



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**ADHEZNÍ SPOLUPŮSOBENÍ LEPIDLA
S KONSTRUKČNÍM DŘEVEM**

INTERACTION OF ADHESIVE WITH STRUCTURAL WOOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petra Janová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAN VANĚREK, Ph.D.

BRNO 2019



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Petra Janová
Název	Adhezní spolupůsobení lepidla s konstrukčním dřevem
Vedoucí práce	doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2019
Datum odevzdání	10. 1. 2020

V Brně dne 31. 3. 2019

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

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

PODKLADY A LITERATURA

Kamke, F. A., Lee, J. N. Adhesive penetration in wood – a review. Wood and fiber science. 2007, vol 39: stránky 205–220.

Frihart, C. R. Adhesive groups and how they relate to the durability of bonded wood. Journal of Adhesion Science and Technology. 2009, vol 23: stránky 611–627

Wan, H., Kim, M.G. Distribution of phenol-formaldehyde resin in impregnated southern pine and effects on stabilization. Wood Science and Technology. 2008, vol 40: stránky 181-189

Gindl, W., Schöbert, T., Jeronimidis, G. The interphase in phenol-formaldehyde and polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate glue lines in wood. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2004, vol 24: stránky 535.

Chandler, G.J., Brandon, L.R., Frihart, R.C. Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy. Columbus : ASCSpring, 2005

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Hlavním důvodem zpracování tématu diplomové práce je skutečnost, že trvanlivost lepeného spoje dřeva je odvislá na způsobu interakce lepidla se strukturou dřeva. Dominantním parametrem pro průnik do struktury buněčné stěny dřeva jsou samotné parametry lepidla (molekulová hmotnost, viskozita) a rovněž i chemická afinita lepidla ke sloučeninám dřeva. Různé typy lepidel (rozpouštědlová, disperzní či tavná) reagují s adherendem různým způsobem a způsob zjištění jejich reakce se dřevem je tedy velmi důležitý.

V práci bude provedeno rešeršní hodnocení dané problematiky detekce lepidla do struktury dřeva, pozornost bude zaměřena na metody dosažení submikroskopické struktury dřeva. Následně budou na základě výsledků z rešerše vybrány vhodné metody pro navazující experimentální část diplomové práce, ve které se bude ověřovat případný průnik různých druhů lepidel do struktury dřeva. Pro experiment budou použita konstrukční i nekonstrukční lepidla pro dřevěné prvky; za adherend bude použito smrkové dřevo.

Hlavním cílem diplomové práce je tedy:

1. Navržení metodiky zkoušek pro detekci lepidel v buněčné stěně dřeva vhodnými analytickými metodami a následná aplikace vybraných metod (např. TEM, SEM, AFM ad.) pro ověření přítomnosti lepidel ve struktuře buněčné stěny dřeva;
2. Vyhodnocení závislostí fyzikálních parametrů lepidel na průnik adheziva do buněčné stěny dřeva.

Předpokládaný rozsah práce činí 60 až 80 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá problémom prenikania lepidiel do bunečnej steny dreviny. Zameriava sa hlavne na lepidlá, ktoré sa v súčasnosti používajú pre konštrukčné účely. Obsahuje taktiež metodiku pre výber lepidiel a dreva použiteľných pre lepené spoje a sú v nej zhrnuté metódy využívané pre detekciu daných lepidiel v bunečnej stene dreva. Experimentálne overuje vhodný výber kombinácie farbiva s rozpúšťadlom v použitom lepidle.

KLÍČOVÁ SLOVA

Drevo, lepidlá, konštrukčné lepidlá, molekulová hmotnosť, viskozita, bunečná stena, fluorescenčná analýza

ABSTRACT

This labor is based on penetration of adhesives into a wood cell walls. It focuses mainly on adhesives that are currently used for construction purposes. It also contains a methodics of selecting adhesives and wood, which will be used for glued joints and summarizes the methods used for detect these adhesives in the wood cell wall. It experimentally verifies the appropriate selection of the dye-solvent combination used in the adhesive.

KEYWORDS

Wood, adhesives, structural adhesives, molecular weight, viscosity, cell wall, fluorescence analysis

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Petra Janová *Adhezní spolupůsobení lepidla s konstrukčním dřevem*. Brno, 2020. 87 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Adhezní spolupůsobení lepidla s konstrukčním dřevem* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 2. 1. 2020

Bc. Petra Janová

autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Za pomoc a poskytnutie potrebných materiálov ako aj za vedenie a rady pri vypracovávaní tejto diplomovej práce týmto ďakujem vedúcemu mojej práce doc. Ing. Janu Vaněrkovi, Ph.D. Ďalej ďakujem môjmu manželovi, ktorý mi poskytoval podporu pri mojom celom štúdiu.

OBSAH

1	ÚVOD	13
2	MIKROŠTRUKTÚRA DREVA.....	14
2.1	Listnaté dreviny	14
2.2	Ihličnaté dreviny	16
3	METÓDY PRE ZORAZOVANIE MIKROŠTRUKTÚRY DREVA.....	18
3.1	Optická mikroskopia	18
3.2	Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM).....	20
3.3	Mikroskopia atomárnych síl (AFM)	22
3.4	Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	23
4	ANALÝZA METÓD VHODNÝCH NA ZISŤOVANIE PRIENIKU LEPIDLA DO BUNEČNEJ STENY DREVA.....	25
4.1	Využitie AFM mikroskopie	25
4.1.1	Vyžitie skenovacej elektrónovej mikroskopie	30
4.1.2	Využitie fluorescenčnej analýzy	31
5	CIEĽ PRÁCE	34
6	NÁVRH METODIKY PRE OVERENIE INTERFÁZOVÉHO ROZHRAINIA LEPIDLO/DREVO	35
6.1	Požiadavky pre výber konštrukčného lepidla.....	36
6.2	Požiadavky pre výber konštrukčného reziva	36
6.3	Metódy používané pre detekciu lepidla	37
7	EXPERIMENTÁLNE OVERENIE VYBRANÝCH METÓD	38
7.1	Materiál	38
7.1.1	Použité lepidlá	38
	Fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo 1711 (Akzo Nobel).....	38
	Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo 1247 (Akzo Nobel)	38
	Jednozložkové polyuretánové lepidlá (Kestopur 1030).....	38

Emulzné polyméry sieťované izokyanáty	39
Kestokol WR 11 (Kiilto)	39
Epoxidové živice	39
Polyvinylacetátové lepidlo	40
Hranicoll D3 (Hranipex).....	40
7.1.2 Použitá drevina	40
7.2 Experimentálne metódy	40
7.2.1 Spektroskopia v reflektančnom móde	40
7.2.2 Spektrofotometria priechodným žiarením	43
7.2.3 Fluorescenčná mikroskopia	44
7.2.4 Transmisná elektrónová mikroskopia	44
7.2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	47
8 VÝSLEDKY A VYHODNOTENIE	49
8.1 Spektroskopia v reflektančnom móde	49
8.1.1 Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo.....	49
8.1.2 Epoxidové lepidlo.....	50
8.1.3 Fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo	51
8.1.4 Jednozložkové polyuretánové lepidlo	52
8.1.5 Dielčie vyhodnotenie spektroskopie v reflektančnom móde.....	52
8.2 Spektrofotometria priechodným žiarením	53
8.2.1 Absorbancia samotných farbív.....	53
8.2.2 Jednozložkové polyuretánové lepidlo	54
8.2.3 Polyvinylacetátové lepidlo.....	54
8.2.4 Epoxidové lepidlo.....	55
8.2.5 Fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo	56
8.2.6 Dielčie vyhodnotene absorbancie	57
8.3 Fluorescencia	57

8.3.1	Samotné farbivá.....	58
8.3.2	Jednozložkové polyuretánové lepidlo	58
8.3.3	Polyvinylacetátové lepidlo.....	59
8.3.4	Epoxidové lepidlo.....	60
8.3.5	Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo	61
8.3.6	Dielčie vyhodnotene fluorescencie	61
8.4	Fluorescenčná mikroskopia.....	62
8.4.1	Emulzné polyméry sieťované izokyanáty.....	62
8.4.2	Polyvinylacetátové lepidlo.....	63
8.4.3	Jednozložkové polyuretánové lepidlo	63
8.4.4	Dielčie vyhodnotenie fluorescenčnej mikroskopie.....	64
8.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia	65
8.5.1	Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo.....	65
8.5.2	Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo	67
8.5.3	Jednozložkové polyuretánové lepidlo	69
8.5.4	Dielčie vyhodnotenie skenovacej elektrónovej mikroskopie	72
8.6	Transmisná elektrónová mikroskopia	73
8.6.1	Samotné nanočastice CaCO_3	74
8.6.2	Emulzné polyméry sieťované izokyanáty.....	74
8.6.3	Jednozložkové polyuretánové lepidlo	75
8.6.4	Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo.....	75
8.6.5	Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo	76
8.6.6	Epoxidové lepidlo.....	76
9	DISKUSIA	77
9.1	Spektroskopia.....	77
9.2	Fluorescencia.....	78
9.3	Fluorescenčná mikroskopia.....	78

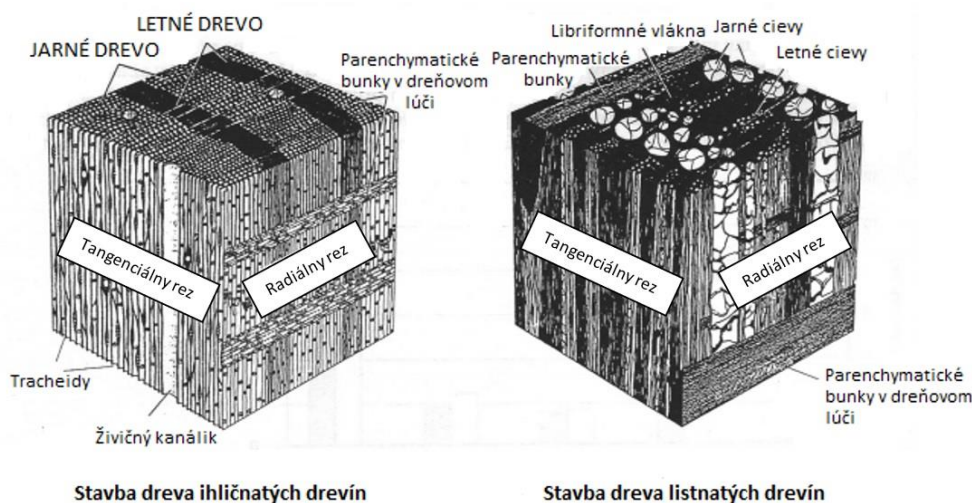
9.4	Skenovacia elektrónová mikroskopia	79
9.5	Transmisná elektrónová mikroskopia	79
10	ZÁVER	80
11	Bibliografia.....	84

1 ÚVOD

V dnešnej dobe sa čoraz viac začína klásť dôraz na životné prostredie, čo vedie k častejšiemu používaniu obnoviteľných materiálov. Preto sa ako veľmi vhodný materiál javí drevo, ktoré svojou podstatou nezaťažuje prírodu. Je však nutné podrobiť skúmaniu samotný lepený spoj, ktorý musí vykazovať dostatočnú odolnosť proti namáhaniu a odolávať poveternostným podmienkam. V poslednej dobe sa uvažuje, že kvalitu lepeného spoja okrem iného ovplyvňuje najmä prenikanie daného druhu lepidla do bunečnej steny dreviny. Týmto procesom by mal daný spoj vykazovať väčšiu pevnosť a všeobecne lepšie vlastnosti. Je preto potrebné tento prienik naďalej skúmať a zisťovať vlastnosti, ktoré prenikanie lepidla do bunečnej steny dreviny ovplyvňujú, ako sú napríklad viskozita či molekulová hmotnosť. Z ohľadom na životné prostredie sa skúmajú taktiež rôzne typy lepidiel vhodných na lepenie nosných drevených prvkov. Je dokázané, že syntetické lepidlá vykazujú lepšiu schopnosť difundácie do stien dreviny než prírodné lepidlá, preto je v tejto diplomovej práci skúmaných viac typov lepidiel ako prírodných tak aj syntetických. V súčasnosti existujú mnohé metódy ktorými je možné prienik lepidiel do bunečnej steny dreviny stanovovať a je nutné vybrať vhodné metódy či už z oblasti optickej mikroskopie alebo z oblasti elektrónovej mikroskopie. V práci bude prevedené rešeršné spracovanie vybraných metód na základe ktorého bude následne zostavená metodika, ktorá sa bude zaoberať vhodnosťou daných metód na skúmanie interfázového chovania medzi drevom a lepidlom na mikroskopickej úrovni. Pre bližšie skúmanie tohto rozhrania pomocou optickej mikroskopie je žiadúce podrobiť skúmaniu aj samotné fluorochromy, ktoré môžu ovplyvňovať daný prienik lepidiel do bunečnej steny dreviny. Preto je týmto fluorochromom venovaná značná pozornosť, aby bolo možné určiť fluorescenčnú schopnosť a ich emitované žiarenie, ktoré je potrebné pre ďalšie experimentálne určovanie interfázového rozhrania medzi lepidlom a drevom.

2 MIKROŠTRUKTÚRA DREVA

Mikroskopické znaky dreveny je možné pozorovať pri využití mikroskopu, poprípade inej technológie, ktorá umožňuje dostatočné zväčšenie sledovaných mikroskopických znakov. Tieto znaky sú odlišné v závislosti na druhu dreva (listnaté dreveny, ihličnaté dreveny). Listnaté drevo je vývojovo mladšie a vyznačuje sa zložitejšou stavbou. Je tvorené väčším množstvom anatomických elementov s funkčnou špecializáciou a drevo je teda tvorené väčším počtom typov buniek. Ihličnaté dreveny sú staršie a preto sa vyznačujú jednoduchšou a pravidelnejšou stavbou. [1]



Obrázok č.1: Mikroštruktúra ihličnatých a listnatých drevín [2]

2.1 Listnaté dreveny

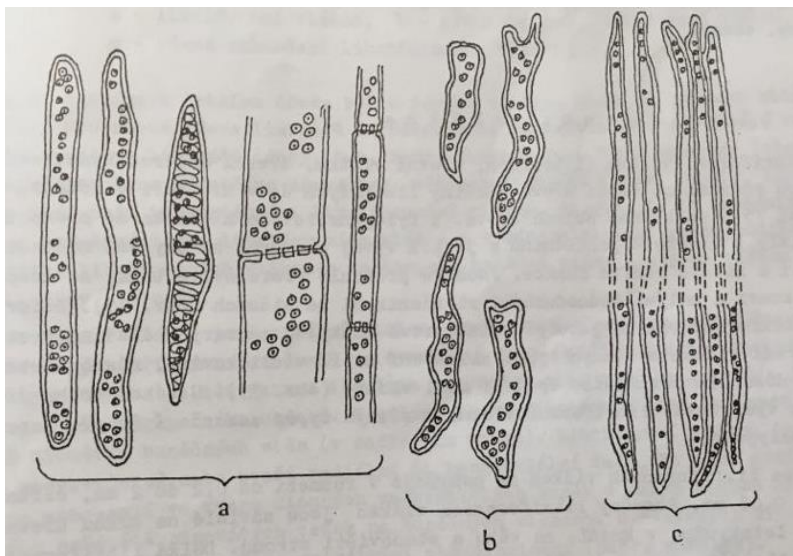
Mikroskopické znaky listnatých drevín sú cievy (tracheje), cievice (tracheidy), parenchymatické bunky, pozdĺžny drevný parenchym a dreňové lúče.

Cievy (tracheje)

Z celkového objemu dreva zaujímajú 10 – 20 %. Sú to rôzne dlhé kapiláry s vodivou funkciou, ktoré vytvárajú dlhé kanáliky, ich dĺžka spravidla neprevyšuje 10 mm, ale u niektorých drevín dosahujú aj niekoľko metrov. V drevine tvoria sieť axiálnych dráh, týmito dráhami je v beľovej časti dreva vedená voda s rozpustenými minerálnymi látkami. Cievy v jadrovej časti môžu byť vyplnené jadrovými látkami, vodou, thyly alebo sú úplne prázdne.

Cievce (tracheidy)

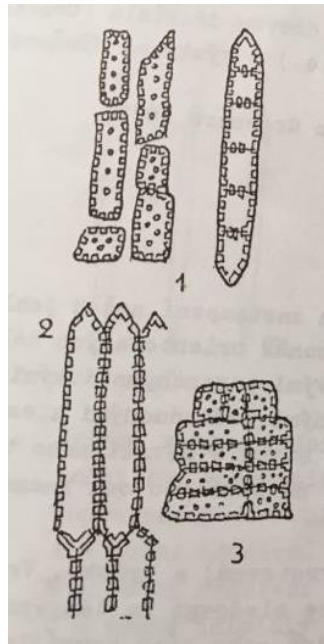
Zastúpenie cievic v dreve je veľmi rozmanité, u niektorých druhoch listnatých drevín sa nevyskytujú vôbec, v iných môžu tvoriť podstatnú časť základného pletiva. Z mikroskopického hľadiska sú doplnkovým prvkom. Cievce sú funkčne aj tvarovo odlišné a delia sa do troch skupín – cievcovité, vazicentrické a vláknité. Majú zásobnú, vodivú a mechanickú funkciu.



Obrázok č.2:Cievce (tracheidy) listnatého dreva, a-cievcovité tracheidy, b-vazicentrické tracheidy, c-vláknité tracheidy [3]

Parenchymatické bunky

Zastúpenie v listnatých drevinách je 8 – 35 % z celkového objemu dreva. V tomto type dreviny sa vyskytujú vo väčšej miere než v ihličnatom dreve. Hlavná funkcia je zásobovanie, avšak majú aj vodivú funkciu a môžu ukladať zásobné látky (tuky, bielkoviny, škrob) a podľa potreby ich uvoľňujú. Tvar buniek je rôzny : obdĺžnikové, štvorcové a vretenovité. Ich povrch je opatrený nezhrubnutým miestom v bunečnej stene pretože to sú živé bunky. Bunky orientované kolmo na osu kmeňa tvoria dreňové lúče a bunky uložené v smere pozdĺžnej osy tvoria pozdĺžny (axiálny) drevný parenchym.



Obrázok č.3: Parenchymatické bunky listnatého dreva, 1-parenchymatické bunky pozdĺžneho dreveného parenchymu, 2-vretenovité bunky pozdĺžneho dreveného parenchymu, 3-parenchymatické bunky dreňového lúča [3]

Pozdĺžny drevný parenchym

Z celkového objemu dreva tvoria približne 10 %. Bunečné steny sú tenké a opatrené nezhrubnutým miestom, ktorým je zabezpečené transport vody a živín. Ich funkcia je zásobovanie, ukladanie škrobu a v jadrovom dreve obsahujú anorganické kryštály. Pozdĺžny drevný parenchym je tvorený parenchymatickými bunkami, ktoré majú hranolovitý, kockovitý a vretenovitý tvar a ich pozdĺžna osa je orientovaná rovnobežne z pozdĺžnou osou kmeňa.

Dreňové lúče

Percentuálne zastúpenie z celkového objemu dreva je 10 – 20 %. Bunečné steny sú stenčené a opatrené nezhrubnutým miestom v bunečnej stene, ktoré zabezpečuje transport živín a vody. Po určitú dobu sú živé a slúžia k ukladaniu zásobných látok a majú aj pomocnú vodivú funkciu. Dreňové lúče sú tvorené zoskupením parenchymatických buniek orientovaných kolmo na pozdĺžnu osu kmeňa. [2] [1]

2.2 Ihličnaté dreviny

Mikroskopické znaky ihličnatých drevín sú cievice (tracheidy), parenchymatické bunky, dreňové lúče a živičné kanáliky.

Cievce (tracheidy)

Cievce sú základným anatomickým prvkom ihličnatých drevín a tvoria 87 – 95 % celkového objemu dreva. Sú to dlhé uzavreté bunky, orientované rovnobežne s pozdĺžnou osou kmeňa, ktorých funkcia je mechanická a vodivá. Na začiatku vegetačného obdobia vznikajú jarné tracheidy, ktoré vedú vodu spolu s rozpustenými minerálnymi látkami. Sú tenkostenné, kratšie so širokým lumenom. Povrch stien je opatrený dvojbodkami – ztenčeninami. V druhej polovici vegetačného obdobia vznikajú letné tracheidy, majú mechanickú funkciu. Sú hrubostenné, dlhšie s užším lumenom. [2]

Parenchymatické bunky

Sú to živé bunky a majú zásobnú funkciu, ukladajú škrob a energeticky bohaté látky. Podieľajú sa na stavbe živičných kanálikov, pozdĺžneho dreňového parenchymu a dreňových lúčov. Majú pretiahnutý hranolovitý tvar.

Dreňové lúče

Z celkového objemu dreva tvoria u ihličnanoch 5 – 10 % a sú tvorené súborom parenchymatických buniek orientovaných kolmo na smer letokruhov. Ich funkcia je zásobovanie a vedenie vody s rozpustenými minerálnymi látkami. Taktiež môžu ukladať kryštalické anorganické látky.

Živičné kanáliky

Sú to dlhé kanáliky obklopené vrstvami parenchymatických buniek. Priestor týchto kanálikov je vyplnený živicom. Podľa uloženia v drevine sú kanáliky vertikálne, horizontálne a môžu byť vzájomne prepojené. Tieto živičné kanáliky sa nemusia vyskytovať vo všetkých druhoch ihličnatých drevín. [2] [1]

3 METÓDY PRE ZORAZOVANIE MIKROŠTRUKTÚRY DREVA

3.1 Optická mikroskopia

Princíp metódy

Optický (alebo aj svetelný) mikroskop je zariadenie, ktoré slúži k pozorovaniu predmetov, ktoré majú veľkosť menšiu než 0,2mm (schopnosť rozlíšenia ľudským okom). Rozlišovacia schopnosť (schopnosť odlíšiť od seba dva body) je teda 0,2 mm – 0,2 μm. Optická sústava mikroskopu sa skladá z troch spojených sústav – z objektívu, okuláru a kondenzoru (osvetľovacia sústava).

Objektív je sústava niekoľkých šošoviek, ktoré dohromady fungujú ako spojená šošovka. Predmet, ktorý pozorujeme musí byť umiestnený vo vzdialenosti medzi f a $2f$ (ohniskové vzdialenosti), tak bude obraz skutočný, zväčšený a prevrátený. Okulár sa skladá zo sústavy šošoviek, ktorých je oproti objektívu menej. Tieto šošovky opäť fungujú ako spojená šošovka a poskytujú zdanlivý, zväčšený a priamy obraz. Kondenzor je sústava šošoviek alebo zrkadiel, ktoré sústreďujú lúče na pozorovaný objekt a zaisťujú jeho zväčšenie.

Zväčšenie svetelného mikroskopu je násobkom zväčšenia objektívu a okuláru a je vyjadrené vzorcom :

$$Z = \frac{d}{f_{\text{objektív}}} \cdot \frac{250}{f_{\text{okuláru}}}, \quad (1)$$

kde d je dĺžka tubusu [mm] a f je ohnisková vzdialenosť [mm].

Zobrazovacích metód v svetlenej mikroskopii je veľa, preparáty sú obvykle nanesené na podložné sklíčko, ktoré je presvetľované konkrétnym svetlom. Medzi najčastejšie metódy spadá metóda svetelného poľa a metóda tmavého poľa.

Metóda svetelného poľa: je metóda, kedy dochádza k presvieteniu preparátu, a pozorovateľ ho vníma ako tmavé obrysy, ktoré sa vyskytujú v svetlom poli (túto metódu nazývame mikroskopia prechádzajúceho svetla). Používa sa u farebných alebo prirodzene pigmentovaných preparátov s vysokým kontrastom.

Metóda tmavého poľa: je opakom vyššie uvedenej metódy. Predmet pozorujeme ako svetlý predmet v tmavom poli. Dôvodom tmavého podkladu je ten, že lúče, ktoré preparát osvetľujú, nevstupujú do objektívu. Lúče sa však na preparáte lámu a do

objektívu ide svetlo rôzne naklonené, vďaka lomu na preparáte. Je vhodné pre zobrazenie obrysov, hrán a hraníc vzoriek. [4]

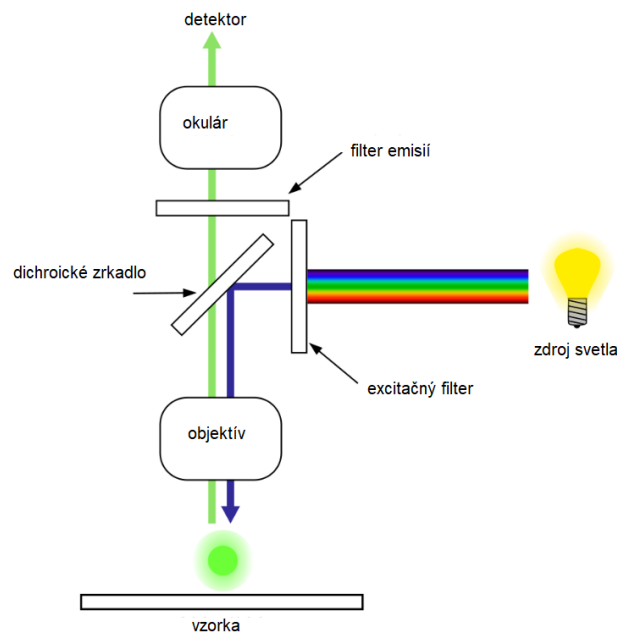
Ako možnosti doplnenia svetelnej mikroskopie môžeme zmieniť analýzy ako fluorescenčná mikroskopia, polarizačná mikroskopia, interferenčná mikroskopia a mnohé ďalšie. Pre účely práce je detailnejšie popísaná metóda fluorescencie, ktorá je následne v experimentálnej časti používaná.

Fluorescenčná analýza

Princíp metódy

Fluorescenčná analýza je založená na tom, že niektoré druhy látok môžu emitovať žiarenie o väčšej vlnovej dĺžke po vstrebaní UV žiarenia (krátkovlnového). Existujú dve metódy tejto analýzy a to pozorovanie odrazeného svetla (epifluorescencia) a pozorovanie prechádzajúceho svetla (diafluorescencia).

Základné časti (obrázok č.4) mikroskopu tvorí svetelný zdroj, ktorý poskytuje svetlo s vysokým podielom krátkovlnového svetla, optika mikroskopu, ochranné filtre, selekčné filtre (excitačné filtre) a dichroické zrkadlo. Xenonové výbojky, vysokotlakové ortuťové výbojky alebo halogénové žiarovky môžu byť využívané ako svetelný zdroj. Excitačné filtre selektujú monochromatické svetlo, dichroické zrkadlo potom odráža excitačné svetlo o určitej vlnovej dĺžky smerom k vzorke a odráža lúče excitačného svetla späť k zdroju. Filtrom sa následne zachytia zvyšky tohto svetla, ktoré nebolo k excitácii použité a prepustí len fluorescenčné svetlo, čím poskytuje čierne pozadie k obrazu. Zrkadlo, selekčné filtre a ochranné filtre sú umiestnené do špeciálnej optickej kocky. Účelom tejto optiky je prepustiť čo najviac energie budiaceho žiarenia do vzorky a zároveň musia zachytiť maximum fluorescenčného svetla emitovanej vzorky.



