

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra dřevěných výrobků a konstrukcí

**Testování exteriérových nátěrů na dřevo s přídavkem  
nanočástic**

Diplomová práce

Autor: Bc. Mariya Rusnak

Vedoucí práce: doc. Ing. Miloš Pánek, Ph.D.

2018

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Mariya Rusnak

Dřevařské inženýrství

Název práce

Testování exteriérových nátěrů na dřevo s přídavkem nanočástic

Název anglicky

Testing of exterior paints on wood with nanoparticles additives

---

Cíle práce

Cílem práce je otestovat odolnost vybraných exteriérových nátěrů na dřevo s přídavkem nanočástic a porovnat ji s nátěry bez jejich přídavku.

Metodika

V moderních nátěrových systémech na dřevo se v současné době často využívají jako přídavná složka některé druhy nanočástic, které dokáží vylepšit např. voděodolnost, barvenou stálost, přilnavost nátěru na dřevo i některé jiné vlastnosti. V práci bude řešena problematika přídavku určitých druhů nanočástic do komerčních nátěrových hmot a vyhodnocení případného zlepšení jejich trvanlivosti v exteriérových podmínkách.

Metodika:

1. Příprava zkušebních těles.
2. Testy umělého stárnutí a vyhodnocení vlastností.
3. Statistické vyhodnocení a porovnání výsledků.

Výsledkem práce bude doporučení vhodného přídavku nanočástic za účelem zlepšení vybraných vlastností nátěru na dřevo v exteriéru.

Doporučený rozsah práce

70 s.

Klíčová slova

dřevo, nátěry, trvanlivost, testování, nanočástice

---

Doporučené zdroje informací

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. DOI:10.3390/coatings5040830

Pánek, M. (2015): Nátěry na dřevo a jejich testování, FLD-CZU v Praze, 1. Vydání, 111 s. ISBN 978-80-213-2548-7

Samyn, P., Stanssens, D., Paredes, A., Becker, G. (2014): Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces. *Journal of Coatings technology Research* 11 (3), p. 461-471

Tesařová, D., Chladil, J., Čech, P., Tobiášová, K. (2010): Ekologické povrchové úpravy. Monografie. MZLU Brno, 126 s. ISBN 978-80-7375-388-7

Yao, L, He, J. (2014): Recent progres in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces. In *progres in Materials Science* 61, p. 94-143

---

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Miloš Pánek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra dřevěných výrobků a konstrukcí

Konzultant

Ing. Eliška Oberhofnerová

---

Elektronicky schváleno dne 14. 8. 2017

Ing. Kamil Trgala, Ph.D.

vedoucí katedry

---

Elektronicky schváleno dne 5. 2. 2018

prof. Ing. Marek Turčáni, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 11. 03. 2018

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Testování exteriérových nátěrů na dřevo s přídavkem nanočástic vypracovala samostatně pod vedením doc. Ing. Miloše Pánka, Ph.D. a použila jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědoma, že zveřejněním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze 19. 4. 2018

Bc. Mariya Rusnak

## **Poděkování**

Vypracování práce bylo umožněno díky projektu Rozšíření a podpora transferu technologií a znalostí na ČZU realizací aktivit „proof-of-concept“, reg. č. CZ.07.1.02/0.0/0.0/16\_023/0000111- Aktivita KZ04 - Vývoj fasádního prkna se zvýšenou životností a barevnou stálostí.

Následně bych chtěla poděkovat vedoucímu této diplomové práce doc. Ing. Miloši Pánkovi PhD. za podporu, ohleduplnost, rady a odborné vedení.

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá problematikou přidavku určitých druhů nanočástic do komerčního transparentního nátěru na bázi rostlinných olejů a jejich porovnání s nátěrem bez přidaných modifikací. Vzájemně se porovnávaly především nanočástice TiO<sub>2</sub>, ZnO a Zr spolu s UV stabilizátory světla. Pro vyhodnocení vlastností nátěrů v čase se použila metoda umělého stárnutí dřeva v UV komoře. Po prvním, třetím a šestém týdnu umělého stárnutí se pravidelně měřily hodnoty lesku, barevných změn a hodnoty kontaktního úhlu smáčení destilovanou vodou.

Výsledky měření a následné statistické vyhodnocení nátěrů ukázalo, že nanočástice ZnO+UV1 a UV2 stabilizátor světla v kombinaci s vhodnou hydrofobní vrstvou vykazují nejlepší barvenou stálost a odolnost proti ztrátě lesku oproti ostatním nanočásticím a nátěru bez modifikace.

## **Klíčová slova**

Dřevo, nátěry, trvanlivost, testování, nanočástice

## **Abstract**

This work deals with the issue of adding certain types of nanoparticles to the commercial transparent paint based on oils and its comparison with the paint without added modifications. Primarily there was a mutual comparison of nanoparticles TiO<sub>2</sub>, ZnO and Zr and with UV light stabilizers. For evaluation of properties of the coatings over time was used method of artificially aging wood in the UV chamber. After the first, third, and sixth weeks of artificial aging, the gloss values, color changes, and the contact angle of wetting with distilled water were regularly measured.

The results of the measurements and the subsequent statistical evaluation of the coatings showed that nanoparticles ZnO + UV1 and UV2 light stabilizer in combination with a suitable hydrophobic layer present the best dyed stability and resistance to luster loss compared to other nanoparticles and coatings without modification.

## **Keywords**

Wood, paints, durability, testing, nanoparticles

# OBSAH

Seznam obrázků.....	9
Seznam grafů .....	10
Seznam tabulek.....	11
1 Úvod .....	12
2 Cíle práce .....	13
3 Teoretická část .....	14
3.1 Přirozená odolnost a trvanlivost dřeva .....	14
3.1.1 Poškození dřeva biotickými činiteli .....	16
3.1.2 Abiotické poškození dřeva.....	18
3.2 Povrchová úprava .....	19
3.2.1 Rozdělení exteriérových nátěrů.....	21
3.3 Nanotechnologie a nanočástice .....	22
3.3.1 Nanočástice v nátěrových systémech .....	24
3.3.2 Výroba nanomateriálů .....	26
3.4 Testování nátěrů pro exteriérové použití.....	27
4 Metodika .....	30
4.1 Materiál .....	30
4.1.1 Druh dřeviny .....	30
4.1.2 Nátěrové hmoty .....	30
4.1.3 Přidávky nanočástic .....	31
4.1.4 Zkušební vzorky .....	31
4.2 Postup testování vzorků.....	33
4.2.1 Měření barevné stálosti .....	34

4.2.2 Stanovení lesku .....	36
4.3.3 Měření kontaktního úhlu smáčení vodou .....	37
5 Výsledky .....	39
5.1 Vyhodnocení změny lesku .....	39
5.2 Vyhodnocení změny kontaktního úhlu smáčení vodou .....	43
5.3 Vyhodnocení barevných změn .....	46
5.4 Vizuální vyhodnocení vzorků .....	50
6 Diskuze .....	54
7 Závěr .....	55
8 Seznam literatury a použitých zdrojů .....	57
9 Seznam příloh .....	61



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Nanočástice SiO <sub>2</sub> .....	24
Obrázek 2 Nanočástice TiO <sub>2</sub> .....	24
Obrázek 3 Nanočástice ZnO .....	24
Obrázek 4 SEM zobrazení listu lotosu.....	25
Obrázek 5 Schéma samočisticího procesu .....	25
Obrázek 6 Použitá xenonová komora Q-SUN XE3H (Q-Lab, USA) .....	34
Obrázek 7 Použitá klimatizační komora Discovery My DM340 (ACS, Itálie) .....	34
Obrázek 8 Použitý spektrofotometr CM-600d (Konica Minolta, Japonsko).....	34
Obrázek 9 CIELAB - barevný model (www.studiox.co.za, 2018) .....	35
Obrázek 10 Použitý leskloměr MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, Čína) .....	37
Obrázek 11 Intenzita odráženého záření při různé geometrii úhlů .....	37
Obrázek 12 Použitý goniometr Krüss DSA 30E (Krüss, Německo) .....	38
Obrázek 13 Smáčivost povrchu (Skotnicová, 2013) .....	38
Obrázek 14 Změna barevného rozdílu $\Delta L^*$ .....	47
Obrázek 15 Změna barevného rozdílu $\Delta a^*$ .....	47
Obrázek 16 Změna barevného rozdílu $\Delta b^*$ .....	48
Obrázek 17 Skupina vzorků A (REF) a B (N) před a po expozici.....	51
Obrázek 18 Skupina vzorků C (ZnO +UV1NH123) před a po expozici .....	51
Obrázek 19 Skupina vzorků D (UV2NH123) před a po expozici .....	51
Obrázek 20 Skupina vzorků E (TiO <sub>2</sub> +ZrNH123) před a po expozici .....	52
Obrázek 21 Skupina vzorků F (TiO <sub>2</sub> NH123) před a po expozici .....	52
Obrázek 22 Vzorky G (ZrNH123) před a po expozici .....	52

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Změna lesku bez hydrofobizace .....	39
Graf 2 Změna lesku s hydrofobizací H1 .....	39
Graf 3 Změna lesku s hydrofobizací H2 .....	39
Graf 4 Změna lesku s hydrofobizací H3 .....	39
Graf 5 Změna kontaktního úhlu smáčení bez hydrofobizace.....	43
Graf 6 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H1 .....	43
Graf 7 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H2 .....	43
Graf 8 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H3 .....	43
Graf 9 Celková barevná změna $\Delta E$ bez hydrofobizace .....	49
Graf 10 Celková barevná změna $\Delta E$ s hydrofobizací H1 .....	49
Graf 11 Celková barevná změna $\Delta E$ s hydrofobizací H2 .....	49
Graf 12 Celková barevná změna $\Delta E$ s hydrofobizací H3 .....	49

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přirozená odolnost nejvíce používaných dřevin .....	15
Tabulka 2 Třídy trvanlivosti dřeva vybraných dřevin v kontaktu se zemí .....	16
Tabulka 3 Zkušební sada modřínových vzorků opatřena určitými druhy transparentních nátěrových systémů.....	32
Tabulka 4 Rozsah barevné difference $\Delta E^*$ .....	35
Tabulka 5 Průměrné hodnoty $L^*$ $a^*$ $b^*$ před expozicí v xenonové komoře .....	36
Tabulka 6 Tukey-HSD test na změnu lesku olejového nátěru v průběhu expozice. ....	40
Tabulka 7 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru UV2 s hydrofobizací H1 v průběhu expozice.....	41
Tabulka 8 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru UV2NH1 vůči nátěru TiO <sub>2</sub> +ZrNH <sub>1</sub> .....	41
Tabulka 9 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru TiO <sub>2</sub> +ZrNH <sub>1</sub> v průběhu expozice. ....	41
Tabulka 10 Tukey HSD test na změnu lesku u nátěrů UV2N s hydrofobizací (H1, H2, H3) po 6. týdnech expozice.....	42
Tabulka 11 Tukey – HSD test na změnu úhlu smáčení mezi nátěry bez hydrofobizace (N) a s H1.....	45
Tabulka 12 Tukey – HSD test na změnu úhlu smáčení mezi nátěry bez hydrofobizace (N) a s H2.....	45

# 1 ÚVOD

Dřevo pro své příznivé vlastnosti je vysoce perspektivním materiálem pro využití v mnoha odlišných oblastech. Dnes existuje hojné množství technologií, které umožňují využívat a zlepšovat pozitivní vlastnosti dřeva a zamezit nebo odstranit negativní. Mezi nevýhody dřeva patří například hygroskopicita a náchylnost k degradaci vlivem vnějších činitelů. Aby dřevo mohlo vydržet desítky let, je potřeba ho patřičným způsobem chránit. Proto, aby se určil správný způsob ochrany, je vhodné uvažovat o tom, před čím je potřeba dřevo chránit a vlastně i samotnou přirozenou odolnost dřeva. Jedním z účinných způsobů ochrany dřeva je povrchová úprava pomocí různých nátěrových systémů. Nátěry pro interiérové a exteriérové použití mají odlišné složení a vlastnosti v závislosti na podmínkách vystavení výrobku. Na nátěry určené pro exteriér jsou kladeny větší požadavky z důvodu potřeby vyšší ochrany proti drsnějším klimatickým podmínkám. Transparentní nátěrové systémy se používaly většinou pro vnitřní prostředí z důvodu menší odolnosti hlavně proti UV záření a dalším povětrnostním vlivům. Čím vyšší je barevná pigmentace, tím lepší je ochrana proti UV záření.

V poslední době jsou však stále více žádány transparentní nátěrové hmoty, které zvýrazňují přirozenou krásu dřeva a budou schopny odolávat vnějším povětrnostním vlivům.

Požadavky na odolnost a vlastnosti nátěrových hmot stále rostou, proto se i v oblasti nátěrových povrchových uprav, začala využívat nanotechnologie, která se stává čím dál významnější i v mnoha dalších oblastech. Nanočástice se používají k dosažení vyššího vzájemného působení mezi povrchem dřeva a nátěrovou vrstvou a k dosažení vyšší trvanlivosti povlaku. Pomocí nanočástic lze docílit antireflexních a samočisticích účinků. Vzhledem k malé velikosti částic řádově desítky nanometru, některé nanomateriály jsou vhodné pro použití v transparentních nátěrových systémech.

V této práci je proto řešena problematika vlivu a příznivých účinků určitých druhů nanočástic na povětrnostní stárnutí transparentního nátěru pro venkovní použití.

## 2 CÍLE PRÁCE

Primárním cílem této práce je otestovat odolnost vybraných druhů nátěrových systémů pro exteriérové použití s přídavkem určitých druhů nanočástic a porovnat je s nátěry bez jejich přídavku.

Dalším cílem je vyhodnotit vliv hydrofobních vrstev na vybrané vlastnosti nátěrů. Ohodnotit jejich vzájemné působení s určitými druhy nanočástic a výsledný dopad na odolnost nátěrů, taktéž porovnat je s nátěry bez hydrofobní vrstvy.

Výsledným cílem je vybrat vhodný nátěrový systém s přísadami nanočástic, který bude splňovat kladené požadavky na kvalitu.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 PŘIROZENÁ ODOLNOST A TRVANLIVOST DŘEVA

Dřevo je přírodní a ekologický materiál používaný člověkem už mnoho let. Má široké využití jak v exteriéru, tak interiéru, ve stavebnictví, výrobě nábytku, hudebních nástrojů, hraček a mnoha dalších odvětvích. Postupem času vznikly materiály na bázi dřeva, které mnohanásobně rozšířily využití dřeva, výtěžnost a především omezily jeho negativní vlastnosti.

Mezi výhody dřeva patří jeho příznivé mechanické a fyzikální vlastnosti. Surovina se dá lehce obrábět, má malou hmotnost a velkou pevnost vůči ostatním materiálům. Taktéž má vhodné izolační vlastnosti, je lepším izolantem než pálená cihla nebo beton. U dřeva je nižší spotřeba energie při zpracování než u ostatních materiálů jako je například hliník, ocel, beton nebo cihla (Svatoň, 2000). Další výhodou může být obnovitelnost dřevní suroviny, ovšem pokud se budou dodržovat zásady hospodaření a těžení v lesích.

Jako jiné materiály má i dřevo určité nevýhody jako anizotropie, hygroskopicita, nehomogenita a například hořlavost. Dalším mínusem může být chemické složení a anatomická struktura. Dřevo je živým organickým materiálem a může být tak napadeno a degradováno různými biotickými škůdci (hmyz, houby, plísně a jiné) i abiotickými činiteli (oheň, vítr, záření atd.).

Pro stanovení rozsahu nebo míry ohrožení materiálu vůči výše naznačeným soudcům je potřeba znát prostředí v jakém bude daný materiál použit, to znamená třídu ohrožení dřeva a samozřejmě přirozenou odolnost a trvanlivost. Podle toho se potom dá rozhodovat do jaké míry, jakým způsobem a jaký nátěr používat.

V poslední době je také kladen důraz na životní prostředí a ekologické produkty, které nejsou škodlivé pro člověka a nezatěžují okolí. Čím menší je nutnost v použití chemických ochranných prostředků, tím je to lepší pro okolní prostředí a člověka (Reinprecht a kol., 2016).

