

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 516

ISSN 1213-418X

Jan Vaněrek

**INTERAKCE
DŘEVĚNÝCH MATERIÁLŮ
S POLYMERNÍMI ADHEZIVY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta stavební

Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

**INTERAKCE DŘEVĚNÝCH MATERIÁLŮ
S POLYMERNÍMI ADHEZIVY**

WOOD INTERACTION
WITH POLYMER ADHESIVES

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE

OBOR: FYZIKÁLNÍ A STAVEBNĚ MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2015

KLÍČOVÁ SLOVA

Lepený spoj, mikrostruktura dřeva, modifikace lepidel, trvanlivost

KEYWORDS

Glued joint, microstructure of wood, adhesive's modification, durability

MÍSTO ULOŽENÍ HABILITAČNÍ PRÁCE

Originál práce je uložen v archívu PVO FAST.

OBSAH

1 ÚVOD	5
2 INTERAKCE DŘEVA S LEPIDLY	6
2.1 VLIV MIKROSTRUKTURY DŘEVA	7
2.2 ASPEKTY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ DŘEVA	7
3 MECHANISMY ZVÝŠENÍ TRVANLIVOST LEPENÝCH EPOXIDOVÝCH SPOJŮ SE DŘEVEM	8
3.1 Lepený spoj dřeva	8
3.1.1 Stabilizace struktury dřeva	8
3.1.2 Modifikace epoxidového lepidla	9
3.2 Lepený spoj FRP/dřevo	9
4 MODIFIKACE EPOXIDOVÝCH LEPIDEL	10
4.1 MODIFIKACE EPOXIDŮ PRECIPITACÍ SEKUNDÁRNÍ FÁZE BĚHEM VYTVRZOVÁNÍ	10
4.2 MODIFIKACE EPOXIDŮ PEVNÝMI INKLUZEMI	10
4.3 MODIFIKACE EPOXIDŮ CELULÓZOVÝM VLÁKNEM	11
4.3.1 Předpříprava povrchu vláken	11
4.3.2 Nanocelulózová vlákna	11
5 SMĚR VÝZKUMU TRVANLIVOSTI LEPENÉHO SPOJE	12
6 KOMPLEXNÍ ANALÝZA DŘEVĚNÉHO LEPENÉHO SPOJE	13
6.1 ANALÝZA PŘEDPŘÍPRAVY POVRCHU DŘEVA	13
6.1.1 Úprava plasmovým výbojem	13
6.1.2 Úprava podkladu silanovým primerem a modifikace lepidla silanovým aditivem	14
6.2 ANALÝZA MIKROSTRUKTURÁLNÍ STAVBY DŘEVA	15
6.2.1 Vliv anizotropie dřeva na příjem lepidla	15
6.2.2 TEM analýza proniku lepidla do submikroskopické struktury dřeva	16
6.2.3 SEM analýza proniku lepidla do submikroskopické struktury dřeva	18
6.3 ANALÝZA VLIVU MODIFIKACE LEPIDLA NA KVALITU LEPENÉHO SPOJE	18
6.3.1 Lepený dřevěný spoj tradičními a epoxidovými lepidly	18
6.3.2 Lepený dřevěný spoj epoxidovým lepidlem modifikovaný uhlíkovými sazemi	19
6.3.3 Lepený dřevěný spoj epoxidovým lepidlem modifikovaný celulózovým vláknem ..	21
7 KOMPLEXNÍ ANALÝZA LEPENÉHO SPOJE FRP/DŘEVO	23
7.1 VLIV DRUHU DŘEVINY NA TRVANLIVOST SPOJE	23
8 ZÁVĚR	27
9 VYBRANÁ LITERATURA	29
10 ABSTRACT	32

PŘEDSTAVENÍ AUTORA:

Jméno a příjmení: Jan Vaněrek
Datum a místo narození: 30. 10. 1976 v Boskovicích
Národnost: česká



Adresa do zaměstnání:
Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT v Brně
Veveří 331/95, 602 00 Brno, Česká republika
Telefon: 541 147 514, e-mail: vanerek.j@fce.vutbr.cz

Vzdělání, pedagogické a vědecké hodnosti:
maturita 1995, Gymnázium Boskovice;
Ing. 2000, Fakulta stavební VUT v Brně; obor 36-31-8. Pozemní stavby;
Ph.D. 2004, Ústav soudního inženýrství, VUT v Brně, obor 39-47-9

Zaměstnání, pracovní zařazení a funkce:
2002 Znalecký ústav Stavexis s.r.o., Brno;
2004 Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT v Brně, odborný asistent.