Obrázok č.4 : Schéma fluorescenčného mikroskopu [5]

Aplikácie na zobrazenie štruktúry dreva

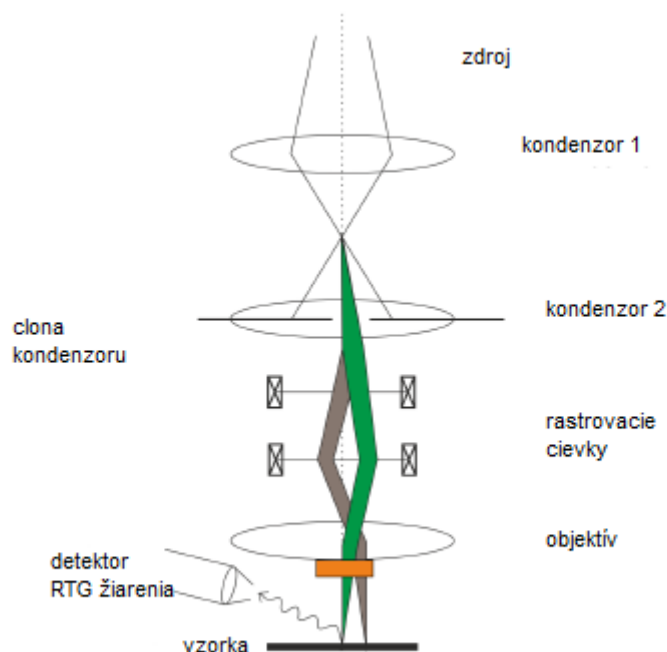
V prípade využitia fluorescencie pre detekciu lepidla v štruktúre dreva, je nutné lepidlo opatriť látkou, ktorá na výslednom obraze spôsobí farebné rozdiely, poprípade spôsobí rozdiely v intenzite svetla, vďaka čomu môžeme jednoznačne rozlíšiť dané lepidlo v drevenej štruktúre. [5] Ako fluorochromi sa v praxi bežne používajú rôzne druhy farbív. V roku 1983 Furono a kol. [6] použili ako farbivo trypaflavin (žlté akridinové farbivo) s PF lepidlom na OSB doske. Brady a Kamke [6] v roku 1988 použili ako farbivo Akridin red v PF lepidle v jedle, a Johnson a Kamke [6] v roku 1992 využívali ako farbivo Toluidine blue O taktiež pre PF lepidlo v topole.

3.2 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Princíp metódy

Rastrovací elektrónový mikroskop na rozdiel od transmisného elektrónového mikroskopu neprežaruje vzorku, ale sústredí zväzok do čo najmenšej stopy a po vzorke sa pohybuje v pravouhlom raste, čo generuje signály. Používané urýchľovacie napätie je 30 – 50 kV. Maximálna rozlišovacia schopnosť pri použití termoautoemisnej trysky je 0,4 nm.

Príprava vzoriek je oveľa jednoduchšia než u metódy TEM. Veľkosť vzoriek je obmedzená len rozmerom komory alebo držiakom na vzorky. Je nutné, aby bola vzorka elektricky vodivá, preto sa na nevodivé materiály nanáša veľmi tenká, približne 10 – 20 nm, vrstva vodivého materiálu, najčastejšie zlato. [7]



Obrázok č. 5: Schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu [7]

Na základe iného princípu funkcie je u SEM použitých menej šošoviek ako u TEM. Na obrázku č. 5 je možné vidieť, že všetky šošovky sú umiestnené nad vzorkou. Ich funkciou je sústrediť elektrónový zväzok do úzkej stopy na vzorku. Samotná komora, v ktorej sa vzorka nachádza je väčšia z dôvodu, že okolo vzorky sú umiestnené detektory. Tlak v komore je 10^{-4} Pa. V SEM je zväzok elektrónov sústredený na vzorku a pohybuje sa v pravouhlom raste po jej povrchu. Pri interakcii elektrónov v povrchovej vrstve sú generované signály. Vzorka je takto skenovaná bod po bode až pokiaľ nie je kompletný obraz. Všetky detektory sú umiestnené nad vzorkou, vďaka čomu nepotrebujeme priehľadnú vzorku. [8]

Aplikácie na zobrazenie štruktúry dreva

Pomocou SEM nie je možné rozlišovať bunečnú stenu dreviny nasýtenú živicom. Preto je nutné pridávať do lepidla látku, ktorá je dobre rozlíšiteľná od bunečnej steny dreva. Smith a Côté [9] prekazovali penetráciu fenol-formaldehydového lepidla do bunečnej steny s prídavkom brómu do jedle a borovice. Wan a Kim [10] použili zlato a paládium ako prímies do fenol-formaldehydového lepidla v smrekovom dreve.

3.3 Mikroskopia atomárných síl (AFM)

Princíp metódy

Mikroskopia atomárných síl je technika, ktorá sa využíva k trojrozmernému zobrazovaniu povrchov. Táto metóda dosahuje vysokého rozlíšenia – zobrazovanie na atomárnej úrovni. K detekcii u AFM sa využíva medziatomárna príťažlivosť. Detekuje sa pohyb skúmaného hrotu pri priechode nad vzorkou. Prednosťou tejto metódy je fakt, že dokáže skúmať aj nevodivé vzorky. Základom AFM je veľmi ostrý hrot, ktorý je upevnený na ohybnom nosníku. V AFM technike sú tri rôzne režimy snímania povrchu a to kontaktný režim, nekontaktný režim, poklepový režim a dynamický (nekontaktný režim).



Obrázok č.6 : Typy AFM režimov [11]

Kontaktný režim : hrot je mierne vtlačovaný do vzorky a následkom pôsobiacich síl je nosník ohnutý (v súlade s Hookovým zákonom). Počas merania sa hrot pohybuje po povrchu vzorky v pravidelnom raste tak, že výška druhého konca nosníku je konštantná. Pokiaľ je povrch vzorky nerovný, nosník má v rôznych miestach vzorky rôznu veľkosť ohnutia a sledovaním závislosti ohnutia na polohe na vzorku môžeme zostaviť zväčšený obraz vzorky.

Nekontaktný režim: hrot sa pohybuje vo vzdialenosti nad vzorkou, kde pôsobia príťažlivé sily, sledujú sa zmeny amplitúdy oscilácie pri interakcii medzi hrotom a povrchom.

Poklepový režim: hybrid medzi kontaktným a nekontaktným režimom.

Väčšinou sa využívajú nekontaktné režimy, pretože medzi hrotom a vzorkou nevzniká mechanický kontakt. Vzorka a hrot na seba pôsobia pomocou Van der Waalsovou a elektrostatickou silou. Keďže je táto sila veľmi malá, nosník je rozkmitaný a miesto jeho ohnutia sa meria veľkosť výslednej amplitúdy, ktorej veľkosť je závislá na vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou, a tým sa zostaví obraz povrchu vzorky. [12] [11]

Aplikácie na zobrazenie štruktúry dreva

Výskumíci J.Konnerth a kol. [13] skúmali nový typ aplikácie AFM mikroskopie. Mikroskop bol vybavený nástavcom, ktorý umožnil skenovať vzorky pri termickom zaťažovaní, kedy bola tepelná sodna súčasť použitia ako tepelný snímač. Bolo skúmané smrekové drevo a dva druhy lepidiel a to PRF a PUR. Autori overovali gradient tepelných vlastností bunecných stien pri kontakte s lepidlami. U PRF lepidla boli vykázané odlišné termické vlastnosti, čo odpovedalo prenikaniu lepidla do buncnej steny dreviny. Pri použití PUR lepidla nevykazovali buncné steny žiadne zmeny v chovaní, čo dokazovalo, že tento druh lepidla neprenikalo do buncnej steny dreviny.

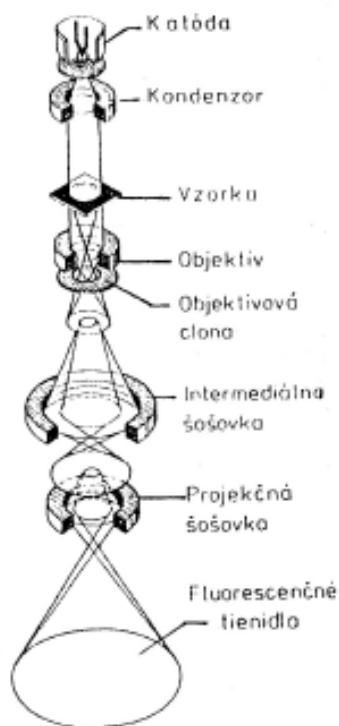
3.4 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Princíp metódy

Transmisný elektrónový mikroskop umožňuje u anorganických látok zobrazovať ich nanoštruktúru a mikroštruktúru a to až na úroveň jednotlivých atómov. Používané urýchľujúce napätie je v rozmedzí 60 – 300 kV. Rozlíšenie TEM je ovplyvnené predovšetkým sférickou chybou šošovky, v poslednej dobe ale boli vyvinuté korektory, ktoré túto chybu dokážu korigovať.

Príprava vzorkou pre TEM analýzu je veľmi komplikovaná. Štandardne majú neorganické vzorky tvar diskov o priemere cca 3 mm. Z princípu transmisnej elektrónovej mikroskopie vyplýva, že vzorky musia byť čo najtenšie, obvykle sa pohybujú v rozmedzí 10 – 100 nm. Najskôr sa vzorky narežú na plátky o hrúbke 0,5 mm a následne sú tieto plátky zaliate do epoxidu a zbrúsené na hrúbku 120 µm. Z týchto tenkých plátok sa na špeciálnej vyrážačke vyrazia disky o priemere 3 mm. Na obrázku č.7 môžeme sledovať schematickú konštrukciu TEM. Z elektrónového zdroja prechádza elektrónový zväzok najskôr cez sústavu kondenzorov. Tieto kondenzory spolu s objektívom ovplyvňujú intenzitu a veľkosť zväzku na vzorku. Následne prechádza zväzok vzorkou, interakciou zväzku so vzorkou vznikajú elasticky a neelasticky rozptýlené elektróny, ktoré sú použité pre tvorbu obrazu pri konkrétnych zobrazovacích technikách. Potom čo zväzok prejde danou vzorkou je finálne sústredený objektívom do zadnej objektívovej roviny. V dnešnej dobe sa využíva imerzná objektívová šošovka. Preparát je vložený do jej pola z dôvodu minimalizácie chýb. Obraz je následne zväčšený projektovou sústavou, elektróny dopadajú na fluorescenčné tienidlo, fotografický film alebo CCD kameru, ktorá obraz

prevedie do digitálnej podoby. CCS kamera využíva pre detekciu elektrónov scintilátor (prístroj ktorý premenuje neviditeľné žiarenie na viditeľné) spojený s polom polovodičových prvkov, ktorý prevádza signál nesený elektróny na svetlo. [14]



Obrázok č. 7: Schéma konštrukcie transmisného elektrónového mikroskopu [14]

Aplikácie na zobrazenie štruktúry dreva

Singh a kol. [6] skúmali prienik močovino-formaldehydového lepidla, špeciálne pripraveného pre túto štúdiu, do bunečnej steny borovice. V štúdiu bolo dokázané, že UF lepidlo naozaj preniká nielen do lumenov ale aj do bunečných stien dreveniny. Autori pri štúdiu využili kombináciu TEM a EDXS. Pre skúšku EDX bolo nutné pridať do lepidla dusík. Prístroj na TEM analýzu bol H-7100 Hitachi mikroskop (75 kV) s X Max detektorom. Kvantitatívne meranie pomocou EDXS preukázali, že bunečné steny obsahujú dusík, len tam kde je vyplnený lumen lepidlom, avšak bunečné steny, ktoré neboli nasýtené lepidlom nepreukazovali žiadne stopy dusíku.

4 ANALÝZA METÓD VHODNÝCH NA ZISŤOVANIE PRIENIKU LEPIDLA DO BUNEČNEJ STENY DREVA

Drevo je jedinečným biologickým materiálom s niekoľkými úrovňami štruktúrnej hierarchie od nanometrovej úrovne až po makro skupinu. Najmä organizácia na nanoúrovni, v bunečnej stene je predmetom mnohých diskusií.

4.1 Využitie AFM mikroskopie

Štúdia [15] sa zameriavala na nano – mechanickú charakterizáciu bunečnej steny pomocou bezkontaktných režimov AC a QITM u AFM mikroskopu.

AC mód – vykreslenie vzorku pomocou bezkontaktného režimu, za použitia zmien amplitúdy do nosníku hrotu AFM mikroskopu. K použitiu AC módu je potrebné vzorku potiahnuť vodivou vrstvou. QITM mód – nevyžaduje pokovanie vzorku, pretože pracuje na vyhodnotení príťažlivých a odpudivých Van der Waalsových síl vzhľadom k hrotu sondy pri bezkontaktnom režime. Vďaka skenovaniu iba v jednej ose (osa z) je možné dosiahnuť väčšieho zväčšenia na úkor rozlíšenia.

Práca systematicky skúmala možnosť použitia režimu silovej spektroskopie (FD) za použitia kvantitatívneho zobrazovania (režim QITM), ktorý zaznamenáva krivku silových vzdialeností (FD) v každom pixeli, ako nástroj na charakterizáciu bunečnej steny dreva so špecifickým zameraním na prechod zo stredovej lamely na vrstvu S2 v smrekovom dreve. Aby bolo možné porovnať štruktúru zobrazenia v režime QITM móde, bola bunečná stena skenovaná tiež v režime AC.

Príprava vzorku:

Vzorky sušené na vzduchu (5x5x5 mm³) sa pripravili dvojstupňovým leštiacim procesom. Rovina rezu bola orientovaná kolmo na pozdĺžnu osu vlákna dreva. Mikrotóm s oceľovým nožom (RM2255, Leica) sa použil na vyhladenie povrchu za mokra.

Príprava mikroskopu AFM:

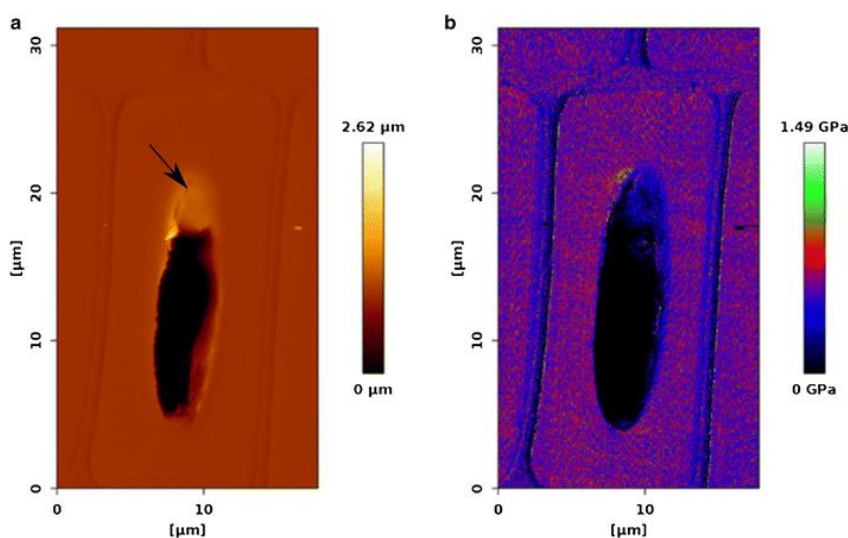
QITM mód: Na úspešné spracovanie a porovnanie vzoriek s AC módom musela byť sonda mikroskopu nastavená tak, aby neničila skúmané vzorky. Vďaka predošlým spracovaným štúdiám a kompletným prístupom do archívov kriviek FD sa podarilo

nastaviť hrot sondy tak, aby zvládala odčítať jednotlivé sily a pritom neničila nie len povrch ale aj bunečné usporiadanie jednotlivých prechodov v dreve.

AC mód: Rozlíšenie bolo nastavené tak, aby odpovedalo QI módu. Všetky výstupy, ktoré boli získané týmto módom boli následne spracované, aby lepšie odpovedali zväčšeniu QI módu, za účelom čo najlepšieho porovnania výsledkov.

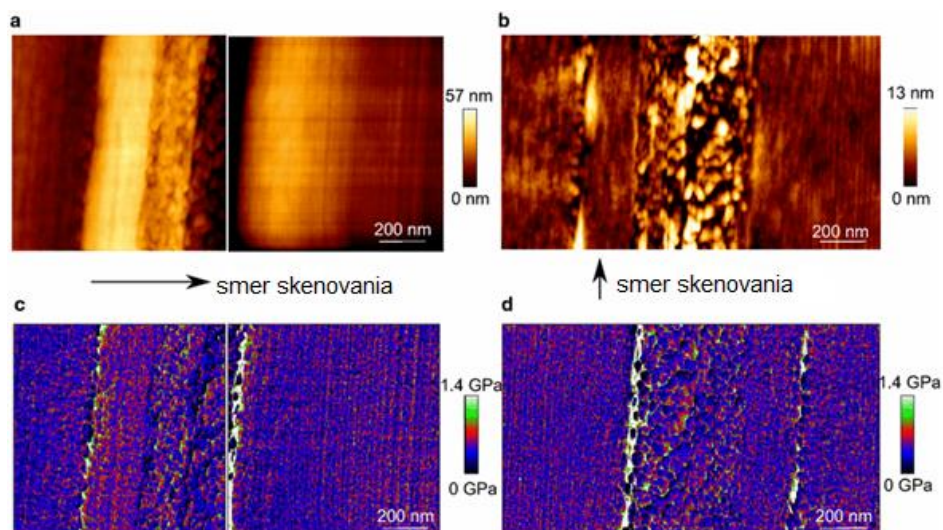
Výsledky :

Použitím režimu QITM je možné skenovať celú bunku cez lumen, pretože sonda na FD krivky sa pohybovala len v jednej ose. (obrázok č.8). Rozlíšenie bolo veľké, pretože eliminovali osi x a y. Kvalita rezu sa môže posudzovať na základe viditeľného sklonu v rozhraní lumen / bunečná stena vo výške obrazu.



Obrázok č. 8: a) maximálne priblíženie pri vysokom rozlíšení, b) Youngov modulárny obraz celej bunky (512x512 pixelov). Radiálny smer prebieha zľava doprava. Čierna šípka ukazuje sklon rozhrania lumen / bunečná stena [15]

Stredná lamela nevykazuje žiadny jasný prechod na príľahlú stenu. Preto sa stredná lamela a obe susedné primárne steny označujú ako stredná lamela (CML). Obrazy výšky CML sa líšia v závislosti od smeru skenovania, ktorý môže byť kolmý, alebo v línii s vrstvami bunečnej steny (obrázok č.9). Toto je typické pre zobrazovanie AFM pri skenovaní orientovaných štruktúr a je potrebné ho brať do úvahy pri porovnávaní rôznych pozícií v bunečnej stene. Zaujímavé je, že zodpovedajúce snímky Youngovho modulu nie sú ovplyvnené smerom skenovania.



Obrázok č. 9 : a,c) maximálne priblíženie pri vysokom rozlíšení a Youngovho modulu zloženej stredovej lamely skenovanej v dvoch kolmých smeroch a,b) 0° smer snímania kolmá na štruktúry d) 90° smer skenovania v súlade so štruktúrami. Smer rezu je kolmá na strednú strednú lamelu [15]

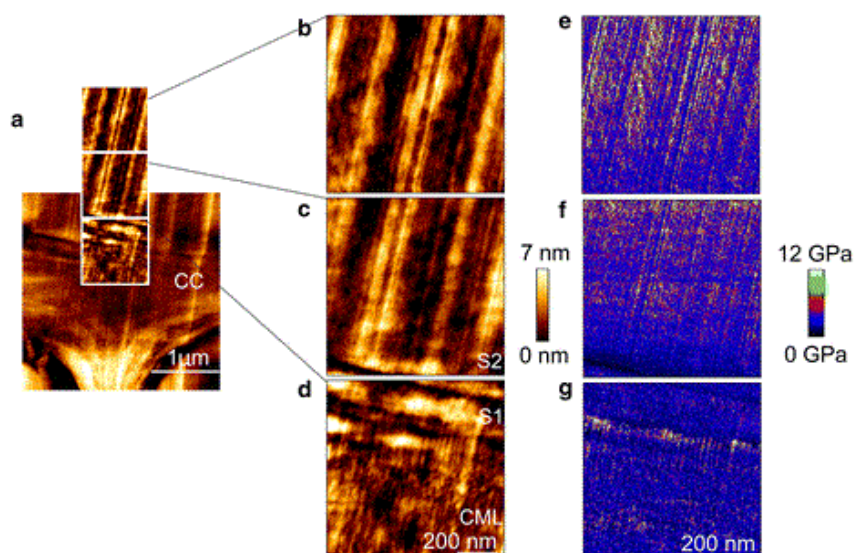
Porovnanie QI™ a AC módu

V režime QI™ algoritmus pohybu hrotu meria FD krivku v každom pixeli s definovanou žiadanou hodnotou. Okrem topologických informácií môže byť vzorka mechanicky charakterizovaná vysokým priestorovým rozlíšením pri vysokej rýchlosti. Počas záznamu FD krivky nie je žiadny pohyb na ose „xy“, čo zabezpečuje meranie pri konštantnej rýchlosti.

V režime AC snímacia konzola osciluje v kmitočtovej frekvencii v hodnotách kHz a ako dodatočný kanál môže byť zobrazený fázový obraz. Zosilňovač uzamknutia meria fázový posun medzi hnacím signálom a pohybom konzoly v závislosti od interakcie medzi hrotom a vzorkou, vrátane mechanickej informácie, adhézie a rozptylu oblúkovej energie. Aby sa porovnal zobrazovací režim QI™ s aplikovaným AC módom, autori zvolili skenovanie s oboma režimami oblasťou prechodu zo strednej stredovej lamely k S2.

QI™ mód:

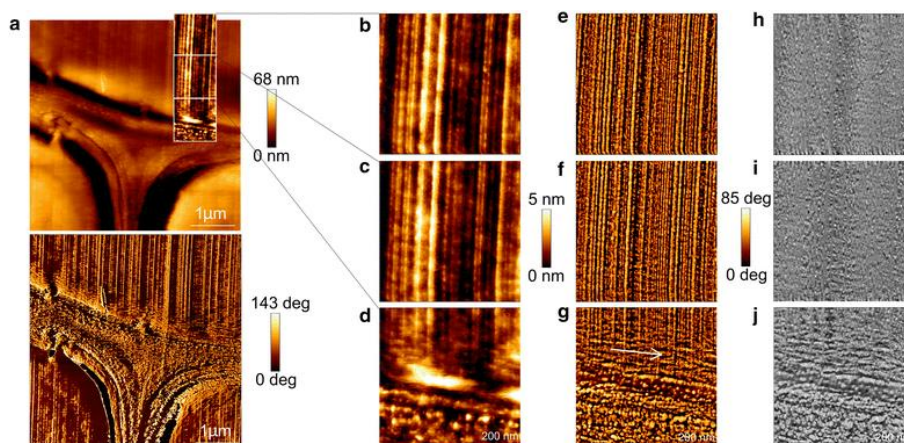
V režime QI™ zobrazuje obrázok 10a prehľadnosť prechodu bunečnej steny a obrázok 10b-d zobrazuje priblíženie do prechodnej zóny od strednej lamely k vrstve S2.



Obrázok č. 10 : Prehľad bunčného prechodu ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) zobrazovaného v režime QI™. b-d,) priblíženie na $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, e-g) snímka Youngovho modulu. Prechod bol skenovaný z b, S2 do d stredná lamela. Všetky obrázky sú nastavené na rovnakú mierku, radiálne smerové body sprava doľava. [15]

AC mód:

Na porovnanie QI™ módu s AC módom nám obrázok č. 11 zobrazuje prechod CML na S2 za použitia AC módu. Obrázky v dvoch režimoch sú porovnateľné (obr. 11b-d). Fázový obraz ukazuje lignín v CML ako elipsoidné štruktúry a susedná S1 vrstva má signál s nízkou fázou (obr. 11e-g). V fázovo kontrastných obrazoch, typicky tmavé oblasti môžu korelovať s okolím o nižšej tuhosti. Aplikáciou FFT sa môžu ciele rezné artefakty selektívne odstrániť z fázového obrazu, čím sa štrukturálna zmena z vrstvy S1 na vrstvu S2 stáva zrejmejšou (obr. 11h-j). Prechodná zóna S12 vykazuje paralelnú orientáciu k CML (biela šípka), zatiaľ čo S2 má zrnitú štruktúru. Prechodová zóna zobrazená vo fázovom obraze je menšia ako tá z obrazu Youngovho modulu, pretože obraz modulu je citlivejší na detekciu zmien mechanických vlastností.



Obrázok č.11: a) prehľad bunčného prechodu ($4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$ zobrazeného v režime AC b-d) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ v priblížení, e-g) fázovým a h-j) rýchlym Fourierovým transformačným obrazom. Prechod bol skenovaný z b S2 do d stredovej lamely. Pre fázový obraz FFT nie je zobrazená žiadna farbený škála, pretože obrazová informácia nemohla byť prenesená počas FFT. Biela šípka ukazuje na smerovanie vrstvy S12 [15]

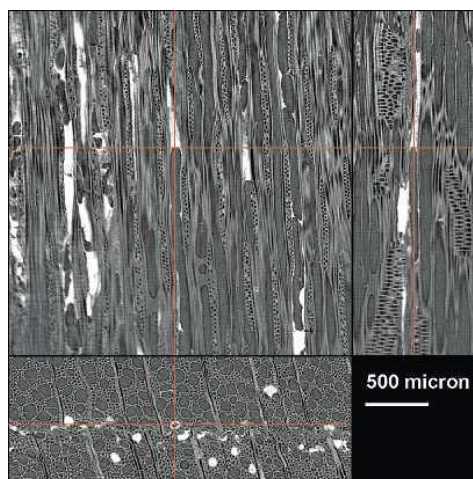
V štúdií zistili, že režim QITM poskytuje možnosť mechanicky charakterizovať rôzne vrstvy sekundárnej bunčnej steny na úrovni nanometrov pomocou získania kriviek FD, ktoré možno analyzovať pomocou mechanického modelu. Hoci sa merajú príliš nízke hodnoty tuhosti, prekonáva mechanickú charakterizáciu nanoindentáciou z hľadiska rozlíšenia a poskytuje zreteľnejší obraz distribúcie tuhosti, ako je možné dosiahnuť zobrazovaním fázového kontrastu v režime striedavého prúdu (AC mód). Zobrazovací režim QITM je na jednej strane veľmi robustný, pretože môže skenovať celé bunky a na druhej strane je dostatočne citlivý na detekciu malých zmien, ako je zrejme z vizualizácie prechodovej zóny S1-S2. Nanoštruktúra drevených bunčných stien je už na začiatku charakterizovaná mechanicky. Porovnávanie štúdie sú potrebné pre odhalenie vplyvu nikdy nesusušeného dreva, rôznych typov buniek, alebo rôznych druhov na mechaniku. Ďalšie pohľady do zostavy bunčnej steny môžu byť použité na pochopenie lokalizácie chemických modifikácií v dreve nad hranicu rozlíšenia bežne používaných techník alebo nastavenie spoľahlivých výpočtových modelov v mikro- úrovni. [15] Vďaka tejto spracovanej štúdii, môžeme tvrdiť, že sme schopní identifikovať jednotlivý prienik lepidiel do bunčnej steny dreva v časovom rozmedzí tuhnutia lepidla. Pretože u jednotlivých skúmaných vzorkách nie je dôležité ich potiahnutie kovovou vrstvou, môžeme vzorky identifikovať aj v nevytvrdnutej fáze.

4.2 Vyžitie skenovacej elektrónovej mikroskopie

Pre stanovenie hĺbky prieniku resorcinol-formaldehydového lepidla s prídavkom bóru SEM analýzou, využili autori aktiváciu neutrónov. [16] Tenké rezy narezali rovnobežne s rovinou lepeného spoju pomocou mikrotomu. Približne 25 rezov bolo narezaných na jednotlivom spoji, čo zastupovalo celú medzifázovú oblasť. Vzorky boli ožarované a následne boli merané jednotlivé intenzity vyžiarených γ -lúčov z izotopu brómu, pre každý z nich. Výsledky poskytli relatívne namerané koncentrácie brómu (čiže koncentrácie lepidla) naprieč väzbou s rozlíšením približne 35 μm .