Přirozená odolnost dřeva je odolnost daného materiálu proti napadení různého druhu biotických škůdců a abiotických činitelů (Reinprecht a kol., 2016). Dřevo má heterogenní strukturu, proto každý druh dřeviny má rozdílnou odolnost vůči degradaci způsobené různorodým hmyzem, houbami, povětrnými vlivy atd. Přirozená odolnost dřeva je ovlivněna především přítomností extraktivních látek v jádrovém dřevě a také prostředím, ve kterém daný výrobek byl zabudován. Odolnost dřeva je nižší s větším obsahem zásobních látek jako je například škrob nebo bílkoviny, které se jeví lákadlem pro dřevokazné organismy (www.mezistromy.cz, 2017). Přirozená odolnost dřeva je klasifikovaná podle evropské normy EN 350 – 1. Norma EN 350 – 2 obsahuje údaje o přirozené trvanlivosti a impregnovatelnosti určitých dřevin.

V následujících tabulkách jsou znázorněny dřeviny, které se u nás používají nejčastěji s výjimkou exotického dřeva a jejich přirozená trvanlivost, odolnost vůči hmyzu a impregnovatelnost.

*Tabulka 1 Přirozená odolnost nejvíce používaných dřevin  
(www.asb-portal.cz, 2010)*

Dřevina	Přirozená trvanlivost		Impregnovatelnost	
	tesařík	červotoč	jádro	běl
smrk ztepilý	SH	SH	3-4	3v
borovice lesní	S	S	3-4	1
jedle	SH	SH	2-3	2v
modřín	S	S	4	2v
buk lesní	–	S	1 ( 4 - červené jádro)	1
dub letní	–	S	4	1

Impregnovatelnost: 1 – impregnuje se lehce, 2 – středně obtížně, 3 – obtížně, 4 – extrémně obtížně. Přirozená trvanlivost: D – trvanlivé, S – náchylné, SH – jádrové dřevo je také známo jako náchylné.

Tabulka 2 Třídy trvanlivosti dřeva vybraných dřevin v kontaktu se zemí  
(Upraveno podle www.asb-portal.cz, 2008)

Třída trvanlivosti	Název	L/J	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )	Výskyt
I - velmi trvanlivé	jarrah	L	830	Austrálie
	mansonia	L	620	západní Afrika
	týk	L	680	Ázie
I - II	akát	L	740	Evropa
III - středně trvanlivé	dub cer	L	770	Evropa
	ořech	L	670	Evropa
III - IV	borovice	J	520	Evropa
	modřín	J	600	Evropa
IV - málo trvanlivé	jilm	L	650	Evropa
	jedle	J	460	Evropa
	smrk	J	460	Evropa
V - netrvanlivé	bříza	L	660	Evropa
	buk	L	710	Evropa
	habr	L	800	Evropa
	jasan	L	700	Evropa
	javor	L	640	Evropa
	lípa	L	540	Evropa
	topol	L	440	Evropa

Bělové dřevo všech listnatých (L) a jehličnatých (J) dřevin se zařazuje do 5. třídy – netrvanlivé.

Působením biologických organismů a abiotických činitelů dřevo ztrácí mechanické, fyzikální i estetické vlastnosti.

### 3.1.1 Poškození dřeva biotickými činiteli

Poškození dřeva můžou způsobit bakterie, plísňe, houby, různé druhy hmyzu ale také hlodavci nebo i člověk. Plísňe nebo dřevozbarvující houby mají mnohem menší vliv na dřevo než houby dřevokazné nebo hmyz, způsobují změny optické nebo degradaci lokální. Houby nebo hmyz dokáží dřevo úplně znehodnotit.



**Bakterie** způsobují nejmenší škodu z uvedených biologických činitelů, jsou někdy spojeny s destrukcí buněčných stěn. Nenarušují mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva, však mohou způsobovat některé barevné defekty (Reinprecht, 2008).

**Plísně** poškozují dřevo o něco víc než bakterie. Neruší mechanické vlastnosti, tedy dřevo nerozkládají, ale způsobují barevné změny. Plísně dokážou atakovat nejen povrch dřeva, ale znehodnocují i povrchovou úpravu použitou na výrobek. Určité druhy plísní jsou toxické pro člověka. Pro svou existenci potřebují vysokou relativní vlhkost vzduchu a to víc než 85% a teplotu 25-35°C. Pokud se plísně objeví na výrobku ze dřeva, tak je potřeba tento problém vhodným způsobem odstranit, jinak dřevo napadají dřevokazné houby.

**Dřevozbarvující houby** jsou méně nebezpečné než dřevokazné, jak napovídá název, způsobují barevné změny ve dřevě. Nenarušují tedy mechanické vlastnosti, ale v zásadě estetické. Potřebují pro svůj růst vlhkost aspoň 25% a teplotu 20-25°C, ovšem nenapadají dřevo úplně nasycené vodou. Nejčastější barevnou změnou je zamodránání dřeva. Dřevo také může měnit barvu do červená, hnědá a může tvořit růžovofialové skvrny (Vodičková, 2008).

**Dřevokazné houby** jsou hlavními organismy způsobující rozpad dřeva. Pro svou existenci potřebují vodu, kyslík a zdroj potravy, jako většina živých organismů. Napadají určité složky dřeva a tím ho dokáží znehodnotit do úplně nepoužitelnosti. Pro fungování potřebují taktéž určitou teplotu a vlhkost. Uvádí se mezní hranice 20% pro výskyt hub. Dřevokazné houby se mohou rozdělovat podle toho, kde se vyskytují a to na *skladové* a *domové* (trámovka plotní, dřevomorka domácí). Častěji se však rozdělují podle toho, jakou hnilobu ve dřevě zapříčiní, jaké složky ničí, respektivě, co ve dřevě zůstane po jejich napadení.

- *Bílá hniloba* - rozkládá se hlavně lignin, ale i celulóza s hemicelulózou, dřevo proto má světlejší odstín. Textura dřeva zůstává vláknitá, nerozpadá se kostkovitě.
- *Hnědá hniloba* nabývá tmavých odstínů tím, že houby rozkládají hlavně celulózu a hemicelulózu, dřevo se rozpadá kostkovitě.

- *Měkká hniloba* vzniká, pokud je dřevo v kontaktu se zemí, houby napadají na celulózu, hemicelulózu a lignin. Vlákniťa struktura je z části zničena, taktéž se sleduje kostkovitý rozklad dřeva (Srivastava a kol., 2013).

**Dřevokazný hmyz** je druhým nevýznamnějším škůdcem narušujícím mechanické vlastnosti dřeva. Způsobují škody jak v interiéru, tak exteriéru. Využívají dřevo pro rozmnožování, úkryt ale hlavně jako potravu. Dřevo znehodnocují víc larvy než dospělé jedince, požírají dřevo uvnitř a vytvářejí tak chodbičky, čím narušují celistvost výrobku a mechanické vlastnosti. Vyskytují se spíše v bělovém dřevě, jen zřídka v jádrovém. Příznakem toho, že ve dřevě jsou škůdci, je dřevěná drť, která se ze dřeva vysypává při vytváření chodbiček, také zvuk který larvy vydávají při pohybu nebo požíraní dřeva. Dřevokazný hmyz obecně už dokáže přežít při vlhkosti dřeva nad 15%, a optimální teplota pro existenci je 25°C. Při teplotách menších jak 5° a větších jak 50° už nedokážou přežít (Vodičková, 2008).

Mezi nejvýznamnější škůdce dřeva patří tesařici a červotoče, kteří napadají zpracované dřevo. Dále mezi dřevokazný hmyz také patří pilořitky a kůrovci, kteří napadají spíše živé stromy.

### 3.1.2 Abiotické poškození dřeva

Abiotičtí činitelé poškozují dřevo méně než biotičtí, ale jsou taktéž důležité a je potřeba dřevo určitým způsobem chránit proti těmto činitelům. Abiotické poškození je mnohem větší v exteriéru nežli v interiéru, protože ve vnějším prostředí jsou drsnější klimatické podmínky. Obecně se tyto činitelé rozdělují následovně:

**Atmosférické** (záření, voda, proudění vzduchu a jiné vlivy).

**Termické** (Oheň, sálavé teplo).

**Chemické** (kyseliny, zásady, oxidační látky).

Nejdůležitější činitelé způsobující degradaci dřeva v exteriéru jsou zařazené do atmosférických faktorů působících na dřevo. Intenzita degradace je závislá na klimatických podmínkách, probíhá neustále a je to tedy přirozený proces stárnutí dřeva. Na dřevo působí najednou víc činitelů a nejčastějšími a nejvýznamnějšími z nich je voda a sluneční záření. Na povrchu dřeva probíhají barevné změny a změny ve struktuře a vlastnostech dřeva. Sluneční záření má vliv na destrukci ligninu a tím i změnu barvy na povrchu dřeva. Pomocí fotochemické reakce se lignin rozkládá a dřevo v interiéru proto tmavne. V exteriéru s postupem času povrchové vrstvy dřeva nabývají šedých odstínů, protože lignin v důsledku rozkladných reakcí se stává vyluhovatelným ze dřeva a je vyplavován srážkovou vodou (Reinprecht a kol., 2016).

### **3.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA**

Protože je dřevo destruováno různými druhy biotických a abiotických činitelů je potřeba se zabývat jeho ochranou, aby nám mohlo sloužit desítky let. Jsou různé způsoby, jak můžeme tento obdivuhodný a estetický materiál chránit.

Tam, kde není možné nebo je nedostatečná přirozená odolnost a trvanlivost dřeva, ani konstrukční řešení, se musí dřevo chránit chemicky pomocí nátěrových látek, které dokáží být velmi účinné, zásadně prodlužují životnost výrobků ze dřeva.

Největším úkolem a cílem nátěrových hmot je chránit materiál vůči povětrnostním vlivům, mechanickému poškození, biotickým škůdcům a chemickým složkám. Dalším důležitým cílem je zlepšit nebo zachovat estetickou krásu a půvabnost dřeva, protože povrchová úprava materiálu je to první, co zákazník vidí.

Nátěrová hmota je tvořena z více rozdílných složek tvořících dohromady ochranný nátěrový film na povrchu dřeva. Nátěr se skládá tedy z těkavých a netěkavých složek. Netěkavé složky jsou hlavními přísadami tvořící film na povrchu. Obsahují pojiva, plniva, pigmenty a pomocné látky jako jsou retardéry hoření, fungicidy apod. Těkavými složkami potom jsou ředidla a rozpouštědla. Prchavé látky mohou být roztokové a disperzní (vodu ředitelné), které jsou dnes z ekologických a hygienických důvodů více používány (Kučerová, 2004).

Odolnost nebo účinnost nátěru závisí na mnoha faktorech, jako je: druh dřeva a jeho vlastnosti, druhy nátěrů a jejich vlastnosti, způsoby nanášení, interakce nátěru a dřeva, podmínky expozice a další. Je důležité také zvolit ten správný nátěr pro konkrétní výrobek a prostředí, protože nevhodným výběrem můžeme snížit jak přirozenou krásu dřeva, tak jeho životnost. Proto před samotným výběrem se musí uvažovat o způsobu a rozsahu zatížení, kterému bude daný výrobek vystaven, jestli mechanickému nebo povětrnostním podmínkám. Z toho plyne výběr nátěrů pro exteriérové nebo interiérové použití. V současnosti je kladen důraz na ekologii prostředí, proto určitý nátěr také musí obsahovat snížené minimální množství těkavých organických látek (VOC). Největší množství prchavých látek se vyskytuje v nátěrech nitrocelulóзовých a to až 75%. V poslední době proto nabývají popularity olejovo–voskové nátěrové látky (Ružinská, 2018).

Dnes existují velmi rozmanité nátěrové systémy s odlišnými vlastnostmi a složením. Dají se rozdělovat podle různých kritérií, však s ohledem na tematiku této práce je výstižnější a dostačující rozdělení podle složení a podle odolnosti proti povětrnostním vlivům.

### ***Rozdělení nátěrů podle složení***

- *Transparentní* – průsvitný nebo průhledný nátěr, spíše pro vnitřní použití (fermeže, laky, oleje)
- *Pigmentové* – krycí nátěry, neprůhledné, zakrývající texturu dřeva (laky, barvy, emaily)

### ***Rozdělení nátěrů podle odolnosti vůči povětrnostním vlivům***

- *Nátěry pro vnější použití* (ploty, vchodové dveře, okna atd.)
- *Nátěry pro vnitřní použití* (schody, podlahy, stěny atd.)

Vzhledem k tomu, že dnes se nanotechnologie aplikuje i na povrchové úpravy, daly by se nátěry také rozdělit na látky s přídavkem nanočástic (Humhal, 2012). O nanotechnologii a nanočásticích se jedná níže v kapitole 3.3.

### 3.2.1 Rozdělení exteriérových nátěrů

Nátěrové hmoty, které v sobě mají víc pigmentů, se považují za odolnější vůči povětrnostním podmínkám, zamezují především negativní dopad slunečního záření na povrch dřeva. Nátěrové látky používané na povrch dřeva vystaveného vnějšímu prostředí musí být mnohem odolnější v porovnání s nátěry určenými pro interiérové použití, protože dřevo je vystaveno drsnějším klimatickým podmínkám (teplotní výkyvy, srážková voda, agresivní látky v ovzduší, vítr, sluneční záření, led apod.). Nesprávně zvolená povrchová úprava by pak mohla být postupně degradována, počínaje ztrátou lesku až po odloupávání nátěru z povrchu materiálu a tím i snadnějšímu přístupu různých abiotických a biotických činitelů.

#### **Olejové nátěry**

Olejové nátěry na dřevo se začaly používat před pár staletími. V posledních letech se uplatňovaly hlavně v replikách historického nábytku. V minulosti se používaly fermeže a olejové laky.

*Fermeže* jsou nátěry z rostlinných olejů s přídavkem sušidel. Jsou to látky měkké, nepevné, málo pružné a nejsou příliš odolné vůči biotickým, chemickým a abiotickým činitelům.

*Olejové laky* jsou také na bázi rostlinných olejů, obsahují také komponenty živic přírodních a syntetických.

Protože je kladen důraz na životní prostředí kolem nás, v dnešní době se na trhu opět objevily nátěrové hmoty na bázi rostlinných olejů (lněný olej, slunečnicový, sójový a další). Po nanesení nátěrové hmoty na dřevo se neodpařuje žádné ředidlo, proto nátěr se považuje za ekologický, nezatěžuje životní prostředí. Tyto oleje jsou z mnoha hledisek vylepšeny než nátěry, které se používaly v minulosti, lépe pronikají do dřeva a schnou rychleji, ale potřebují se často obnovovat, cca jednou ročně.

### **Alkydové nátěry**

Nátěrový film tvoří alkydy modifikované syntetickými živicemi nebo oleji. Alkydové nátěry mají velký rozsah použití a jsou velmi rozmanité. Hodí se jak pro vnější, tak pro vnitřní použití, mají vysokou odolnost vůči opotřebení a jsou tepelně odolné. Jejich vlastnosti a vzhled mohou být upravené přidáváním různých pomocných látek (retardéry hoření, fungicidy, insekticidy) a například regulovatelnosti obsahu pigmentů.

### **Akrylátové nátěry**

Hlavní složkou akrylátových nátěrů jsou akrylátové polymery. Nátěry jsou pigmentované, mají dobrou chemickou odolnost a jsou pružné. Polyakryláty se dají udělat s různými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Dnes jsou akrylátové nátěry disperzní (vodou ředitelné), ale po zaschnutí jsou voděodolné. K akrylátovým nátěrům se také přidávají vinyly nebo polyvinylacetáty, aby se zlepšila adheze nátěrů, z toho důvodu se snižuje i cena akrylátových nátěrů (Pánek, 2015).

### **Polyuretany**

Nátěry tohoto druhu se rozdělují podle způsobu vysychání na jednosložkové, dvousložkové, disperzní a nereaktivní. První dva typy vytvrzují chemicky a následující dva fyzikálně. Polyuretanové nátěrové hmoty se skládají z polyizokyanátu a polyalkoholu. Nátěry jsou odolné vůči abiotickému chemickému a mechanickému poškození (Kučerová, 2005).

## **3.3 NANOTECHNOLOGIE A NANOČÁSTICE**

V dnešní době využití nanomateriálů je velmi rozšířené, v Evropě se nanotechnologie stala jednou z primárních disciplín výzkumů z důvodů velmi rychlého technologického pokroku a předpokládaného přínosu a nových možností pro dnešní svět.

Podle doporučení Evropské komise (2011) se "*nanomateriálem rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující*

*částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm — 100 nm."*

Tato technologie je technickou, vědeckou disciplínou zabývající se výzkumem manipulováním a aplikováním částic na úrovni atomu a tím i získáváním nových materiálů s vylepšenými vlastnostmi. Jeden milimetr představuje tisíc mikrometru, jeden mikrometr obsahuje tisíc nanometru, tedy nanočástice se pohybují od jedné miliontiny milimetru do desetitisíciny. Atomy jsou menší než nanočástice, měří jednu desetinu nanometru.