Další odborná praxe:
2004 vedoucí referátu č. 1 – Sanace dřeva Vědeckotechnické společnosti pro sanace staveb a péči o památky – WTA CZ
2004 ukončení specializačního studia pořádaného v rámci celoživotního vzdělávání s prokázáním odborné způsobilosti k výkonu znalecké činnosti v oboru ekonomika a stavebnictví, VUT v Brně, ÚSI
2005 Autorizace v oboru Pozemní stavby, ČKAIT 1004126
2008 člen předsednictva společnosti Vědeckotechnické společnosti pro sanaci staveb a péči o památky WTA CZ

Výzkumné zaměření:
Dřevěné materiály a aglomerované materiály na bázi dřeva – zkoušení fyzikálních a pevnostních vlastností, studium mikrostruktury. Sanace dřevěných konstrukcí a staveb. Trvanlivost lepených dřevěných prvků.

Pedagogická činnost:
Vyučuje předměty BJ08 Kovové a dřevěné materiály, BJ12 Technologie montovaných staveb, CJ51 Oceňování. Spolupráce na 2 projektech OPVK podporujících pedagogickou činnost na FAST. Školitel 2 doktorandů. Člen stavební komise FAST a člen redakční rady časopisu Zpravodaj WTA CZ.

Projekty a granty:
Do roku 2015 hlavní řešitel 2 grantových projektů GAČR a 1 grantového projektů MŠMT, člen řešitelského kolektivu 7 národních výzkumných projektů.

Publikační činnost do r. 2015: 2 články v odborném periodiku s impakt faktorem (2 přijaté), 11 článků ve vědeckém časopise bez impakt faktoru, 4 příspěvky ve sborníku světového kongresu, 42 příspěvků ve sborníku národní vědecké konference, 13 publikací v odborném časopise, co-editor 2 sborníků mezinárodní vědecké konference.

1 ÚVOD

Problematika lepení dřeva v sobě zahrnuje celou řadu dílčích oblastí výzkumu, počínaje procesem samotné technologie lepení, hodnocením materiálových vlastností adheziva a adherendu či analýzou charakteristik finálního lepeného spoje. Využití interdisciplinarity při návrhu typu lepidla pro konkrétní aplikaci má pozitivní dopad na zvyšující se kvalitu lepených prvků. Pro stavební účely se ponejvíce využívá lepený sortiment, zejména pro plošné deskové materiály na bázi dřeva a pro lepené prvky určené pro nosné konstrukce.

V otázce plošných deskových lepených materiálů převažuje využití lepidel na formaldehydové bázi. V současnosti je snahou nahradit stávající syntetická lepidla ekologicky přijatelnými lepidly na přírodní bázi (*bio-based adhesive*), případně lepidly z obnovitelných, přírodních surovin. Mezi tato lepidla, která by vykazovala obdobné vlastnosti jako lepidla syntetická, patří lepidla taninová, ligniny, karbohydráty, nenasycené oleje a hydrolyzované proteiny. Výzkum se přednostně zaměřuje na taniny a ligniny, u kterých vzhledem k přirozené fenolické povaze lze jejich použitím docílit náhrady tradičních fenol-formaldehydových pryskyřic [1]. Požadavky na lepidla určená pro plošné prvky vycházejí především z ČSN EN 13354.