Röntgenovú spektrometriu využil autori pre sledovanie prieniku MDI lepidla do osiky. [17] Pre drevo s MDI lepidlom bolo nutné narezať veľmi tenkú vzorku (0,15-0,25 μm). Pre kvantitatívnu analýzu komplexnej zmesi, ako je MDI lepidlo rozptýlené v bunečnej stene, sú vyžadované absorpčné spektrá jednotlivých komponentov. Za týmto účelom získali autori röntgenové absorpčné spektrá pre lignín, celulózu, vytvrdnuté MDI lepidlo a vytvrdnuté médiá metakrylátu. Snímky boli zachytené pomocou transmisného mikroskopu s posuvnou röntgenovou sondou. Výsledky poskytovali priestorové rozlíšenie až 0,05 μm . **MDI lepidlo bolo detegované v lumene a v vnútrobunkovom priestore.** Pokiaľ bolo MDI prítomné v bunečnej stene, bolo to pod hranicou merateľnosti touto technikou.

Obrázok č.12 nám vykresľuje pohľad na 3 vzájomne kolmé roviny okolo bodu lepeného spoju. [18] Obrázok bol vytvorený pomocou prístroja 5-BM-C, 42 keV so synchronizovaným lúčom vylepšeného fotónového zdroju. Rozlíšenie obrázku bolo nastavené na 2,4 μm na pixel a rotáciou vzorku o 0,14 stupňa. Toto zobrazenie pre túto publikáciu, bohužiaľ len dvojdimenzionálne, zobrazuje diskontinuitu a komplexnosť prieniku lepidla skrz poréznu sieť buniek a lumenov. V tomto prípade elektrónová hustota PF lepila, bola veľmi podobná zloženiu bunečných stien. Preto bol k živici pridaný chlorid železitý pred vytvorením väzby. Pridaním chloridu železitého sa zlepšil kontrast ale zároveň bolo dosiahnuté neúplného premiešania a z tohto dôvodu niektoré **časti lepeného spoju boli ťažko rozlíšiteľné od vzorku dreva.**



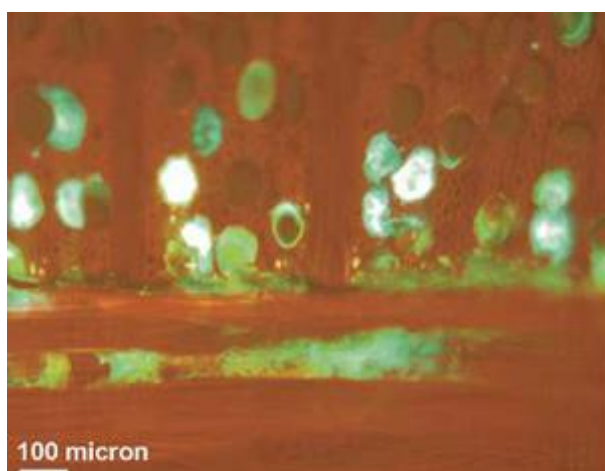
Obrázok č. 12. : Mikroröntgenová tomografia obrazu lepeného spoju s PF lepidlom a topoľom. Tri vzájomne kolmé roviny : vľavo hore – tangenciálny smer, vpravo hore – radiálny smer, dole – priečny smer [18]

4.3 Využitie fluorescenčnej analýzy

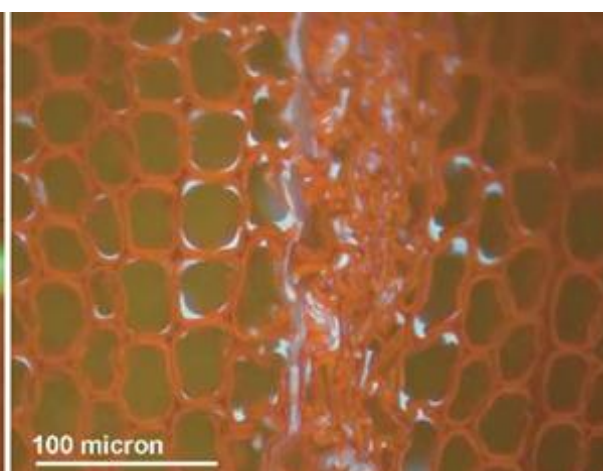
Fluorescenčná mikroskopia bola uznaná ako vhodnejšia metóda než iné optické techniky pre aplikácie, kde je zlý farebný kontrast v medzfázovej oblasti. Touto problematikou sa zaoberalo mnoho autorov. Výsledky ich štúdií sú zhrnuté nižšie.

Zdroj svetla ortuti a UV excitačný filter s približnou vlnovou dĺžkou 410 nm bol použitý v článku od Furuno a kolektív (1983) [6], na pozorovanie väzby PF lepidla a OSB doske (excitačný filter nebol známy). Vzorky boli ofarbené 0,2% roztokom žltého akridinového farbiva (trypaflavin), ktoré bola ľahko vstrebateľná drevom ale už nie tak ľahko PF lepidlom a to zapríčinilo **zvýšene fluorescencie dreva**. Autori použili dopadajúce fluorescenčné svetlo (tmavého poľa) niekedy sa aj nazýva epi-iluminácia. Brady a Kamke (1988) [6] použili podobnú techniku na zobrazenie väzieb PF lepidla v jedle, avšak vzorky boli ofarbené 0,2% vodným roztokom farbiva Akridin red a zobrazené s použitím epi-iluminácie s 410 nm excitačným filtrom a 510 nm emisným filtrom. Johnson a Kamke (1992) [6] **potlačili fluorescenciu topoľu spojeného fenolformaldehydovým lepidlom** s prídavkom 0,5% vodného roztoku farbiva Toluidine blue O. Vzorky boli pozorované za použitia epi-iluminácie z ortuťového svetelného zdroju s 365 nm excitačným filtrom a 420 nm emisným filtrom. Sernek a kolektív (1999) [6] študovali prenikanie UF lepidla do buku. Jednotlivé vzorky boli vytvorené ako prierezy lepeného spoju lepidla a dreva o hrúbke 60 µm, ošetrené 0,5% roztokom briaťant sulfaflavinu a následne ofarbené 0,5% roztokom safraninu O. Vzorky boli pozorované za použitia ortuťového zdroju svetla s 365 nm excitačným filtrom a 420 nm emisným filtrom. Táto procedúra

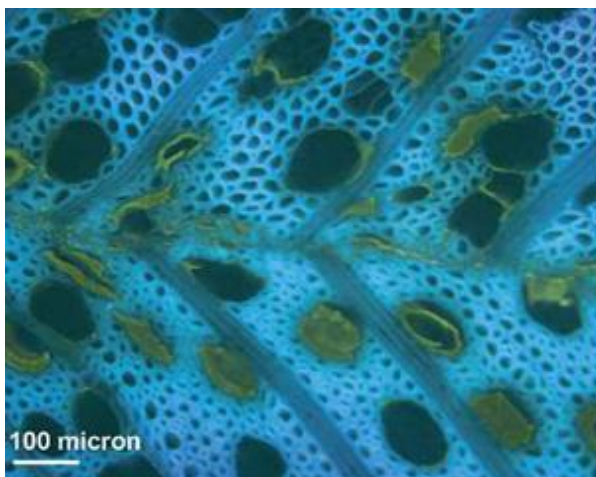
poskytla jasný dôkaz o fluorescencii UF lepidla s detailne viditeľnou štruktúrou dreva (obrázok 13). Lepidlo MDI môže byť tiež zobrazené s použitím fluorescenčnej mikroskopie. Kamke (2004) [6] publikoval výborný kontrastný obraz lepidla MDI v topole a borovici pomocou epi-iluminácie. Vzorky boli ofarbené 0,5% vodným roztokom safraninu O a zobrazené s použitím 365 nm excitačného filtra a 420 nm emisného filtra (obrázok č.14). **Fluorescenčná mikroskopia bola teda preukázaná ako vhodná metóda na poskytnutie výborných kontrastov medzi rôznymi lepidlami a drevami**, ako je vyobrazené na obrázkoch 15 až 18.



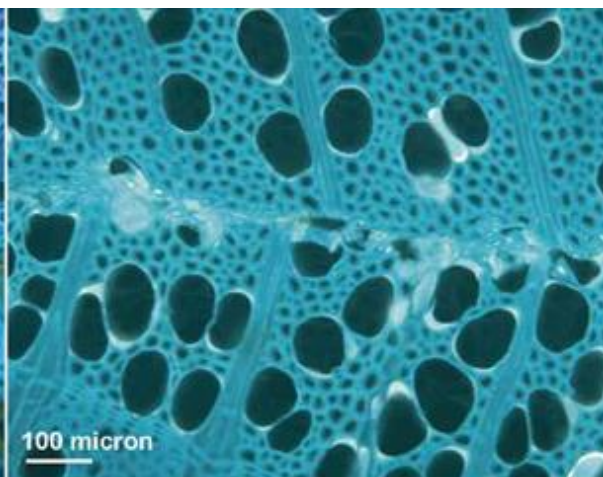
Obrázok č.13: Fotomikrograf UF lepidla v buku s 0,5% zafarbením safraninom O. Svetlé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 360nm/400nm/420nm. Horná vrstva je priečna plocha, spodná vrstva je radiálna plocha [6]



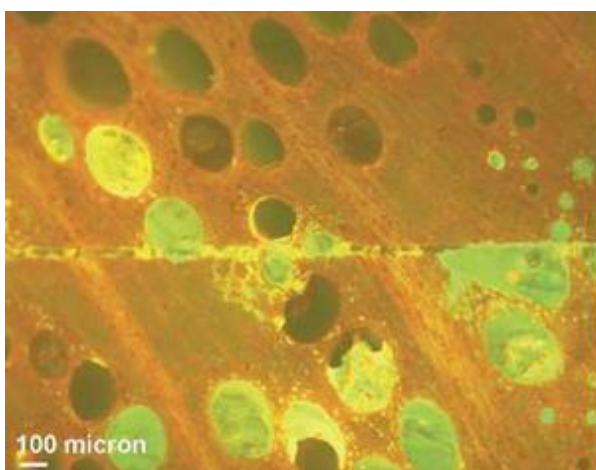
Obrázok č.14: Fotomikrograf MDI lepidla v borovici s 0,5% zafarbením safraninom O. Svetlé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 360nm/400nm/420nm. Priečny pohľad lepeného spoju [6]



Obrázok č.15: Fotomikrograf PF lepidla v topole s 0,5% zafarbením Toluidine blue O. Tmavé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 360nm/400nm/420nm. Priečny pohľad na lepený spoj [6]



Obrázok č.16: Fotomikrograf MDI lepidla v topole s 0,5% zafarbením Toluidine blue O. Svetlé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 360nm/400nm/420nm. Priečny pohľad lepeného spoju [6]



Obrázok č.17: Fotomikrograf epoxidového lepidla v dube s 0,5% zafarbením safranin O. Svetlé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 360nm/400nm/420nm. Priečny pohľad na lepený spoj [6]



Obrázok č.18: Fotomikrograf PVAc lepidla v dube s 0,5% zafarbením safranin O. Svetlé oblasti sú lepidlo. Sada filtrov 470nm/500nm/515nm. Priečny pohľad lepeného spoju [6]

5 CIEĽ PRÁCE

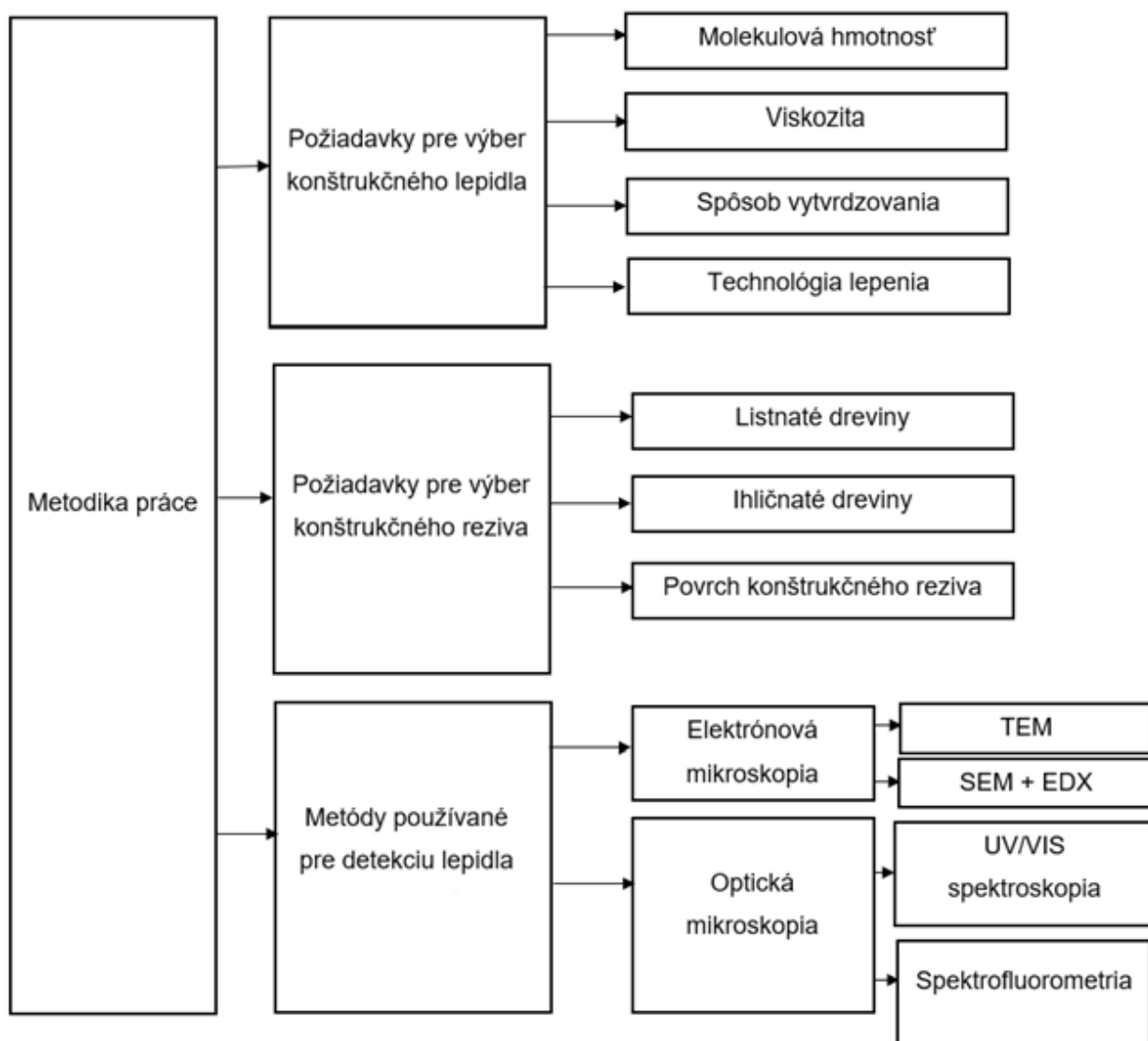
Teoretická časť sa zaoberá popisom mikroštruktúry dreva, a je zameraná na zhrnutie a popísanie jednotlivých metód, ktoré sa najčastejšie využívajú ku skúmaniu interfázového chovania medzi drevom a lepidlom na mikroskopickej úrovni. Zároveň je prevedené rešeršné spracovanie vedeckých štúdií zaoberajúcich sa práve problematikou prenikaniu polymérov a epoxidov do bunečnej štruktúry dreva.

Cieľom praktickej časti je zostrojenie metodiky, ktorá bude posudzovať rôzne parametre podieľajúce sa na prenikaní lepidiel do dreveniny a zároveň sú v nej zohľadnené dostupné metódy, ktorými by malo byť možné toto prenikanie detegovať.

V experimentálnej časti bude následne podľa zostavenej metodiky realizované overenie prieniku lepidla do bunečnej steny dreveniny a posúdenie vlastností, ktoré tento prienik do medzifibrilárnych priestorov v bunečnej stene zásadným spôsobom ovplyvňujú. Ďalej sa v práci zameriavam na skúmanie rôznych druhov farbív a ich reakcia s rôznymi druhmi rozpúšťadiel a skúmanie ich emitovaného žiarenia, ktoré bude následne použité pri fluorescenčnej analýze pre overovanie prieniku lepidiel do bunečnej steny dreva.

6 NÁVRH METODIKY PRE OVERENIE INTERFÁZOVÉHO ROZHRANIA LEPIDLO/DREVO

Diplomová práca teoreticky zanalyzovala výber z konštrukčných lepidiel najčastejšie používajúcich sa na lepenie drevených spojov a následne som skúmala vhodnosť metód zaoberajúcimi sa detekciou lepidla v štruktúre bunečnej steny dreva. Ďalej som podrobila skúmaniu farbivá, využívajúce sa k detekcii lepidla, a vhodnú kombináciu farbiva a rozpúšťadla primiešaných do lepidiel. Na základe týchto skutočností je zostavená metodika, podľa ktorej je možné vybrať vhodné komponenty pre zaistenie prieniku lepidla do bunečnej steny dreva, respektíve do štruktúry tohto dreva.



Obrázok č.19: Schematické zobrazenie metodiky

6.1 Požiadavky pre výber konštrukčného lepidla

V bakalárskej práci som došla k záverom, že najviac budú ovplyvňovať prenikanie lepidiel do bunečnej steny dreva práve spomínané vlastnosti ako molekulová hmotnosť a viskozita.

Viskozita sa stanovuje podľa ČSN EN 12092 Lepidlá – stanovenie viskozity. Viskozita sa stanovuje pomocou rotačného viskozimetra. Výsledkom je stanovenie viskozitného koeficientu – meranie torzného momentu (všetky faktory ktoré závisia na rýchlosti otáčania sa premietajú práve do torzného momentu). Pre účely porovnania som do tabuľky vybrala hodnoty viskozity z technických listov daných lepidiel. Všetky hodnoty viskozity boli určované pri teplote 25 °C

Molekulová hmotnosť sa stanovuje pomocou metódy GPC (SEC) – gélová permeačná chromatografia vhodná pre vysokomolekulárne živice. Pre nízkomolekulárne živice nie je daná metóda vhodná preto sa využíva kvapalinová chromatografia.

Spôsob vytvrdzovania sa u rôznych druhov lepidiel líši. Predovšetkým je nutné zohľadniť, či ide o jednozložkové lepidlá alebo o dvojzložkové.

Spôsoby vytvrdzovania :

- vlhkosť prostredia
- premiešanie s tužidlom
- UV žiarením
- odparením rozpúšťadla

Technológia lepenia sa líši podľa druhu výsledného prvku. Vyšších teplôt sa využíva pri procese vytvrdzovania u plošných materiálov, vyššie teploty sa využívajú kvôli urýchleniu daného procesu. Lepenie za studena sa uplatňuje u lepení nosníkov (tyčových prvkov). V drevospracujúcom priemysle je nutné zohľadňovať predovšetkým vlastnosti ako sú lisovací čas či spotreba lepidla pri plošnom nánose. Z mojej bakalárskej práce, v ktorej som sa venovala skúmaniu zmáčacieho uhľu je zrejmé, že stupeň zmáčania výrazne ovplyvní prenikanie lepidiel do dreva.

6.2 Požiadavky pre výber konštrukčného reziva

V českých normách sa pre skúšky a parametre na konštrukčné rezivo zohľadňuje listnaté drevo a to bukové drevo. Avšak z ohľadom na to, že v Českej republike je najpoužívanéjšie rezivo využívané ihličnaté drevo, presnejšie smrekové drevo, pre

účely diplomovej práce som ako konštrukčné rezivo využívala smrekové drevo. Je však nutné pozrieť sa na mikroštruktúru dreva, ktorú som bližšie popísala v teoretickej časti tejto práce. Z toho je zrejmé, že mikroštruktúra listnatých a ihličnatých drevín sa značne líši a tým pádom je aj inak ovplyvnený prenos lepidla do dreviny.

Ďalším dôležitým parametrom pri výbere dreviny je opracovanie povrchu inak povedané drsnosť dreviny. Táto vlastnosť sa stanovuje zobrazovacími metódami a je dokázané, že ovplyvňuje množstvo vsiaknutého lepidla a veľkosť zmáčacieho uhľu.

6.3 Metódy používané pre detekciu lepidla

Po podrobnom spracovávaní a rešeršnom zhrnutí som ako najvhodnejšie metódy pre určovania detekciu lepidla v bunečnej stene dreva vybrala práve TEM analýzu a SEM analýzu. Pre overovaní vlastností fluorochormu a zisťovanie spolupôsobenia daných fluorochromov s rozpúšťadlami som vybrala ako vhodné metódy UV/VIS spektroskopiu a spektrofouometriu. Na týchto metódach boli v experimentálnej časti diplomovej práce realizované dané experimenty.

7 EXPERIMENTÁLNE OVERENIE VYBRANÝCH METÓD

7.1 Materiál

7.1.1 Použité lepidlá

Fenol-resorcinol-formaldehydové živé lepidlo 1711 (Akzo Nobel)

Jedná sa o dvojzložkovú zmes červenohnedej farby, pozostávajúcu z lepidla PRF 1711 a prídavného tužidla PRF 2520. Využíva sa pri spájaní spojov a laminácií či v mnohých ďalších aplikáciách v drevárskom priemysle. Lepený spoj vykazuje vysokú odolnosť proti vode a poveternostným podmienkam. Teplota pri nanášaní lepidla nesmie klesnúť pod 20 °C. Pomer miešania (hmotnostne) je 100:15 lepidlo:tvrdidlo. Nános lepidla sa pohybuje v rozmedzí 170-450 g/m² a pre laminátové drevo je to 250-450 g/m². Pre dosiahnutie požadovanej pevnosti spoju je nutné drevo mierne ohobľovať a zlepiť do 24 hodín od úpravy. [19]

Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo 1247 (Akzo Nobel)

Taktiež sa jedná o dvojzložkovú zmes pozostávajúcu z lepidla 1247 a prídavného tužidla 2526. Takto pripravená zmes a využíva v nosných drevených konštrukciách ako sú vrstvené nosníky, krížové vrstvené drevo (CLT) a výrobu laminovaných nosníkov. Daný spoj vykazuje vysokú odolnosť voči vode a poveternostným podmienkam pri zachovaní svetlého spoju. Daná zmes je schválená podľa požiadaviek normy EN 301:2013 (Nórsky inštitút technológie dreva NTI) ako lepidlo typu 1. Pomer miešania (hmotnostne) je 100:20 lepidlo:tužidlo. Nános lepidla pri danom pomere sa pohybuje v rozmedzí 250 - 400 g/m². [20]

Jednozložkové polyuretánové lepidlá (Kestopur 1030)

Kestopur 1030 (Kiilto) je jednozložkové, za vlhka tvrdnúce polyuretánové lepidlo pre lepenie drevených materiálov. Produkt splňuje požiadavky noriem EN 301/302 (Nórsky inštitút technológie dreva (NTI), 2005). Oblasť využitia je všestranné od laminovaných profilov, dĺžkovo napojovaného dreva (finger jointing), dĺžkovo napojené vrstvené drevo až po prípravu spoja s vynikajúcou odolnosťou voči vlhkosti. Nános lepidla dosahuje hodnôt 150 – 300 g/m². [21]

Emulzné polyméry siet'ované izokyanáty

Kestokol WR 11 (Kiilto)

Kestokol WR 11 je izokyanátové emulzné polymérové lepidlo, ktoré vynikajúco odoláva klimatickým podmienkam a má veľmi dobrú odolnosť proti vode. Kvôli týmto vlastnostiam je vhodné lepidlo využívať na lepenie spojov, ktoré sú vystavené neustále sa meniacim poveternostným podmienkam. Produkt spĺňa požiadavky noriem EN 301/302 (Nórsky inštitút technológie dreva (NTI), 2005). Nános lepidla dosahuje hodnôt 160 - 200 g/m².

Epoxidové živice

Epolam 2017 (Axson technologies)

Jedná sa o lepidlá s nízkou viskozitou vyrábané metódou mokrého ukladania, s dobrou spracovateľnosťou vo vlhkom prostredí a s dobrými mechanickými vlastnosťami. Aby sa dosiahla požadovaná teplotná odolnosť a optimálne mechanické vlastnosti, je potrebné vykonať dodatočnú úpravu systému Epolam 2017. Doba vytvrdzovania sa líši od teploty pri ktorej je uskutočňovaná, pri teplote 45°C je proces vytvrdzovania ukončený po dobu 12 – 36 hodín. Pracovná teplota minimálne 20 °C zaručuje veľmi dobré začiatky vytvrdzovania. Ako tužidlo sa využíva Epolam 2018.

CHS-EPOXY 474

Nízkomolekulárna epoxidová živica pripravená z bisfenolu A modifikovaná monofunkčným reaktívnym zmäkčovadlom a akceleratorom vytvrdzovania. Používa sa na impregnáciu, zalievanie, odlievanie, prípravu laminátov a lepenie v rôznych odvetviach priemyslu, ako napr. elektrotechnický, elektronika, stavebníctvo. Pre výrobu tmelov, lepidiel a stierkových hmôt. Ako penetračný náter a vyrovnávacia stierka (zaškrab) pre betónové podlahy. Tým je vytvorený adhézný mostík pre ďalšie aplikácie, ako je vrchný náter epoxidovým alebo polyuretánovým emailom alebo aplikácie liate podlahoviny. Systém má vynikajúcu adhéziu k cementovým podkladom, má nízku úroveň zápachu, má výborné mechanické vlastnosti a aplikácie materiálu je veľmi jednoduchá. Hmotnostný pomer je 100:23 živica:tužidlo.

[24]

Polyvinylacetátové lepidlo

Hranicoll D3 (Hranipex)

Disperzné PVAc lepidlo so zvýšenou odolnosťou proti vode aj vysokou tepelnou odolnosťou splňujúce normu Watt 91. Je to neplnené lepidlo na báze polyvinylacetátu určené hlavne k lepeniu mäkkého aj tvrdého dreva, lepeniu KVH/EURO hranolu, k plošnému lepeniu HPL/CPL materiálov v lisoch, taktiež je vhodné k montážnemu lepeniu (kolíkovaniu). Výborne vyplní spáry dosiek, blokov A DTD dosiek. Nános lepidla dosahuje hodnôt 80 – 150 200 g/m². Aj keď sa toto lepidlo nepoužíva pre konštrukčné účely bolo zaradené do experimentu pre overenie penetračných schopností.

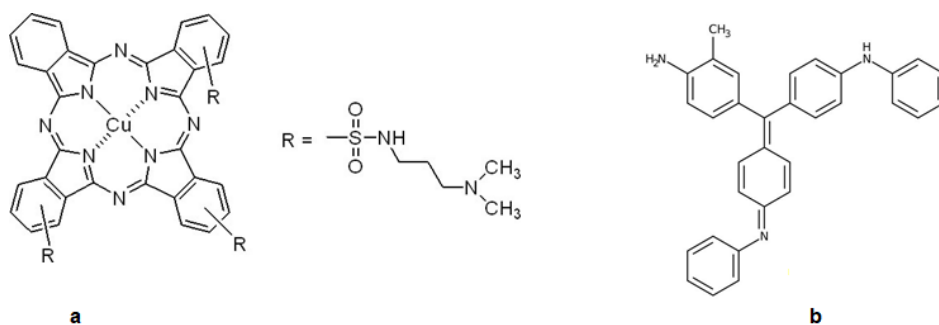
7.1.2 Použitá drevina

Keďže v Českej republike je pre konštrukčné účely využívané najčastejšie vyskytujúce sa drevo, vybrala som si na experimenty smrekové drevo s objemovou hmotnosťou vo vysušenom stave 440 kg·m⁻³. Vzorky boli pred použitím narezané na vhodné rozmery a ich povrch nebol ďalej opracovávaný.