Pod tuto novou vědní disciplínu spadají obory jako chemie, biochemie, kvantová fyzika a další. Jedná se o jakýsi fenomén 21. století. V budoucnu velmi ovlivní ekonomickou situaci ve světě (www.bozpinfo.cz, 2016).

Dnes se různé druhy nanočástic mohou používat v mnoha odvětvích (medicině, automobilovém průmyslu) a v neposlední řadě také v nátěrových systémech.

Existuje několik rozličných důvodů, proč se předpokládá, že nanověda je neslibnější technologií 21. století. V nanometrickém měřítku se mění energetická vlastnost materiálu, nanočástice vykazují kvantové jevy. Například zlato ve formě nanočástic může mít úplně rozdílné vlastnosti než v substančním stavu, stává se vysoce účinným katalyzátorem. Aluminiové fólie jsou vhodné pro zabalování svačin, ale když je hliník ve formě nanočástic, může se stát interní složkou výbušných směsí. Nanomateriály mají vyšší poměr plochy a objemu vůči materiálům v substanční formě, má to důležitý dopad na všechny procesy, které se na povrchu materiálu odehrávají. Se zmenšováním velikosti nanočástice její objem klesá, ale podíl částic na jejím povrchu se zvyšuje (Tarafdar, 2015). Nejznámějšími nanomateriály v dnešní době jsou:

**Kvantové body** o rozměrech cca 10 nm. Jsou složeny z polovodičových materiálů jako například Si a ZnSe. Pomáhají zlepšovat kvalitu zobrazovacích elementů na bázi LED diod.

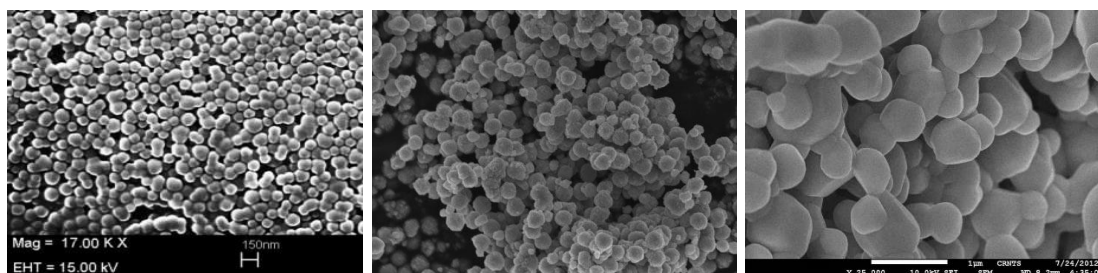
**Uhlíkové nanotrubic** – mají průměr 1 – 100 nm, skládají se z atomů uhlíku, tvoří podlouhlou srolovanou rovinu. Uplatňují se třeba v elektrotechnice.

**Fullereny** - molekuly složené z atomů uhlíků, které tvoří uzavřený tvar, mají jistý dopad v oblasti onkologie.

**Nanovlákn**a - velikostně se pohybují v rozmezí od 50 do 200 nm. Využívají se pro odfiltrování vzduchu a tekutin, taktéž by v budoucnu mohly přispívat k vývoji biologických materiálů, které by mohly uzdravovat poškozené části živých organismů včetně člověka.

V neposlední řadě, ale významnější pro téma této práce jsou:

**Oxidy kovů  $TiO_2$  a  $ZnO$** , které zlepšují ochranné vlastnosti proti UV záření a vykazují příznivé fotokatalytické účinky (www.tzb-info.cz, 2017). **Oxid křemíku  $SiO_2$**  je hydrofobní, nepropouští vodu.



Obrázek 1 Nanočástice  $SiO_2$

Obrázek 2 Nanočástice  $TiO_2$

Obrázek 3 Nanočástice  $ZnO$

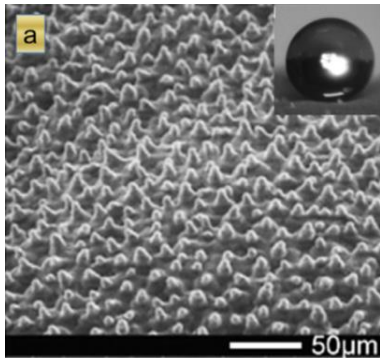
(www.nanolabs.co.in, 2012)

(www.nanoshel.com, 2015)

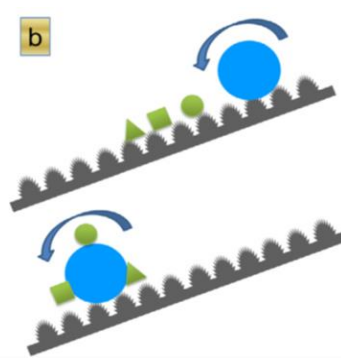
### 3.3.1 Nanočástice v nátěrových systémech

S vývojem nanotechnologií se otevřely nové možnosti a perspektivy. V přírodě totiž už existují povrchy a struktury, které mají takzvané antireflexní schopnosti (optické a samočisticí vlastnosti materiálů) a jsou hydrofobní. Například lotosový list má tyto schopnosti, kdy kapka vody, která po něm stéká, jej nenamočí a navíc zachytí s sebou částičky usazených nečistot (Dobrovská, 2009). Tyto znalosti inspirovaly člověka vytvořit nanomateriály, které se přenesly do mnoha odvětví lidského života, taktéž i do nátěrových systémů.





Obrázek 4 SEM zobrazení listu lotosu



Obrázek 5 Schéma samočisticího procesu

(EVANS a kol., 2015).

Nové nanonátěry jsou tak běžně využívány například k ochraně proti korozi a nečistotám, jsou odolné proti oděru a poškrábání, otiskům prstů, stárnutí materiálu, jsou hydrofobní, mají lepší interakci mezi povrchem a nátěrem a vyšší trvanlivost.

Hmotnostní podíl nanočástic v nátěrovém systému závisí na požadované funkci. Například při přidávání nanočástic k nátěrům, které mají být odolné vůči opotřebení, činí jejich hmotnostní podíl cca 3 - 7% . Taktéž v závislosti na požadované funkci nátěry obvykle obsahují následující nanočástice: oxid titaničitý, oxid křemičitý, oxid železa, oxid zinečnatý a stříbro.

Vzhledem k velmi malé velikosti nanočástic jsou některé nanomateriály vhodné jako přísady k transparentním nátěrovým systémům. Průhlednost těchto nanočástic umožňuje vytvořit nové vlastnosti, které mají jinak krycí nátěry (Federal Environment Agency 2014).

V poslední době se stále více zkoumají transparentní nátěrové hmoty pro exteriérové použití s přísadkou určitých druhů nanočástic pro zlepšení jejich vlastností a aby odpovídaly požadavkům pro venkovní použití. Už od dávné doby se usiluje o to, aby se dřevěné materiály pro venkovní použití mohly ošetřit a ochránit povlaky, které nelimitují přirozenou krásu a estetiku dřeva. Vhodnou úpravou nátěrů je možné zvýšit ochranné vlastnosti čirých nátěrů.

Mnoho materiálů s mikro/nano strukturou jsou perspektivní pro výrobu antireflexních transparentních nátěrů včetně křemíku, titanu, zirkonu, oxidu zinečnatého, oxidu kobaltu, a cínu.

Průhledné povrchové povlaky s vhodnými optickými vlastnostmi mohou zvýšit průchodnost dopadajícího světla a potlačit odraz substrátů. Kromě těchto optických vlastností mají antireflexní povrchy i samočisticí schopnost (Evans a kol., 2015).

### 3.3.2 Výroba nanomateriálů

Existují fyzikální a chemické metody výroby nanomateriálů. Odpovídající způsoby výroby lze rozdělit do směrů „zdola – nahoru“ a „shora – dolů“.

**Top-Down technologie** - přístup „shora-dolů“. Jde o technologii, která je založena na miniaturizačních technikách, jako je například litografická technika. Zahrnuje rozdělení většího tuhého materiálu na menší části do rozměru nanočástic. Obecně tyto metody nejsou levné, proto se nehodí pro výrobu ve velkém měřítku. Existují různé způsoby výroby spadající pod top-down technologii. Jako je litografie, chemické metody (leptání), litografie elektronového paprsku, fotolitografie a další.

**Bottom-Up technologie** - přístup „zdola – nahoru“ je založen na postupném přidávání atomů a molekul. Tento postup zahrnuje kondenzaci atomů v plynné fázi, která jim umožní se zvětšovat až do velikosti nanočástic (1 – 100 nm). Taktéž i zde existuje několik různých metod vytvářejících nanomateriály jako je například metoda chemického vylučování par, syntéza plazmového postřiku, molekulární kondenzace, vrstva po vrstvě (lbl) a některé další. Základem pro slučování nanočástic je příprava částic specifické velikosti a tvaru. Různé rozměry a tvary nanočástic mají významný vliv na jejich výsledné vlastnosti. Aby bylo možné vyloučit vzájemné působení, nanočástice často musí projít mnoha procesy. Vzdálenost mezi částicemi musí být také řízena. V tomhle přístupu výroby, výrobní náklady na nanočástice jsou mnohem menší (Tarafdar, 2015).

### 3.4 TESTOVÁNÍ NÁTĚRŮ PRO EXTERIÉROVÉ POUŽITÍ

V této kapitole jsou stručně shrnuty některé vědecké práce, články a výzkumy, které řeší podobnou problematiku exteriérových nátěrových systémů s přidavkem určitých druhů nanočástic se snahou zlepšit jejich ochrannou funkci.

*Pawan a kol. (2018)* se zaměřili na přehled vědecky nejsledovanějších druhů nanočástic, které se vztahují k nauce o dřevě a ochraně dřeva a které jsou popsány v posledních patentových výzkumech. Zkoumání ukázalo, že hlavně kovové nanočástice jako velmi účinné přísady při úpravách dřeva byly široce patentovány. Také za poslední dobu se významně zmenšil obsah škodlivých těkavých organických látek (VOC). V závěru posoudili že, nátěrové systémy pro výrobky z masivního dřeva obsahující nanočástice jsou účinnější a ekologičtější než tradiční metody ochrany dřeva. Však předtím, než se začnou průmyslově vyrábět, potřebují další výzkumy, posudky a předpisy.

*Alamri a kol. (2018)* prezentují metodu výroby super-hydrofobních nanočástic magnetitu s oxidem křemičitým za použití nákladově efektivního procesu. Částice byly rovnoměrně rozptýleny na povrchu nátěru z epoxidové pryskyřice s cílem zvýšit drsnost a snížit povrchovou energii povrchu. Výsledný hydrofobní povrch je použitelný v drsných podmínkách díky samočisticí charakteristice. Super – hydrofobnost tohoto povrchu byla potvrzena na základě měření kontaktního úhlu smáčení kapky vody kolem  $175^\circ$ .

*Wan a kol. (2014)* popisují metodu výroby nátěru s přísadami nanočástic  $ZrO_2$ , takzvanou hydrotermální syntézu povlaku oxidu zirkoničitého na povrch dřeva. Zabývali se vytvořením silné vodíkové vazby mezi  $ZrO_2$  a hydroxidovými radikály na povrchu dřeva. V článku se uvádí, že vzorky s nanovrstvou  $ZrO_2$  vykazují lepší tepelnou stabilitu ve srovnání s původním dřevem. Navíc ve srovnání s původním dřevem vykazovaly vzorky  $ZrO_2$  vynikající schopnost odolávat UV zářením při 600 - hodinovém QUV zrychleném stárnutí.

*Fufa a kol. (2013)* zkoumali působení povětrnostních vlivů na smrk pokrytý akrylátovým nátěrem smíchaným s titanem ( $TiO_2$ ) a jílovými nanočásticemi.

Nenatřené vzorky a vzorky s nemodifikovaným nátěrem byly použity jako reference. Zde se popisuje účinek nanočástic obecně a porovnává se účinnost 1% hmotnostního podílu nanočástic a 3%. Výsledky ukázaly, že přídavek nanočástic TiO<sub>2</sub> a hliníku mírně zpomalil degradaci povlečených vzorků ve srovnání se vzorky pokrytými nemodifikovanou barvou.

*Salla a kol. (2012)* hodnotili odolnost kaučukovníku s povlakem nanočástic oxidu zinečnatého (ZnO) dispergovaných v polypropylenu modifikovaném anhydridem kyseliny maleinové (MAPP). Rovněž byla hodnocena fotostabilita vnějšího transparentního nátěru z polyuretanu (PU) smíšeného s nanočásticemi ZnO. Byly analyzovány barvy a chemické změny na exponovaných plochách dřeva. Povlaky bez nanočástic vykazovaly fotografické zbarvení a degradaci dřevěných povrchů způsobené vystavením UV záření. Disperze nanočástic ZnO v povlacích MAPP a PU omezila změny barev a fotodegradaci dřevěných polymerů.

*Sow a kol. (2011)* zkoumali účinek nanočástic oxidu hlinitého a křemene na mechanické, optické a tepelné vlastnosti nanokompozitních vodou ředitelných UV nátěrů. Bylo prokázáno, že ve srovnání s nemodifikovaným nátěrem se výrazně zlepšila odolnost nanokompozitních povlaků proti poškrábání. Po přidání nanočástic byl snížen lesk UV vodou ředitelných povlaků v důsledku nárůstu drsnosti povrchu. Oxid křemičitý poskytuje vylepšené vlastnosti vhodné pro povrchové nátěry, které účinně chrání povrchy dřevěných podkladů.

*Auclair a kol. (2011)* řeší problematiku fotostability dřevěných povrchů pokrytých vodou ředitelnými uretan - akrylátovými nátěrovými systémy s přídavkem nanočástic, které se používají ve venkovních podmínkách. Změna barvy byla měřena po zrychleném stárnutí. Byly použity různé druhy nanočástic (ZnO, CuO). Nejlepší fotoprotekce byla získána za přítomnosti přísad ZnO. Autoři uvádí, že nanočástice ZnO jsou lepší než nanočástice CuO jako přísady určené ke snížení odbarvení dřeva vystaveného v exteriéru.

*Hasani a kol. (2018)* se zabývali zlepšením vlastností polyuretanových (PU) nátěrů pomocí přísad nanočástic na bázi grafenového oxidu, které jsou účinné

proti povětrnostním vlivům a dlouhodobému koroznímu vlivu. Porovnával se oxid grafenu s typickým organickým absorbérem UV záření a jejich vliv na povětrnostní podmínky. Výsledky ukázaly, že oxid grafenu může výrazně zlepšit odolnost proti povětrnostním vlivům a korozi. Bylo také zjištěno, že zatímco organický UV absorbér může udržet nátěr stabilním jen dočasně, oxid grafenu udržoval nátěr v stabilním stavu po dlouhou dobu zvětrávání (permanentně).

*Cristea a kol. (2011)* popisují účinky přidaných anorganických nanočástic na fyzikálně-mechanické a tepelné vlastnosti vnějšího komerčního akrylátového vodou ředitelného nátěru na dřevo. Vyhodnocovalo se stárnutí nátěru na dřevě prostřednictvím vzhledu, odolnosti proti oděru, síly adheze, tvrdosti a změn Youngová modulu. Titanové a ZnO nanočástice potažené oxidem křemičitým v práškové formě zlepšily ochranu proti UV zářením, odolnost proti oděru a bariérový účinek proti difuzi vodní páry akrylátové barvy. U většiny nanokompozitních nátěrů bylo přidání ZnO hydrofilních nanočástic vedeno k poklesu propustnosti vody, zatímco odolnost proti přilnavosti a odolnost proti otěru těchto nátěrů byla negativně ovlivněna.

Z výše uvedených vědeckých výzkumů plyne, že určité druhy nanočástic jako  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  a další zlepšují vlastnosti nátěrových hmot pro exteriérové použití. Například nanočástice  $SiO_2$  s nanočásticemi magnetitu ( $Fe_3O_4$ ) vykazují super - hydrofobnost s kontaktním úhlem smáčení  $175^\circ$ . Vzorky s nanovrstvou  $ZrO_2$  vykazují lepší tepelnou stabilitu a odolnost proti UV záření vůči vzorkům bez nanovrstvy, taktéž titanové a ZnO nanočástice s oxidem křemičitým zlepšily ochranu proti UV záření a odolnost proti oděru. Celkově tedy nátěrové systémy s určitými přísadami nanočástic jsou účinnější a ekologičtější než nátěry bez jejich přidání. Avšak je stále potřeba účinky nanočástic na vlastnosti nátěrových systémů dále zkoumat a vytvářet posudky, předpisy a doporučení před tím, než se začnou vyrábět ve velké míře.

