12 months of weathering and a decrease again to almost original values after 24 months of exposure. Despite some slight differences in the initial values and the course of changes, the gloss values are so low that they do not play an important role in the visual perception of the facade cladding for the external observer.

The contact angle of surface wettability with water showed considerable variability due to the inhomogeneous structure of larch wood even before weathering (Fig. 8). This inhomogeneity was slightly lower at SL with higher density of annual rings, where the deposited drop with a volume of 5 μ l always partially affected the zone of early wood and late wood. For EL with wider annual rings, the variability was higher. The places with a higher resin content were other reason for the variability of results (see photos in Fig. 1). After weathering, significant decrease in contact angle values (CA°) and a decrease in variability of EL were observed. This action was due to the gradual photodegradation and leaching of hydrophobic lignin from wood surfaces (Pastore et al. 2004). In general, lower CA° values were measured for facade model B (lowest for EL–B–N), but the differences were not statistically significant (Fig. 8). The decrease is not as significant as in study of Oberhofnerová & Pánek (2016), which is, however, due to the 90° inclination of the wood in this experiment, where there is no such rapid

weathering compared to exposure in the inclination of 45° according to EN 927–3 (2006).

Visual evaluation of facade models confirmed more significant formation of cracks at SL–A–S in comparison with other models. These visual changes were observed after 12 months of weathering (Fig. 9). In this Figure, it is also possible to see typical greying of wood in exterior.

In some cases, resin leaking was observed, especially in the first 12 months of exposure (Fig. 10). This characteristic was the most pronounced at SL–B–S model.

The colour changes were observed even by naked eye, which confirms the values of total colour difference measured by spectrophotometer (Fig. 3).

4. Conclusion

Two construction types of facade models were made from European Larch (*Larix decidua* Mill.) and Siberian Larch (*Larix sibirica*). These models were subjected to natural weathering for 24 months on the south and north exposure. The colour changes at all models were significant, the lowest changes were observed for SL–B–S model. But in general, the most significant overall colour changes were paradoxically shown by the facade models made of Siberian larch. In terms of the indicator of total colour difference, the European larch reached in more cases better results than Siberian.

In terms of type of exposure, the north side showed higher colour changes compared to the south side.

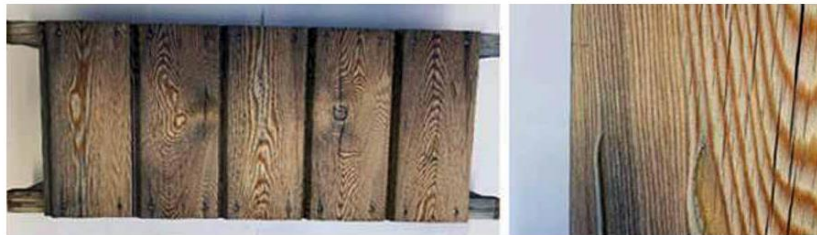


Fig. 9. The formation of cracks – visual appearance of Siberian larch after 12 months of exposure to south side, construction type A.



Fig. 10. The resin leak after 12 months of weathering at Siberian larch exposed to south side, construction type B.

Another evaluation parameter was the gloss, where, however, due to its low initial values and small changes, the visual characteristics of the facade models were not significantly affected. A more significant decrease in the contact angle of wettability was observed for European larch and for facade model B, but the differences after weathering were not statistically significantly different due to the large variability of the measured values. There was a higher formation of cracks on Siberian larch wood in comparison with European larch. Cracks were observed on both types of exposure (N×S) and construction models (A×B) but the most at the facade model A on the south side. The occurrence of resin leaking during outdoor exposure was also observed, especially in the first 12 months of exposure.

Finally, the main result of this work is that changes of larch façade appearance during exterior exposure depend not only on kind of larch wood, north or south exposure, but important factor is also design of profiles in construction.

Acknowledgements

The authors are very grateful for the financial support of the project Expanding and supporting the transfer of technologies and knowledge at CULS by activities of “proof-of-concept”, reg. no. CZ.07.1.02/0.0/0.0/16_023/0000111-Activity KZ04-Development of facade wood cladding with increased durability and colour stability.