V odvětví zabývajícím se lepenými nosnými dřevěnými prvky se dle dikce EC5 smějí používat pouze lepidla, která vyhovují požadavkům ČSN EN 301. V této normě jsou lepidla rozdělena na lepidla na fenolické a aminové bázi, a tato jsou dále rozčleněna na lepidla typu I (trvanlivá při neomezené venkovní expozici a teplotách nad 50 °C) a lepidla typu II (použití ve vytápěných a větraných budovách, venkovním prostředí chráněném proti povětrnosti, při krátkodobém působení povětrnosti a při teplotách do 50 °C). Pro lepení nosných prvků, jako je lepené lamelové dřevo, převážná část výrobců v současnosti používá lepidla na bázi melamin-močovino-formaldehydových pryskyřic (MUF), případně na bázi fenol-resorcín-formaldehydových pryskyřic (PRF). Tyto typy lepidel dlouhodobě vykazují dobrou stabilitu a trvanlivost, což je deklarováno jejich řádnou certifikací k užívání pro nosné dřevěné prvky. Existuje však celá řada dalších potencionálních lepidel, která mohou být pro tyto účely používána. Jedná se zejména o lepidla epoxidová, polyuretanová či izokyanátová (EP, PUR, EPI), u kterých absentuje hledisko poznání o jejich dlouhodobé trvanlivosti. Pro výběr typu lepidla pro nosný spoj dřevěného prvku je nutné kromě ekonomického hlediska zohlednit i pružně-pevnostní charakteristiku lepidel, a v neposlední řadě i chemickou afinitu lepidla k dřevu. V obecné rovině lze lepidla pro dřevěné materiály rozdělit na lepidla vykazující:

- a) duktilní chování (polyvinylacetátová lepidla, emulzní polymerní isokyanáty, polyuretany);
- b) lepidla vykazující křehké chování a nízké creepové vlastnosti. Do této skupiny lze zařadit lepidla určená pro nosné účely, jako jsou močovino-formaldehydové, fenol-formaldehydové, resorcín-formaldehydové a epoxidová lepidla [2].

S ohledem na široký okruh řešené problematiky lepeného dřeva je v práci pozornost zaměřena na hodnocení trvanlivosti lepených dřevěných prvků při použití tradičních formaldehydových pryskyřic a epoxidových pryskyřic. Je známo, že interakce epoxidového lepidla se dřevem vykazuje vynikající přídržnost pro lepení dřeva vystaveného interiérovým podmínkám, po expozici hygrotermálnímu namáhání však lepený epoxidový spoj výrazně ztrácí svoji pevnost. Doposud tento mechanismus delaminace lepené spáry není přesně popsán. S ohledem na tuto skutečnost je pozornost zaměřena na mikrostrukturální hodnocení interfázového rozhraní epoxidových lepidel a formaldehydových pryskyřic se dřevem, čímž lze blíže specifikovat mechanismus interakce lepeného spoje při zvýšené vlhkosti dřeva. Využití epoxidového či modifikovaného epoxidového lepidla, které by vykazovalo vyšší odolnost proti objemovým změnám dřeva, lze nalézt v aplikaci sanací dřevěných prvků, zejména pro dodatečné lepení FRP kompozitů.

2 INTERAKCE DŘEVA S LEPIDLY

Adhezi lze definovat jako přilnavost povrchu lepidla s povrchem podkladu neboli adherendu. Stávající teorie popisuje šest mechanismů vytvářejících adhezní vazby:

- Mechanická vazba na mikrostrukturální úrovni;
- Elektrostatická teorie na molekulární úrovni;
- Difúzní teorie na molekulární úrovni;
- Teorie povrchového smáčení na molekulární úrovni;
- Chemická vazba na atomární úrovni;
- Teorie slabé interfázové vrstvy na molekulární úrovni.

Je velmi těžké v obecné rovině popsat mechanismus lepeného spoje pomocí jednoho převažujícího procesu, většinou se jedná o kombinaci různých mechanismů, jež jsou zodpovědné za kvalitu lepeného spoje. U dřevěného adherendu lze mezi základní mechanismy vytvoření adheze označit především mechanické, chemické a difúzní principy. Mechanismus spoje lepidlo-adherend lze ověřit analýzou interakce materiálů na různé úrovni, především na makroskopické, mikroskopické, molekulární a atomární.