## 4 METODIKA

### 4.1 MATERIÁL

V této podkapitole jsou vyjmenovány a stručně popsány použité druhy nanočástic, hydrofobizační vrstvy a komerční nátěrový systém. Taktéž je zde popsáno, jaký druh materiálu se použil na výrobu vzorků a celkový přehled zkušebních těles s určitými druhy transparentních systémů.

#### 4.1.1 Druh dřeviny

Vzorky byly vyrobeny z modřínového dřeva a to konkrétně z *modřínu opadavého*, někdy také nazývaného jako modřín evropský (*Larix decidua*). Vyskytuje se převážně ve střední Evropě. Jedná se o dřevo polotvrdé, pevné a trvanlivé. Je tvrdší než smrk a obsahuje menší množství pryskyřice než borovice. Má výraznou texturu s dobře viditelnými rozdíly jarního a letního dřeva. Používá se pro obložení stěn, výrobu oken nebo jako stavební dřevo a podobně.

#### 4.1.2 Nátěrové hmoty

Pro střední vrstvu nátěrových systémů, které se nanosly na zkušební tělesa, se použil *transparentní komerční olejový nátěr* na bázi rostlinných olejů a dalších přísad, dále bude označován písmenem „N“ – olejový nátěr.

*Hydrofobní prostředky* se použily na vrchní vrstvu nátěru, porovnávat se budou tři druhy komerčních hydrofobizací:

hydrofobní nátěr na bázi hydrofobních činidel a komplexu nanočásticového kovu, značený v této práci jako „H1“,

hydrofobní nátěr na bázi akrylátové pryskyřice a voskových přísad, značený v této práci jako „H2“,

hydrofobní nátěr na bázi izopropylalkoholu s přídavkem nanočástic, značený v této práci jako „H3“.

Na základní podkladovou vrstvu u některých zkušebních těles se použily dva druhy *UV stabilizačních prostředků*:

UV stabilizátor světla na bázi HALS a benzotriazolu, označený v této práci jako „**UV1**“,

UV stabilizátor světla na základě syntetické pryskyřice a dalších přísad, označený v této práci jako „**UV2**“.

#### **4.1.3 Přidávky nanočástic**

*Tři druhy nanočástic* se použily jako podkladová nanovrstva celkového nátěrového systému. Někdy se použily v kombinaci s UV stabilizačními prostředky, které jsou uvedeny výše.

Pro určitou skupinu vzorků se použily nanočástice **ZnO** (oxid zinečnatý) v kombinaci s UV stabilizátorem UV1.

Pro další skupiny vzorků jako podkladová vrstva nátěru se použily nanočástice **TiO<sub>2</sub>** (oxid titaničitý) - chemická sloučenina kyslíku a titanu, u jedné skupiny vzorků i v kombinaci s nanočásticemi zirkonia.

Nanočástice **Zr** (Zirkonium) se použily v kombinaci s TiO<sub>2</sub> jak je uvedeno výše i jako samotné pro základní nanovrstvu.

Kombinace modifikací, UV stabilizačních prostředků a hydrofobizace, které tvoří různé nátěrové systémy, je znázorněna v níže uvedené tabulce č. 3.

#### **4.1.4 Zkušební vzorky**

Zkušební vzorky byly vyrobeny z modřínového dřeva o rozměrech 120±4mm x 40±2mm x 20±2 mm (L x R x T).

Následně byly zkušební vzorky modřínu opatřeny 21. druhy transparentních nátěrových systémů s různým vrstvením komerčního nátěru na bázi oleje, UV stabilizačních prostředků, hydrofobizačních prostředků a určitých druhů

nanočástic. Pro další srovnání a vyhodnocení změn vlivem uměle vytvořené povětrnosti se použila navíc reference bez nátěru a povrch s olejovým nátěrem bez nanovrstvy a hydrofobizace. Následující tabulka znázorňuje použitá zkušební tělesa, jejich označení a různé vrstvení transparentního nátěrového systému. Vzorky se nejdřív opatřily nanovrstvou, poté se nanasly vrstvy olejového nátěru a nakonec se některé zkušební vzorky opatřily hydrofobizační vrstvou.

*Tabulka 3 Zkušební sada modřínových vzorků opatřena určitými druhy transparentních nátěrových systémů.*

Označení vzorků	Modifikace podkladové dřeviny	Olejový nátěr	Hydrofobizace
A1	x	x	x
B2	x	N (2 vrstvy)	x
C1	ZnO + UV1	N (2 vrstvy)	x
C2	ZnO + UV1	N (2 vrstvy)	H1
C3	ZnO + UV1	N (2 vrstvy)	H2
C4	ZnO + UV1	N (2 vrstvy)	H3
D1	UV2	N (2 vrstvy)	x
D2	UV2	N (2 vrstvy)	H1
D3	UV2	N (2 vrstvy)	H2
D4	UV2	N (2 vrstvy)	H3
E1	TiO <sub>2</sub> + Zr	N (2 vrstvy)	x
E2	TiO <sub>2</sub> + Zr	N (2 vrstvy)	H1
E3	TiO <sub>2</sub> + Zr	N (2 vrstvy)	H2
E4	TiO <sub>2</sub> + Zr	N (2 vrstvy)	H3
F1	TiO <sub>2</sub>	N (2 vrstvy)	x
F2	TiO <sub>2</sub>	N (2 vrstvy)	H1
F3	TiO <sub>2</sub>	N (2 vrstvy)	H2
F4	TiO <sub>2</sub>	N (2 vrstvy)	H3
G1	Zr	N (2 vrstvy)	x
G2	Zr	N (2 vrstvy)	H1
G3	Zr	N (2 vrstvy)	H2
G4	Zr	N (2 vrstvy)	H3

Následně se vzorky očíslovaly a byla vyznačena místa určená pro pravidelné měření změn vlastností během expozice. Vyznačilo se 5 míst v pravidelném rozestupu po celé délce vzorku jako svíslá čára na boční ploše, aby se nezničila měřená horní plocha zkušebního tělesa.



## 4.2 POSTUP TESTOVÁNÍ VZORKŮ

Pro testování odolnosti nátěrových systémů pro exteriérové použití se využívají komory pro urychlené stárnutí nátěrů na dřevě s použitím fluorescenčního UV záření a vody. Proces a podmínky testování vzorků pomocí metody urychleného stárnutí v UV kornách probíhají na základě norem ČSN EN 927-6 (2006).

Před samotnou zkouškou umělým povětrnostním stárnutím byly vzorky vloženy do klimatizační komory *Discovery My DM340 (ACS, Itálie)* k ustálení svých vlastností. Potom se změřila stávající barva, lesk a kontaktní úhel smáčení vodou před samotnou expozicí vzorků v UV komorách.

Testování zahrnuje sledování změn u nátěrových systémů. Sledují se jejich ochranné, estetické a hydrofobní vlastnosti. Na testování se použilo fluorescenční záření, které simuluje exteriérové povětrnostní podmínky a na postřik se použila destilovaná voda.

Vzorky byly umístěny do xenonové komory *Q-SUN XE3H (Q-Lab, USA)*. Tento přístroj simuluje exteriérové podmínky v cyklech záření a postřiku vodou v kombinaci s teplotním cyklováním v klimatizační komoře. Xenonová komora byla nastavena na intenzitu záření 55 W/m<sup>2</sup> (mezi 300-400nm vlnové délky dopadajícího světla) při teplotě 40°C a relativní vlhkosti 30 %. Teplotní cyklování bylo provedeno po jednom, třech a šesti týdnech vystavení v UV komoře v šesti po sobě jdoucích cyklech měnící se teploty z 80°C na 25°C.

V průběhu vystavení vzorků umělému stárnutí se pravidelně měřily hodnoty barevných změn, lesku a kontaktního úhlu smáčení destilovanou vodou.



Obrázek 6 Použitá xenonová komora Q-SUN XE3H (Q-Lab, USA)



Obrázek 7 Použitá klimatizační komora Discovery My DM340 (ACS, Itálie)

#### 4.2.1 Měření barevné stálosti

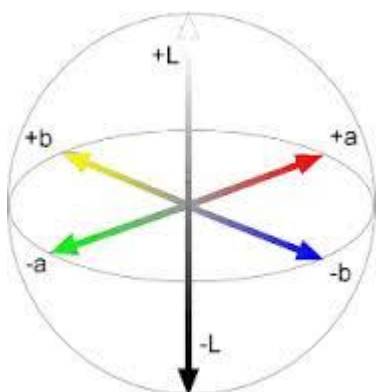
Měření barveného rozdílu se provádělo na základě ISO 7724-3 (1984) a komise CIE (1986). Hodnocení barevných změn během expozice probíhalo pomocí spektrofotometru CM-600d (Konica Minolta, Japonsko) za použití úhlu pozorovatele  $10^\circ$  a zdroje světla D65.



Obrázek 8 Použitý spektrofotometr CM-600d (Konica Minolta, Japonsko)

Pomocí spektrofotometru jsou zaznamenávány barevné parametry v SCI režimu. Po prvním, třetím a šestém týdnu stárnutí nátěrů se u každého vzorku na pěti

vyznačených místech zaznamenávaly barevné souřadnice  $L^*$   $a^*$   $b^*$  v takzvaném barevném prostoru CIELAB, kde  $L^*$  znázorňuje barevné rozhraní od černé (0) do bílé (100) barvy,  $a^*$  znázorňuje rozmezí barev od červené (-60) do zelené (+60),  $b^*$  potom zaznamenává hodnoty barev od modré (-60) do žluté barvy (+60). Barevný prostor CIELAB znázorňuje obrázek uvedený níže.



Obrázek 9 CIELAB - barevný model (www.studiox.co.za, 2018)

Následně se na základě naměřených hodnot  $L^*$   $a^*$   $b^*$  spočítaly barevné rozdíly  $\Delta L^*$   $\Delta a^*$   $\Delta b^*$  mezi původní naměřenou hodnotou u vzorků před expozici (tabulka č. 5) a hodnotami po 1., 3., a 6. týdnu stárnutí v UV komoře. Podle spočítaných barevných rozdílů se zjistila na základě stanoveného vzorce  $\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$  barevná změna ( $\Delta E$ ), ke které došlo během působení povětrnostních vlivů v UV komoře.

Tabulka 4 Rozsah barevné diference  $\Delta E^*$  (Pánek, 2015)

$0,2 < \Delta E^*$	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 se středně kvalitním filtrem
$6 < \Delta E^* < 12$	vysoké barevné změny
$\Delta E^* > 12$	odlišná barva

Tabulka 5 Průměrné hodnoty  $L^*$   $a^*$   $b^*$  před expozicí v xenonové komoře

Druh nátěru	$L^*$	SMODCH	$a^*$	SMODCH	$b^*$	SMODCH
A1REF	65,02	3,54	11,27	1,88	23,88	1,96
B2N	63,16	1,47	11,78	0,44	31,41	0,42
C1ZnO+UV1N	71,54	1,84	9,01	0,62	33,06	0,66
C2ZnO+UV1NH1	60,29	54,51	12,64	14,17	33,98	31,79
C3ZnO+UV1NH2	62,28	1,24	12,37	0,37	32,53	0,32
C4ZnO+UV1NH3	59,49	3,81	15,65	1,40	33,61	0,86
D1UV2N	63,80	0,32	14,05	0,21	33,90	0,36
D2UV2NH1	63,80	62,13	14,05	14,53	33,90	32,82
D3UV2NH2	75,70	0,27	6,88	0,18	32,22	0,21
D4UV2NH3	64,78	1,22	11,14	0,37	30,12	0,19
E1TiO <sub>2</sub> +ZrN	64,76	2,31	11,97	0,45	30,12	0,19
E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH1	72,26	1,06	8,42	0,52	34,01	0,81
E3TiO <sub>2</sub> +ZrNH2	60,44	0,59	16,81	0,30	36,16	0,43
E4TiO <sub>2</sub> +ZrNH3	66,62	2,51	10,93	1,41	33,23	1,45
F1TiO <sub>2</sub> N	69,69	1,86	8,31	0,56	29,92	1,71
F2TiO <sub>2</sub> NH1	71,95	0,55	8,46	0,23	34,12	0,82
F3TiO <sub>2</sub> NH2	74,26	0,39	9,88	0,25	32,43	0,60
F4TiO <sub>2</sub> NH3	63,39	0,61	13,82	0,15	33,16	1,00
G1ZrN	68,61	7,71	8,69	2,91	30,92	0,89
G2ZrNH1	76,30	1,16	7,15	0,70	31,58	0,41
G3ZrNH2	65,96	4,39	10,81	2,12	31,17	0,69
G4ZrNH3	62,80	0,96	13,60	0,76	30,55	0,32

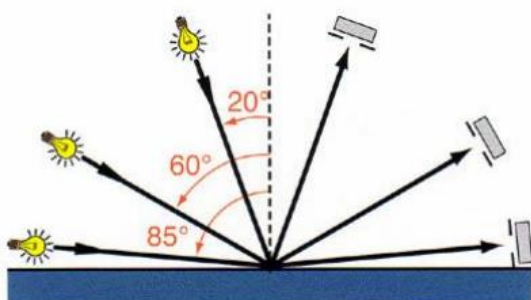
#### 4.2.2 Stanovení lesku

Měření lesku se provádělo podle normy EN ISO 2813 (2014) pomocí leskoměru MG268-F2 (KSJ, Čína). Hodnocení lesku a jeho změn probíhalo po prvním, třetím, a 6. týdnu umělého stárnutí na 5 vyznačených místech u každého vzorku. Byly zaznamenávány číselné hodnoty přímo do excelovského souboru při nastaveném úhlu 60°.



Obrázek 10 Použitý leskloměr MG268-F2 (KSJ, Quanzhou, Čína)

U lesku se měří intenzita odraženého záření při různé geometrii úhlů. Úhel  $60^\circ$  se hodí pro většinu nátěrů, úhel  $20^\circ$  se doporučuje pro vysoce lesklé nátěry a úhel  $85^\circ$  potom pro matné nátěrové systémy (Hájková, 2017).



Obrázek 11 Intenzita odraženého záření při různé geometrii úhlů (Hájková, 2017)

Nátěry se považují za polomatné s koeficientem odrazu od 10 do 35, pololesklé od 35 do 60, lesklé od 60 do 80 a vysoce lesklé od 80. Větší lesk může prodloužit trvanlivost barevného odstínu (Pánek, 2015).

#### 4.3.3 Měření kontaktního úhlu smáčení vodou

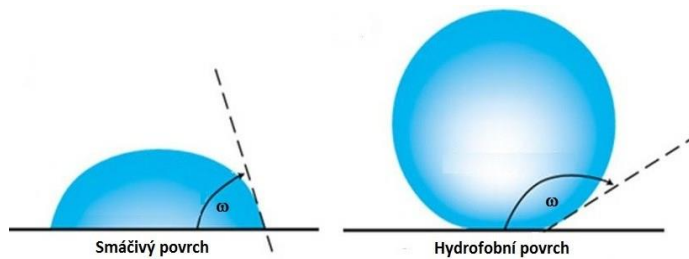
Hodnocení dopadu umělého stárnutí na schopnost dřeva vsakovat vodu bylo provedeno pomocí přístroje zvaného goniometr Krüss DSA 30E (Krüss, Německo). Použila se metoda „sessile drop“ na měření kontaktních úhlů smáčivosti vody. Přístroj vytvářel kapku o velikosti  $5 \mu\text{l}$ , která následně dopadala na testovaný vzorek a sledovalo se ustálení kapky na povrchu testovaného vzorku během 5. vteřin, poté se zaznamenaly kontaktní úhly smáčení kapky na

sledovaném vzorku. Měření se provádělo na 5 místech u každého vzorku během prvního, třetího a šestého týdne umělého stárnutí.



Obrázek 12 Použitý goniometr Krüss DSA 30E (Krüss, Německo)

Obecně je známo, že čím větší je hodnota kontaktního úhlu, tím menší je smáčivost povrchu.



Obrázek 13 Smáčivost povrchu (Skotnicová, 2013)



matný, a je sledován velmi malý nárůst lesku během 6. týdne stárnutí. Naopak u vzorku s olejovým nátěrem bez modifikace je zřejmý výrazný pokles jednotek lesku během prvního týdne stárnutí, pak se hodnoty výrazně neměnily, tedy nátěr celkem změnil lesk z cca 42 na 12 jednotek, kde už se považuje za matný až polomatný. Olejový nátěr samotný z vyplývajících grafů tedy není odolný vůči ztrátě lesku a to hned po prvním týdnu stárnutí. Tento jev také znázorňuje Tukey-HSD test, kde jsou vidět statisticky významné změny v průběhu stárnutí od 0. týdne do 6.

Tabulka 6 Tukey-HSD test na změnu lesku olejového nátěru v průběhu expozice.