References

- Bastani, A., Adamopoulos, S., Militz, H., 2015: Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 73:627–634.
- Bribián, I. Z., Capilla, A. V., Usón, A. A., 2011: Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Building and Environment*, 46:1133–1140.
- Brischke, C., Rapp, A. O., 2008: Dose–response relationships between wood moisture content, wood temperature and fungal decay determined for 23 European field test sites. *Wood Science and Technology*, 42:507–518.
- Connell, M., 2004: Issues Facing Preservative Suppliers in Changing Market for Treated Wood (COST E22, Brussels), 8 p.
- Evans, P. D., 2008: Weathering and photo-degradation of wood. *Development of Wood Preservative Systems*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, p. 69–117.
- Feist, W. C., 1982: Weathering of wood in structural uses. In: *Structural use of wood in adverse environments*. Van nostrand reinhold, p. 156–178.
- Feist, W. C., 1990: Outdoor wood weathering and protection. In: *Archaeological wood: properties, chemistry, and preservation*. Advances in Chemistry Series 225. Proceedings of 196th meeting of the American Chemical Society, p. 25–28.
- Feist, W. C., Hon, D. N.-S., 1984: Chemistry of weathering and protection. In: R. M. Rowell (ed.): *The Chemistry of Solid Wood* (Washington, DC: American Chemical Society), p. 401–451.
- Ganne-Chédeville, Ch., Jääskeläinen, A. S., Froidevaux, J., Hughes, M., Navi, P., 2012: Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, Berlin, 66:163–170.
- Gielen, D., 1997: *Building Materials and CO₂ – Western European Emissions Reduction Strategies*. MATTER Project Report (Petten: Netherlands Energy Research Foundation (ECN)).
- Gierlinger, N., Jacques, D., Schwanninger, M., Wimmer, R., Pâques, L. E., 2003: Heartwood extractives and lignin content of different larch species (*Larix* sp.) and relationships to brown-rot decay-resistance. *Trees*, 18:230–236.
- Gobakken, L. R., Høibo, O. A., 2011: Aesthetic service life of coated and uncoated wooden cladding-influencing factors and modelling. In: *The 42nd Annual Meeting of IRG*. International Research Group on Wood Protection IRG/WP, 11-20470:20.
- Goverse, T. et al., 2001: Wood innovation in the residential construction sector; opportunities and constraints. *Resources, Conservation and Recycling*, 34:53–74.
- Gupta, B. S., Jelle, B. P., Hovde, P. J., Rütner, P., 2011: Studies of wooden cladding materials degradation by spectroscopy. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Construction Materials*, 164:329–340.
- Hirche, M., 2014: *Wood Weathering as Design Option*. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, 272 p.
- Hon, D. N. S.; Shiraishi, N., 2001c: *Wood and cellulose chemistry*. 2nd ed., rev. And expanded. New York: Marcel Dekker, 928 p.
- Hrapková, L., Rychtář, J., Veselý, V., 2012: *Fasádní obklady dřevěné a z materiálů na bázi dřeva*. Stavební partner, 1:1–12.
- Ingo, G., 2011: *Dřevěné fasády: materiály, návrhy, realizace*. Praha, Grada, 136 p.
- Kržišnik, D., Lesar, B., Thaler, N., Humar, M., 2018: Micro and material climate monitoring in wooden buildings in sub-Alpine environments. Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818301417> (accessed on 20 April 2020).
- Lesar, B., Humar, M., Kržišnik, D., Thaler, N., Žlahtič, M., 2016: Performance of façade elements made of five different thermally modified wood species on model house in Ljubljana. In: *Proceedings of the World Conference on Timber Engineering*, Vienna, 22–25 August 2016.