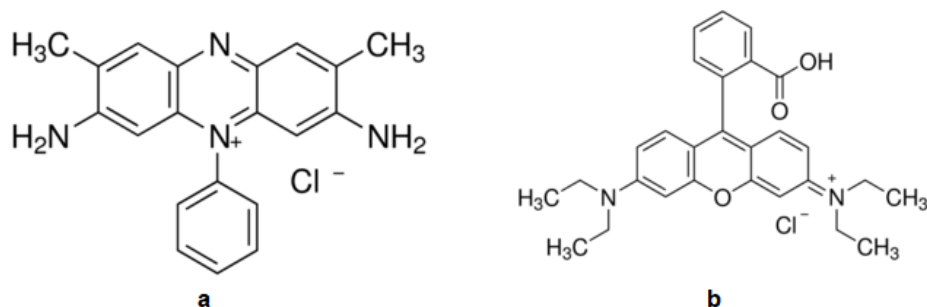
7.2 Experimentálne metódy

7.2.1 Spektroskopia v reflektančnom móde

Pre realizáciu metódy bolo nutné namiešať zmesi lepidiel a vybraných farbív. Ku vybraným lepidlám (Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo 1247 (Akzo Nobel), Epolam 2017 (Axson technologies), Fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo 1711 (Akzo Nobel), Kestopur 1030 (Kiilto)) boli pridané rôzne druhy farbív, ktoré bolo nutné najskôr rozmiešať v rozpúšťadlách. Na základe tabuľky Hansenových parametrov rozpustnosti boli vybrané ako najvhodnejšie rozpúšťadlá chloroform, methanol a dimethylformamid (DMF). Dané druhy farbív sú astra blue C₄₇H₅₂CuN₁₄O₆S₃, anilin blue C₃₂H₂₅N₃Na₂O₉S₃, safranin C₁₈H₁₂N_x, jód I a rhodamine B C₂₈H₃₁ClN₂O₃.



Obrázok č. 20: a) schéma astra blue b) schéma anilin blue



Obrázok č. 21: a) schéma safranin b) schéma rhodamine B

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1 Methanol.....	5	6	4	5	4	5	6	1	3	1	6	6	2	1	4
2 Ethanol 96%.....	4	6	4	6	4	1	6	1	1	6	6	6	1	1	5
3 Ethanol 99.9%.....	5	6	3	5	1	1	6	4	1	3	6	6	1	1	5
4 n-Propanol.....	5	6	3	5	1	1	6	4	1	6	6	6	1	1	2
5 n-Butanol.....	5	6	3	5	1	1	6	5	1	6	6	6	1	1	1
6 Pentanol-I.....	4	6	5	3	1	1	6	2	1	6	6	6	1	1	1
7 2-Ethyl butanol.....	3	2	5	1	1	1	6	5	1	6	6	6	1	6	1
8 2-Ethyl hexanol.....	4	2	5	1	1	1	6	5	1	6	6	6	1	6	1
9 Methyl isobutyl carbinol.....	4	5	5	1	1	1	6	5	1	6	6	6	1	6	1
10 Propylene glycol.....	6	6	5	6	4	6	6	6	1	6	6	6	6	1	6
11 Ethylene glycol.....	6	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	1	6
33A Tetrahydrofuran.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
34 Mesityl oxide.....	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	6	1	1	1
35 Ethyl acetate.....	1	1	1	1	1	1	1	6	1	1	5	1	1	1	1
36 n-Butyl acetate.....	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	1	6	1	6	1
45 Dimethyl formamide.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
46 Dipropyl amine.....	1	6	1	1	1	1	1	5	6	5	5	6	1	1	1
47 Diethyl amine.....	1	6	1	1	1	1	1	5	4	*	5	6	1	1	1
47A Morpholine.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
47B Cyclohexylamine.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	*	*	3	1	1	1
47C Pyridine.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
48 Carbon tetrachloride.....	1	5	4	1	2	5	1	1	6	6	1	6	1	6	1
49 Chloroform.....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	3	1	6	1

C - epoxidová živica I - MUF lepidlo N- PRF lepidlo

Obrázok č. 22: Výber z tabuľky Hansen parametre rozpustnosti [25]

Keďže sa PUR lepidlo a PVAc lepidlo nenachádzali v danej tabuľke, ako rozpúšťadlá boli na základe rešerší taktiež zvolené DMF, chloroform a metylalkohol.

Bola namiešaná zmes o objeme 6 ml, obsah farbiva bolo 2,5 hm.%. Najskôr bolo nutné rozmiešať farbivo v danom rozpúšťadle a takto zmiešaná zmes bola pridaná k lepidlu. Následne sa ponechala zmes 1 deň odstáť aby došlo k vypareniu rozpúšťadla, ktoré by mohlo mať negatívny dopad pri meraní a mohlo by ovplyvňovať výsledky. Po odparení rozpúšťadla bolo ku zmesi pridané príslušné tužidlo. Daná zmes bola následne vyliala do pripravených silikónových foriem

o rozmere 3x3 cm kde došlo k jej vytvrdnutiu. Po vytvrdnutí boli vzorky vylúpnuté a následne boli analyzované na UV-VIS spektroskopy, ktorý zisťoval absorbančné maximá príslušných farbív v lepidlách.



Obrázok č.23: Vybrané vzorky lepidiel a farbív s DMF rozpúšťadlom

Pri miešaní bolo zistené, že rozpúšťadlo chloroform je nevhodné k daným farbivám, pretože nedochádzalo spojeniu daných zložiek a dané farbivá zostávali na povrchu rozpúšťadla. Preto som po týchto skúškach vyradila chloroform ako vhodné rozpúšťadlo. Pre ďalšie experimentálne overovanie som používala ako najvhodnejšie rozpúšťadlo práve DMF a metylalkohol.

Postup merania a vyhodnotenie spektroskopie:

Meranie prebiehalo na prístroji Uv-VIS fy. Perkin Elmer Lemba 1050, ktorý umožňuje meranie spektrálnej charakteristiky v oblasti 170 až 3300 nm. Meranie prebiehalo v rozsahu od 300 do 900 nm. S ohľadom na zmesi lepidiel vo vytvrdnutom stave prebiehalo meranie v reflektančnom móde.

Nameraná hodnota reflektanice a jej intenzita je vyjadrená podľa vzťahu :

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2)$$

Výpočet absorbancie bol prevedený zo základného vzťahu :

$$A = \log \left(\frac{1}{R} \right) \quad (3)$$

7.2.2 Spektrofotometria priechodným žiarením

Postup zmiešavania lepidiel a farbív s rozpúšťadlami bol zhodný s postupom pri spektroskopii v reflektančnom móde. Najskôr bola zmiešaná zmes rozpúšťadla a farbiva a následne pridaná do lepidla, po vyparčení rozpúšťadla sa k danej zmesi pridalo tužidlo. Obsah farbiva bol taktiež 2,5 hm.%, ako vhodný typ rozpúšťadla bolo po predchádzajúcom experimente spektroskopie v reflektančnom móde DMF. Boli používané nasledujúce lepidlá Epolam 2017 (Axson technologies), Fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo 1711 (Akzo Nobel), Kestopur 1030 (Kiilto) a Hranicoll D3 (Hranipex). Dané druhy farbív sú astra blue $C_{47}H_{52}CuN_{14}O_6S_3$, anilin blue $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$, safranin $C_{18}H_{12}N_x$, jód I, rhodamine B $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$. Takto zmiešané lepidlá boli následne nanosené do mikrotitračnej doštičky a vzorky sa skúšali na prístroji Synergy H4 na Masarykovej univerzite. Najskôr boli zisťované absorbančné maximá a na základe týchto hodnôt sa určili rozsahy na meranie fluorescence.



Obrázok č. 24: a) mikrotitračná doštička b) Synergy H4

Postup merania a vyhodnotenie spektroskopie:

Prístroj Synergy H4 kombinuje flexibilitu monochromátorov s citlivosťou a rýchlosťou detekcie založenej na filtroch. Fluorescenčná optika založená na štvornásobných monochromátoroch poskytuje flexibilitu pri výbere akejkoľvek vlnovej dĺžky od UV po takmer infračervené žiarenie. Vyhodnotenie výsledkov prebiehalo odčítaním nameraného spektra čistého lepidla od nameraného spektra zmesi lepidla s rozpúšťadlom a farbivom.

Hodnoty absorbancií boli realizované v niektorých prípadoch duplicitne, nič menej týmto bolo umožnené overiť a validovať namerané hodnoty.

7.2.3 Fluorescenčná mikroskopia

Vzorky smrekového dreva boli narezané na veľkosť 150x150 mm, na takto pripravené vzorky boli nanášané lepidlá v množstve 388 g·m⁻². Pre účely fluorescenčnej analýzy boli detegované lepidlá Kestopur 1030 (Kiilto), Hranicoll D3 (Hranipex) a Kestokol WR 11 (Kiilto).

Pre zakomponovanie pridávaného farbiva Rhodamin B do matrice lepidiel bolo nutné použiť vhodný typ rozpúšťadiel. Na základe skutočností získaných pri príprave vzoriek pre predchádzajúce experimenty boli ako najvhodnejšie rozpúšťadlá zvolené pre všetky typy lepidiel DMF (N,N-dimetylformamid) rozpúšťadlo a metylakohol. Následne sa takto pripravený roztok Rhodaminu B s rozpúšťadlom primiešal do lepidiel. U dvojzložkových lepidiel bola zmes pridaná do lepidla a nasledovalo pridanie tužidla bez vyparovania rozpúšťadla. Takto pripravené zmesi lepidiel a farbiva Rhodaminu B boli následne nanášané na drevené vzorky, po nanesení lepidiel sa vzorky vytvrdzovali po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote bez využitia vonkajšieho tlaku. Následne boli vzorky narezané na menší formát a takto upravené boli ponorené vo vode na 2 hodiny. Po určenom čase sa vzorky pomocou skalpela upravili na ultra tenké rezy. Takto upravené rezy boli nanesené na podložné sklíčko a zakvapnuté glycerínom a lepený spoj bol následne pozorovaný v prechádzajúcom svetle na optickom mikroskope Leica DM4000 M LED v fluorescenčnom móde 530 nm.

Postup merania a vyhodnotenie fluorometrie:

Mikroskop umožňuje pozorovanie v odrazenom tak aj v priechodnom svetle. V odrazenom svetle je možné pozorovať vo svetlom ale aj v tmavom poli a umožňuje fluorescenčnú analýzu pri excitácii UV, modrým a zeleným svetlom.

7.2.4 Transmisná elektrónová mikroskopia

Vzorky pre skúšku boli narezané na veľkosť 300x150 mm, na takto pripravené vzorky boli nanášané dané lepidlá v množstve 300 g·m⁻². Pre účely TEM analýzy boli detegované všetky spomínané lepidlá okrem PVAc. Pre stanovenie lepidla v bunecnej stene bolo pred nanášaním lepidla prevedená dispergácia nanočastíc CaCO₃ NanoMaterials technology Pte Ltd. pomocou ultrazvukového prístroja Bendelin Sonoplus HD 3200 s nastavenou amplitúdou na 40 %. Použitá sonda KE 76. Priamo do lepidla boli v práškovom stave pridávané nanočastice s obsahom

4 hm. %. Počas dispergovania častíc bola udržiavaná teplota u všetkých používaných lepidiel na 60 °C. Rozmiešavalo sa v 6 cykloch – z toho každý cyklus bol zložený z 30 sekundovej ultrazvukovej deaglomerácie nanočastíc v lepidle a z 30 s prestávky potrebnej pre schladenie sondy. Pri využití dvojzložkových lepidiel sa najskôr previedla dispergácia v lepidle a až potom prebehlo následné zmiešanie lepidla s tužidlom.



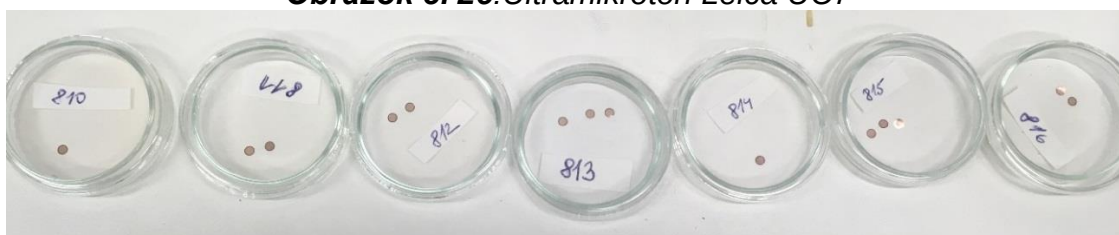
Obrázok č.25: Bandelin Sonopuls HD 3200 s pripojenou sondou

Použitá lepidlá boli nanášané na oba povrchy smrekového dreva o plošnom nánose 300 g·m⁻², po nanosení lepidiel sa vzorky vytvrdzovali po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote bez využitia vonkajšieho tlaku.

Následne boli na Výskumnom ústave veterinárneho lekárstva bunky dreva fixované 24 hodín v 3% glutaraldehydu v Millonigovom pufru. Pri ďalšom spracovaní boli premyté 3 x po 10 minútach Millonigovým pufrom a fixované v 1% pufrovanom roztoku tetraoxidu osmia (Serva, Nemecko). Pri fixácií osmiom boli vzorky premyté 3 x po 10 minútach a dyhydratované 1 x po 30 minútach v 30%, 50%, 70%, 96% a 100% acetóne. Nasledovalo presýtenie v zmesi acetón/epoxid-durcopan 1:1 12 hodín, v pomere 2:1 24 hodín a nakoniec v pomere 1:3 24 hodín. Následne boli vzorky presýtené 2 x po dobu 12 hodín v zmesi Eponu 812 (Serva, Nemecko). Vzorky boli zaliate do predhriatych bločkov na 60 °C. Po polymerizácii boli bločky upravené na pyramidotomu Leica EM TRIM2 (Leica, Rakúsko) a rezy zhotovené na ultramikrotome Leica EM UC7 (Leica, Rakúsko) o hrúbke 90 nm. Rezy boli nanesené na EM medenú sieťku 300x75 (Agar Scientific, Rakúsko).



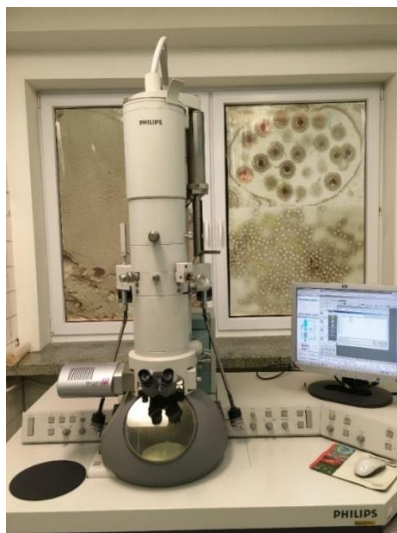
Obrázok č. 26: Ultramikroton Leica UC7



Obrázok č. 27: Ultratenké rezy na mikroskopickej sieťke

Postup merania transmisnej elektrónovej mikroskopie:

Rezy neboli kontrastované, aby nedochádzalo k prekrytiu nanočastíc kontrastnou látkou. Vzorky boli pozorované pod transmisným elektrónovým mikroskopom Philips 208S Morgagni (FEI, Česká republika) pri zväčšení 18 000 x a pri urýchľovacom napätí 80 kV.



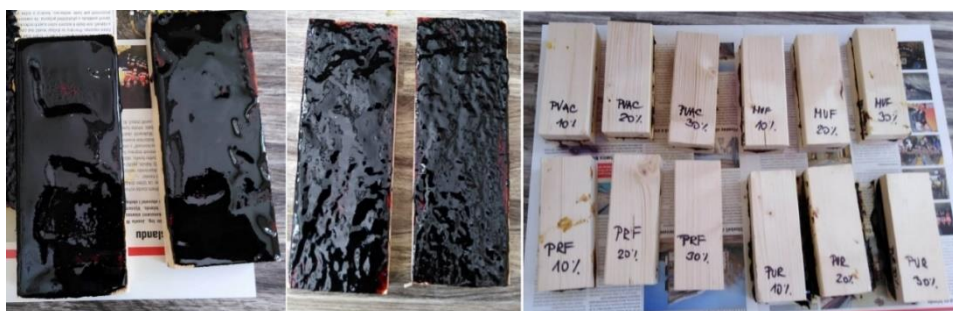
Obrázok č. 28: Transmisný elektrónový mikroskop Philips 208S Morgagni

Zároveň bola prevedená transmisná elektrónová mikroskopia na nanočasticiach. Nanočastice CaCO_3 boli resuspendované v destilovanej vode a nanesené na medenú elektronovo mikroskopickú sieťku (Cooper 300 Old Mesch, Agar Scientific, Austria), ktorá je potiahnutá formavarom a uhlíkom. Vzorka bola pozorované pri

zvážení 44 000 – 110 000 x pod transmisným elektrónovým mikroskopom Philips 208S Morgagni pri urýchľovacom napätí 80 kV.

7.2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Vzorky smrekového dreva boli narezané na veľkosť 150x150 mm, na takto pripravené vzorky boli nanášané lepidlá v množstve $388 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Pre účely SEM + EDX analýzy boli detegované lepidlá fenol-resorcinol-formaldehydové živичné lepidlo 1711 - PRF, melamín-močovino-formaldehydové lepidlo 1247 – MUF, Hranicoll D3 (Hranipex) a Kestopur 1030 (Kiilto). Pre stanovenie distribúcie lepidla v štruktúre dreva pomocou prvkovej analýzy EDX bol do zmesi lepidla primiešaný jód. Keďže pomocou SEM analýzy nie sme schopný detegovať prenikanie lepidla do bunecnej steny dreva je výsledkom snímka prvkového zastúpenia, ktorá zobrazuje zámerne pridané látky, v našom prípade spomínaný jód. Jód bol do všetkých lepidiel pridávaný v troch koncentráciách a to 10 hm.%, 20 hm. % a 30 hm. %. Pre zakomponovanie pridávaného jódu do matrice lepidiel bolo nutné použiť vhodný typ rozpúšťadiel. Na základe skutočností získaných pri príprave vzoriek pre UV/VIS spektroskopiu bolo ako najvhodnejšie rozpúšťadlo zvolené pre všetky typy lepidiel DMF (N,N-dimetylformamid) rozpúšťadlo. Zvolená koncentrácia rozpúšťadla bola 25 %. Rozpustnosť jódu v tomto druhu rozpúšťadla bola znateľná, všetky častice pridávaného jódu sa rozpustili. Následne sa takto pripravená roztok jódu s rozpúšťadlom primiešal do lepidiel. U dvojzložkových lepidiel bola zmes pridaná do lepidla a nasledovalo pridanie tužidla bez vyparovania rozpúšťadla. Takto pripravené zmesi lepidiel a jódu boli následne nanášané na drevené vzorky, po nanesení lepidiel sa vzorky vytvrdzovali po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote bez využitia vonkajšieho tlaku.



Obrázok č. 29: Nanesené lepidlo a zlepenice

Takto vytvrdené vzorky boli následné zmenšené upravené na veľkosť približne 3x1 cm aby bola zachovaná zlepená hrana.

Postup merania skenovacej elektrónovej mikroskopie:

Tieto zmenšené vzorky boli následné potiahnuté zlatom pre detekciu na SEM a EDX analýzu. SEM a EDX analýza sa vykonávala na elektrónovom mikroskope nachádzajúci sa vo výskumnom centre AdMaS Brno. Bola stanovená hraničná hodnota 10 % jódu od ktorej sa stanovovalo, či lepidlo prenikalo do bunečnej steny drevin. Pokiaľ bola hodnota nad 10 % bolo stanovené, že lepidlo preniká a pri hodnote pod 10 % bolo stanovené, že lepidlo nepreniká do bunečnej steny dreva.

8 VÝSLEDKY A VYHODNOTENIE

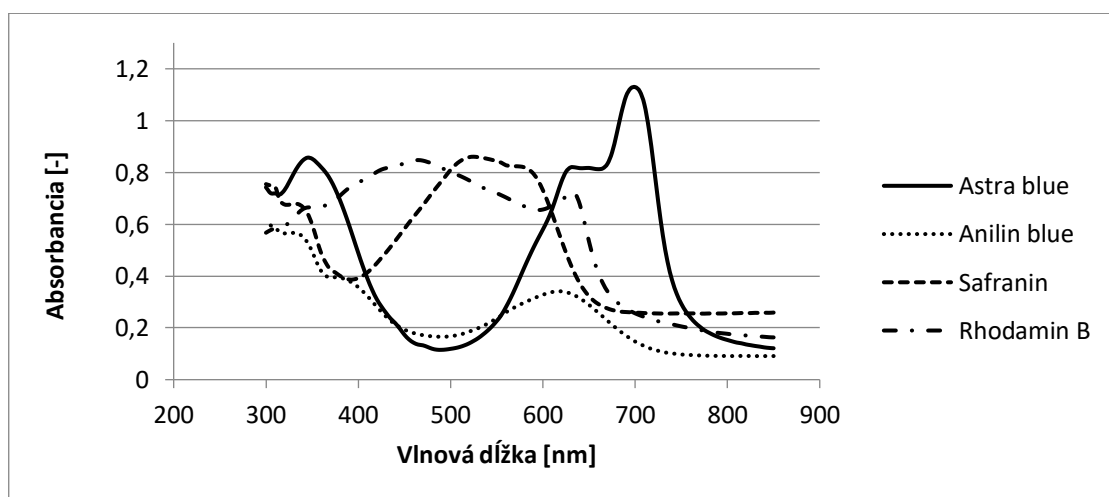
8.1 Spektroskopia v reflektančnom móde

Pre overovanie vlnových dĺžok boli skúmané vzorky lepidiel s koncentráciou fluorochromu 2,5 hm.%, ktoré boli merané pomocou intenzity odrážaného žiarenia. Absorbančné spektrá v reflektančnom móde vzoriek lepidiel s obsahom fluorochromov sú znázornené na nasledujúcich grafoch. V experimente bolo najskôr uvažované ako jedno z možných rozpúšťadiel aj chloroform, ale keďže niektoré farbivá s **chloroformom** vhodne nereagovali, **bolo toto rozpúšťadlo vyradené**.

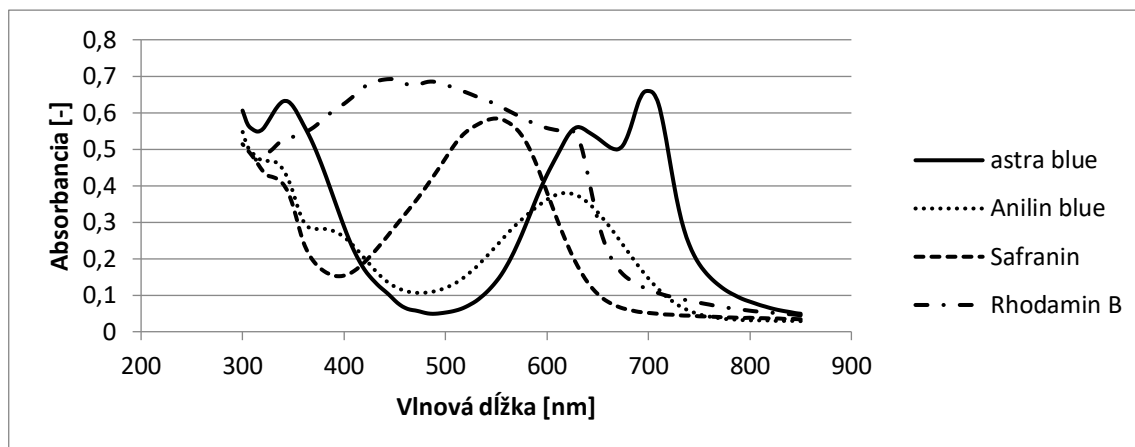
V nasledujúcich kapitolách sú uvedené výsledky všetkých skúšaných kombinácií lepidiel a vybraných farbív, ktoré sú znázornené hodnotou reflektancie. Výpočet je prevedený podľa vzorca (2), reflektancia bola prepočítaná na absorbanciu podľa vzorca (3)

8.1.1 Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo

Z daných výsledkov je zrejmé, že všetky farbivá vykazujú absorbančnú schopnosť pri pridaní do melamín-močovino-formaldehydového lepidla. Farbivo Anilin blue dosahoval najnižších hodnôt absorbancií naopak najväčšiu absorbančnú schopnosť vykazuje farbivo Astra blue.



Graf č.1: Absorbančné spektrá farbív s DMF rozpúšťadlom v MUF lepidle

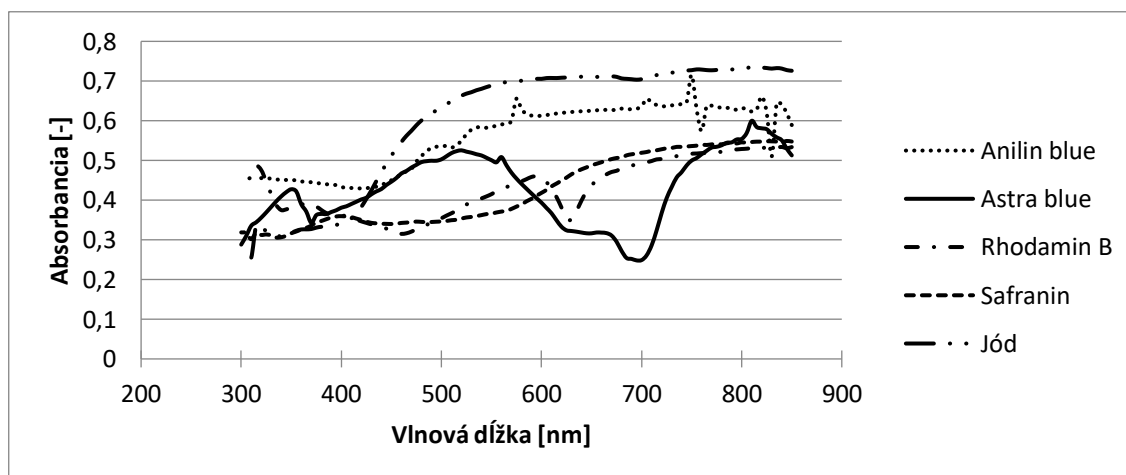


Graf č.2: Absorbančné spektrá farbív s metylalkoholom v MUF lepidle

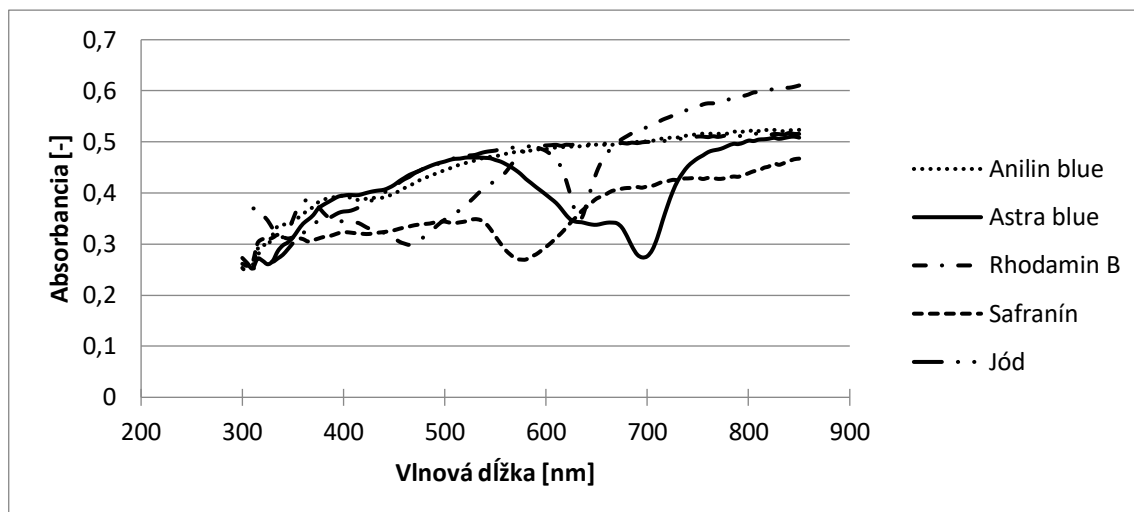
Dané grafy č. 1 a č. 2 ukazujú, že rozpúšťadlo (DMF, metylalkohol) nemá **zásadný** vplyv na výsledky, keďže maximálne absorbančné píky dosahovali rovnakých výsledkov na zhodných vlnových dĺžkach. Farbivo **jód bolo vyradené**, keďže v kombinácii s rozpúšťadlami vykazovalo v priebehu vyparovania rozpúšťadla vyššiu teplotu a zmes lepidla vytvrdla i bez pridania tužidla. **Z daných grafov je zrejmé, že všetky použité farbivá s MUF lepidlom vykazovali absorbančnú schopnosť.**

8.1.2 Epoxidové lepidlo

Z daných grafov vyplýva, že farbivá dosahujú absorbančnú schopnosť, ale tá je ovplyvnená druhom rozpúšťadla. Pri použití metylalkoholu sledujeme pokles hodnôt absorbancie. U oboch grafov nie sme schopný jednoznačne určiť maximálny pík daného farbiva.