Mechanická vazba – určujícím kritériem pro vytvoření mechanické vazby lepidla se dřevěným adherendem je porézní struktura dřeva [3-4]. Adheze je vytvořena tehdy, když veškeré póry, kaverny a ostatní nerovnosti povrchu jsou vyplněny adhezivem. Základní premise spočívá v zajištění dostatečného počtu otevřených buněčných elementů na povrchu, čímž je zajištěn snadný průnik adheziva do lumenu buněk. Velikost vazby je určena druhem dřeviny, typem buněk a způsobem přípravy dřevěného povrchu [5]. Objem mezer v dřevní hmotě (trhlin, mezer, pórů atd.) se pohybuje mezi 46–80 % celkového objemu, silně ovlivňuje směr a hloubku průniku lepidla do dřevní hmoty. Pro zajištění této vazby je nutné, aby lepidlo dobře smáčelo povrch lepeného dřeva a lepidlo proniklé do struktury dřeva mělo dostatečnou pevnost. Velikost této vazby nelze definovat, určujícím parametrem je četnost a typ otevřených pórů na povrchu dřeva.

Elektrostatická teorie – teorie vychází z předpokladu, že adheze je ovlivněna elektrostatickými silami mezi adhezivem a adherendem. Velikost této vazby je určena jako rozdíl elektrostatických sil dvojvrstvého systému tvořeného filmem lepidla a adherendu. Mechanismus pro spoje s nekovovým adherendem však dosud nebyl dostatečně prokázán.

Difúzní teorie – teorie je založena na skutečnosti, že adheze se vytvoří vlivem difúzního toku molekul lepidla do adherendu při rozdílné koncentraci. Tato teorie je platná pouze za předpokladu, že molekuly lepidla jsou relativně dlouhé řetězce schopné pohybu. V případě dřevěného adherendu je molekula lepidla schopna difundovat do buněčné stěny.

Teorie povrchového smáčení – princip teorie vychází z jevů smáčení adherendu lepidlem. Ke smáčení povrchu lepidlem je nutná podmínka, aby lepidlo vykazovalo nižší povrchové napětí než adherend. Molekuly lepidla vytváří adhezi s podkladem za vzniku Van der Waalsových sil, jejichž velikost je závislá na vzdálenosti mezi molekulami lepidla a adherendu. Obecně se jedná o velmi malé síly, jež se nepodílejí na pevnosti lepeného spoje.

Chemická vazba – z existujících typů chemických vazeb se s ohledem na chemické složení dřeva uplatňuje mezi lepidlem a adherendem vazba vodíkovým můstkem. Dřevo s velkým počtem volných hydroxylových skupin na povrchu snadno vytváří vodíkový můstek s lepidly mající polární charakter. Většina lepidel určených pro dřevěné prvky vykazuje značný obsah polárních skupin. Za hlavní nevýhodu této vazby lze označit její možné narušení zvýšeným působením vlhkosti, která je schopna vytvářet velmi silné vodíkové můstky a narušit tak již vytvořenou vazbu mezi lepidlem a podkladem, čímž dojde ke snížení pevnosti tohoto spoje.

Teorie slabé interfázové vrstvy – teorie specifikuje příčinu poškození spoje na místě molekulového rozhraní lepidla a adherendu. Příčinou oslabené vrstvy je existence zvýšené

koncentrace nehomogenit a nečistot v lepidle, ve kterých dochází k prvotní inicializaci poškození spoje vedoucí až k celkové ztrátě adheze spoje.