Tukey HSD test; variable lesk					
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00					
Cell. No.	Typ nátěru	{5}	{6}	{7}	{8}
5	B2N0		0,000	0,000	0,000
6	B2N1	0,000		1,000	1,000
7	B2N3	0,000	1,000		1,000
8	B2N6	0,000	1,000	1,000	

Dále z grafů je patrné, že skoro u všech jednotlivých modifikací je podobný průběh klesání hodnot. U grafu 1 (modifikace nátěrů bez hydrofobizace) je vidět, že TiO<sub>2</sub>+Zr ovlivnily hodnotu lesku od samého začátku, vůči ostatním nátěrům dosahovala modifikace nízkých hodnot lesku a změna v průběhu času činila cca 5 jednotek. U grafu 2 s hydrofobizací H1 na bázi hydrofobních činidel a komplexu nanočásticového kovu je vidět, že nejlepší vůči změnám lesu je modifikace nátěru bez nanočástic s UV stabilizátorem UV 2 na bázi syntetických pryskyřic. Naopak výrazný pokles lesku v 6. týdnu stárnutí v grafu 2 se sleduje u modifikace Zr.

Dá se říct, že UV2NH1 (nátěrový systém bez nanočásticových modifikací při hydrofobizaci H1 na bázi komplexu nanočásticového kovu) vykazuje nejlepší odolnost vůči změnám lesku v průběhu testování. Tento posudek je k vidění v tabulkách 7 a 8, kde je zřejmé, že u nátěru UV2NH1 během expozice nedošlo k významně statistickým změnám v porovnání s vybraným nátěrem TiO<sub>2</sub>+ZrNH1, kde se v tabulce 9 sledují významné statistické změny během expozice (u



ostatních druhů nátěrů v grafu 2, až na referenci a nátěr bez hydrofobizace, se sleduje stejný průběh poklesu hodnot jako u TiO<sub>2</sub>+ZrNH<sub>1</sub>).

Tabulka 7 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru UV2 s hydrofobizací H1 v průběhu expozice.

Tukey HSD test; variable lesk					
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00					
Cell. No.	Typ nátěru	{29}	{30}	{31}	{32}
29	D2UV2NH10		1,000	1,000	1,000
30	D2UV2NH11	1,000		1,000	1,000
31	D2UV2NH13	1,000	1,000		1,000
32	D2UV2NH16	1,000	1,000	1,000	

Tabulka 8 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru UV2NH1 vůči nátěru TiO<sub>2</sub>+ZrNH<sub>1</sub>

Tukey HSD test; variable lesk					
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00					
Cell. No.	Typ nátěru	{29}	{30}	{31}	{32}
45	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH10	1,000	1,000	1,000	1,000
46	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH11	0,000	0,002	0,077	0,101
47	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH13	0,000	0,000	0,010	0,014
48	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH16	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabulka 9 Tukey-HSD test na změnu lesku modifikovaného nátěru TiO<sub>2</sub>+ZrNH<sub>1</sub> v průběhu expozice.

Tukey HSD test; variable lesk					
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00					
Cell. No.	Typ nátěru	{45}	{46}	{47}	{48}
45	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH10		0,000	0,000	0,000
46	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH11	0,000		1,000	1,000
47	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH13	0,000	1,000		1,000
48	E2TiO <sub>2</sub> +ZrNH16	0,000	1,000	1,000	

Bez ohledu na hydrofobizace se jednotlivé modifikace příliš nelišily ani v porovnání s nemodifikovaným nátěrem N.

Různé druhy hydrofobizace značně ovlivnily změnu lesku v průběhu stárnutí.

Nejlepší pozitivní vliv na hodnocení lesku vykazuje hydrofobizace H1 na bázi

komplexu nanočásticového kovu. V následující tabulce č. 10 jsou tyto výrazné změny výsledných hodnot u hydrofobizace H1 ukázány pomocí Tukey HSD testu. Porovnávají se oné nátěry UV2N po 6. týdnech expozice s různými vrstvami hydrofobizací. Je vidět, že hydrofobizace H1 u nátěru UV2N vykazuje statisticky významné změny oproti hydrofobizacím H2 a H3. Podle grafů je zřejmé, že tyto významné změny nabývají kladného charakteru, protože hodnoty lesku jsou vyšší než u ostatních hydrofobizací.

Tabulka 10 Tukey HSD test na změnu lesku u nátěrů UV2N s hydrofobizací (H1, H2, H3) po 6. týdnech expozice

Tukey HSD test; variable lesk, po 6. týdnech expozice					
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00					
Cell. No.	Typ nátěru	{28}	{32}	{36}	{40}
28	D1UV2N6		0,000	1,000	1,000
32	D2UV2NH16	0,000		0,000	0,000
36	D3UV2NH26	1,000	0,000		1,000
40	D4UV2NH36	1,000	0,000	1,000	

U všech modifikací s přidáním hydrofobní vrstvy H3 na bázi nanočástic a izopropylalkoholu hodnoty lesku dosahovaly nízkých čísel v průběhu celého sledování od začátku stárnutí.

Po stručném shrnutí se dá říct, že *olejový nátěr* bez modifikace nevykázal odolnost vůči změnám lesku.

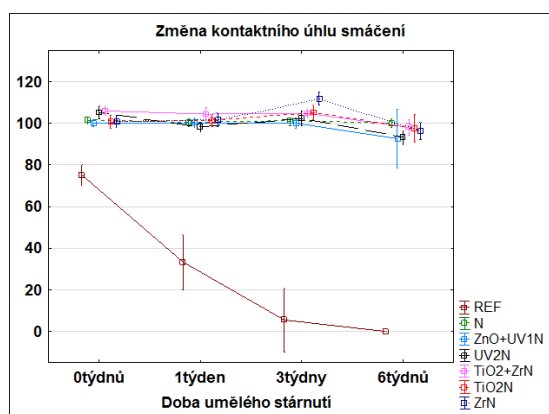
*Nátěry s modifikací nanočástic* nevykázaly lepší odolnost vůči změně lesku oproti olejovému nátěru bez modifikace.

Nejlepší leskovou stálost podle těchto posudků vykazuje nátěrový systém *UV2NH1*, kde jako podkladová vrstva se použil UV stabilizační prostředek na bázi syntetické pryskyřice a pro vrchní vrstvu hydrofobizace H1 na bázi hydrofobních činidel a komplexu nanočásticového kovu. Obecně je také patrné značné ovlivnění změn lesku v závislosti na použité vrchní *hydrofobizaci*.

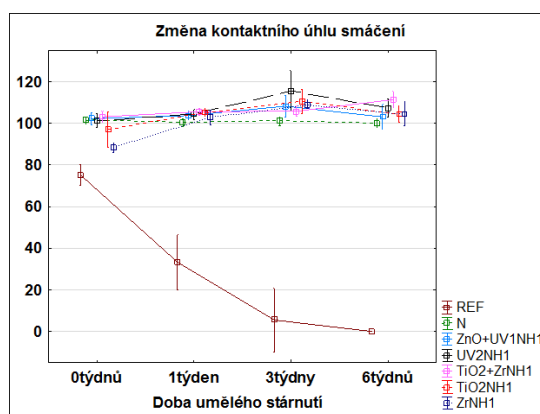
Obecně lesk významně neovlivňuje stabilitu nátěrového systému, způsobuje spíše nežádoucí změny z estetického hlediska, významnější potom bude porovnání vlastností nátěrů na barevnou stálost a smáčivost povrchu, avšak pokles lesku predikuje degradaci nátěru (Pánek et al. 2017).

## 5.2 VYHODNOCENÍ ZMĚNY KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ VODOU

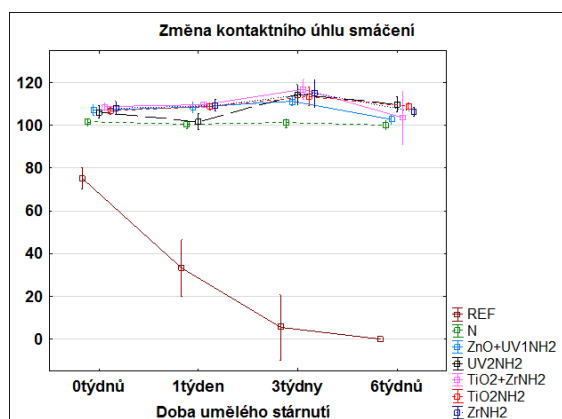
Níže se porovnejí jednotlivé nátěry na odolnost proti nasákavosti vody. Porovnávat se budou jednotlivé druhy nátěrových systémů s různými přísadami nanočástic a UV stabilizátorů spolu s olejovým nátěrem bez modifikací a reference bez nátěru v rámci jednoho grafu. Následně se vyhodnotí vliv různých hydrofobizačních prostředků (H1, H2, H3) na schopnost nátěrů odolávat působící vodě, porovnejí se jednotlivé grafy navzájem. Jak bylo uvedeno výše v metodice, čím vyšší úhel smáčení, tím je povrch odolnější proti pronikání vody. Pokud se kapička destilované vody vsákne do povrchu úplně, úhel smáčení bude dosahovat nulové hodnoty.



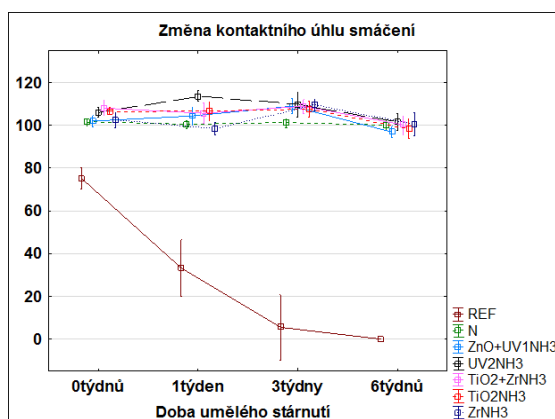
Graf 5 Změna kontaktního úhlu smáčení bez hydrofobizace



Graf 6 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H1



Graf 7 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H2



Graf 8 Změna kontaktního úhlu smáčení s hydrofobizací H3

Jak se dalo očekávat, reference bez nátěru není odolná vůči vsakování vody do dřeva, je sledován strmý pokles úhlů smáčení až do nulové hodnoty, kde se kapka úplně pohltila. Dále není sledován významný rozdíl mezi jednotlivými druhy nátěrů, a to u všech uvedených grafech.

V grafech je pozorovatelná dobrá stabilita olejového nátěru bez modifikací, kde se sleduje kontaktní úhel smáčení kolem  $100^\circ$  od začátku testování až po 6. týdenní expozici v xenonové komoře. U nátěrů s modifikacemi je sledován mírný nárůst a pokles hodnot během expozice, kde se úhly před expozicí a po expozici zase přibližně ztotožňovaly s rozdílem  $5-10^\circ$ .

Dále je vhodné podotknout, že tedy všechny nátěry bez ohledu na modifikace vykázaly pozitivní účinek na smáčivost povrchu, nikde se nesledují výrazné poklesy hodnot kontaktního úhlu smáčení, u všech typů nátěru se sleduje kontaktní úhel smáčení kolem  $100^\circ$ . U všech grafů je podobný průběh křivek, tudíž na nasákavost povrchu jednotlivé druhy hydrofobizací mají vliv  $\pm 5-10^\circ$ .

U grafu 5 (nátěry bez hydrofobizace) a u grafu 8 (s hydrofobizací H3 na bázi izopropylalkoholu a nanočástic) se sledují velmi podobné konečné hodnoty úhlů smáčení, tudíž hydrofobizace H3 nemá výrazný vliv na smáčivost vůči nátěrům bez hydrofobizace. Málo patrný, ale příznivý účinek má hydrofobizace H1 (komplex nanočásticového kovu) a H2 (akrylátová pryskyřice a voskové přísady) na konečný úhel smáčení oproti nátěrům bez hydrofobizace. Hodnoty úhlů u obou hydrofobizací mírně vzrostly nad  $100^\circ$ .

Konečným posudkem tedy je to, že hydrofobizační vrstvy mají určitý příznivý vliv na smáčivost povrchu a to hlavně H1 a H2.

Následující tabulka Tukeyového testu ukazuje statisticky významné změny mezi hydrofobizací H1 a nátěrovými systémy bez hydrofobizace v šestém týdnu stárnutí.

Tabulka 11 Tukey – HSD test na změnu úhlu smáčení mezi nátěry bez hydrofobizace (N) a s H1

Tukey HSD test; variable úhel smáčení po 6 týdnech stárnutí						
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests						
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00						
Cell. No.	Typ nátěru	CN{12}	DN{28}	EN{44}	FN{60}	GN{76}
16	C2ZnO+UV1NH16	0,029	0,083	1,000	1,000	0,948
32	D2UV2NH16	0,000	0,000	0,160	0,084	0,010
48	E2TiO2+ZrNH16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
64	F2TiO2NH16	0,003	0,010	0,988	0,948	0,573
80	G2ZrNH16	0,002	0,006	0,972	0,904	0,471

Zde je vidět, že hlavně nanočástice ZnO+UV1 a nanočástice TiO2+Zr vykazují významné statistické změny, ale podle grafu 6 největších hodnot nabývají nanočástice TiO2+Zr.

Tabulka 12 Tukey – HSD test na změnu úhlu smáčení mezi nátěry bez hydrofobizace (N) a s H2

Tukey HSD test; variable úhel smáčení po 6 týdnech stárnutí						
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests						
Error: Between MS = 10,202, df = 352,00						
Cell. No.	Typ nátěru	{12}	{28}	{44}	{60}	{76}
20	C3ZnO+UV1NH26	0,051	0,133	1,000	1,000	0,981
36	D3UV2NH26	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000
52	E3TiO2+ZrNH26	0,012	0,036	1,000	0,996	0,838
68	F3TiO2NH26	0,000	0,000	0,012	0,005	0,000
84	G3ZrNH26	0,000	0,000	0,488	0,316	0,061

Podle tabulky jsou patrné statisticky významné změny mezi nátěrem bez hydrofobizace a nátěrem s H2. Zde je vidět, že UV2NH2 a TiO2NH2 vykazují hodnoty statisticky významné, podle grafu 9 tyto nanočástice vykazují stejný pozitivní vliv na smáčivost a to v úhlu kolem 110°.

Pro celkové shrnutí se dá říct, že *olejový nátěr* vykázal příznivý dopad na úhel smáčení a to v hodnotě 100°, kde v průběhu expozice nezměnil své ochranné schopnosti vůči smáčivosti povrchu.

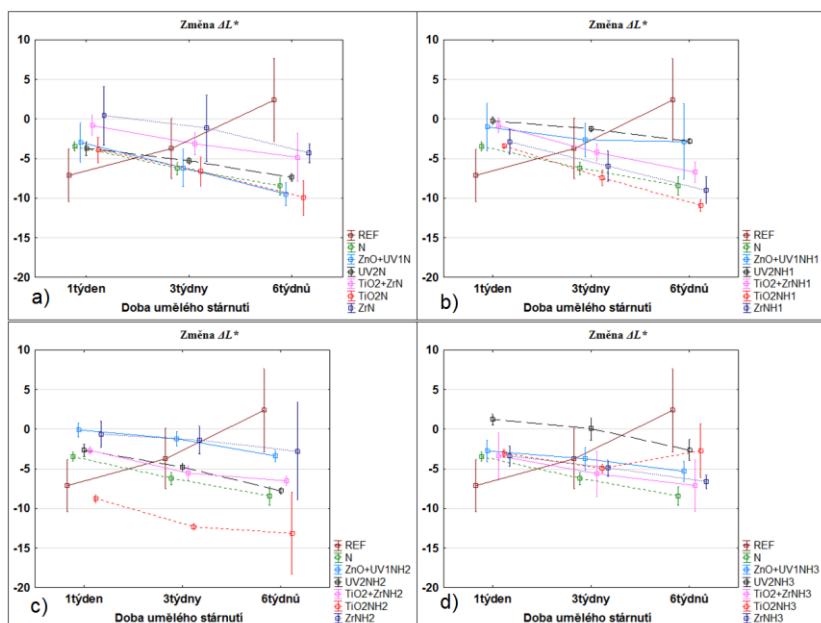
Některé druhy nanočástic mají o něco lepší úhel smáčení po 6 týdnech stárnutí než ostatní nanočástice, konkrétně TiO<sub>2</sub>+ZrNH<sub>1</sub>, UV2NH<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, kde se úhly smáčení pohybují cca kolem 110°, tudíž přísady nanočástic vylepšily odolnost vůči smáčení oproti olejovému nátěru bez jejích přísad. Tyto příznivé účinky se sledují u hydrofobizací H1 a H2, které měly kladný vliv na odolnost nátěru vůči smáčení oproti nátěru bez hydrofobizační vrstvy.