Graf č.3: Absorbančné spektrá farbív s DMF v epoxidovom lepidle

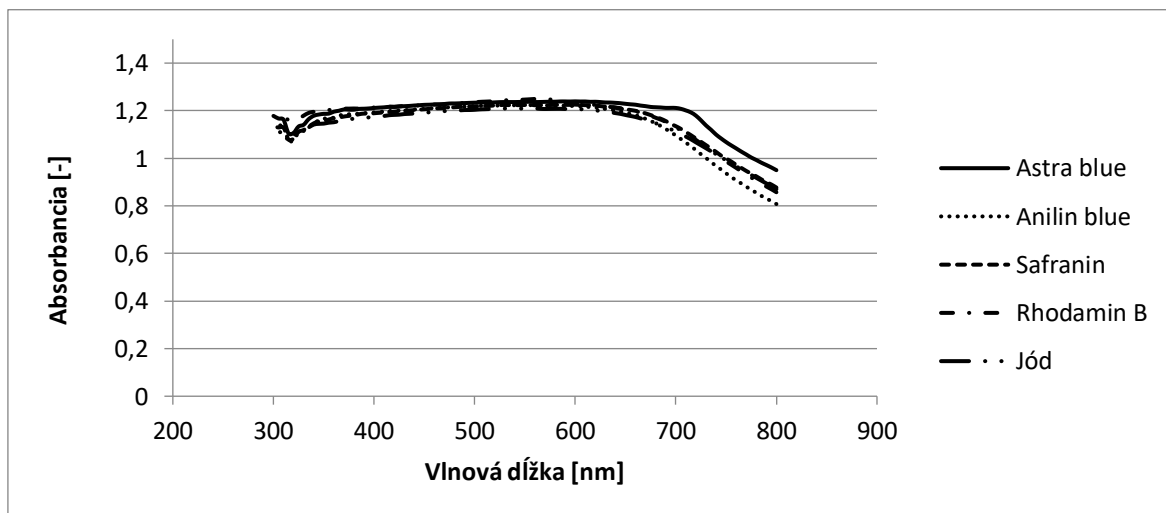


Graf č.4: Absorbančné spektrá farbív s metylalkoholom v epoxidovom lepidle

V prípade použitia epoxidového lepidla môžeme konštatovať, že **lepidlo mohlo utlmiť absorbančné schopnosti farbív**.

8.1.3 Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo

Z daného grafu č. 5 môžeme usúdiť, že farbivá môžu vykazovať absorbančnú schopnosť. Avšak vzhľadom na povahu spojnic hodnôt je možné usúdiť, že samotné PRF lepidlo mohlo ovplyvňovať konštantnú hodnotu absorbancie svojou tmavou farbou.

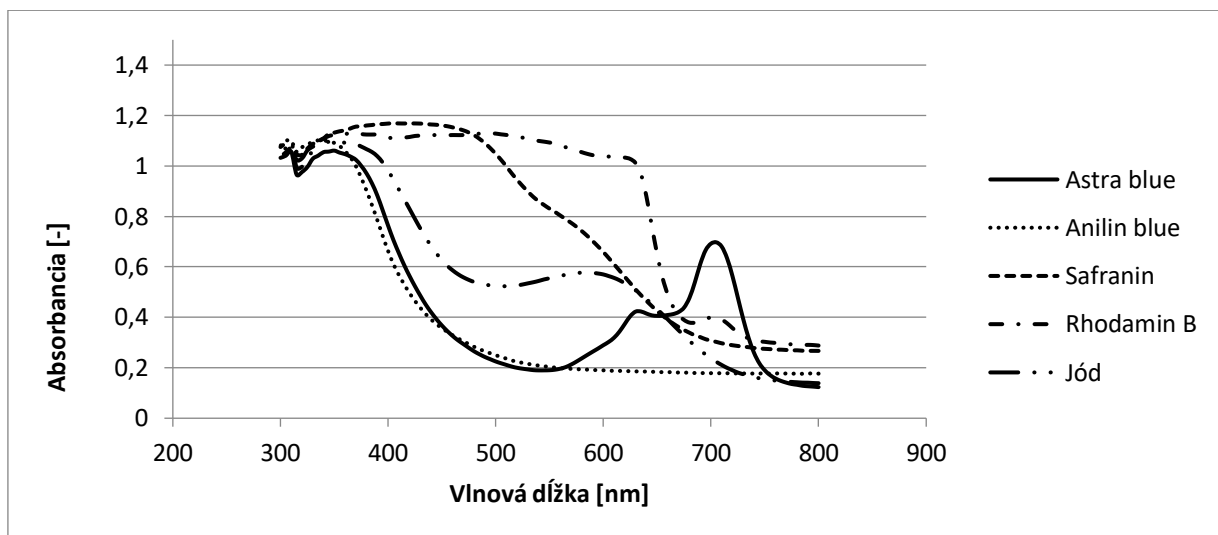


Graf č.5: Absorbančné spektrá farbív s DMF v PRF lepidle

Počas experimentu vyšlo taktiež najavo, že rozpúšťadlo metylalkohol nereaguje vhodne s týmto typom lepidla - dané zmesi nevytvrdzovali ani po pridaní tužidla. Preto bolo **rozpúšťadlo metylalkohol vyradené** z ďalšieho experimentu.

8.1.4 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

Rozpúšťadlo **metylalkohol bolo vyradené**, keďže lepidlo nevytvrdlo vplyvom vzdušnej vlhkosti. Behom experimentu bolo overené, že vhodné rozpúšťadlo pre PUR lepidlo je DMF. Z daných výsledkov je zrejmé, že všetky farbivá vykazujú absorbančnú schopnosť pri pridaní do polyuretánového lepidla.



Graf č.6: Absorbančné spektrá farbív s DMF v polyuretánovom lepidle

Z daného experimentu je zrejmé, že pre polyuretánové lepidlo bude mať výber rozpúšťadla značný vplyv na vytvrdzovanie schopnosti.

8.1.5 Dielčie vyhodnotenie spektroskopie v reflektančnom móde

Na základe dosiahnutých výsledkov tohto experimentu je možné u jednotlivých lepidiel stanoviť vlnovú dĺžku, v ktorej vykazuje po pridaní farbiva schopnosť pohltiť žiarenie. Táto skutočnosť je zásadná pre prípadnú fluorescenciu farbív, ktorý by sa prejavila nie len pohltením energie žiarenia, ale vykazovala by aj **emisiu** tohto žiarenia posunutú o vlnovú dĺžku lepidla.

Analýza absorbancie: **Všetky použité typy farbív preukázali absorbančnú schopnosť v použitých lepidlách**, pričom každé farbivo dosahovalo rôznu veľkosť absorbancie. Avšak táto schopnosť nie je podmienkou, že dané farbivá budú aj cez vyššie hodnoty absorbancie dosahovať aj schopnosť fluorescencie. Nič menej boli pre jednotlivé lepidlá stanovené limity vlnových dĺžok, u ktorých bola následne overovaná fluorescencie. Navyše bolo zistené, že **samotné lepidlo môže ovplyvňovať absorbanciu**.

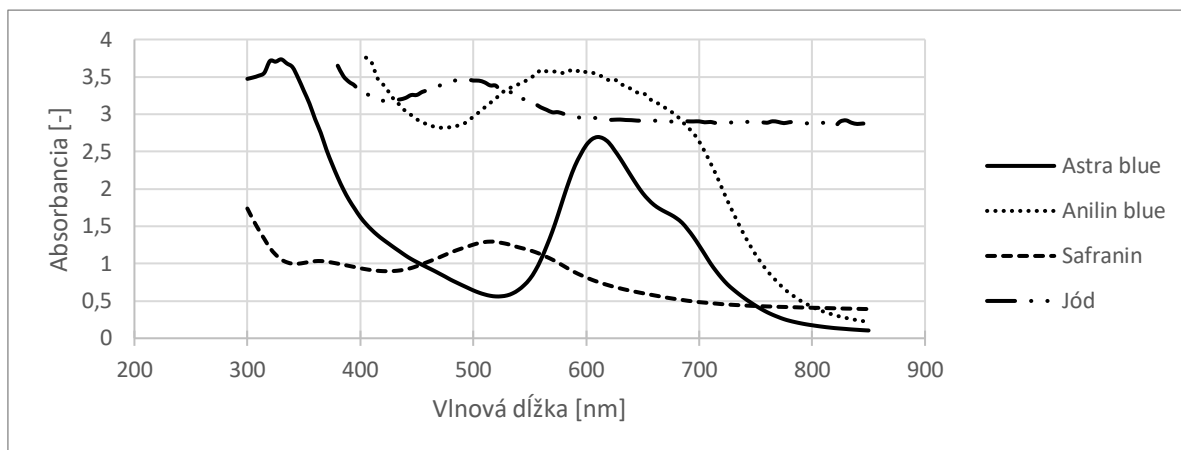
Vplyv rozpúšťadla: Počas experimentu bol **chloroform vyradený** zo skúšaných rozpúšťadiel, keďže nespôľupôsobil s farbivami v tekutej forme (Anilin blue, Astra blue, Safranin O) a nedošlo k ich rozmiešaniu. Pre **epoxidové lepidlo** a pre **melamín-močovino-formaldehydové lepidlo nemá typ rozpúšťadla zásadný vplyv na hodnoty absorbancie**. Avšak pre **polyuretánové lepidlo má rozpúšťadlo zásadný vplyv**, keďže bolo zistené, že **po pridaní metylalkoholu, ako rozpúšťadla, lepidlo nevytvrdlo vplyvom vzdušnej vlhkosti**.

8.2 Spektrofotometria priechodným žiarením

Pre overenie vlnových dĺžok boli skúšané vzorky lepidiel s rovnakým pomerom miešania farbiva a lepidla ako vzorky pre spektrofotometriu reflektančným módom. Výsledky boli porovnané s výsledkami z danej metódy a potvrdili dané závery. Obsah fluorochromu bol teda 2,5 hm. %. Absorbančné spektrá farbív sú zobrazené na nižšie uvedených grafoch. Po predchádzajúcich experimentoch boli ako vhodné rozpúšťadlá použité DMF a metylalkohol. **Výsledné hodnoty absorbancie som dosiahla odčítaním hodnoty absorbancie čistého lepidla od absorbančných hodnôt zmesi lepidla s rozpúšťadlom a farbivom.**

8.2.1 Absorbancia samotných farbív

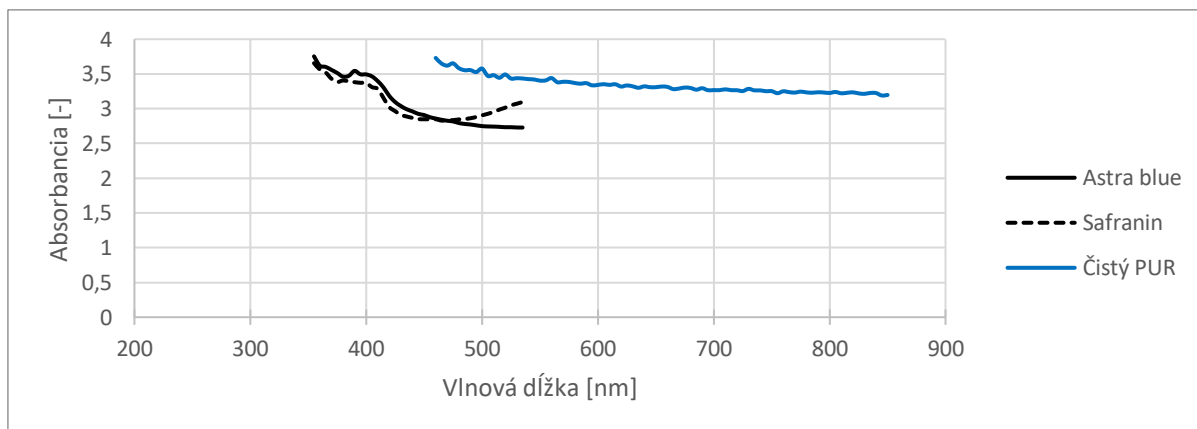
Pre tento experiment bolo možné v mikrotitračnej doštičke merať absorbančné spektrá aj čistých farbív, keďže pre prístroj Synregy H4 nie je podstatné skupenstvo skúšanej látky. Farbivá Anilin blue a Astra blue boli skúšané v kvapalnom stave Safranin O, a farbivá Jód a Rhodamin B boli skúšané v práškovom stave. **Farbivo Rhodamin B nebolo možné experimentálne overiť**, keďže bolo preplnené, to znamená, že bolo použité veľké množstvo daného farbiva a prístroj nedokázal detegovať dané absorbančné spektrá. Z grafu č.7 je možné vyčítať, že **všetky použité farbivá majú absorbančnú schopnosť**, čo potvrdzuje výsledky spektrofotometrie reflektančným módom.



Graf č.7: Absorbančné spektrá čistých farbív

8.2.2 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

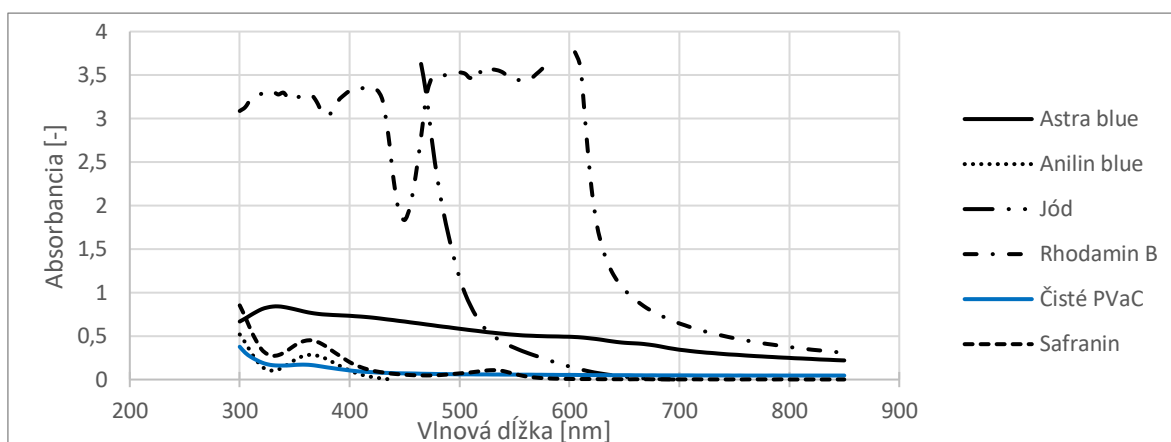
Lepidlo Kestopur 1030 bol odskúšaný len s rozpúšťadlom DMF, keďže po nanesení do titračnej doštičky vplyvom vzdušnej vlhkosti vypenil, nebolo možné opakovať pokus s metylalkoholom ako rozpúšťadlom. Z uvedeného grafu je zrejmé, že dané farbivá vykazujú absorbančnú schopnosť. Z grafu môžeme vyčítať, že absorbančné maximá dosiahli len farbivá Astra blue a Safranin. Avšak, meranie mohlo byť ovplyvnené vypenením lepidla s titračnej doštičky a odporúčila by som experiment opakovať s tým, že je nutné brať do úvahy vzdušnú vlhkosť.



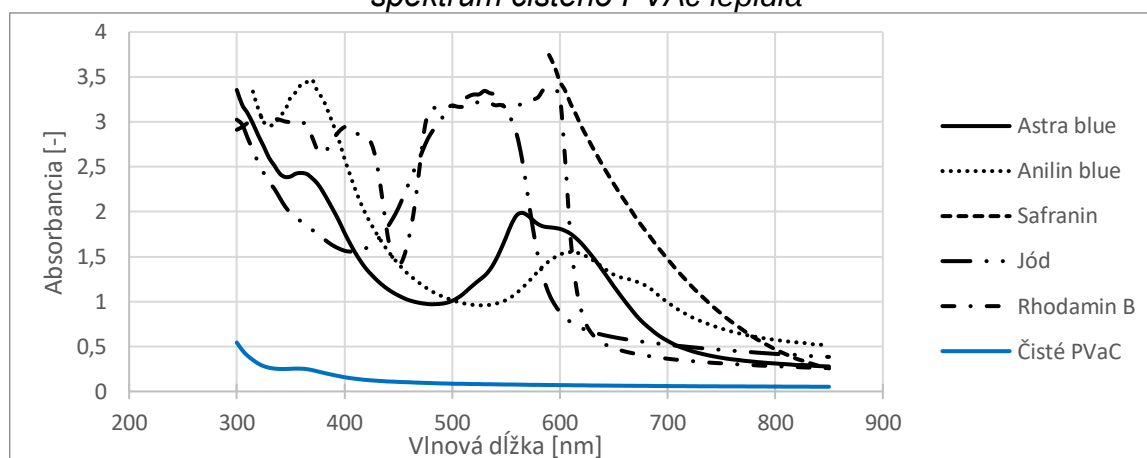
Graf č.8: Absorbančné spektrá farbív s DMF bez PUR lepidla a absorbančné spektrum čistého PUR lepidla

8.2.3 Polyvinylacetátové lepidlo

Pre experimenty bolo uvažované lepidlo PVAc s oboma vybranými rozpúšťadlami, aby bolo overené, či má výber daného rozpúšťadla významný vplyv na absorbanciu farbív. Pri použití DMF rozpúšťadla vykazovali opäť všetky farbivá absorbančnú schopnosť. Pri použití farbiva Jód nie je možné určiť absorbančný pík, avšak je zrejmé, že má absorbančnú schopnosť.



Graf č.9: Absorbančné spektrá farbív s DMF bez PVAc lepidla a absorbančné spektrum čistého PVAc lepidla

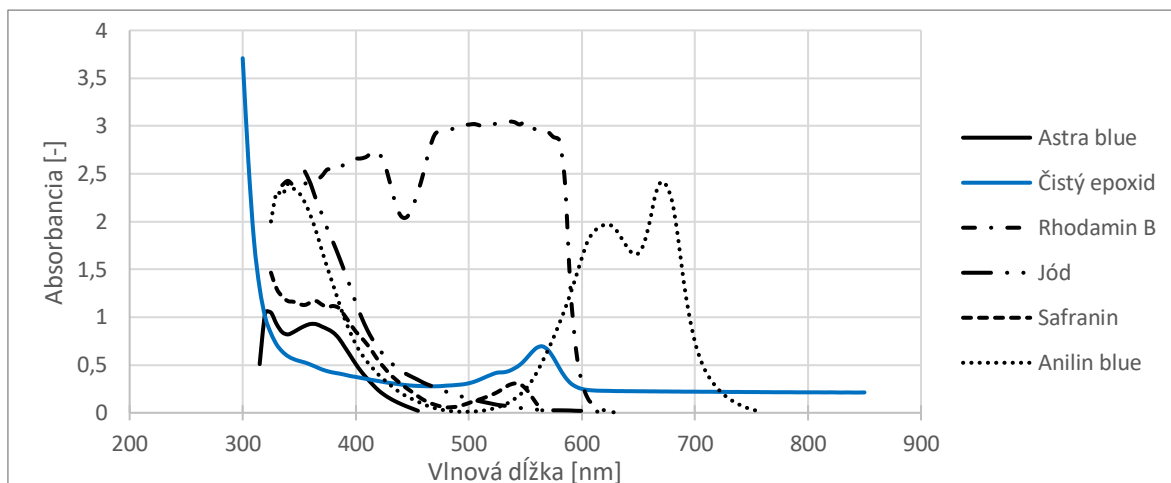


Graf č.10: Absorbančné spektrá farbív s metylalkoholom bez PVAc lepidla a absorbančné spektrum čistého PVAc lepidla

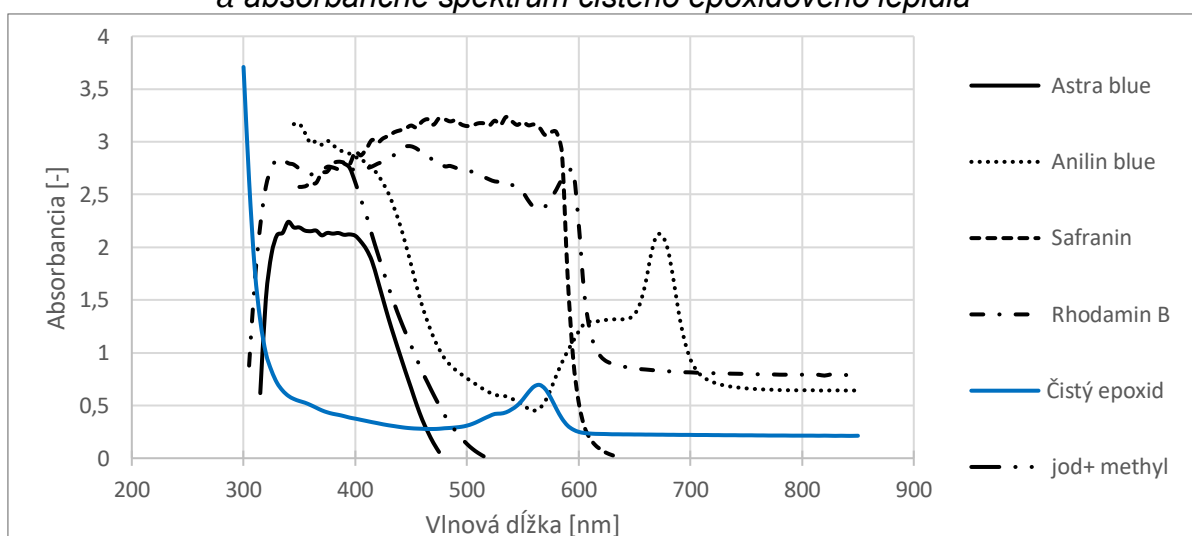
Pri použití metylalkoholu boli namerané spektrá odlišné od výsledkov s rozpúšťadlom DMF. Je možné usudzovať, že DMF rozpúšťadlo v kombinácii s PVAc lepidlom, mohlo utlmať absorbanciu daných farbív. Z daných výsledkov je zrejmé, že pri lepidle PVAc **môže mať značný vplyv výber rozpúšťadla** a preto by sa výberu vhodného rozpúšťadla mala v budúcnosti venovať aj ďalšia pozornosť.

8.2.4 Epoxidové lepidlo

V diplomovej práci [26] bolo zistené, že absorbančné maximum fluorochromu Rhodamin B je v okolí 570 nm a absorbančné maximum fluorochromu Safranin je v okolí 536 nm. Z oboch grafov je zrejmé, že jeho výsledky boli potvrdené a zároveň rozšírené o ďalšie farbivá.



Graf č.11: Absorbančné spektrá farbív s DMF bez epoxidového lepidla a absorbančné spektrum čistého epoxidového lepidla



Graf č.12: Absorbančné spektrá farbív s metylalkoholom bez epoxidového lepidla a absorbančné spektrum čistého epoxidového lepidla

Z výsledkov je zrejmé, že všetky typy farbív vykazujú v epoxidovom lepidle absorbančné schopnosti a zároveň je dokázané, že rozpúšťadlo v tomto prípade nemá vplyv na absorbanciu.

8.2.5 Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo

PRF lepidlo bolo taktiež podrobené skúške na absorbanciu, avšak dané lepidlo je svojou čiernou farbou na toľko tmavé, že prístroj nedokázal detegovať žiadne hodnoty, keďže dané svetlo neprešlo cez skúšané vzorky. **Meranie na vzorkách nešlo previesť.**

8.2.6 Dielčie vyhodnotene absorbancie

Po realizácii experimentu môžeme potvrdiť výsledky z absorbancie reflektančným módom a zároveň ich rozšíriť o nové poznatky. Na základe dosiahnutých výsledkov tohto experimentu, je možné u jednotlivých lepidiel stanoviť vlnovú dĺžku v ktorej vykazuje po pridaní farbiva schopnosť pohltiť žiarenie. Pri vyhodnocovaní výsledkov bolo absorbančné spektrum čistého lepidla odčítané od absorbančných spektier zmesí, a preto je charakterizácia vlnových dĺžok pri absorbancii fluorochromu špecifickejšia.

Analýza absorbancie: **Všetky použité typy farbív preukázali absorbančnú schopnosť v použitých lepidlách**, pričom každé farbivo dosahovalo rôznu veľkosť absorbancie. Avšak táto schopnosť nie je podmienkou, že dané farbivá budú aj cez vyššie hodnoty absorbancie dosahovať aj schopnosť fluorescencie ako je spomínané vo vyhodnotení absorbancie v reflektančom móde. Navyše bolo realizované aj samostatné meranie absorbancie čistých farbív. **Na čistom farbive Rhodamin B nie je možné týmto experimentom overiť jeho absorbanciu.** Taktiež bolo zistené, že aj **samotné lepidlá (polyuretánové lepidlo, epoxidové lepidlo, PVAc lepidlo) dosahujú určitú absorbančnú schopnosť**, ktorá je samozrejme menšia než absorbančia samotných farbív.

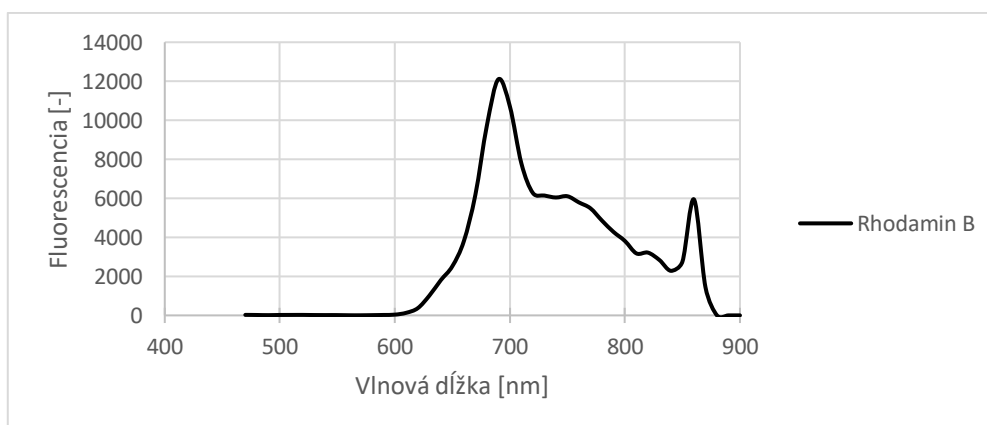
Vplyv rozpúšťadla: Vplyv rozpúšťadla bol taktiež zhodný ako u absorbancie v reflektančom móde. Pre PVAc lepidlo má rozpúšťadlo zásadný vplyv na výsledky absorbancie, keďže bolo dokázané, že DMF rozpúšťadlo v kombinácii s PVAc lepidlom utlmovalo schopnosť absorbancie daných farbív. Pre epoxidové lepidlo nemal typ rozpúšťadla vplyv na absorbančné schopnosti farbív.

8.3 Fluorescencia

Na základe zistených hodnôt vlnových dĺžok píkovej absorbančnej maximy daných farbív boli nastavené vlnové dĺžky pre overovanie fluorescencie na rovnakých vzorkách. Z výsledkov absorbancie je zrejmé, že všetky vybrané farbivá sú absorbančné, avšak pre overovanie prieniku lepidla do bunečnej steny pomocou fluorescenčnej mikroskopie je nutné overiť, či sú dané farbivá schopné fluorescencie a ak áno, na akých vlnových dĺžkach.