2.1 VLIV MIKROSTRUKTURY DŘEVA

Hloubku penetrace lepidla do pórovité struktury dřeva lze velmi snadno analyzovat na základě zobrazovacích technik za využití světelného mikroskopu, fluorescenční či rastrovací elektronové mikroskopie. Tyto zobrazovací techniky jsou schopny určit nejenom hloubku penetrace, ale i průnik lepidla do různých stavebních elementů dřevní stavby. Nevýhodou při interpretaci výsledků je ta skutečnost, že údaje o průniku do dřeva nemusí jednoznačně vypovídat o skutečné pevnosti spoje nebo způsobu porušení spoje. Lepidlo je schopno proniknout a vytvořit vzájemné vazby s nepoškozenou buněčnou strukturou dřeva v hloubce několika buněk od povrchu dřeva. Penetrace lepidla v příčném směru je ovlivněna nižším počtem vodivých kapilárních cest než ve směru podélném, v příčném směru hrají důležitou roli ztenčeniny vodivých elementů.

Studie [6] pomocí světelné mikroskopie prokázala, že vyplněné dřeňové paprsky lepidel přispěly k lepší přidržitosti povrchové úpravy po expozici spoje vnějším činitelům. Nejenom mechanická vazba lepidla v pórovité struktuře, ale i průnik do buněčné stěny hraje důležitou roli pro spolehlivou adhezi lepeného dřeva [7]. Velké množství nízkomolekulárních sloučenin (monomery a oligomery) může v důsledku bobtnavé schopnosti pronikat do buněčných stěn. Bylo prokázáno, že molekuly polyethylenglykolu s hodnotou molekulové hmotnosti až do 3000 g/mol mohou proniknout do mezibuněčných kapilárních míst a mikropórů buněčných stěn [8]. Na základě dalšího výzkumu založeného na zkoumání průniku polyethylenglykolu do dřeva bylo zjištěno, že hodnota molekulové hmotnosti do maximální hodnoty 1000 g/mol zajišťuje dostatečný průnik [9]. V této souvislosti byly provedeny experimentální studie prokazující výskyt adheziv v buněčných stěnách s využitím různých zobrazovacích technik. Výskyt fenol-formaldehydových pryskyřic v buněčných stěnách byl prokázán fluorescenční mikroskopií [10], transmisní elektronovou mikroskopií [11], skenovací elektronovou mikroskopií s energeticky disperzním rentgenovým analyzátozem [12]. Průnik difenylmetan diisokyanátu pMDI lepidla do buněčné stěny byl prokázán rentgenovou mikrografií a nukleární magneticko rezonanční spektroskopií [13]. Stejně tak i u ostatních typů lepidel, jako jsou močovino-formaldehydové pryskyřice, melamin-formaldehydové pryskyřice, byl těmito technikami prokázán průnik lepidla do buněčné struktury [14-16]. V experimentální práci [17] byla na mikrostrukturální úrovni použita nanoindentace, kterou byl prokázán průnik lepidla do buněčné stěny. Naopak pro emulsní izokyanátová lepidla (EPI) a lepidla na bázi polyvinylacetátu vykazující vyšší molekulovou hmotnost nebyla potvrzena schopnost penetrovat buněčnou stěnu. Jejich duktilní chování a schopnost lépe distribuovat napětí v lepidle však v konečném důsledku zvyšuje trvanlivost spoje. Studie [18] prokázala, že v případech nízkoviskózních lepidel dochází k celkovému prosycení lepidla do struktury dřeva, což vede k naprosté ztrátě adheze spoje. Pro tyto účely je třeba mít pro každý typ lepidla ověřeno optimální množství nánosu, který zajistí řádnou vazbu mezi lepenými adherendy.