### 5.3 VYHODNOCENÍ BAREVNÝCH ZMĚN

Níže jsou uvedeny grafy a obrázky znázorňující jednotlivé barevné rozdíly  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  v daném čase, taktéž znázorňují celkovou barevnou změnu  $\Delta E^*$ .

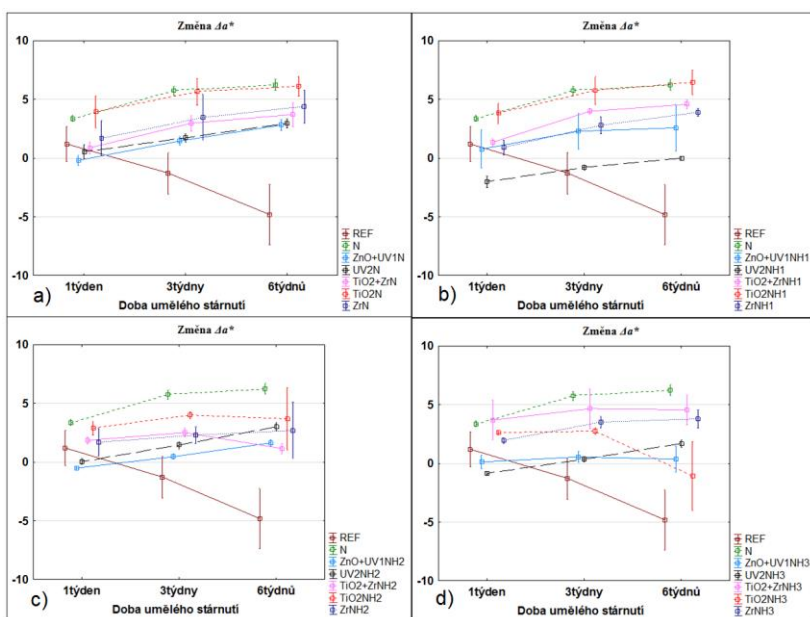
Jak už bylo uvedeno výše,  $\Delta L^*$  vyjadřuje barevný rozdíl mezi jednotlivým měřením v každém čase od černé barvy do bílé. U jednotlivých grafů nejsou pozorovatelné velké změny vzhledem k daným typům hydrofobizací. Výjimku tvoří akorát TiO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, kde vlivem hydrofobizace H2 nátěr ztmavnul víc než u ostatních hydrofobizací a nátěru bez hydrofobní vrstvy. Na obrázku 15 jsou vidět barevné rozdíly hodnot  $\Delta a$  (červená -60, zelená +60) v závislosti na jednotlivých hydrofobizačních vrstvách, na obrázku 16 pak barevné rozdíly  $\Delta b$  (-60 modrá, +60 žlutá).

Pro lepší vyhodnocení barevných změn a účinku jednotlivých nanočástic, UV stabilizátorů a hydrofobizací na barevnou stálost se popíší a vyhodnotí grafy znázorňující celkovou barevnou změnu  $\Delta E^*$ .



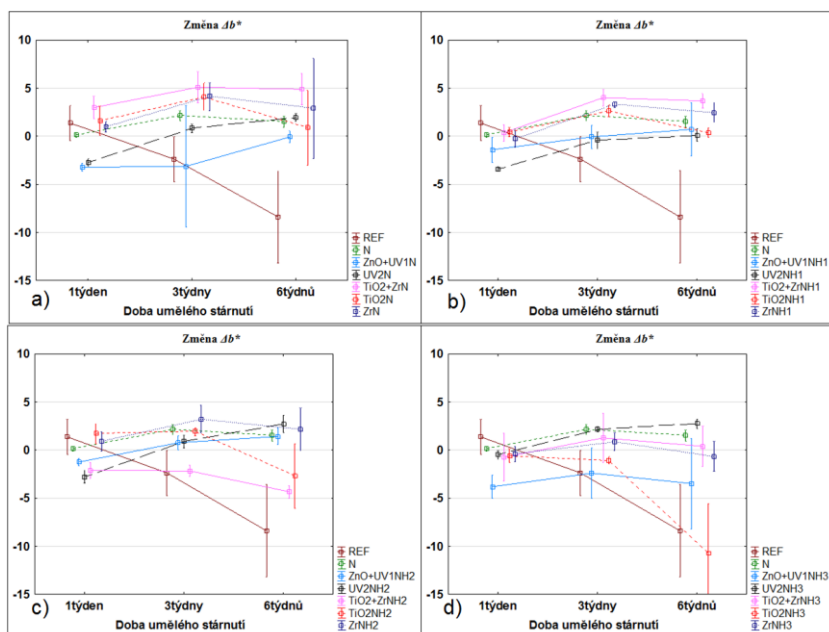
Obrázek 14 Změna barevného rozdílu  $\Delta L^*$

(a - změna barevného rozdílu  $\Delta L^*$  bez hydrofobizace, b - změna barevného rozdílu  $\Delta L^*$  s hydrofobizací H1, c- změna barevného rozdílu  $\Delta L^*$  s hydrofobizací H2, d – změna barevného rozdílu  $\Delta L^*$  s hydrofobizací H3)



Obrázek 15 Změna barevného rozdílu  $\Delta a^*$

(a) - změna barevného rozdílu  $\Delta a^*$  bez hydrofobizace, b) - změna barevného rozdílu  $\Delta a^*$  s hydrofobizací H1, c)- změna barevného rozdílu  $\Delta a^*$  s hydrofobizací H2, d) – změna barevného rozdílu  $\Delta a^*$  s hydrofobizací H3)



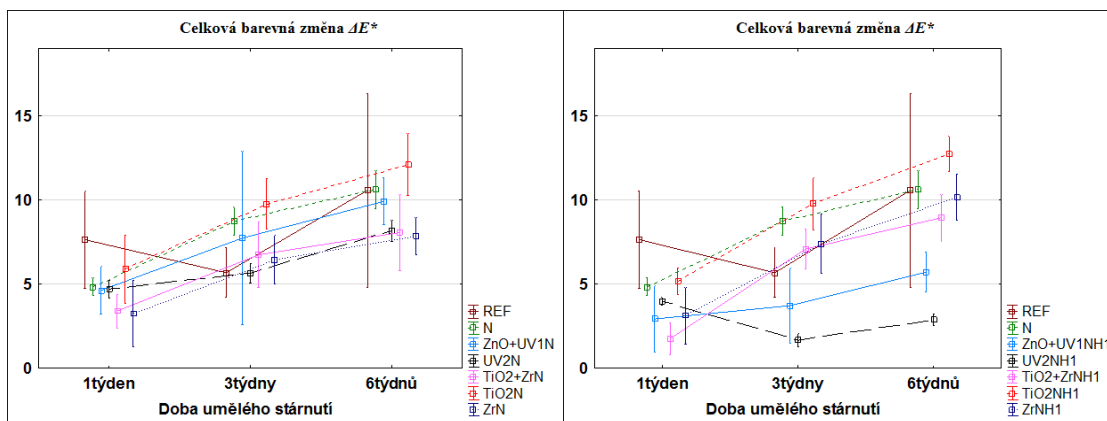
Obrázek 16 Změna barevného rozdílu  $\Delta b^*$

a) - změna barevného rozdílu  $\Delta b^*$  bez hydrofobizace, b) - změna barevného rozdílu  $\Delta b^*$  s hydrofobizací H1, c)- změna barevného rozdílu  $\Delta b^*$  s hydrofobizací H2, d) – změna barevného rozdílu  $\Delta b^*$  s hydrofobizací H3)

Následně se popíší grafy uvádějící celkové barevné změny nátěrů v závislosti na modifikacích nátěrového systému. Jak bylo uvedeno v metodice, barevná změna se považuje za nerozpoznatelnou do 2 jednotek, za vysokou barevnou odlišnost se považují nátěry se změnou hodnot o 6 jednotek, pak úplně odlišná barva se sleduje u nátěrů dosahujících víc jak 12 jednotek.

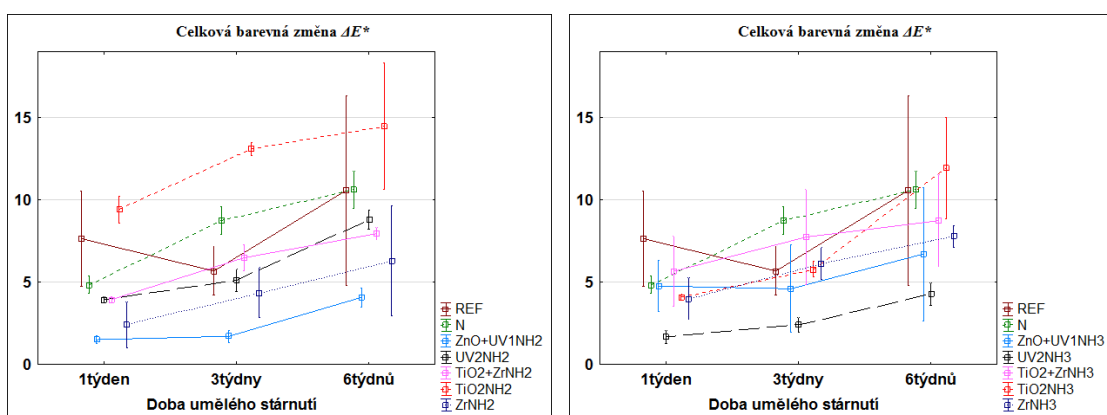
Nejdříve se porovnají jednotlivé nátěry s různými modifikacemi mezi sebou, potom se ohodnotí i vliv určitých hydrofobizací na různé nátěrové systémy.





Graf 9 Celková barevná změna  $\Delta E^*$  bez hydrofobizace

Graf 10 Celková barevná změna  $\Delta E^*$  s hydrofobizací H1



Graf 11 Celková barevná změna  $\Delta E^*$  s hydrofobizací H2

Graf 12 Celková barevná změna  $\Delta E^*$  s hydrofobizací H3

U neupraveného vzorku se sledují docela velké výkyvy v hodnotách barevné změny ale i v jednotlivých místech měření, kde v 6. týdnu je povrch viditelně barevně nestabilní. Na některých místech měření je viditelná velká barevná změna až do odlišné barvy, ovšem někdy si vzorek zachoval podobný barevný odstín. To znamená, že ve výsledku vznikají zásadní nežádoucí barevné rozdíly a to i lokálně.

Je vidět, že nátěr bez přísad nanočástic (*olejový nátěr*) nezachoval svou barevnou stabilitu, v průběhu expozice hodnota barevné změny stoupla nahoru a to o 10 - 12 jednotek, kde už se to vnímá jako odlišná barva nátěru.

Barevnou stabilitu nezachovaly nanočástice  $TiO_2$  a to ani u jednoho typu hydrofobizace, dokonce u hydrofobizace H1 vykazují největší barevnou odlišnost až 15 jednotek, kde už se to považuje za zcela odlišnou barvu.

Nejlepší barevná stabilita je vidět u nátěru s přísadami nanočástic  $ZnO+UV1$  (graf 11) a u nátěru s UV stabilizátorem UV2 (graf 10,12). S přidáním hydrofobizační vrstvy H1 a H3 vykazují nižší barevné změny nátěry s UV stabilizátory na bázi syntetické pryskyřice. S přidáním vrstvy H2 lepší vlastnosti vykazuje materiál s přísadami nanočástic  $ZnO+UV1$ .

V závislosti na typu *hydrofobizačního prostředku* se mění i barevná stálost jednotlivých nátěrů. Každý druh hydrofobizace vykázal příznivý vliv na barevnou změnu nátěrů v porovnání s povlaky bez hydrofobní vrstvy.

Celkově tedy nejlepší odolnost vůči změnám barevného odstínu vykazují nátěry s přídavkem nanočástic  $ZnO+UV1$  ( $ZnO+UV1NH_2$ ) a nátěry s UV stabilizátory ( $UV2NH_1$  a  $UV2NH_3$ ) bez přídavku nanočástic.

#### 5.4 VIZUÁLNÍ VYHODNOCENÍ VZORKŮ

Pro lepší vizualizaci rozdílů barevných odstínů a změny odolnosti nátěru během vystavení v UV komorách se použily naskenované vzorky před expozicí a po 6 týdnech umělého stárnutí (*naskenováno v laboratoři ČZU-FLD, 2017*).

Následně se budou porovnávat jednotlivé skupiny vzorků a vyhodnotí se stálost a odolnost nátěrů především vůči barevným změnám, někdy viditelným změnám lesku povrchu a vyhodnotí se celková výsledná stabilita a vzhled nátěrů. Porovná se především vliv daných nanočástic na vybrané vlastnosti nátěrů.



Obrázek 17 Skupina vzorků A (REF) a B (N) před a po expozici

U reference bez povrchové úpravy se sledují výrazné barevné změny vlivem působení nasimulované povětrnosti. Vzorky vizuálně poměrně zesvětlaly, což se vysvětluje destrukcí ligninu a následnému vyplavení ze dřeva působením srážkové vody (Reinprecht a kol., 2016). Navíc jsou zde patrné i výrazné trhliny, které potom způsobují rychlejší degradaci dřeva. U povrchu s olejovým nátěrem bez modifikace je též výrazně viditelný barevný odstín, což je často nežádoucí u transparentních nátěrových systémů a rovněž i textura dřeva je méně viditelná v porovnání s původními vzorky.



Obrázek 18 Skupina vzorků C (ZnO +UV1NH123) před a po expozici

Podle vzhledu vzorky s přísadami nanočástic ZnO spolu s UV stabilizátorem na bázi HALS a bezotriazolu vykazují docela příznivé výsledné účinky na barevnou stálost a celkový vzhled. Textura je méně výrazná než u původních vzorků, ale nátěr si zachoval celkem dobrou stabilitu.



Obrázek 19 Skupina vzorků D (UV2NH123) před a po expozici

Podle vizuálního hodnocení u této skupiny vzorků s přidavkem UV stabilizačních prostředků na bázi syntetické pryskyřice jsou patrné nejmenší barevné a estetické ztráty během expozice v UV komoře. U vzorků D3 s hydrofobizací H2 na bázi akrylátové pryskyřice a voskových přísad je stále dobře rozlišitelný rozdíl mezi jarním a letním dřevem.



*Obrázek 20 Skupina vzorků E ( $\text{TiO}_2+\text{ZrNH123}$ ) před a po expozici*

I tato skupina vzorků zachovala více méně celistvost nátěrového systému, ale změnila se, podle vizuálního hodnocení, barva nátěru, respektive barevný odstín. Celkově nátěr zmatněl, tedy je pozorovatelná ztráta lesku, která může být způsobena přidáním nanočástic  $\text{TiO}_2+\text{Zr}$ .



*Obrázek 21 Skupina vzorků F ( $\text{TiO}_2\text{NH123}$ ) před a po expozici*

Na první pohled tato skupina vzorků vykazuje nejmenší odolnost vůči uměle vytvořeným povětrnostním podmínkám, nátěr nezachoval svou celistvost a vizuálně to nevypadá přijatelně.



*Obrázek 22 Vzorky G ( $\text{ZrNH123}$ ) před a po expozici*

Rovněž i tato skupina vzorků podle vizuálního hodnocení nezachovala celistvost nátěru a je pozorovatelná ztráta lesku, taktéž vzorky viditelně změnily barevný odstín.

Ve výsledku tohoto ohodnocení tedy skupina vzorků C a D zachovala původní vlastnosti nátěru v maximální míře, naopak skupina vzorků F a G vykazuje největší estetické ztráty nátěrových systémů.

Na závěr by bylo vhodné podotknout, že vizuální hodnocení je častokrát nepřesné a subjektivní, každý pozorovatel výsledné vlastnosti nátěru může vnímat odlišně.

## 6 DISKUZE

V této kapitole se porovnají výsledky předchozích výzkumů uvedených v teoretické části práce s výsledky a posudky tohoto výzkumu. Práce zahrnuje porovnání různých naterových systémů olejového transparentního nátěru v kombinaci s různými přísadami nanočástic, UV stabilizátorů a hydrofobních prostředků. Na pozorování vlastností nátěrů se použil i olejový nátěr samotný bez modifikací a požila se také reference bez nátěru.

Potvrdily se znalosti o tom, že je potřeba dřevo chránit nátěry, aby mohlo vydržet co nejdéle, a že přirozená odolnost dřeva vůči vnějším činitelům taktéž nestačí. Modřínový vzorek nenatřený poměrně vysoce zesvětlal a vytvořily se trhliny, které potom vedou k relativně rychlé degradaci dřeva.