8.3.1 Samotné farbivá

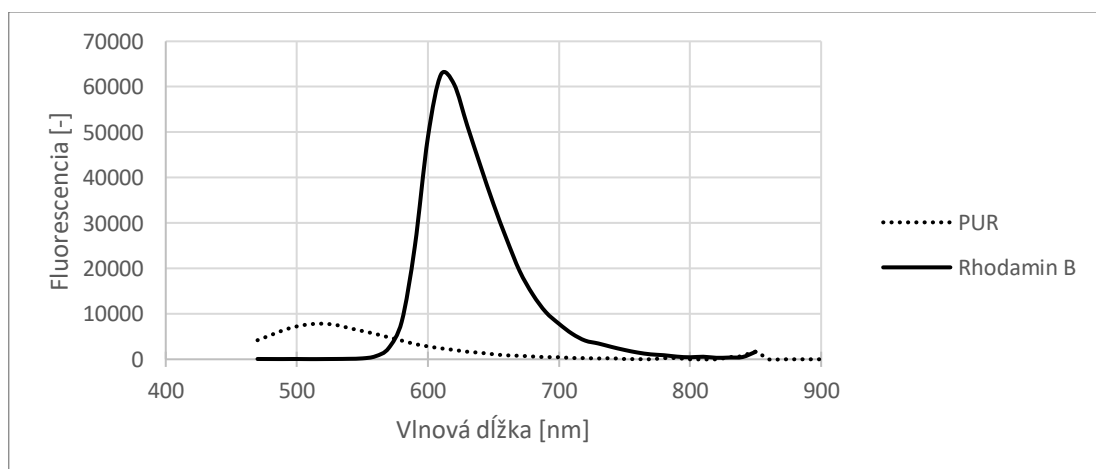
Na základe výsledkov absorbančných spektier čistých farbív bol určený vlnový rozsah skúšky pre fluorescenciu v rozsahu 470 nm – 900 nm, meranie jednotlivých krokov bolo pre presnosť určené na po 10 nm. Z výsledkov vyplynulo, že aj keď všetky spomínané farbivá **vykazovali absorbančnú schopnosť, fluorescenčnú schopnosť vykazovalo len farbivo Rhodamin B**. Preto je farbivo Rhodamin B vhodné pre experimentálne overenie prieniku lepidla do bunecnej steny pomocou fluorescenčnej mikroskopie.



Graf č.13:Fluorescenčné spektrum Rhodamin B

8.3.2 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

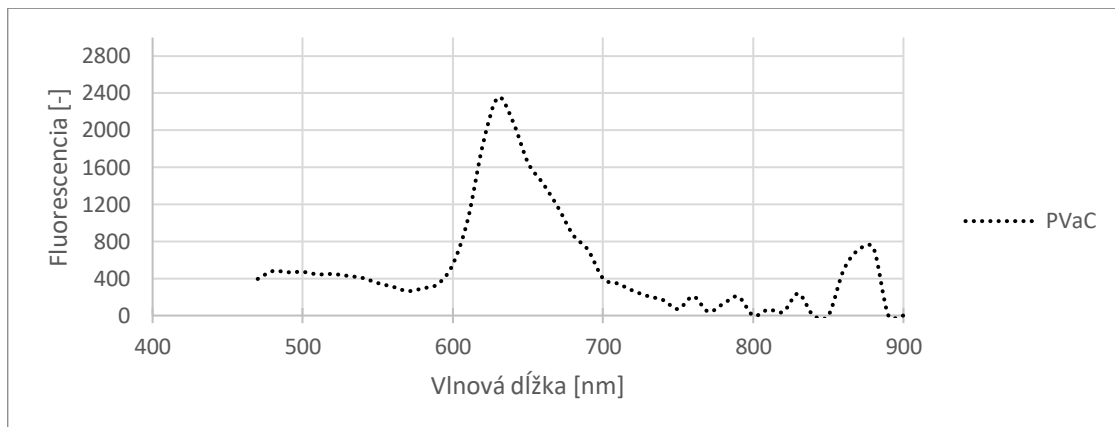
Pri experimentálnom overení fluorescencie PUR lepidla s Rhodaminom B a DMF rozpúšťadlom zisťujeme, že aj samotné lepidlo PUR vykazuje známky fluorescencie. Na grafe č. 14 sledujeme posun píku fluorescencie čistého Rhodaminu B po odčítaní hodnôt fluorescencie PUR lepidla.



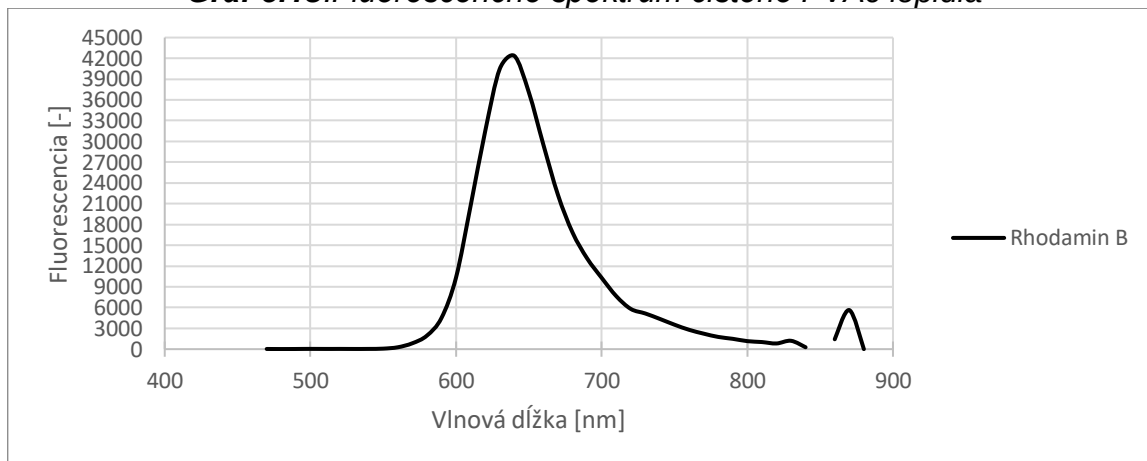
Graf č.14:Fluorescenčné spektrum farbiva Rhodamin B s DMF bez PUR lepidla a fluorescenčné spektrum čistého PUR lepidla

8.3.3 Polyvinylacetátové lepidlo

Z grafu č.15 vyplýva, že pri použití rozpúšťadla DMF, vykazuje aj samotné lepidlo fluorescenciu. Po odčítaní hodnôt lepidla od zmesi lepidla s farbivom a rozpúšťadlom získavame hodnotu fluorescence čistého farbiva. Môžeme pozorovať posun vlnových dĺžok pri odčítaní daného lepidla.

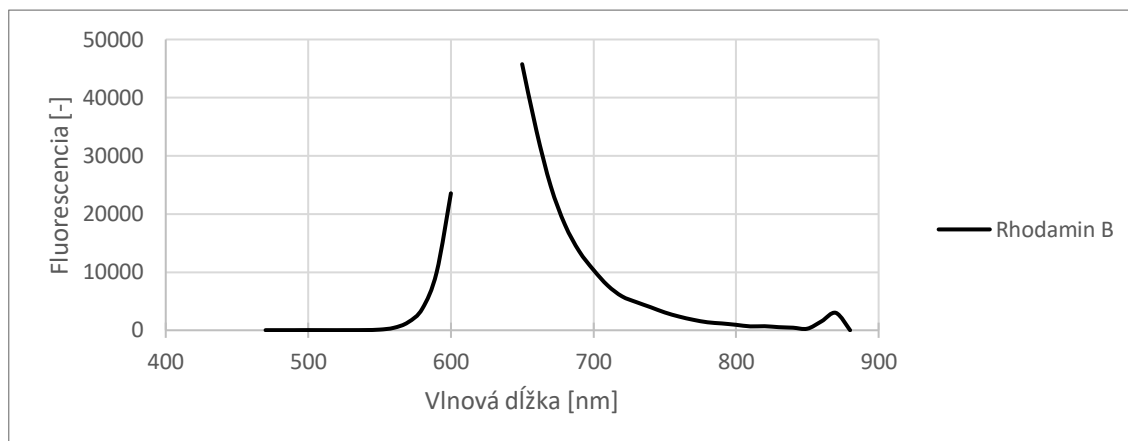


Graf č.15:Fluorescenčné spektrum čistého PVAc lepidla



Graf č.16:Fluorescenčné spektrum farbiva Rhodamin B po odčítaní fluorescence PVAc lepidla s DMF rozpúšťadlom

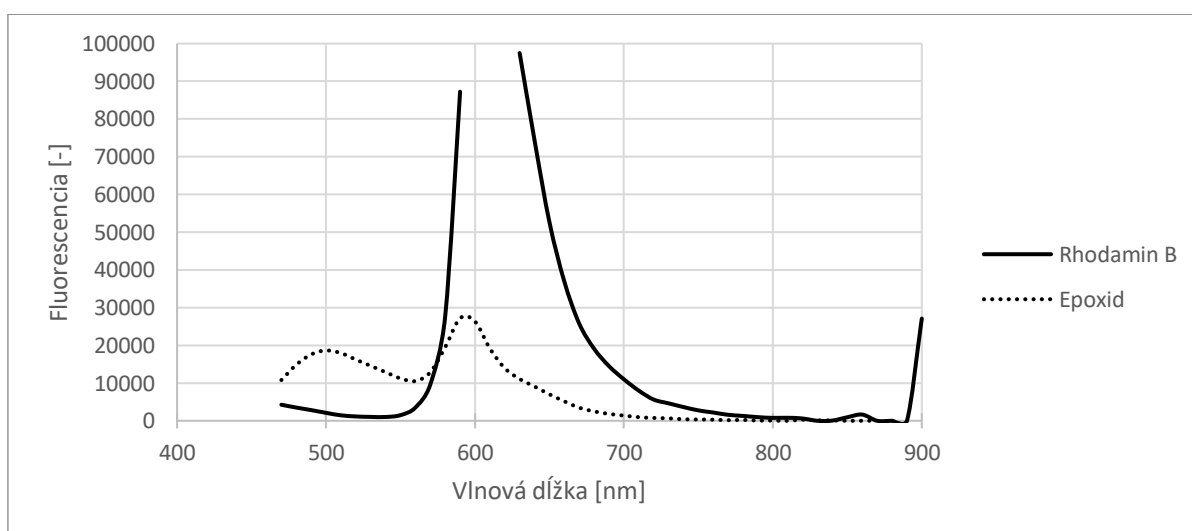
Farbivo Rhodamin B si zachovalo fluorescenciu aj pri použití rozpúšťadla metylalkohol. Dokonca, vykazuje väčšie hodnoty fluorescence, pri rovnakých vlnových dĺžkach, čo môžeme vidieť na grafe č. 16. Je teda zrejmé, že výber rozpúšťadla pri použití PVAc lepidla **môže mať značný vplyv** na výsledné hodnoty fluorescence a preto pre ďalšie experimentálne overenie fluorescenčnej mikroskopie používam ako rozpúšťadlo DMF.



Graf č.17:Fluorescenčné spektrum Rhodamin B s metylalkoholom

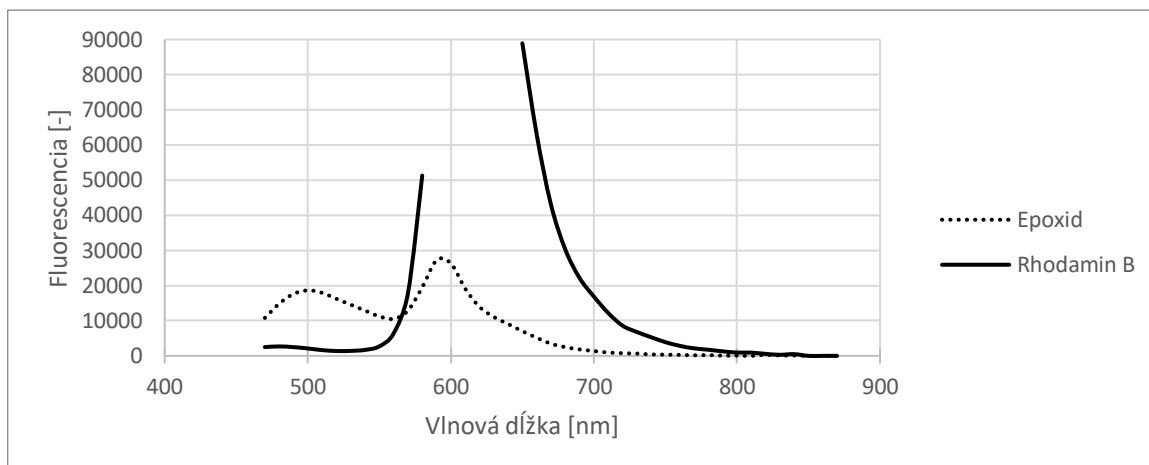
8.3.4 Epoxidové lepidlo

Z grafu č.18 je zrejmé, že aj čisté epoxidové lepidlo vykazuje fluorescenčnú schopnosť. Avšak čisté farbivo Rhodamin B s DMF rozpúšťadlom, vykazuje oveľa vyššiu mieru fluorescencie. Môžeme opäť pozorovať posun píku pri odčítaní hodnôt fluorescencie čistého lepidla.



Graf č.18:Fluorescenčné spektrum farbiva Rhodamin B s DMF bez epoxidového lepidla a fluorescenčné spektrum čistého epoxidového lepidla

Pri použití rozpúšťadla metylalkoholu sa výsledky daných spektier nezmenili ani u čistého epoxidového lepidla ani u farbiva Rhodamin B po odčítaní spektra čistého lepidla.



Graf č.19: Fluorescenčné spektrum farbiva Rhodamin B s metylalkoholom bez epoxidového lepidla a fluorescenčné spektrum čistého epoxidového lepidla

Je teda zrejmé, že pri epoxidovom lepidle **výber rozpúšťadla neovplyvňuje výsledné hodnoty** fluorescence daného farbiva Rhodamin B ani daného lepidla.

8.3.5 Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo

Ako aj pri skúške absorbancie, tak aj pri fluorescencii nebolo možné vyhodnotiť výsledky daných meraní pri PRF lepidle, keďže dané lepidlo je svojou podstatou príliš tmavé na meranie fluorescenčných spektier. **Meranie na vzorkách nešlo previesť.**

8.3.6 Dielčie vyhodnotene fluorescencie

Na základe zistených vlnových dĺžok z experimentu absorbancií boli stanovené vlnové dĺžky pre fluorescenciu v rozsahu 470 nm – 900 nm, meranie jednotlivých krokov bolo pre presnosť určené na po 10 nm. Pri vyhodnocovaní výsledkov bolo fluorescenčné spektrum čistého lepidla odčítané od fluorescenčných spektier zmesí, a preto je charakterizácia vlnových dĺžok pri fluorescencii fluorochromu špecifickejšia.

Analýza fluorescencie: Z výsledkov vyplynulo, že aj keď farbivá Anilin blue, Astra blue, Safranin a jód vykazovali absorbanciu, tieto farbivá nevykazujú fluorescenciu.

Jedine farbivo Rhodamin B vykazuje fluorescenčnú schopnosť, čo bolo preukázané pri meraní fluorescencie čistého farbiva. Taktiež bolo zistené, že aj samotné lepidlá (polyuretánové lepidlo, epoxidové lepidlo, PVAc lepidlo) dosahujú fluorescenčnú schopnosť.

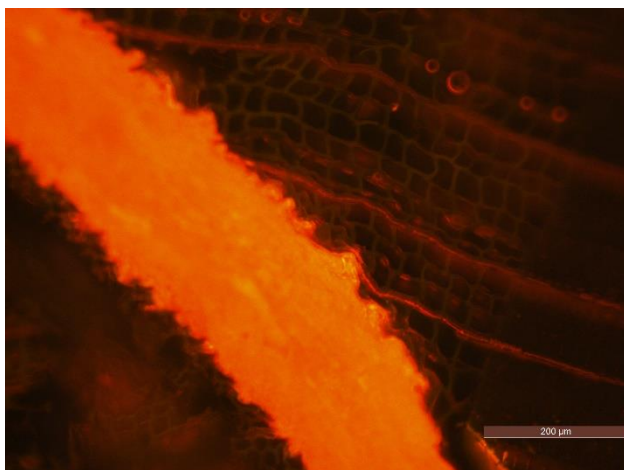
Vplyv rozpúšťadla: Vplyv rozpúšťadla bol zhodný ako u absorpcie daných farbív. Pre **epoxidové lepidlo nemal typ rozpúšťadla vplyv na fluorescenciu**. Pre PVAc lepidlo, bude mať typ rozpúšťadla vplyv na danú fluorescenciu. Bolo dokázané, že rozpúšťadlo **metylalkohol zvyšovalo schopnosť fluorescencie farbiva Rhodamin B v PVAc lepidle**.

8.4 Fluorescenčná mikroskopia

Na základe výsledkov z fluorescencie daných lepidiel s farbivom, bolo určené ako najvhodnejšie farbivo na fluorescenčnú mikroskopiu farbivo Rhodamin B. Všetky vzorky boli vystavené zväčšeniu 25x, 100x, 200x a 500x za použitia emisného flitru 532 nm. Zobrazovanie prebiehalo v oblasti lepeného spoju a jeho najbližšieho okolia.

8.4.1 Emulzné polyméry siet'ované izokyanáty

Pre účely tohto experimentu bolo ako rozpúšťadlo použité DMF. Z obrázkov č.30 a č.31 môžeme pozorovať, že EPI lepidlo nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva. Sledujeme, že emulzné polymér siet'ované izokyanátové lepidlo prenikalo do dreňových lúčov dreveniny a následne cez tieto lúče difundovalo do lumenu smreku. Avšak bunečná stena smrekového dreva nevykazuje fluorescenciu, preto môžeme konštatovať, že **emulzné polymér siet'ované izokyanátové lepidlo nepreniká do bunečnej steny dreva**.



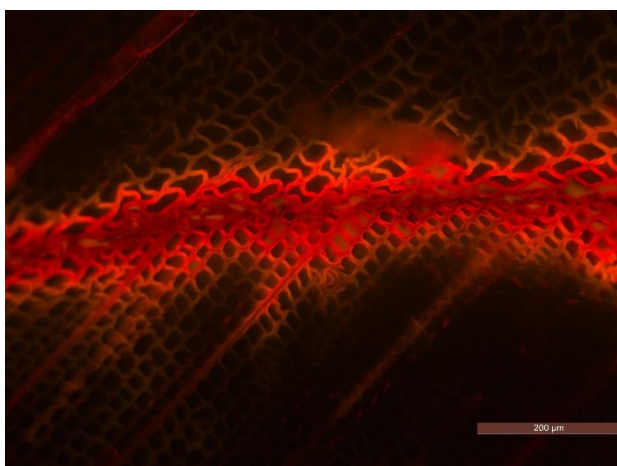
Obrázok č.30: EPI lepidlo, Rhodamin B 2,5 %,DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 100×.



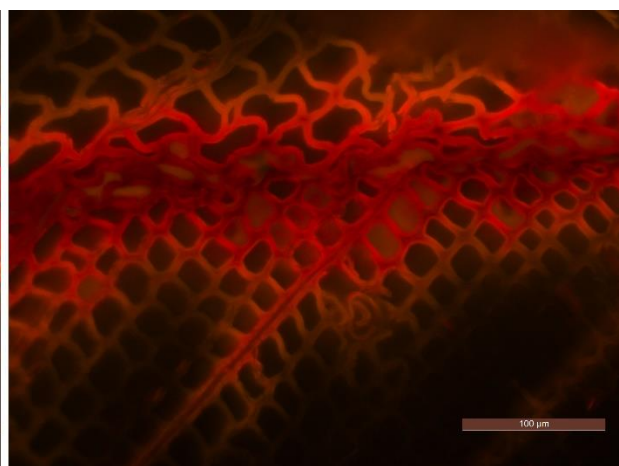
Obrázok č.31: EPI lepidlo, Rhodamin B 2,5 %,DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 500×.

8.4.2 Polyvinylacetátové lepidlo

Na základe fluorescencie bolo zistené, že aj samotné polyvinylacetátové lepidlo vykazuje fluorescenčnú schopnosť, čo mohlo ovplyvniť dané výsledky. Z obrázkov č.32 a č.33 môžeme sledovať, že PVAc lepidlo s DMF rozpúšťadlom a Rhodaminom B preniká do bunečnej steny smreku a zároveň aj do dreňových lúčov cez ktoré difunduje aj do vzdialenejších oblastí dreviny. Z daných výsledkov môžeme usudzovať, že **polyvinylacetátové lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva.**



Obrázok č.32: PVAc lepidlo, Rhodamin B 2,5 %, DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 100×.

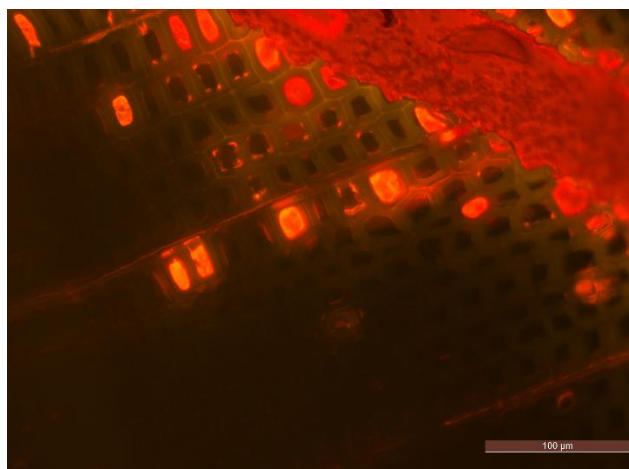


Obrázok č.33: PVAc lepidlo, Rhodamin B 2,5 %,DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 500×.

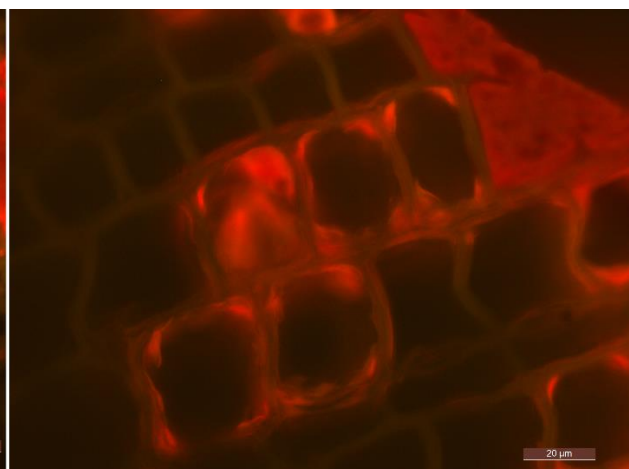
8.4.3 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

Experiment fluorescencie nám dokázal, že aj samotné jednozložkové polyuretánové lepidlo vykazuje miernu fluorescenciu. Taktiež je nutné brať do úvahy, že sa jedná o jednozložkové lepidlo takže nedochádzalo k vyparovaniu rozpúšťadiel ale rozpúšťadlo bolo priamo zakomponované do štruktúry lepidla čo môže mať vplyv na výsledky. Z obrázkov č.34 a č.35 môžeme pozorovať, že lepidlo s DMF rozpúšťadlom prenikalo do dreňových lúčov a do lumenov ale nedochádzalo k prieniku do bunečnej stene dreviny. Na obrázkoch č.36 a č.37 vidíme PUR lepidlo s rozpúšťadlom metylalkoholom. Taktiež vidíme, že difundácia do lumenov nemusí byť vo všetkých prípadoch úplná, ale zaplňa sa len časť lumenu, prípadne lepidlo uľpie na bočných stranách daného lumenu. Ďalej pozorujeme, že sú zaplnené aj vzdialenejšie lumeny, čo je spôsobené preniknutím lepidla do dreňových lúčov, ktoré následne lepidlo prenášajú do väčšej vzdialenosti. Taktiež môžeme konštatovať, že použité rozpúšťadlá vykazujú rovnaké výsledky a to, že

jednozložkové polyuretánové lepidlo nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva.



Obrázok č.34: PUR lepidlo, Rhodamin B 2,5 %, DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 200×.



Obrázok č.35: PUR lepidlo, Rhodamin B 2,5 %, DMF rozpúšťadlo, zväčšenie 500×.

8.4.4 Dielčie vyhodnotenie fluorescenčnej mikroskopie

Pre výsledkoch s fluorescencie bol ako vhodné farbivo vybraný Rhodamin B, ktorý ako jediný vykazoval fluorescenčnú schopnosť. Ako rozpúšťadlo bolo uvažované DMF, keďže bolo v predchádzajúcich experimentoch zistené, že metylalkohol nespôsobí s niektorými použitými lepidlami. Pre **emulzné polymér siet'ované izokyanátové lepidlo** môžeme konštatovať, že **nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva**. EPI lepidlo prenikalo do dreňových lúčov dreveniny a následne cez tieto lúče difundovalo do lumenu smreku. U **polyvinylacetátového lepidla** sledujeme, že **peniká do bunečnej steny dreveniny**. Toto lepidlo je nízkomolekulárne, takže svojou podstatou ľahšie dufunduje do štruktúry dreveniny, čo sa behom experimentu potvrdilo. Zároveň môžeme konštatovať, že PVAc lepidlo preniká aj do dreňových lúčov cez ktoré ďalej difunduje do vzdialenejších oblastí dreveniny. Pre jednozložkové polyuretánové lepidlo je nutné brať do úvahy, že sa jedná o jednozložkové lepidlo takže nedochádzalo k vyparovaniu rozpúšťadiel ale rozpúšťadlo bolo priamo zakomponované do štruktúry lepidla. **PUR lepidlo nepreniká do bunečnej steny dreveniny** ale prenikalo do dreňových lúčov a do lumenov kde zapĺňa sa len časť lumenu, prípadne lepidlo uľpie na bočných stranách daného lumenu.

8.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

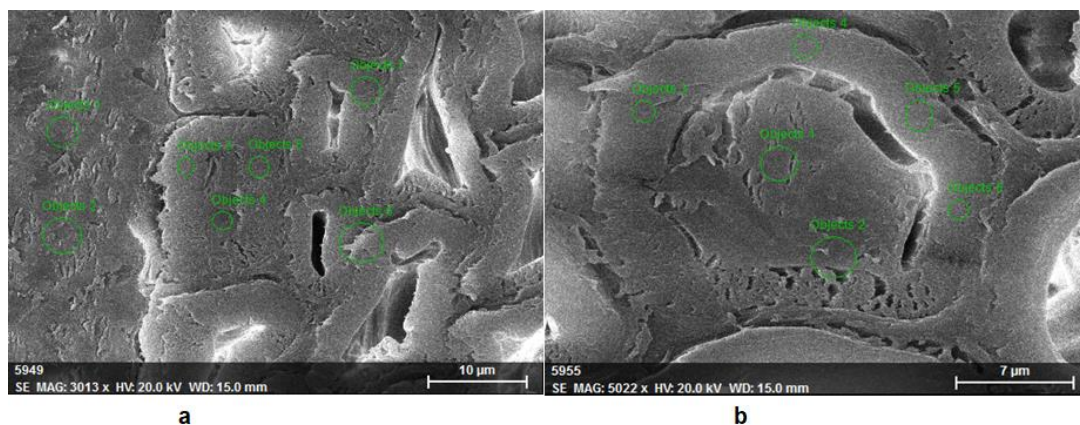
Na vzorkách smrekového dreva boli postupne prevedené prvkové analýzy pre bunečnú stenu a aj pre dané lepidlá nachádzajúce sa v lepenej spoji a v lumenu bunečnej steny. Obsah jódu bol 10 hm.% , 20 hm.%, a 30 hm.%. postupne pridávané do každého skúmaného lepidla. Výsledky sú uvedené v príslušných tabuľkách.

8.5.1 Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo

Na základe výsledkov z tabuliek č.2 a č.3 a č.4 a ich prislúchajúcim obrázkom môžeme tvrdiť, že **MUF lepidlo preniká do bunečnej steny dreva**. Toto tvrdenie je podložené percentuálnym zastúpením jódu v bunečnej stene smrekového dreva. Porovnávalo sa percentuálne zastúpenie jódu v lepenom spoji, lumenu a danej steny.