2.2 ASPEKTY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ DŘEVA

Vliv chemického složení lepeného povrchu dřeva na kvalitu spojů je nejednoznačně definovatelný. Rozdílná drsnost povrchu, přítomnost mnoha různých typů povrchů na mikrostrukturální úrovni (stěny lumenu, střední lamela či poškozené buněčné stěny) v kombinaci se změnami chemického složení dřeva působením vnějších vlivů lze považovat za klíčové faktory, které znemožňují nalezení řádného korelačního vztahu. S ohledem na známé chemické složení dřeva byly provedeny modely chemických interakcí fenol-formaldehydových či močovino-formaldehydových lepidel s celulózou [19-20]. Pro vytvoření chemické vazby hraje důležitou úlohu dostupnost funkčních skupin na mezifázovém rozhraní mezi dřevem a lepidlem. V případě přístupné plochy lumenu pro lepidlo je adhezivu vystavena S3 vrstva sekundární buněčné stěny

vykazující vysoké procento polysacharidické složky dřeva, tj. obsahu celulózy a hemicelulóz. U některých dřevin se naopak vyskytuje na povrchu sekundární stěny bradavičnatá vrstva vykazující vysoké procento obsahu ligninu [21]. V případě, že adhezivu je na lepené ploše vystavena některá ze tří vrstev sekundární stěny, nebo rozhraní mezi primární a sekundární stěnou, není v dosavadním výzkumu tato interakce na buněčné úrovni dostatečně popsána.

3 MECHANISMY ZVÝŠENÍ TRVANLIVOST LEPENÝCH EPOXIDOVÝCH SPOJŮ SE DŘEVEM

3.1 LEPENÝ SPOJ DŘEVA

Lepený dřevěný spoj musí umožnit přenesení jak vnějších napětí, tak i vnitřních napětí vyvolaných fyzikálně-chemickými změnami použitých materiálů. Vnitřní napětí v lepené spáře je výsledkem změn materiálu na podmínky vnějších vlivů, mezi které patří změny vlhkosti (vyvolávající objemové změny dřeva) i teplotní změny (plastičnost lepidla).

V případě výskytu těchto faktorů se za účinný lepený spoj považuje ten, který dokáže pojmout zvýšenou koncentraci působící energie bez vzniku nadměrných defektů. Pro konstrukční aplikace musí lepidla navíc odolávat creepu při vnějším zatížení.

V experimentu [22] byla zkoušena trvanlivost spojů lepených různými lepidly (epoxid, melamin-formaldehyd – MF, emulsní polyisokyanát – EPI a resorcin-formaldehyd – RF) a bylo zjištěno, že při zkoušení v suchém stavu vykazovala všechna lepidla dostatečné procentuální poškození v dřevěném adherendu. Po hygrotermální expozici došlo k nejvyššímu snížení kohezního poškození pro epoxid (pokles o 93 %), v případě MF byl zaznamenán pokles o 17 %; pro EPI nebyl zaznamenán jakýkoliv pokles a pro RF došlo k nárůstům procenta kohezního poškození adherendu. Pouze v případě lepidel RF a EPI bylo zjištěno procento poškození kohezního v adherendu vyšší než 90 %.

Je nutné vzít v úvahu i tu skutečnost, že druh dřeviny může ovlivňovat trvanlivost lepeného spoje. V experimentu [23] byly podrobeny zkoušení dřeviny dubu a borovice při použití epoxidových lepidel. Po exponování lepených sestav cyklickému hygrotermálnímu prostředí bylo pro vzorky borovice zjištěno nepatrné snížení smykové pevnosti vzorků (o 3,0 %) při vysokém kohezním poškození dřeva. V případě dřeviny dubu bylo dosaženo snížení pevnosti (o 30 % až 40 %) současně se snížením procenta kohezního poškození dřeva. Z výsledků vyplývá, že otevřená struktura dubu jako dřeviny s kruhovitě pórovitou strukturou dřeva nevede k lepší trvanlivosti spoje.

S ohledem na výrazné snížení pevnosti spoje lepeného epoxidovými lepidly při vlhkostní zátěži byly prováděny experimenty za účelem zvýšení odolnosti tohoto lepeného spoje. Mezi základní směry výzkumu, které prokázaly pozitivní vliv na trvanlivost epoxidového spoje, lze zařadit mechanismus stabilizace buněčné struktury dřeva za použití primerů na formaldehydové bázi; případně vhodnou modifikaci epoxidového lepidla.