V předchozích výzkumech se ukázalo (*Pawan a kol., 2018*), že přísady nanočástic vykazaly lepší schopnost odolávat povětrnostním podmínkám oproti nátěrům bez jejich obsahu. V této práci se taktéž sleduje příznivý dopad nanočástic na odolnost nátěru vůči povětrnosti oproti olejovému nátěru bez modifikace. Transparentní nátěr na bázi rostlinných olejů se ukázal jako průměrně odolný vůči propustnosti vody, ale nebyl schopný zachovat původní lesk povrchu a barevnou stálost. Dále se v některých výzkumech uvádí (*Sow a kol., 2011*), že nanočástice snížily lesk povrchu v důsledku zvýšení drsnosti. Zde je tento účinek také zpozorován, hlavně v důsledku působení TiO<sub>2</sub>. V některých výzkumech bylo prokázáno CITJU, že nanočástice ZnO omezily barevnou změnu nátěru, což se i v této práci potvrdilo. V Dalším výzkumu (*Hasani a kol., 2018*) se porovnávají klasické UV absorbéry s nanočásticemi oxidu grafenu, kde se ukázal oxid grafenu jako účinnější přídavek oproti UV absorbérům. V této práci UV stabilizátory na bázi syntetických pryskyřic s hydrofobizační vrstvou vykazaly lepší ochranné vlastnosti než některé přísady nanočástic.

A nakonec jak bylo uvedeno i v některých člancích CITJU, je potřeba i nadále provádět výzkumy a posudky, protože vhodnou kombinací nanočástic a dalšími modifikacemi se může docílit maximální ochrana proti povětrnosti.

## 7 ZÁVĚR

Výsledkem této práce má být doporučení vhodného přídavku nanočástic za účelem zvýšení vlastností na dřevo v exteriérových podmínkách.

Porovnávalo se navzájem 21 druhů transparentních nátěrových systémů, kde u každého nátěru hlavní vrstvu tvořil transparentní nátěr na bázi rostlinných olejů s různými modifikacemi nanočástic, UV stabilizačních prostředků a hydrofobních vrstev. V průběhu vystavení vzorků umělému stárnutí se měřil kontaktní úhel smáčení vodou, lesk, a barevná změna u jednotlivých vzorků.

Z výsledků plyne, že olejový nátěr bez modifikací je poměrně odolný vůči nasákavosti vody, hodnota kontaktního úhlu činí cca 100°, avšak nátěr není odolný vůči barevným změnám a nezachoval původní lesk, hodnoty lesku prudce klesly po prvním týdnu expozice. To znamená, že s přidáním určitých druhů nanočástic a hydrofobních prostředků se jeho vlastnosti zlepšily. Podle vizuálního hodnocení, které má také vliv na výsledný výběr vhodného nátěru, nejlepší barevnou stálost vykazují vzorky s nátěrem obsahujícím nanočástice ZnO+UV1 (UV stabilizátor na bázi HALS a benzotriazolu) a vzorky s nátěrem obsahujícím UV stabilizátor UV2 (stabilizátor na bázi syntetické pryskyřice).

Na barevnou a leskovou stálost mají kladný vliv použité hydrofobizace, kde v kombinaci s dalšími přísadami o hodně vylepšily negativní změnu barevného odstínu v porovnání s nátěrem bez hydrofobizace. Konkrétně jako nejlepší hydrofobní vrstva se podle výše uvedených grafů a tabulek jeví hydrofobizace H1 na bázi hydrofobních činidel a komplexu nanočásticového kovu. Výrazné zlepšení se pozoruje ve změnách lesku, kde skoro všechny nanočástice poměrně dobře odolávaly ztrátám lesku s hydrofobizací H1.

Největší leskavou stálost zachovaly nátěry UV2NH1 (UV stabilizátor na bázi syntetických pryskyřic) s hydrofobizací H1. Kontaktní úhel smáčení se výrazně nelišil u jednotlivých nátěrových systémů, všechny nátěry poměrně dobře odolávaly průniku vody do dřeva. Nejlepší úhel smáčení, ale ne moc odlišný od

ostatních hodnot, vykazují nátěry s hydrofobizací H1 a hydrofobizací H2 (na bázi akrylátové pryskyřice a voskových přísad) a to u TiO<sub>2</sub>+Zr a UV2, kontaktní úhel smáčení činil cca 110°. Důležitým faktorem je odolnost nátěru vůči barevným změnám. Zde nejlepších hodnot dosahují opět nanočástice ZnO a UV2 v kombinaci s H1 a H2.

Výsledným posudkem tedy je, že olejový nátěr s přídavkem nanočástic ZnO v kombinaci s UV stabilizátorem na bázi HALS a benzotiazolu (ZnO+UV1) vykazuje nejlepší výsledné vlastností na barevnou stálost a leskovou stabilitu. U smáčivosti povrchu dosahuje úhel smáčení 100°. V kombinaci s hydrofobizací H1 (na bázi komplexu nanočásticového kovu) vykazuje ZnO+UV1 odolnost proti změnám lesku, a v kombinaci z H2 (na bázi akrylátové pryskyřice a voskových přísad) vykazuje nejlepší barevnou stálost. Dále nejlepších hodnot v barevné stabilitě a odolnosti proti ztrátě lesku dosahují UV stabilizátory UV2 na bázi syntetických pryskyřic v kombinaci s hydrofobizací H1 na bázi komplexu nanočásticového kovu.



## 8 SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

### Publikace a knihy

- PÁNEK, Miloš. *Nátěry na dřevo a jejich testování*. 1. FLD - ČZU v Praze: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2015. ISBN 978-80-213-2548-7.
- REINPRECHT, Ladislav. *Ochrana dřeva: vysokoškolská učebnica. Vo Zvolene*: Technická univerzita, 2008. ISBN 978-80-228-1863-6.
- REINPRECHT, Ladislav a Miloš PÁNEK. *Trvanlivost a ochrana dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2016. ISBN 978-80-213-2660-6.
- KUČEROVÁ, Irena. *Nátěry oken - historie a současnost*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha 6: Ústav chemické technologie restaurování památek, 2005.
- SVATONĚ, Josef. *Ochrana dřeva*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2000. ISBN 80-7157-435-x.
- HUMHAL, Josef. *Povrchové úpravy dřeva a jejich vazby na konstrukční systémy*. Fakulta lesnická a dřevařská, 2012. Disertační práce. Česká zemědělská univerzita v Praze.
- VODIČKOVÁ, Erika. *Všetko o dreve v interiéri a exteriéri*. Renovujeme, stavíme, zariaďujeme. Bratislava: Jaga Group, 2008. ISSN 1335-9142.
- TARAFDAR, J. C. a Tapan ADHIKARI. Nanotechnology in Soil Science. *Soil Science: An Introduction*. Rattan, R. K. a kol., 2015, s. 35.
- SRIVASTAVA, Seweta, Ravindra KUMAR a Vinit PRATAP. *Wood Decaying Fungi*. Cristina Sevensco. Germany: Lambert Academic, 2013. ISBN 978-3-659-32637-0.
- FEDERAL ENVIRONMENT AGENCY (ED.). *Use of nanomaterials in coatings*. Germany: Federal Environment Agency, 2014.
- SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory: učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.

## Vědecké články

- RUŽINSKÁ, Eva. Analýza faktorov Podmieňujúcich kvalitu Povrchových úprav dreva Pre optimalizáciu výrobných Procesov finalizácie Drevárskych výrobkov. *MLADÁ VEDA / YOUNG SCIENCE*. Slovenská republika: UNIVERSUM, 2018, **6**(2), 162-173. ISSN 1339-3189.
- HASANI, M., M. MAHDAVIAN, H. YARI a B. RAMEZANZADEH. Versatile protection of exterior coatings by the aid of graphene oxide nano-sheets; comparison with conventional UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*. 2018, **116**, 90-101. ISSN 0300-9440.
- CRISTEA, Mirela Vlad, Bernard RIEDL a Pierre BLANCHET. Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood. *Progress in Organic Coatings*. 2011, **72**(4), 755-762. ISSN 0300-9440.
- PAWAN K., Mishra a kol. Changing Face of Wood Science in Modern Era: Contribution of Nanotechnology. *Recent Patents on Nanotechnology*. Bentham Science Publishers, 2018, **12**(1), 13-21(29). DOI: <https://doi.org/10.2174/1872210511666170808111512>.
- ALAMRI, Haleema a kol. Self-cleaning superhydrophobic epoxy coating based on fibrous silica-coated iron oxide magnetic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, **513**, 349-356.
- WAN, Caichao a kol. Hydrothermal synthesis of zirconium dioxide coating on the surface of wood with improved UV resistance. *Applied Surface Science*. Harbin 150040, China: Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, 2014, **321**, 38-42.
- FUFU, Selamawit Mamo a kol. Effects of TiO<sub>2</sub> and clay nanoparticles loading on weathering performance of coated wood. *Progress in Organic Coatings*. 2013, **76**(10), 1425-1429.
- SALLA, Jayashree a kol. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, **97**(4), 592-596.
- SOW, Caroline, Bernard RIEDL a Pierre BLANCHET. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011, **8**(2), 211-221.

- AUCLAIR, Nicolas, Bernard RIEDL, Vincent BLANCHARD a Pierre BLANCHET. Improvement of Photoprotection of Wood Coatings by Using Inorganic Nanoparticles as Ultraviolet Absorbers. *Forest Products Journal*. 2011, **61**(1), 20-27.
- PÁNEK, M. – OBERHOFNEROVÁ, E. – ZEIDLER, A. – ŠEDIVKA, P. Efficacy of Hydrophobic Coatings in Protecting Oak Wood Surfaces during Accelerated Weathering. *Coatings*, 2017, roč. 7, č. 10, s. 1-15. ISSN: 2079-6412.

## Elektronické zdroje

- *Studio X Solutions* [online]. South Africa: Studio X Solutions, 2018 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.studiox.co.za/>
- *Nanoshel* [online]. Wilmington DE: NANOSHEL, 2014 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: [www.nanoshel.com](http://www.nanoshel.com)
- *Nano research lab* [online]. Indie: Nano Labs, 2012 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <http://www.nanolabs.co.in>
- EVANS, Philip, Jonathan HAASE, A. SEMAN a Makoto KIGUCHI. The Search for Durable Exterior Clear Coatings for Wood. *Coatings* [online]. 2015, 5(4), 830-864 [cit. 2018-04-12]. DOI: 10.3390/coatings5040830. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-6412/5/4/830>
- DOBROVODSKÁ, Lenka a kol. *Vývojové trendy v použití ochranných povlaků* [online]. Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika: Hotel RELAX, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, 2009 [cit. 2018-04-12]. ISBN 978-80-87294-12-3. Dostupné z: [http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/nanocon\\_09/index.htm](http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/index.htm)
- KUBOVSKÝ, Ivan, Miroslav GAŠPARÍK a František KAČÍK. Nanomateriály a vybrané oblasti ich využitia. *TZB-info* [online]. Praha: Topinfo, 2017 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: [www.tzb-info.cz](http://www.tzb-info.cz)
- KLOUDA, Karel, Lenka FRIŠHANSOVÁ a Josef SENČÍK. Nanočástice, nanotechnologie a nanoproducty a jejich vazba na bezpečnost a ochranu zdraví při práci. *Oborový portál pro BOZP* [online]. Praha 1: Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2016 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <http://www.bozpinfo.cz/>
- ODBOR 03600. Definice nanomateriálu - Doporučení Komise 2011/696/EU. *Ministerstvo průmyslu a obchodu*[online]. Washingtonova 13, 2018, 1.11.2011 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/>

- HÁJKOVÁ, Anežka. Stanovení povrchových vlastností (barva, lesk) materiálů exponovaných za podmínek simulující vnější prostředí v QUV panelu. *DocPlayer* [online]. 2018 © DocPlayer.cz, 2018, 2017 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/>

## **Technické normy**

- ČSN EN 927-6. *Nátěrové hmoty - Povlakové materiály a povlakové systémy pro dřevo ve vnějším prostředí - Část 6: Expozice povlaků dřeva umělému stárnutí s použitím fluorescenčních UV lamp a vody*. 2/07. ve věstníku: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2006.
- CIE. *Commission Internationale de l'Eclairage: Colorimetry*. 2nd Edition. Vienna: Commission Internationale de l'Eclairage, 1986.
- ISO 7724-3. *Paints and varnishes -- Colorimetry -- Part 3: Calculation of colour differences*. 1. 1984.
- ČSN EN ISO 2813. *Nátěrové hmoty – Stanovení čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°*. 67 3066. Evropský výbor pro normalizaci, 2014.

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

<b>Příloha 1</b> Tukey HSD test; variable $dE^*$ po 6. týdnech stárnutí .....	61
<b>Příloha 2</b> Tukey HSD test; variable lesk po 6. týdnech stárnutí .....	62
<b>Příloha 3</b> Tukey HSD test; variable úhel smáčení po 6. týdnech stárnutí .....	63
<b>Příloha 4</b> Průměrné hodnoty lesku.....	64
<b>Příloha 5</b> Průměrné hodnoty úhlu smáčení.....	65
<b>Příloha 6</b> Průměrné hodnoty $\Delta E^*$ .....	66

**Příloha 1** Tukey HSD test; variable dE\* po 6. týdnech stárnutí

No.	Tukey HSD test; variable dE* po 6. týdnech stárnutí	{3}	{6}	{9}	{12}	{15}	{18}	{21}	{24}	{27}	{30}	{33}	{36}	{39}	{42}	{45}	{48}	{51}	{54}	{57}	{60}	{63}	{66}	
3	Typ náteru																							
3	A1REF6	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,051	0,972	0,000	1,000	0,000	0,947	1,000	0,895	1,000	1,000	0,997	0,047	1,000	0,844	1,000	0,008	0,789	
6	B2N6	1,000	1,000	0,000	0,043	0,962	0,404	0,000	0,000	1,000	0,000	0,931	1,000	0,870	1,000	1,000	0,998	0,056	1,000	0,812	1,000	0,007	0,752	
9	C1ZnO+UV1N6	1,000	0,013	0,000	0,000	0,404	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,996	0,769	0,002	1,000	0,999	1,000	0,120	0,998	
12	C2ZnO+UV1NH16	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,890	0,963	0,751	0,507	1,000	0,982	0,378	0,994	0,575	0,000	0,000	0,000	0,000	0,997	0,004	1,000	0,999	
15	C3ZnO+UV1NH26	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,890	0,021	1,000	0,001	1,000	0,031	0,000	0,050	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,069	0,000	0,995	0,090	
18	C4ZnO+UV1NH36	0,051	0,043	0,404	1,000	0,890	1,000	0,058	0,000	0,999	0,968	1,000	0,994	1,000	0,999	0,000	0,000	0,000	0,000	0,208	1,000	1,000	1,000	
21	D1UV2N6	0,972	0,962	1,000	0,963	0,021	1,000	0,000	0,000	1,000	0,048	1,000	1,000	1,000	1,000	0,038	0,002	0,000	0,076	1,000	1,000	1,000	1,000	
24	D2UV2NH16	0,000	0,000	0,000	0,751	1,000	0,058	0,000	0,000	0,000	0,003	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,243	0,000	
27	D3UV2NH26	1,000	1,000	1,000	0,507	0,001	0,999	1,000	0,000	0,000	0,003	1,000	1,000	1,000	0,321	0,041	0,000	0,000	0,479	1,000	1,000	0,942	1,000	
30	D4UV2NH36	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,968	0,048	1,000	0,003	0,003	0,068	0,001	0,105	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,140	0,000	1,000	0,177	
33	E1TiO2+ZrN6	0,947	0,931	1,000	0,982	0,031	1,000	1,000	0,000	1,000	0,068	1,000	1,000	1,000	1,000	0,443	0,070	0,000	0,053	1,000	0,999	1,000	1,000	
36	E2TiO2+ZrNH16	1,000	1,000	1,000	0,378	0,000	0,994	1,000	0,000	1,000	0,001	1,000	1,000	1,000	1,000	0,015	0,001	0,000	0,033	1,000	1,000	0,876	1,000	
39	E3TiO2+ZrNH26	0,895	0,870	1,000	0,994	0,050	1,000	1,000	0,000	1,000	0,105	1,000	1,000	1,000	1,000	0,268	0,031	0,000	0,414	1,000	0,995	1,000	1,000	
42	E4TiO2+ZrNH36	1,000	1,000	1,000	0,575	0,001	0,999	1,000	0,000	1,000	0,004	1,000	1,000	1,000	1,000	0,015	0,001	0,000	0,033	1,000	1,000	0,963	1,000	
45	F1TiO2N6	1,000	1,000	0,996	0,000	0,000	0,000	0,038	0,000	0,321	0,000	0,026	0,443	0,015	0,268	1,000	0,981	1,000	0,011	1,000	0,000	0,007	0,000	
48	F2TiO2NH16	0,997	0,998	0,769	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,041	0,000	0,001	0,070	0,001	0,031	1,000	1,000	1,000	0,929	0,000	0,008	0,000	0,000	
51	F3TiO2NH26	0,047	0,056	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,981	1,000	1,000	0,936	0,000	0,008	0,000	0,000	
54	F4TiO2NH36	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,076	0,000	0,479	0,000	0,053	0,614	0,033	0,414	1,000	1,000	0,936	0,023	1,000	0,000	0,017	0,000	
57	G1ZrN6	0,844	0,812	0,999	0,997	0,069	1,000	1,000	0,000	1,000	0,140	1,000	1,000	1,000	1,000	0,011	0,000	0,000	0,023	0,988	1,000	0,047	0,978	
60	G2ZrNH16	1,000	1,000	1,000	0,004	0,000	0,208	1,000	0,000	1,000	0,000	0,999	1,000	0,995	1,000	1,000	0,929	0,008	1,000	0,988	0,047	0,978	1,000	
63	G3ZrNH26	0,008	0,007	0,120	1,000	0,995	1,000	1,000	0,243	0,942	1,000	1,000	0,876	1,000	0,963	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,047	0,978	1,000	
66	G4ZrNH36	0,789	0,752	0,998	0,999	0,090	1,000	1,000	0,000	1,000	0,177	1,000	1,000	1,000	1,000	0,007	0,000	0,000	0,017	1,000	0,978	1,000	1,000	