Tabuľka č. 2 : Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 10 hm.% jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 1	lepidlo v spoji	40,3	38,6
Objekt 2		36,9	
Objekt 3	bunečná stena	16,4	14,1
Objekt 5		17,0	
Objekt 6		8,6	
Objekt 7		14,5	
Objekt 4	lumen	22,4	22,4
Spektrum b	Objekt		
Objekt 3	bunečná stena	12,8	8,7
Objekt 4		6,2	
Objekt 5		6,6	
Objekt 6		9,1	
Objekt 1	lumen	21,1	20,3
Objekt 2		19,5	

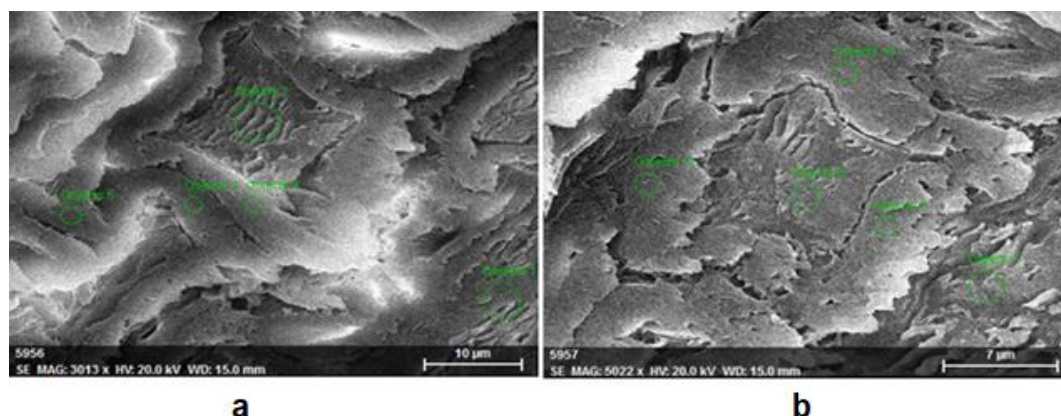


Obrázok č.36: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s MUF lepidlom s obsahom 10 hm. % jódu , fotka J.Klíma

V nasledujúcej tabuľke č.3 sú uvedené hmotnostné pomery zastúpenia prvku jódu v melamín-močovino-formaldehydovom lepidle (pri použití 20 hm. % jódu) pomocou EDX sondy pre lepený spoj, bunečnú stenu a lumen drevnej bunky. Na obrázku č.37 sú znázornené príslušné snímky so skúmanými miestami záujmu.

Tabuľka č.3: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 20 hm.% jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 1	lepidlo v spoji	46,1	46,1
Objekt 3	bunečná stena	18,6	15,9
Objekt 4		15,4	
Objekt 5		13,8	
Objekt 2	lumen	40,5	40,5
Spektrum b	Objekt		
Objekt 7	lepidlo v spoji	39,9	39,9
Objekt 9	bunečná stena	30,4	26,6
Objekt 10		23,9	
Objekt 11		25,5	
Objekt 8	lumen	40,4	40,4

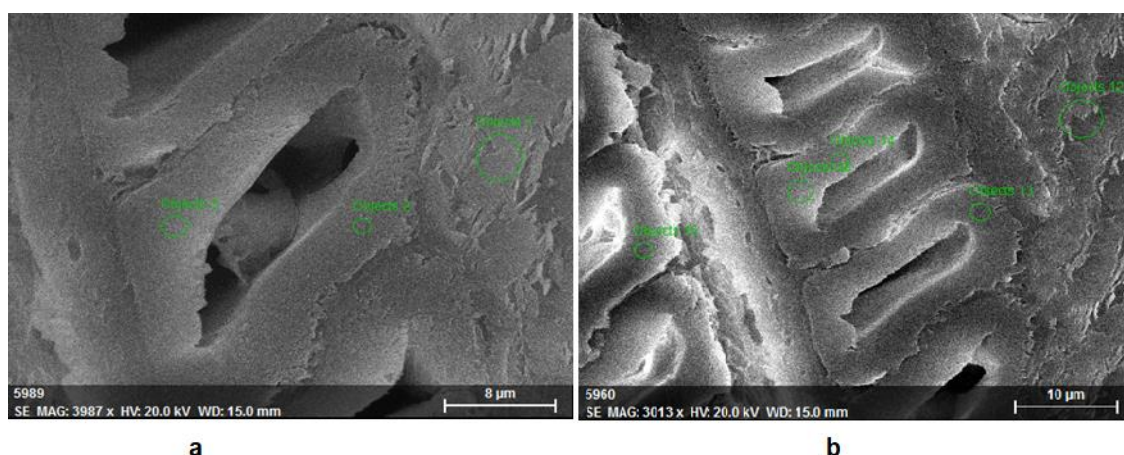


Obrázok č.37: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s MUF lepidlom s obsahom 20 hm.% jódu , fotka J.Klíma

V nasledujúcej tabuľke č.4 sú uvedené hmotnostné pomery zastúpenia prvku jódu v melamín-močovino-formaldehydovom lepidle (pri použití 30 hm. % jódu) pomocou EDX sondy pre lepený spoj, bunečnú stenu drevnej bunky. Na obrázku č.38 sú znázornené príslušné snímky so skúmanými miestami záujmu.

Tabuľka č. 4: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 30 hm. % jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 1	lepidlo v spoji	94,8	94,8
Objekt 2	bunečná stena	19,9	19,2
Objekt 3		18,4	
Spektrum b	Objekt		
Objekt 12	lepidlo v spoji	60,5	60,5
Objekt 13	bunečná stena	23,1	21,5
Objekt 14		20,3	
Objekt 15		22,3	
Objekt 16		20,5	



Obrázok č. 38: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s MUF lepidlom s obsahom 30 hm. % I_2 , fotka J.Klíma

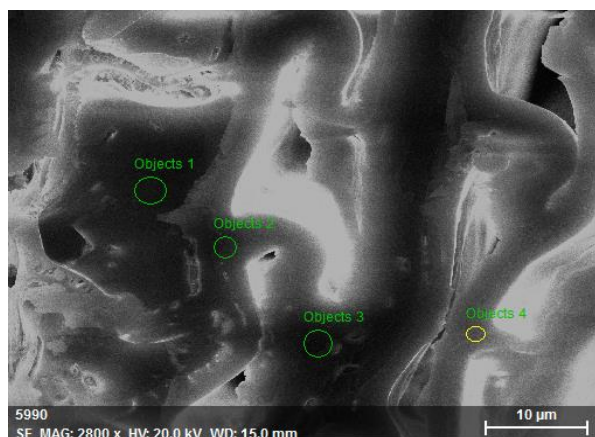
Obsah jódu v bunečnej stene je dostatočne veľký a preto môžeme usúdiť, že melamín-močovino-formaldehydové lepidlo **peniká do bunečnej steny dreva**.

8.5.2 Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo

Na základe výsledkov z tabuliek č. 5 a č. 6 a ich prislúchajúcim obrázkom môžeme konštatovať, že **PRF lepidlo peniká do bunečnej steny smrekového dreva**. Obsah jódu bol opäť porovnávaný v bunečnej stene, lumene a v lepenom spoji.

Tabuľka č. 5: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 10 hm. % jódu

Spektrum	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 2	bunečná stena	17,2	20,3
Objekt 3		26,9	
Objekt 4		16,7	

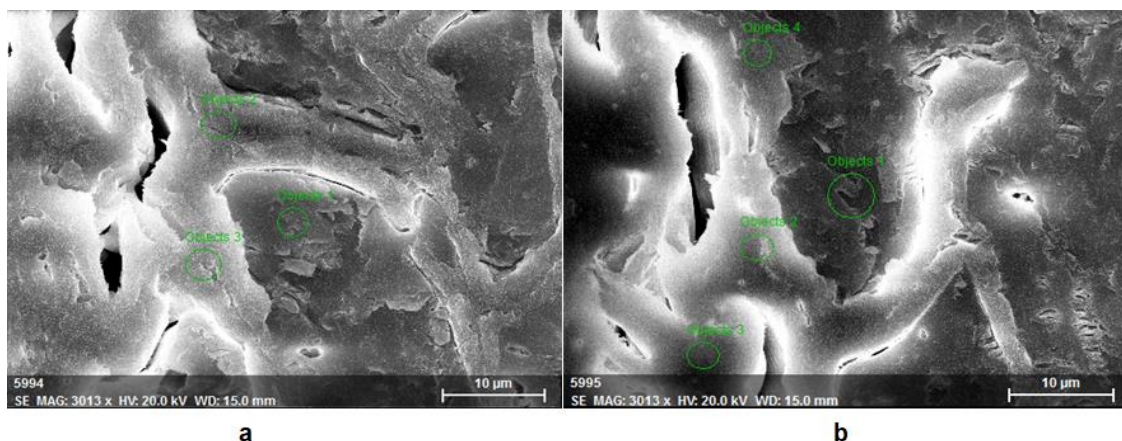


Obrázok č.39:SEM snímka so skúmanými miestami záujmu oblasti s PRF lepidlom s obsahom 10 hm.% I₂ , fotka J.Klíma

V nasledujúcej tabuľke č.8 sú uvedené hmotnostné pomery zastúpenia prvku jódu v fenol-resorcinol-formaldehydovom lepidle (pri použití 30 hm. % jódu) pomocou EDX sondy pre lepený spoj, bunečnú stenu drevnej bunky. Na obrázku č.40 sú znázornené príslušné snímky so skúmanými miestami záujmu.

Tabuľka č. 6: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 30 hm. % jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 2	bunečná stena	40,4	38,6
Objekt 3		36,7	
Objekt 1	lumen	52,1	52,1
Spektrum b			
Objekt 1	lepidlo v spoji	49,5	44,1
Objekt 4		38,6	
Objekt 2	bunečná stena	40,5	42,2
Objekt 3		43,9	



Obrázok č.40: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s PRF lepidlom s obsahom 30 hm.% I_2 , fotka J.Klíma

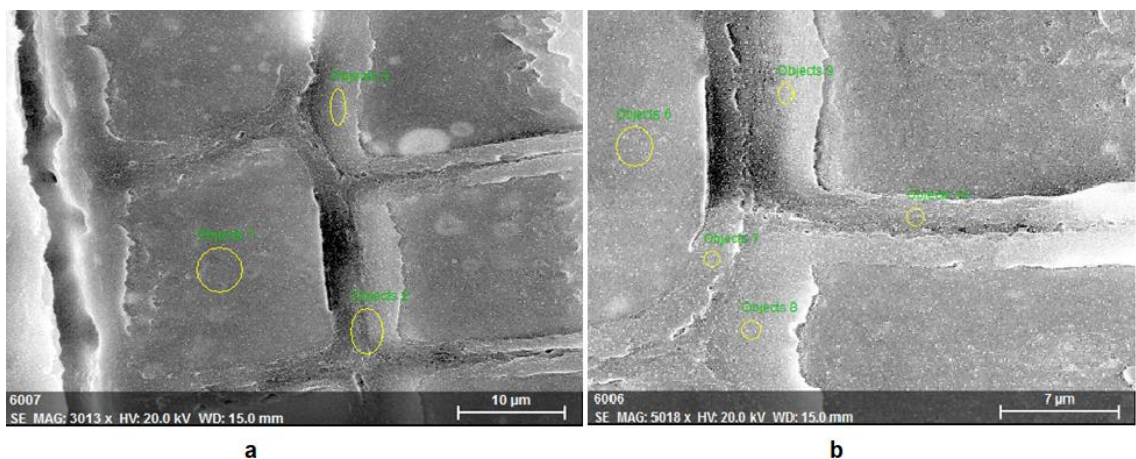
Pri 30 % zastúpení jódu v lepidle, sledujeme exponenciálny nárast obsahu jódu v meraných oblastiach, čo potvrdzuje, že **PRF lepidlo preniká do bunečnej steny** dreveniny.

8.5.3 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

Uvedené výsledky sú v tabuľkách č.7 a č.8 a ich prislúchajúcich obrázkoch. Dané percentuálne obsahy jódu boli porovnávané v lumene a bunečnej steny dreveniny. Podľa percentuálneho zastúpenia jódu v lumene, môžeme usudzovať, že lumen je plne naplnený lepidlom s jódom.

Tabuľka č. 7 : Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 10 hm.% jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 2	bunečná stena	6,1	9,3
Objekt 3		12,6	
Objekt 1	lumen	19,5	19,5
Spektrum b	Objekt		
Objekt 7	bunečná stena	7,6	9,3
Objekt 8		12,0	
Objekt 10		8,3	
Objekt 6	lumen	16,1	16,1

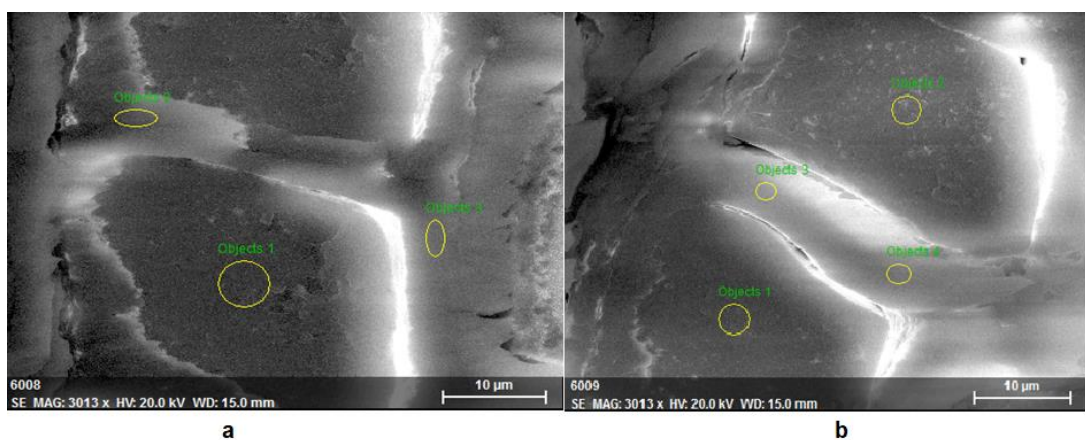


Obrázok č.41: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s PUR lepidlom s obsahom 10 hm.% I_2 , fotka J.Klíma

V nasledujúcej tabuľke č.8 sú uvedené hmotnostné pomery zastúpenia prvku jódu v jednozložkovom polyuretánovom lepidle (pri použití 20 hm.% jódu) pomocou EDX sondy pre lepený spoj, bunečnú stenu drevnej bunky. Na obrázku č.42 sú znázornené príslušné snímky so skúmanými miestami záujmu.

Tabuľka č. 8 : Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 20 hm.% jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 2	bunečná stena	9,2	12,7
Objekt 3		16,1	
Objekt 1	lumen	28,3	28,3
Spektrum b	Objekt		
Objekt 3	bunečná stena	6,0	5,3
Objekt 4		4,7	
Objekt 1	lumen	30,6	28,7
Objekt 2		26,8	



Obrázok č.42: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s PUR lepidlom s obsahom 20 hm.% jódu, fotka J.Klíma

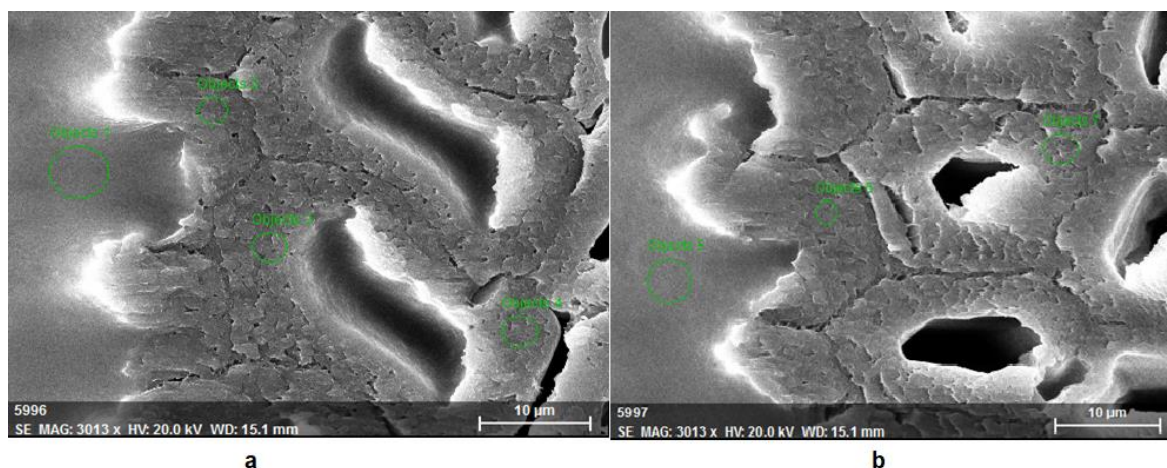
Podľa daných výsledkov je možné potvrdiť, že **PUR lepidlo nepreniká do bunečnej steny dreva**, pričom ale zaplňa lumeny smrekového dreva.

8.5.3.1 Polyvinylacetátové lepidlo

Namerané výsledky sú vedené v tabuľke č.9 a č.10 a ich prislúchajúcim obrázkom. Výsledné obsahy jódu boli porovnávané v lepenom spoji, lumene a bunečnej steny dreva.

Tabuľka č. 9: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 10 hm.% jódu

Spektrum a	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 1	lepidlo v spoji	53,3	53,3
Objekt 2	bunečná stena	22,1	22,4
Objekt 3		21,6	
Objekt 4		23,4	
Spektrum b	Objekt		
Objekt 5	lepidlo v spoji	38,7	38,7
Objekt 6	bunečná stena	17,7	15,0
Objekt 7		12,4	

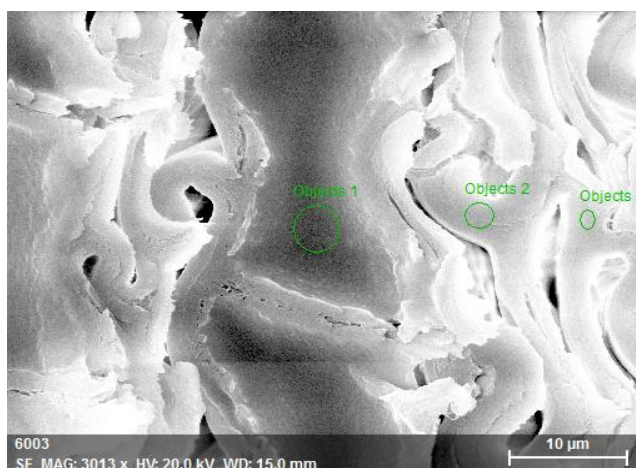


Obrázok č. 43: SEM snímky so skúmanými miestami záujmu oblasti s PVAc lepidlom s obsahom 10% jódu, fotka J.Klíma

V nasledujúcej tabuľke č.10 sú uvedené hmotnostné pomery zastúpenia prvku jódu v jednozložkovom polyuretánovom lepidle (pri použití 20 hm.% jódu) pomocou EDX sondy pre lepený spoj, bunečnú stenu drevnej bunky. Na obrázku č.44 sú znázornené príslušné snímky so skúmanými miestami záujmu.

Tabuľka č. 10: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov analyzovaných oblastí pri použití 20 hm.% jódu

Spektrum	Objekt	Hmotnostný podiel jódu [%]	Priemer
Objekt 1	lumen	60,3	60,3
Objekt 2	bunečná stena	17,7	26,0
Objekt 3		34,3	



Obrázok č.44: SEM snímka so skúmanými miestami záujmu oblasti s PVAc lepidlom s obsahom 20% jódu, fotka J.Klíma

Podľa obrázkov a percentuálneho zastúpenia jódu, môžeme konštatovať, že PVAc lepidlo zaplňuje lumeny a taktiež je dokázané, že **PVAc lepidlo preniká do bunečnej steny dreva**.

8.5.4 Dielčie vyhodnotenie skenovacej elektrónovej mikroskopie

Podľa vyššie uvedených výsledkov a fotiek môžeme konštatovať, že percentuálne zastúpenie jódu ktoré bolo stanovené na 10 hm.%, 20 hm.% a 30 hm.% je dostatočné pre analyzovanie pomocou SEM + EDX analýzy. Môžeme sledovať, že so zvyšujúcim sa percentuálnym zastúpením jódu v lepidlách, narastá analyzovaný obsah jódu v dreve.

Pri melamíno-močovino-formaldehydového lepidla vidíme, že pri použití 10 % hm. jódu vidíme rozdielne výsledky. Zatiaľ čo u spektru a môžeme sledovať obsah jódu nad 10 %, u spektru b je obsah jódu pod 10 %. Výsledky sú ovplyvnené vzdialenosťou od lepeného spoju, pričom spektrum a bolo merané v blízkosti lepidla, čomu odpovedá percentuálne zastúpenie jódu, spektrum b bolo merané vo väčšej vzdialenosti, takže percentuálne zastúpenie klesá. Avšak pri použití 20 hm.% a 30 hm.% jódu všetky výsledky ukazujú obsah jódu v bunečnej stene dreva nad

10 %, môžeme konštatovať, **že melamín-močovino-formaldehydové lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva.**

Pre fenol-resorcinol-formaldehydového lepidlo bolo analyzované 10 hm.% a 30 hm.% zastúpenie jódu v lepidle. V oboch prípadoch sa percentuálny obsah jódu v bunečných stenách pohyboval nad 10 % v nezávislosti na mieste skúmanej oblasti. Preto môžeme skonštatovať, **že fenol-resorcinol-formaldehydové lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva.**

Pri analyzovaní jednozložkového polyuretánového lepidla sme došli k nasledujúcim záverom. Pre skúšku bolo skúšané s 10 hm.% a 20 hm.% obsahom jódu v lepidle. Pri použití 10 hm. % jódu sledujeme, že niektoré hodnoty percentuálneho zastúpenia sú nad 10 %, avšak miesto skúmania bolo pri lepenom spoji, čo malo za následok zvýšený obsah jódu. Na ostatných miestach skúmania ako aj pri použití 20 hm.% jódu pozorujeme obsah pod 10 %, takže môžeme konštatovať, **že jednozložkové polyuretánové lepidlo nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva.**

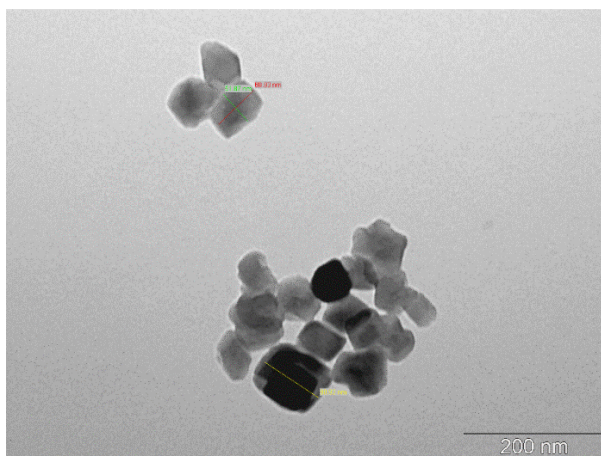
Pre skúšky na polyvinylacetátovom lepidle sme skúmali zastúpenie jódu v bunečnej stene pri použití 10 hm.% a 20 hm.% jódu v lepidle. Podľa predpokladov, že molekulová hmotnosť ovplyvňuje prenikanie lepidiel do bunečnej steny dreviny, by mal tento druh lepidla prenikať do bunečnej steny smrekového dreva. Tento predpoklad bol potvrdený, keďže všetky percentuálne zastúpenia jódu v bunečnej stene smrekového dreva, boli nad 10 %, bez ohľadu na mieste skúmanej oblasti. Preto môžeme konštatovať, **že polyvinylacetátové lepidlo preniká do bunečnej steny dreva.**

8.6 Transmisní elektrónová mikroskopia

Mikrosnímky štruktúry bunečnej steny s viditeľnou prítomnosťou nanočastíc sú uvedené na nasledujúcich obrázkoch. Prítomnosť nanočastíc nám určuje distribúciu lepidla v bunečnej stene smrekového dreva. Kvalitu výsledných obrázkov ovplyvňovala príprava vzoriek, ktoré boli vložené na sieťku mikroskopu a následne boli skúmané transmisným mikroskopom.

8.6.1 Samotné nanočastice CaCO_3

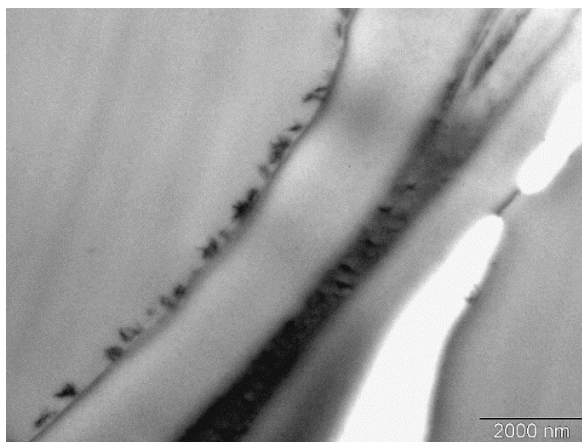
Pre overenie veľkosti nanočastíc CaCO_3 bolo uskutočnené aj snímkovanie samotných nanočastíc CaCO_3 . Nanočastice majú tendenciu vytvárať zhluky, čo môžu ovplyvňovať prienik do bunečnej steny dreviny. Z obrázku č.45 je zrejmé, že veľkosť nanočastíc je v rozmedzí 88 až 90 nm. Táto skutočnosť je zásadná, pre ďalšie snímanie nanočastíc CaCO_3 v rôznych druhoch lepidiel.