3.1.1 Stabilizace struktury dřeva

Jednou z možností zvýšení trvanlivosti spoje epoxid/dřevo je možnost napuštění dřeva primerem, který zajistí stabilizaci struktury dřeva [24-25], např. při použití hydroxymetyl resorcinového (HMR) primeru. Vick ve studii [26] zjišťoval vliv primeru nejenom pro epoxidové lepidlo, ale podrobil zkoumání i lepidlo fenol-resorcinové (PR), emulsní polymer isokyanátové (EPI) a polymerní isokyanát na trvanlivostní zkoušku delaminace. Při použití primeru vyhověla všechna zkoušená lepidla požadavku na maximální hodnotu delaminace, čímž byl prokázán stabilizující efekt primeru struktury dřeva na trvanlivost spoje.

Studie [27] prokázala pozitivní vliv HMR primeru na redukci sorpce vlhkosti, čímž se dosáhlo snížení objemových změn (stabilizace) výsledného dřevěného materiálu. Pomocí DMA analýzy

bylo provedeno ověření vlivu penetrace HMR primeru do struktury dřeva. Bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu T_g ligninové části buněčné stěny se snížila, čímž se prokázal předpoklad interakce HMR lepidla s ligninem v buněčné stěně [28]. Studie [29] prokázala pozitivní efekt přidání hexamethylolmelaminmetyleterového (MME) primeru, resp. melamin-močovinoformaldehydového (MUF) primeru při lepení dřeva topolu, kdy se kohezní poškození v adherendu při smykové zkoušce v mokřém stavu zvýšilo z 3 % až na 99 %, resp. na 100 % pro oba dva typy použitých primerů.

3.1.2 Modifikace epoxidového lepidla

Komerční epoxidové pryskyřice obsahují hlavní řetězce alifatické, karbocyklické nebo aromatické. Aromatické se nejčastěji připravují syntetickou cestou reakcí bisfenolu-A a epichlorhydrinu nebo přímo epoxidací olefinů perkyselinami. Vhodnou modifikací epoxidového lepidla lze docílit zvýšení pevnostně-tuhostních parametrů, příp. zvýšení parametrů lomové houževnatosti, jak je doloženo v mnohých studiích. Zvýšené parametry houževnatosti modifikovaných polymerů zajišťují schopnost absorbovat část energie dispergovanými částicemi v matrici.

Koncepce vytvoření epoxidového lepidla s vyšší houževnatostí spočívá v chemickém přístupu. Obvykle se jedná o způsoby:

- a) snížení hustoty zesíťování pomocí zvýšení molekulární hmotnosti epoxidových monomerů, a/nebo snížením funkčních (reaktivních) skupin u tvrdidel.
- b) zabudování dispersní fáze/-í s vysokou houževnatostí do struktury spojitě matrice, většinou se jedná o plasty obsahující fragmenty pryže (gumy), termoplastů či pevných inkluzí. Kaučuky, které nevytvářejí sekundární separaci, snižují teplotu skelného přechodu a chovají se v polymeru jako aditiva zvyšující jeho flexibilitu než houževnatost [30].

3.2 LEPENÝ SPOJ FRP/DŘEVO

Epoxidové pryskyřice se velmi často využívají jako lepidlo pro vnější FRP (*Fibre reinforced polymer*) vyztužující elementy při aplikacích dodatečného zesilování dřeva. Pozitivní efekt použití primeru před vlastní aplikací lepidla byl potvrzen i pro případ těchto lepených spojů FRP s dřevem. Studie [31] popisuje chování spoje GFRP (*Glass Fibre reinforced polymer*)/dřevo při vystavení cyklickému hygrotermálnímu testu na dřevině javoru s použitím resorcin-formaldehydového (RF) lepidla. Před aplikací FRP byl použit primer HMR (hydroxymetyl resorcin), resp. primer RF. Ze zjištěných hodnot byl potvrzen výrazný vliv použití primeru HMR na hodnoty delaminací FRP/dřeva proti vzorkům, které byly ošetřeny RF primerem.