- Mohebbi, B., Saei, A. M., 2015: Effects of geographical directions and climatological parameters on natural weathering of fir wood. *Construction and Building Materials*, 94:684–690.
- Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., Zöbl, H., 2003: Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69:97–105.
- Mušil, I., Hamerník, J., 2007: Jehličnaté dřeviny – Lesnická dendrologie I. Praha, Academia, 352 p.
- Oberhofnerová, E., Pánek, M., 2016: Surface wetting of selected wood species by water during initial stages of weathering. *Wood Research*, 61:545–552.
- Oberhofnerová, E., Pánek, M., García-Cimarras, A., 2017: The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 19:173–184.
- Pandey, K. K., 2005: A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 87:375–379.
- Pastore, T. C. M., Santos, K. O., Rubim, J. C., 2004: Aspectrocolorimetric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. *Bioresource Technology*, 93:37–42.
- Požgaj, A., Chovanec, D., Kurjatko, S., Babiak, M., 1993: *Struktúra a vlastnosti dreva*. Bratislava, Priroda, 485 p.
- Reinprecht, L., 2012: *Ochrana dreva*. Zvolen, Technical University in Zvolen, 453 p.
- Reinprecht, L., 2016: *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*; John Wiley & Sons, Chichester, UK, 376 p.
- Reinprecht, L., Vidholdová, Z., 2008: Mould resistance, water resistance and mechanical properties of OHT-thermowoods. *Sustainability through New Technologies for Enhanced Wood Durability: Socio-economic perspectives of treated wood for the common European market*, p. 159–165.
- Sandak, A., Sandak, J., 2017: Prediction of service life – does aesthetic matter? In: *Proceedings IRG Annual Meeting*, Ghent, Belgium, 4–8 June 2017. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/318212393> (accessed on 23 April 2020).
- Sehlstedt-Persson, M., 2003: Color responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. In: *Proceedings of the 8th IUFRO International Wood Drying Conference: Improvement and Innovation in Wood Drying: A Major Issue for a Renewable Material*, Brasov, Romania, 24–29 August 2003; Faculty of Wood Industry, Transilvania University of Brasov, p. 459–464.
- Sohngen, B., Mendelsohn, R., Sedjo, R., 1999: Forest management, conservation, and global timber markets. *American Journal of Agricultural Economics*, 81:1–13.
- Teacă, C. A., Rosu, D., Bodirlau, R., Rosu, L., 2013: Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements—A brief review. *BioResources*, 8:1478–1507.
- Temiz, A., Yildiz, U. C., Aydin, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., 2005: Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250:35–42.
- Tolvaj, L., Faix, O., 1995: Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L* a* b* color measurements. 1. Effect of UV light. *113 Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 49:397–404.
- Wagenführ, R., 2003: *Dřevo – obrazový lexikon*. No: 1, Přeborn, Tiskárny Pbtisk Přeborn, 348 p.
- Williams, R. S., Feist, W. C., 1999: Water repellents and water-repellent preservatives for wood. *Forest Products Laboratory*, 12 p.
- Williams, R. S., Knaebe, M. T., Feist, W. C., 2007: Erosion rates of wood during natural weathering. Part II, Earlywood and latewood erosion rates. *Wood and Fiber Science*, 33:43–49.
- Williams, R. S., 2005: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. In: R. M. Rowell (ed.): Boca Raton, Fla: CRC, 703 p.

Other sources

- CIE, 1986: *Colorimetry*. 2nd Edition, CIE Pub. No. 15.2, Commission Internationale de l'Éclairage, Vienna, 74 p.
- EN 335 (2013): *Durability of wood and wood-based products – Use classes: definitions, application to solid wood and wood-based products*. European Committee for Standardisation (CEN), Brussels, Belgium.
- EN 350 (2016). *Durability of wood and wood-based products – Testing and classification of the durability to biological agents of wood and wood-based materials*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN 927–3 (2006). *Paints and varnishes. Coating materials and coating system for exterior wood, Part 3: Natural weathering test*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- EN ISO 2813 (2014). *Paints and Varnishes - Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees*, International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland.
- EN ISO 4628 (2003). *Paints and varnishes. Evaluation of degradation of coatings. Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.