**Příloha 3** Tukey HSD test; variable úhel smáčení po 6. týdnech stárnutí

Tukey HSD test; variable úhel smáčení po 6 týdnech stárnutí

No.	Typ nátěru	{4}	{8}	{12}	{16}	{20}	{24}	{28}	{32}	{36}	{40}	{44}	{48}	{52}	{56}	{60}	{64}	{68}	{72}	{76}	{80}	{84}	{88}	
8	A1REF6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
12	B2N6	0,793	0,029	0,051	1,000	0,945	0,835	0,078	1,000	1,000	0,007	1,000	1,000	0,007	1,000	1,000	1,000	0,244	1,000	1,000	0,244	1,000	1,000	0,990
16	C1ZnO+UV1N6	0,000	0,793	0,029	0,051	1,000	0,945	0,835	0,078	1,000	1,000	0,007	1,000	1,000	0,007	1,000	1,000	0,244	1,000	1,000	0,244	1,000	1,000	0,990
20	C2ZnO+UV1NH16	0,000	0,029	1,000	0,991	0,083	1,000	0,938	1,000	1,000	0,477	1,000	1,000	0,477	1,000	1,000	1,000	0,997	1,000	1,000	0,997	1,000	1,000	0,948
24	C3ZnO+UV1NH26	0,000	0,051	1,000	0,998	0,133	1,000	0,871	1,000	1,000	0,351	1,000	1,000	0,351	1,000	1,000	1,000	0,987	1,000	1,000	0,987	1,000	1,000	0,981
28	C4ZnO+UV1NH36	0,000	0,051	1,000	0,991	0,998	1,000	0,027	0,000	1,000	1,000	0,000	0,951	1,000	1,000	1,000	0,780	0,001	1,000	1,000	0,689	0,135	1,000	0,851
32	D1UV2N6	0,000	0,027	0,000	0,494	1,000	0,000	0,036	0,921	1,000	0,010	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,006	0,000	0,000	0,006	0,000	0,851	0,851
36	D2UV2NH16	0,000	0,027	0,000	0,435	0,002	1,000	0,987	0,097	0,001	1,000	1,000	0,078	1,000	1,000	1,000	0,770	1,000	0,003	0,000	1,000	1,000	0,936	0,936
40	D3UV2NH26	0,000	0,027	0,000	0,435	0,002	1,000	0,987	0,097	0,001	1,000	1,000	0,078	1,000	1,000	1,000	0,770	1,000	0,003	0,000	1,000	1,000	0,936	0,936
44	D4UV2NH36	0,000	0,027	0,000	0,435	0,002	1,000	0,987	0,097	0,001	1,000	1,000	0,078	1,000	1,000	1,000	0,770	1,000	0,003	0,000	1,000	1,000	0,936	0,936
48	E1TiO2+Zn6	0,000	0,007	0,000	0,477	0,351	0,000	0,000	1,000	1,000	0,078	0,000	0,686	0,009	0,000	0,908	1,000	0,988	0,012	1,000	1,000	0,972	0,488	1,000
52	E2TiO2+ZnH16	0,000	0,007	0,000	0,477	0,351	0,000	0,000	1,000	1,000	0,078	0,000	0,686	0,009	0,000	0,908	1,000	0,988	0,012	1,000	1,000	0,972	0,488	1,000
56	E3TiO2+ZnH26	0,000	0,012	1,000	1,000	0,951	0,036	1,000	0,987	1,000	1,000	0,686	1,000	0,009	1,000	1,000	0,288	1,000	1,000	0,838	1,000	1,000	1,000	1,000
60	E4TiO2+ZnH36	0,000	0,012	1,000	1,000	0,951	0,036	1,000	0,987	1,000	1,000	0,686	1,000	0,009	1,000	1,000	0,288	1,000	1,000	0,838	1,000	1,000	1,000	1,000
64	F1TiO2N6	0,000	0,003	1,000	1,000	0,780	0,010	1,000	1,000	1,000	0,988	0,908	1,000	0,948	1,000	1,000	0,948	1,000	0,995	0,573	1,000	1,000	1,000	1,000
68	F2TiO2NH16	0,000	0,003	1,000	1,000	0,780	0,010	1,000	1,000	1,000	0,988	0,908	1,000	0,948	1,000	1,000	0,948	1,000	0,995	0,573	1,000	1,000	1,000	1,000
72	F3TiO2NH26	0,000	0,003	1,000	1,000	0,780	0,010	1,000	1,000	1,000	0,988	0,908	1,000	0,948	1,000	1,000	0,948	1,000	0,995	0,573	1,000	1,000	1,000	1,000
76	F4TiO2NH36	0,000	0,003	1,000	1,000	0,780	0,010	1,000	1,000	1,000	0,988	0,908	1,000	0,948	1,000	1,000	0,948	1,000	0,995	0,573	1,000	1,000	1,000	1,000
80	G1Zn6	0,000	0,002	1,000	1,000	0,689	0,006	1,000	1,000	1,000	0,972	0,950	1,000	1,000	1,000	1,000	0,904	1,000	1,000	0,986	0,471	1,000	1,000	1,000
84	G2ZnH16	0,000	0,002	1,000	1,000	0,689	0,006	1,000	1,000	1,000	0,972	0,950	1,000	1,000	1,000	1,000	0,904	1,000	1,000	0,986	0,471	1,000	1,000	1,000
88	G3ZnH26	0,000	0,002	1,000	1,000	0,689	0,006	1,000	1,000	1,000	0,972	0,950	1,000	1,000	1,000	1,000	0,904	1,000	1,000	0,986	0,471	1,000	1,000	1,000
	G4ZnH36	0,000	0,002	1,000	1,000	0,689	0,006	1,000	1,000	1,000	0,972	0,950	1,000	1,000	1,000	1,000	0,904	1,000	1,000	0,986	0,471	1,000	1,000	1,000

## Příloha 4 Průměrné hodnoty lesku

Lesk 60°	Doba expozice (týdny)	Průměr	SMODCH	Druh nátěru	Doba expozice (týdny)	Průměr	SMODCH
Druh nátěru				Druh nátěru	Σ	17,48627	13,08835
A1REF	0	3,58000	0,77266	E2TiO2+ZrNH1	0	43,16000	4,43937
	1	3,44000	1,16748		1	32,28000	7,11878
	3	4,18000	1,44465		3	31,24000	7,91505
	6	5,32000	1,80472		6	27,92000	8,34877
B2N	0	41,92000	4,05117	E3TiO2+ZrNH2	0	33,60000	3,21170
	1	13,06000	0,81731		1	9,60000	1,27475
	3	10,12000	0,43243		3	7,36000	0,97622
	6	11,10000	0,52440		6	7,78800	1,20321
C1ZnO+UV1N	0	35,32000	4,19786	E4TiO2+ZrNH3	0	11,20000	1,69115
	1	12,76000	0,65803		1	6,64000	1,04307
	3	10,60000	0,51478		3	6,44000	0,89331
	6	11,08000	0,74632		6	7,68000	1,05451
C2ZnO+UV1NH1	0	43,70000	4,35086	F1TiO2N	0	40,88000	6,82327
	1	33,72000	6,06069		1	12,02000	1,60842
	3	31,30000	5,96657		3	8,88000	1,37550
	6	30,16000	4,70245		6	8,94000	1,03102
C3ZnO+UV1NH2	0	30,62400	8,32562	F2TiO2NH1	0	40,24000	2,94500
	1	10,50000	2,31301		1	32,20000	3,00666
	3	8,78000	1,80748		3	32,50000	4,28894
	6	9,38000	1,82675		6	28,12000	3,13480
C4ZnO+UV1NH3	0	7,62000	0,81670	F3TiO2NH2	0	24,24000	5,83335
	1	7,62000	1,35904		1	8,60000	1,48324
	3	6,74000	1,32401		3	6,94000	1,09681
	6	7,26000	1,45362		6	7,22000	1,12116
D1UV2N	0	35,44000	6,17519	F4TiO2NH3	0	11,70000	1,90000
	1	12,74000	1,64712		1	7,28000	1,34052
	3	12,34000	3,15008		3	6,94000	1,23410
	6	12,02000	1,35536		6	7,76000	1,03344
D2UV2NH1	0	43,02000	2,41599	G1ZrN	0	38,42000	7,08357
	1	42,28000	2,49740		1	11,10000	1,76494
	3	40,62000	3,45427		3	8,40000	1,23491
	6	40,46000	3,60319		6	8,40000	1,23491
D3UV2NH2	0	33,10000	6,70336	G2ZrNH1	0	37,00000	4,63195
	1	11,74000	1,76153		1	32,18000	3,79697
	3	9,50000	1,24298		3	30,46000	3,21916
	6	10,36000	1,46731		6	9,18000	1,40606
D4UV2NH3	0	14,00000	2,03347	G3ZrNH2	0	25,42000	4,58552
	1	8,54000	0,19494		1	8,40000	1,39284
	3	8,58000	0,21679		3	6,36000	0,84143
	6	10,30000	0,64420		6	7,12000	1,15629
E1TiO2+ZrN	0	14,00000	2,03347	G4ZrNH3	0	9,58000	1,05214
	1	11,78000	1,64833		1	5,94000	0,37815
	3	9,12000	0,74632		3	5,78000	0,27749
	6	9,40000	1,01735		6	6,46000	0,31305



**Příloha 5 Průměrné hodnoty úhlu smáčení**

Úhel smáčení*	Doba expozice (týdny)	Průměr	SMODCH	Druh nátěru	Doba expozice (týdny)	Průměr	SMODCH
Druh nátěru					Σ	101,21	18,20
A1REF	0	75,30	3,97	E2TiO2+ZrNH1	0	103,12	2,24
	1	33,35	10,71		1	105,57	1,33
	3	5,50	12,31		3	105,80	1,94
	6	0,00	0,00		6	111,38	3,24
B2N	0	101,49	1,33	E3TiO2+ZrNH2	0	108,77	1,75
	1	100,16	1,55		1	109,63	0,86
	3	101,01	1,75		3	116,86	3,88
	6	100,08	1,82		6	103,62	10,35
C1ZnO+UV1N	0	99,96	1,36	E4TiO2+ZrNH3	0	108,03	2,79
	1	100,28	2,00		1	105,66	3,82
	3	100,03	1,95		3	108,92	2,62
	6	92,63	11,50		6	100,23	3,68
C2ZnO+UV1NH1	0	102,20	2,38	F1TiO2N	0	100,71	2,40
	1	103,69	1,64		1	101,32	2,29
	3	108,23	4,08		3	105,30	2,89
	6	103,09	4,88		6	97,59	5,26
C3ZnO+UV1NH2	0	107,16	2,13	F2TiO2NH1	0	97,09	6,78
	1	108,49	2,18		1	105,34	1,61
	3	111,25	1,57		3	110,58	4,64
	6	102,75	1,90		6	104,36	3,06
C4ZnO+UV1NH3	0	101,96	2,20	F3TiO2NH2	0	106,81	1,34
	1	104,37	3,37		1	109,10	1,54
	3	108,96	2,91		3	113,63	3,59
	6	96,87	2,19		6	109,05	1,27
D1UV2N	0	105,36	2,50	F4TiO2NH3	0	106,72	1,42
	1	98,28	1,74		1	106,75	3,74
	3	102,33	2,77		3	107,64	3,07
	6	93,29	2,76		6	98,29	3,63
D2UV2NH1	0	101,29	2,61	G1ZrN	0	100,92	2,22
	1	104,27	1,94		1	101,70	2,69
	3	115,65	7,83		3	112,02	2,54
	6	107,39	3,55		6	96,32	3,35
D3UV2NH2	0	106,31	2,24	G2ZrNH1	0	88,31	1,95
	1	101,73	2,92		1	102,62	2,86
	3	114,51	3,82		3	109,14	1,59
	6	109,93	2,81		6	104,62	4,58
D4UV2NH3	0	105,93	1,85	G3ZrNH2	0	108,11	2,53
	1	113,72	1,97		1	109,51	2,20
	3	109,95	4,88		3	115,06	5,25
	6	101,53	3,11		6	106,33	1,58
E1TiO2+ZrN	0	105,93	1,85	G4ZrNH3	0	102,32	2,76
	1	104,44	2,40		1	98,28	2,31
	3	104,86	1,76		3	109,67	2,37
	6	98,07	2,90		6	100,54	4,43

**Příloha 6 Průměrné hodnoty  $\Delta E^*$**

$\Delta E^*$	Doba expozice (týdny)			Druh nátěru	Doba expozice (týdny)		
	Průměr	SMODCH			$\Sigma$	Průměr	SMODCH
Druh nátěru				Druh nátěru	$\Sigma$	6,35166	3,338888
A1REF	1	7,64	2,341339	E2TiO2+ZrNH1	1	1,75130	0,749063
	3	5,67	1,179580		3	7,08525	0,968368
	6	10,57	4,639819		6	8,94020	1,114784
B2N	1	4,84	0,427216	E3TiO2+ZrNH2	1	3,94601	0,152965
	3	8,74	0,691026		3	6,48158	0,648875
	6	10,62	0,905823		6	7,94512	0,309999
C1ZnO+UV1N	1	4,63	1,140717	E4TiO2+ZrNH3	1	5,65624	1,724052
	3	7,73	4,156498		3	7,73611	2,327842
	6	9,91	1,114472		6	8,73199	2,256006
C2ZnO+UV1NH1	1	2,93	1,600796	F1TiO2N	1	5,89647	1,635144
	3	3,72	1,798333		3	9,76072	1,194002
	6	5,71	0,965853		6	12,09833	1,485432
C3ZnO+UV1NH2	1	1,51	0,207087	F2TiO2NH1	1	5,16037	0,620065
	3	1,71	0,286800		3	9,77172	1,245648
	6	4,07	0,463675		6	12,72142	0,853658
C4ZnO+UV1NH3	1	4,76	1,237451	F3TiO2NH2	1	9,41595	0,662709
	3	4,60	2,143019		3	13,07738	0,316138
	6	6,71	3,266361		6	14,45884	3,086028
D1UV2N	1	4,71	0,421450	F4TiO2NH3	1	4,08411	0,150658
	3	5,64	0,454443		3	5,78205	0,373248
	6	8,16	0,502349		6	11,92153	2,488729
D2UV2NH1	1	3,98	0,205586	G1ZrN	1	3,24670	1,570591
	3	1,65	0,320256		3	6,46102	1,157102
	6	2,88	0,290220		6	7,86042	0,879491
D3UV2NH2	1	3,93	0,146220	G2ZrNH1	1	3,12819	1,353764
	3	5,12	0,559869		3	7,40504	1,429851
	6	8,80	0,467703		6	10,16520	1,095350
D4UV2NH3	1	1,67	0,309156	G3ZrNH2	1	2,41279	1,114695
	3	2,41	0,353130		3	4,37454	1,239691
	6	4,28	0,550601		6	6,27932	2,695519
E1TiO2+ZrN	1	3,40	0,805448	G4ZrNH3	1	3,99894	1,022654
	3	6,74	1,554001		3	6,14249	0,791587
	6	8,07	1,825194		6	7,78605	0,529330