Obrázok č.45: TEM obrázok nanočastíc CaCO_3 , fotka P.Kulich VRI Brno

8.6.2 Emulzné polyméry siet'ované izokyanáty

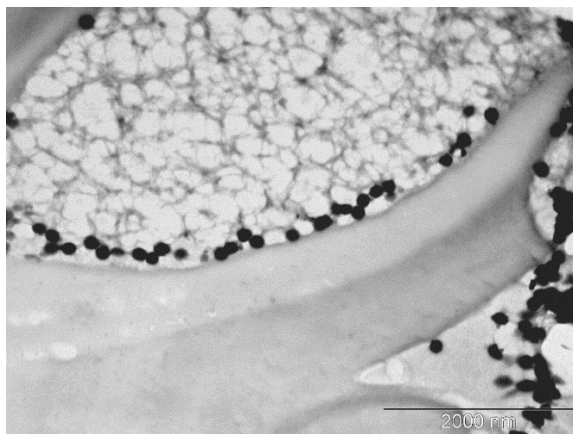
Z obrázku č.46 je zrejmé, že dispergované **častice CaCO_3 sú zachytené na rozhraní bunečnej steny dreviny a lumenu** kde vytvorili zhluky avšak do bunečnej steny už nedifundovali, čo odpovedá výsledkom s fluorescenčnej analýzy. Toto je dôkaz, že **emulzné polymér siet'ované izokyanátové lepidlo (EPI) nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva.**



Obrázok č.46: TEM obrázok bunečnej steny s obsahom nanočastíc rozmiešaných v EPI lepidle, fotka P.Kulich VRI Brno

8.6.3 Jednozložkové polyuretánové lepidlo

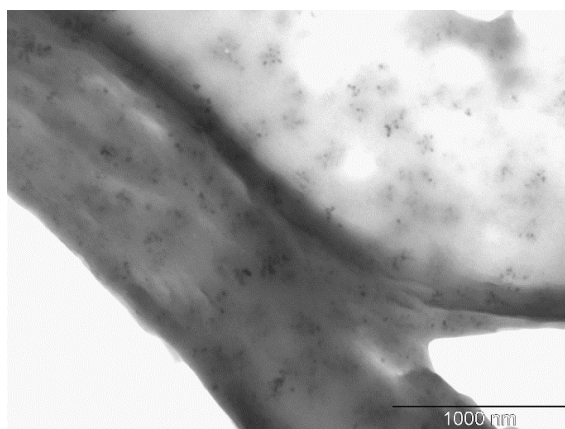
Na obrázku č.47 môžeme pozorovať, že nanočastice CaCO_3 boli zachytené na lumene bunky smrekového dreva avšak do bunečnej steny už neprešli. Tieto výsledky potvrdzujú závery so skenovacej elektrónovej mikroskopie ako aj výsledky z fluorescenčnej analýzy. Takže môžeme konštatovať, že **jednozložkové polyuretánové lepidlo nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva.**



Obrázok č.47: TEM obrázok bunečnej steny s obsahom nanočastíc rozmiešaných v PUR lepidle, fotka P.Kulich VRI Brno

8.6.4 Melamín-močovino-formaldehydové lepidlo

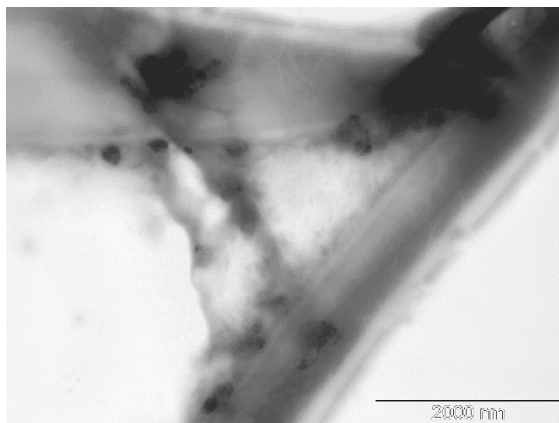
Na obrázku č.48 sledujeme, že nanočastice CaCO_3 sú zachytené v lumene bunky dreviny a zároveň prenikli aj do bunečnej steny smrekového dreva. Tieto skutočnosti potvrdzujú výsledky skenovacej elektrónovej mikroskopie a preto môžeme konštatovať, že **melamín-močovino-formaldehydové lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva.**



Obrázok č.48: TEM obrázok bunečnej steny s obsahom nanočastíc rozmiešaných v MUF lepidle, fotka P.Kulich VRI Brno

8.6.5 Fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo

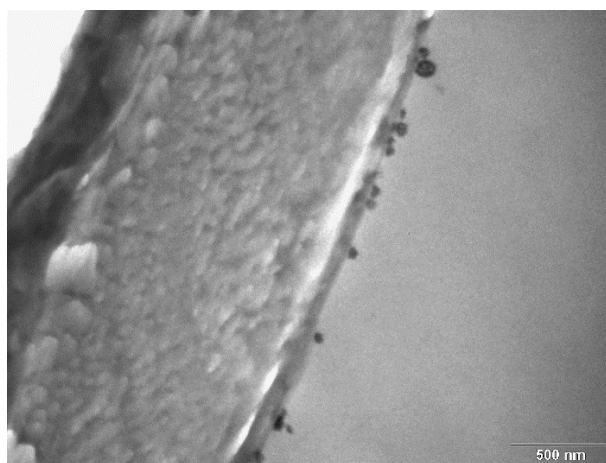
Z obrázku č.49 môžeme konštatovať, že nanočastice CaCO_3 vytvorili zhluky avšak napriek tomu je možné tieto zhluky pozorovať v bunečnej stene smrekového dreva ako aj na rozhraní lumenu a bunečnej steny dreviny. Preto môžeme konštatovať, že **fenol-resorcinol-formaldehydové živičné lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva.**



Obrázok č.49: TEM obrázok bunečnej steny s obsahom nanočastíc rozmiešaných v PRF lepidle, fotka P.Kulich VRI Brno

8.6.6 Epoxidové lepidlo

Z obrázku č.50 je zrejmé, že nanočastice CaCO_3 v epoxidovom lepidle sú zachytené na rozhraní lumenu a bunečnej steny smrekového dreva. Výsledky podporujú tvrdenia z práce [26] a preto môžeme potvrdiť, že **epoxidové lepidlo nepreniká do bunečnej steny dreviny.**



Obrázok č.50: TEM obrázok bunečnej steny s obsahom nanočastíc rozmiešaných v epoxidovom lepidle, fotka P.Kulich VRI Brno

9 DISKUSIA

Po realizácii rešeršného spracovania som dospela k záverom, že veľký vplyv na prenikanie lepidiel do bunečnej steny dreviny majú fyzikálne parametre adheziva. Je zrejmé, že molekulová hmotnosť výrazne ovplyvňuje daný prienik do stavby dreviny čo bolo dokázané aj v tejto diplomovej práci. Viskozita danej zmesi má taktiež značný vplyv na penetráciu živíc do dreviny avšak sa bavíme o vplyve ktorý je nutné brať do úvahy počas nanášania lepenej zmesi na drevinu. Okrem fyzikálnych parametrov lepidiel má súčasne vplyv aj samotná podstata dreviny, keďže sa listnaté dreviny líšia od ihličnatých drevín svojou stavbou a štruktúrou na mikroskopickú úroveň. Zatiaľ čo u ihličnatých drevín, môže byť penetrácia posilnená vplyvom dvojbodiek u listnatých drevín sa na vodivej funkcii podieľajú tracheje, ktoré sa u ihličnatých drevín nevyskytujú. Okrem iného sa na prieniku zmesi do dreviny podieľajú aj vonkajšie parametre ako je opracovanie dreva či obsah vlhkosti a povrchové napätie dreviny.

9.1 Spektroskopia

Pri realizovaní experimentov oboma metódami, či už priechodným žiarením alebo v reflektančnom móde bolo preukázané, že spektroskopia je vhodná metóda pre posudzovanie absorbančie fluorochromov. Pre účely diplomovej práce boli používané farbivá Anilin blue, Astra blue, Safranin O, Jód a Rhodamin B. U všetkých typov farbív bolo skúmané spolupôsobenie s rozpúšťadlom, keďže samotné farbivá nemajú schopnosť prepojiť sa s lepidlom, k tomuto prepojeniu prispieva práve rozpúšťadlo, ktoré sa následne odparí. Ako skúšané rozpúšťadlá boli vybrané chloroform, DMF a metylalkohol. Počas experimentu vyšlo najavo, že **chloroform nie je vhodné rozpúšťadlo**, keďže nevykazoval spolupôsobenie s farbivami a preto bol následne vyradený. Taktiež sa zistilo, že **na absorbančnú schopnosť farbív v lepidlách môže mať vplyv samotné rozpúšťadlo** keďže sa zistilo, že pre jednozložkové polyuretánové lepidlo je metylalkohol nevhodný pretože dané lepidlo po pridaní rozpúšťadla nevytvrdlo vplyvom vzdušnej vlhkosti. Pre epoxidové lepidlá, melamín-močovino-formaldehydové lepidlo a polyvinylacetátové lepidlo bolo preukázané, že dané typy rozpúšťadiel neovplyvňovali absorbančnú schopnosť zmesí. Po vyhodnotení experimentu môžeme tvrdiť, že **všetky použité farbivá vykazujú absorbančnú schopnosť**

v použitých lepidlách. Navyše bolo preukázané, že aj samotné lepidlá vykazujú určitú mieru absorbancie. Na základe dosiahnutých výsledkov tohto experimentu je možné u jednotlivých lepidiel stanoviť vlnovú dĺžku, v ktorej vykazuje po pridaní farbiva schopnosť pohltiť žiarenie. Táto skutočnosť je zásadná pre prípadnú fluorescenciu farbív, ktorý by sa prejavila nie len pohltením energie žiarenia, ale vykázala by aj **emisiu** tohto žiarenia posunutú o vlnovú dĺžku lepidla.

9.2 Fluorescencia

Na základe zistených vlnových dĺžok z experimentu absorbancií boli stanovené vlnové dĺžky pre fluorescenciu v rozsahu 470 nm – 900 nm, meranie jednotlivých krokov bolo pre presnosť určené na po 10 nm. Z výsledkov vyplynulo, že aj keď farbivá Anilin blue, Astra blue, Safranin a jód vykazovali absorbanciu, tieto farbivá nevykazujú fluorescenciu. **Jedine farbivo Rhodamin B vykazuje fluorescenčnú schopnosť**, čo bolo preukázané pri meraní fluorescencie čistého farbiva. Taktiež bolo zistené, že aj samotné lepidlá (polyuretánové lepidlo, epoxidové lepidlo, PVAc lepidlo) dosahujú fluorescenčnú schopnosť. Vplyv rozpúšťadla je nutné brať do úvahy aj pri fluorescencii keďže bolo dokázané, že rozpúšťadlo metylalkohol mierne zvyšovalo schopnosť fluorescencie farbiva Rhodamin B v PVAc lepidle.

9.3 Fluorescenčná mikroskopia

Pre účely diplomovej práce boli na experiment zvolené tri druhy lepidiel a to EPI lepidlo (emulzné polymér sieťované izokyanátové lepidlo), PUR lepidlo (jednozložkové polyuretánové lepidlo) a PVAc lepidlo (polyvinylacetátové lepidlo), ktoré bolo zvolené na základe poznatkov, že sa jedná o nízkomolekulárne lepidlo, ktoré by malo podporovať penetráciu do bunecných stien smreku. Podľa výsledkov z fluorescenčnej analýzy bolo ako farbivo zvolené Rhodamin B. Pre všetky typy lepidiel. môžeme konštatovať, že sú schopné prenikať do dreňových lúčov cez ktoré sa následne prenášajú do vzdialenejších oblastí dreveniny. Avšak len **PVAc lepidlo vykazovalo schopnosť prenikať do bunecných stien smrekového dreva.** U PUR a EPI lepidla konštatujeme, že **nepreniká do bunecnej steny dreveniny** avšak tieto typy lepidiel sú schopné naplniť lumeny, či už úplne alebo dochádza k čiastočnému naplneniu daných lumenov.

9.4 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Pre účely experimentu bolo vybrané ako farbivo jód, ktorý sa následne primiešaval v rôznom percentuálnom zastúpení (10 hm.%, 20 hm.% a 30 hm.%) do MUF lepidla (melamín-močovino-formaldehydové lepidlo), PRF lepidla (fenol-resorcinol-formaldehydové lepidlo), PUR lepidla (jednozložkové polyuretánové lepidlo) a PVAc lepidiel (polyvinylacetátové lepidlo). Môžeme sledovať, že so zvyšujúcim sa percentuálny zastúpením jódu v lepidlách, narastá analyzovaný obsah jódu v drevine. Môžeme konštatovať, že **MUF lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva** nezávisle na vzdialenosti od lepeného spoja. Pre **PUR lepidlo** môžeme konštatovať, že **nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva** aj keď sa v experimente stalo, že v blízkosti lepeného spoju vykázala bunečná stena zvýšené množstvo jódu, čo bolo spôsobené potrháním steny. U **PVAc** lepidla môžeme potvrdiť výsledky z fluorescenčnej mikroskopie a to, že svojou nízkomolekulovou podstatou **peniká do bunečnej stena dreviny**. Tieto výsledky sa preukázali nezávisle na mieste merania od lepeného spoja. Pre **PRF lepidlo**, ktoré je najčastejšie používané v stavebnom priemysle môžeme konštatovať, že **peniká do bunečnej steny smrekového dreva**.

9.5 Transmisná elektrónová mikroskopia

Pre účely transmisnej elektrónovej mikroskopie boli vybrané nanočastice CaCO_3 v nasledujúcich lepidlách MUF lepidlo (melamín-močovino-formaldehydové lepidlo), PRF lepidlo (fenol-resorcinol-formaldehydové lepidlo), PUR lepidlo (jednozložkové polyuretánové lepidlo), epoxidové lepidlo a EPI lepidlo (emulzné polymér sieťované izokyanátové lepidlo). Z uvedených obrázkov je zrejmé, že pri EPI, PUR a epoxidovom lepidle sleduje zachytenie nanočastíc CaCO_3 na rozhraní lumenu a bunečnej steny dreviny. Takže môžeme konštatovať, že lepidlo **EPI, PUR a epoxidové lepidlá neprenikajú do bunečnej steny smreku**. Naopak u **MUF a PRF lepidla** môžeme konštatovať, že **penikajú do bunečnej steny dreviny** aj keď u MUF lepidla majú nanočastice CaCO_3 tendenciu vytvárať zhluky.

10 ZÁVER

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo vytvoriť metodiku skúšok pre detekciu lepidiel v bunečnej stene dreva vhodnými analytickými metódami a následná aplikácia vybraných metód. Dané metódy boli rozdelené podľa charakteru na optickú a elektrónovú mikroskopiu, v rámci ktorých boli vybrané špecifickejšie druhy metód. Pre vytvorenie metodiky bolo nutné realizovať rešeršné spracovanie odborných článkov, ktoré sa zaoberali práve problémom difundácie adhéziva do bunečných stien dreviny. Pre účely diplomovej práce boli následne vybrané metódy z optickej mikroskopie využívajúce fluorescenciu farbív pridanych do zmesí lepidiel a z rád elektrónovej mikroskopie bola vybraná skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) s prvkovou analýzou EDX, keďže aj v tejto metóde je zámerne pridávané farbivo do lepidla. Pre overenie výsledkov z daných metód bola vybraná metóda transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM).

Aby bolo možné určiť druhy farbiva pre vybrané metódy, bolo pristúpené k meraniu absorbančii a fluorescencii vybraných druhov farbív spolu s rozpúšťadlami. Z dosiahnutých výsledkov bolo možné určiť, ktoré farbivo s kombináciou s daným rozpúšťadlom je schopné fluorescencie vo vybraných lepidlách. Ďalej boli posúdené fyzikálne parametre lepidiel, ktoré by mohli ovplyvňovať prienik zmesí do bunečnej steny dreviny. Obecne sa má za to, že nízkomolekulárne lepidlá presýtia bunečnú stenu dreva a tým prispievajú aj k lepším vlastnostiam, avšak lepidlá s vyššou molekulovou hmotnosťou nie sú schopné presýtenia bunečnej steny, ale len vyplnia lumeny buniek. V práci **je dokázané**, že nízkomolekulárne lepidlo PVaC naozaj dokázalo presýtiť bunečnú stenu dreviny a naopak vysokomolekulárne lepidlá ako PUR a EPI toho neboli schopné. **Je teda potvrdené, že molekulová hmotnosť lepidiel ovplyvňuje difundáciu lepidiel do bunečných stien dreviny.**

Pre účely spektroskopie boli vybrané farbivá vo forme roztoku Anilin blue, Astra blue, Safranin O a v práškovom stave farbivá Jód a Rhodamin B o koncentrácii 2,5 hm.% v lepidlách. Pre overenie emisie žiarením daných farbív boli realizované dva experimenty a to spektroskopia priechodným žiarením a spektroskopia v reflektančnom móde. Výsledkami týchto dvoch metód bolo poznanie, že **všetky vybrané farbivá sú absorbančné a dosahujú rôzne maximá**

absorbančných píkov. Tieto vlnové dĺžky boli kľúčové pre stanovenie rozsahu pri fluorescencii.

Na základe výsledkov zo spektroskopie boli pre účely fluorescencie nastavené rozsahy vlnových dĺžok v rozsahu 420 nm až 900 nm pre farbivá vo forme roztoku Anilin blue, Astra blue, Safranin O a v práškovom stave farbivá Jód a Rhodamin B o koncentrácii 2,5 hm.% v lepidlách. **Bolo dokázané, že aj keď všetky farbivá vykazujú absorbančnú schopnosť, len farbivo Rhodamin B vykazuje fluorescenčnú schopnosť.** Navyše bolo zistené, že aj samotné skúmané lepidlá (**polyuretánové lepidlo, epoxidové lepidlo, PVaC lepidlo**) **dosahujú fluorescenčnú schopnosť, čo môže mať značný vplyv pre ďalšie experimenty.** Ďalej bolo realizované podrobné skúmanie spolupôsobenia farbiva s vhodným typom rozpúšťadla a ako **najvhodnejšie rozpúšťadlo** ktoré **neovplyvňovalo fluorescenciu** ani zásadným vplyvom **neovplyvnilo samotný charakter lepidla vyšlo DMF** rozpúšťadlo, s ktorým bolo naďalej pracované.

Pre účely fluorescenčnej mikroskopie bolo vybrané farbivo Rhodamin B spolu s DMF rozpúšťadlom, ktoré boli zakomponované do zmesi lepidiel. S výsledkov fluorescenčnej mikroskopie vyšlo najavo, že **PUR lepidlo** (jednozložkové polyuretánové lepidlo) **nie je schopné difundácie do bunečnej steny smrekového dreva.** Nič menej toto lepidlo preniká do dreňových lúčov dreviny, ktorými je naďalej roznášané do vzdialenejších častí dreviny. Bolo dokázané, že PUR lepidlo je svojou podstatou nepoddajné a nemusí zaplňovať celé lumény drevnej bunky, ale len jej časť, prípadne ulpie len na okrajoch daného lumenu. Pre EPI lepidlo (emulzné polymér sieťované izokyanátové lepidlo) vyšli obdobné výsledky ako u PUR lepidla. **EPI lepidlo nie je schopné prenikať do bunečnej steny dreva,** ale je schopné naplniť dreňové lúče, cez ktoré je ďalej prenášané do dreviny. Pre experiment bolo vybrané aj nízkomolekulárne **lepidlo PVaC** (polyvinylacetátové lepidlo), pre ktoré bolo jasne preukázané, že **peniká do bunečnej steny smreku.** Dokonca boli presýtené aj bunečné steny vo väčšej vzdialenosti od lepeného spoja, čo jasne dokazuje, že molekulová hmotnosť má vplyv na schopnosť penetráciu lepidla do steny dreviny.

Pre účely skenovacej elektrónovej mikroskopie bolo ako vhodné farbivo vybrané jód, ktorý bol primiešavaný v rôznych koncentráciách (10 hm.%, 20 hm.% a 30 hm.%) do zmesí lepidiel. Pre PUR (jednozložkové polyuretánové lepidlo) boli

potvrdené výsledky z fluorescenčnej mikroskopie a to, že **PUR lepidlo nepreniká do bunečnej steny smrekového dreva** nezávisle na vzdialenosti skúmaného miesta. Taktiež sa potvrdili výsledky aj pre **PVaC lepidlo** (polyvinylacetátové lepidlo) a to, že **je schopné difundácie do bunečnej steny dreviný dokonca aj vo vzdialenejších meraných miestach**. Pre ostatné skúšané lepidlá (MUF a PRF) konštatujeme, že sú schopné prenikania do stien buniek smrekového dreva. Táto skutočnosť potvrdzuje, prečo sú tieto dva druhy lepidiel najčastejšie používané na stavebnom trhu.

Pre overenie a prehĺbenie výsledkov bola realizovaná transmisná elektrónová mikroskopia, pri ktorej sa do lepidiel rozmiešavali 4 hm.% nanočastíc CaCO_3 , ktoré by svojou distribúciou mali lepšie určiť spôsob presýtenia lepidiel v štruktúre dreviný. TEM analýza potvrdila u **PUR lepidla** predchádzajúce závery to také, že **nie je schopné prieniku do steny smrekového dreva**. Nanočastice CaCO_3 boli zachytené na rozhraní lumenu a bunečnej steny, avšak k difundácii do steny nedošlo. Pre ďalšie skúmané **lepidlo EPI** môžeme taktiež vidieť zhodu vo výsledkoch s predchádzajúcich experimentoch a to, že ani tento druh lepidla **nie je schopný prenikania do bunečnej steny dreviný**. Skúmané nanočastice boli taktiež zachytené na rozhraní lumenu a bunečnej steny smreku. Pre MUF lepidlo nám transmisná elektrónová mikroskopia potvrdila predchádzajúce výsledky a to, že dané **MUF lepidlo je schopné difundovať do bunečnej steny dreviný** aj keď nanočastice CaCO_3 vytvárali zhluky. Pri **epoxidovom lepidle** sme mohli vidieť, že nanočastice, ktoré boli rozdispergované v lepidle, sa zachytili v lumene ale **do bunečnej steny smrekového dreva už neprenikali**. Pri poslednom skúmanom PRF lepidle sa potvrdili predchádzajúce výsledky keďže sme mohli pozorovať, že dané nanočastice sú schopné prieniku do steny dreviný, preto môžeme konštatovať, že **PRF lepidlo preniká do bunečnej steny smrekového dreva**.

NÁVRHY NA NÁSLEDNÉ EXPERIMENTY

Ďalší výskum by mal byť zameraný na fluorescenčnú mikroskopiu, ktoré je svojou podstatou veľmi vhodným nástrojom na určovanie prieniku do buniek dreva. Avšak je nutné podrobiť výskumu nové typy fluorochromov ako napríklad FITC, EOSIN Y alebo dichroman draselný, ktoré by mohli vykazovať väčších hodnôt fluorescencie pre presnejšie výsledky. Taktiež je nutné podrobiť ďalšiemu skúmaniu vplyv rozpúšťadiel na schopnosť farbiva vykázať fluorescenciu v daných zmesiach lepidiel. Je nutné naďalej realizovať skúmanie aj TEM analýzou pri čom by som odporučila vybrať menšie nanočastice ktoré by dosahovali rozmerov 5-10 nm aby svojou veľkosťou mohli lepšie prenikať do bunečnej steny dreviny. Určite by som odporučila zamerať sa na analýzu pomocou atomárnych síl (AFM) vďaka ktorej by bolo možné sledovať chovanie lepidiel počas vytvrdzovacieho procesu.

11 Bibliografia

1. **Šlezingerová J., Gandelová L.** *Stavba dřeva*. Brno : Vysoká škola zemědělská, 1994.
2. **Gandelová L., Horáček P., Šlezingerová J.** *Nauka o dřevě*. Brne : Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7375-312-2.
3. **RNDr.Jarmila Šlezingerová, RNDr. Libuše Gandelová.** *Stavba dřeva*. Brno : Vysoká škola zemědělská v Brně, 1994. ISBN 80-7157-137-7.
4. **Jaromír Plášek.** Nové metody optické mikroskopie. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*,. 1996, Vol. 41.
5. **CSc., doc. RNDr. Petr Kuglík.** *Vybrané kapitoly z cytogenetiky*. Brno : Masarykova univerzita v Brně, 2000. ISBN : 80-210-2334-1.
6. *ADHESIVE PENETRATION IN WOOD—A REVIEW.* **Frederick A. Kamke, Jong N. Lee.** 2, s.l. : WOOD AND FIBER SCIENCE, 2007.
7. **P, Goodhew.** Thin Foil Preparation for Electron Microscopy Practical Methods in Electron Microscopy. Amsterdam : Elsevier, 1985.
8. **J.I, Goldstein.** Transmission electron microscopy and diffractometry of materials: principles and applications. New York : Springer, 2013. ISBN 978-364-2297-618.
9. Studies of penetration of phenol-formaldehyde resin into wood cell walls with the SEM and energy-dispersive X-ray analyzer. **Smith, L.A., Côté, W.A.** s.l. : Wood and Fiber, 1971, Zv. 3.
10. Distribution of phenol-formaldehyde resin in impregnated southern pine and effects on stabilization. **Wan, H., Kim, M.G.** 40, s.l. : Wood Science and Technology, 2008.
11. **Petr Klapetek, Ivan Ohlídal, Jindřich Bílek.** Atomic force microscope tip influence on the fractal and multi-fractal analyses of the properties of randomly rough surfaces Nanoscale Calibration Standards and Methods. Wiley VCH : s.n., 2005.

12. **Petr Klapetek, Ivan Ohlídal.** Theoretical analysis of the atomic force microscopy characterization of columnar thin films, *Ultramicroscopy*. Amsterdam : 94, 2003.
13. **Konnerth, J., Harper, D.P., Rials, T.** Adhesive penetration of wood cell walls investigated by scanning thermal microscopy (SThM). s.l. : Holzforschung, 2008.
14. **M., Karlík.** *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha : České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-800-1047-293.
15. **Kirstin Casdorff, Tobias Keplinger, Ingo Burgert.** Nano-mechanical characterization of the wood cell wall by AFM studies: comparison between AC- and QI™ mode. *Plat Methods*. 2017.
16. Influence of resin penetration on the fracture toughness of wood adhesive bonds. **M.S, White.** 10, s.l. : Wood Sci, 1977.
17. *Examnaton of the penetraton of polymeric d-phenyl-siisocyanate (pMDI) nto wood structure using chemicalstate x-ray microscopy.* **BUCKLEY, C. J., C. PHANOPOULOS, N. KHALEQUE, A. ENGLELN, M.E.J. HOLWILL AND A.G.MICHETTE.** 52, United States : Holzforschung, 2002.
18. Adhesive penetraton In Wood Adhesion Problem Solving-The Isocvanate Dimension. **KAMKE, F. A.** Virginia : WBC Center, 2004.
19. **301, ČSN EN.** Fenolická a aminová lepidla pro nosné dřevěné konstrukce-Klasifikace a technické požadavky. Praha : Český normalizačný inštitút, 2014.
20. —. Fenolické a aminová lepidla pro nosné dřevěné konstrukce - Klasifikace a technické požadavky. s.l. : Ústav pr technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
21. [Online] [Datum: 26. 10 2019.] <https://www.buildchem.co.uk/store/image/catalog/pdf/resorcinol-hardener.pdf>.
22. [Online] [Datum: 26.. 10. 2019.] http://gtimber.com/templates/tz_construction/images/brounches/the-glue.pdf.
23. [Online] [Datum: 26. 10 2019.] http://www.lepidla-eshop.cz/static/_dokumenty/3/2/1/Kestopur-1030.pdf.

24. Havel Composites. [Online] [Datum: 4. 3 2018.] <http://www.havel-composites.com/shop/68-Epoxidy-HAVEL/154-Epoxidova-pryskyrice-LH-160-certifikovano-Germanische-L%C2%B4loyd.html?pls=0>.
25. [Online] [Datum: 26.. 10. 2019.] sincolor.cz/out/pictures/wysiwigpro/TAL13_EPOXY_512_1505_sk.pdf.
26. [Online] [Datum: 26. 10 2019.] https://www.sincolor.cz/out/pictures/wysiwigpro/TAL13_EPOXY_474_sk.pdf.
27. **Hansen, Charles M.** THE THREE DIMENSIONAL SOLUBILITY PARAMETER AND SOLVENT DIFFUSION CO EFFICIENT : Their Importance In Surface Coating Formulation . COPENHAGEN : DANISH TECHNICAL PRESS, 1967.
28. **Mitrenga, Bc. Ondřej.** STUDIUM AFINITY LEPIDEL DO BUNĚČNÉ STĚNY DŘEVA NA SUBMIKROSTRUKTURNÍ ÚROVNI. Brno : VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2018.
29. **Koželouh, Bohumil.** *Dřevené konstrukce podle Eurokódu 5, STEP 1.* Zlín : KODR, Zlín, 1998. ISBN 80-238-2620-4.
30. **Vavřín, Prof.Ing.Dr. František.** *Plastické hmoty.* Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1968.
31. **Jančář, Josef.** *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů.* Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
32. **Osten, Miloš.** *Práce s lepidly a tmely.* Praha : SNTL, 1986.
33. **Ebnesajjad, Sina.** *Handbook of Adhesives and Surface Preparation .* Oxford : Elsevier, 2011. ISBN : 978-1-4377-4461-3.
34. ČSN EN ISO 9142 Lepidla-Směrnice k výběru laboratorních podmínek stárnutí pro hodnocení lepených spojů. s.l. : český normalizační institut , 2004.
35. **Singh, A.P., Nuryawan, A., Park, B.D., Lee, K.H.** Urea-formaldehyde resin penetration into Pinus radiata tracheid walls assessed by TEM-EDXS. s.l. : Holzforschung, 2014.
36. **A.Pizzi. A.Pizzi.** New York : Marcel Dekker, Wood Adhesives : Chemistry and Technology.

37. —. Bioadhesives for Wood and Fibres : A Critical Review. , : Reviews od Adhesion and Adhesives, 2013.
38. 12436, ČSN EN. Lepidla pro nosná dřevěné konstrukce - Kaseinová lepidla - Klasifikace a funkční požadavky. Praha : Český normalizační institut, 2002.
39. 15425, ČSN EN. Lepidla- Jednosložková polyurethanová (PUR) lepidla pro nosné dřevěné konstrukce - Klasifikace a funkční požadavky. s.l. : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
40. **Milan Sedliačik, Ján Sedliačik.** *Chemické látky v drevárenskom priemysle.* Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1998. ISBN 80-228-0745-1.