Gardner [32] zjišťoval trvanlivost lepeného spoje pultrudovaných FRP materiálů (polyesterová, vinylesterová matrice) k topolovému dřevu lepených RF lepidlem a epoxidovým lepidlem. Výsledky smykové pevnosti prokázaly, že lepené spoje RF lepidlem vykázaly výrazně vyšší trvanlivost a integritu spoje než vzorky lepené epoxidem.

Stejných výsledků při použití primeru na formaldehydové bázi prokázala studie [33], ve které byl proveden cyklický delaminační test na borovicovém dřevě pomocí různých typů lepidel. Jednalo se o lepidla resorcin-formaldehydové (RF), emulsní isokyanát (EPI) a modifikované směsi lepidla na resorcinové bázi. Vzorky s aplikovaným RF lepidlem po hygrotermální zátěži splnily předpis na celkovou hodnotu delaminace nižší než 5 %. Vzorky s použitým modifikovaným RF lepidlem pak vykázaly 7 % delaminaci, EPI nedosáhlo požadovaných parametrů delaminace již po prvním cyklu.

Ve studiích [34-35] se porovnávala také odolnost lepených spojů FRP/smrkové dřevo s různými typy lepidel. Pro zvýšení účinnosti spoje byl použit silanový primer. Po provedené trvanlivostní zkoušce bylo zjištěno, že PRF, EPI a MUF lepidla splnila kritéria na minimální 80 % hodnotu

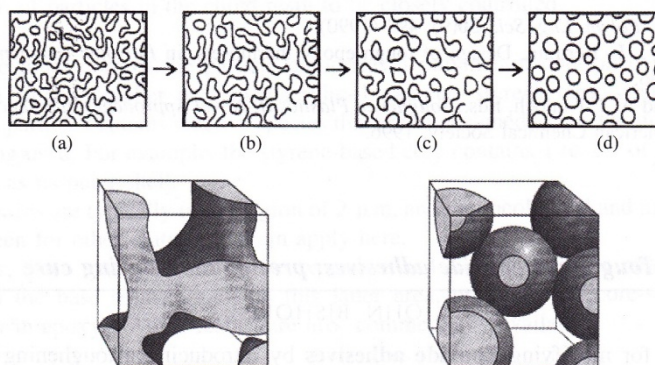
kohezního poškození v adherendu. Naopak polyuretanová (PU) a epoxidová lepidla vykázala velmi nízké hodnoty kohezního poškození svědčící o ztrátě adhezni vazby spoje.

4 MODIFIKACE EPOXIDOVÝCH LEPIDEL

Výzkumem v oblasti plnění polymerů bylo zjištěno, že koncept vytvoření sekundární fáze v polymerní matici může vést ke zvýšení požadované houževnosti. Epoxidy s nízkým stupněm zesíťování vykazují snadnější způsob modifikace pro dosažení vyššího stupně houževnatosti.

4.1 MODIFIKACE EPOXIDŮ PRECIPITACÍ SEKUNDÁRNÍ FÁZE BĚHEM VYTVRZOVÁNÍ

V posledních letech za nejběžnější postup vytvoření modifikované epoxidové směsi lze označit proces precipitace sekundární fáze v kontinuální matici. Mezi hlavní postupy patří: a) použití reaktivních kapalných polymerů (reactive liquid polymers RLPs), kdy se jedná o chemicky aktivní kaučukové telomery, b) použití elastomerů s vysokou molekulovou hmotností, c) použití termoplastů s vysokou molekulovou hmotností. Pro všechny zmíněné typy mechanismus precipitace sekundární fáze zůstává stejný. Tento mechanismus spinodální dekompozice lze popsat následovně. Zpočátku se matrice systému vyvíjí jako kompatibilní systém. Na začátku vytvrzování se začíná měnit součin rozpustnosti spojitě fáze a u polymeru obsaženého v roztoku začíná fázová separace či precipitace viz Obr. 1 (a). V další fázi vytvrzovací reakce se mění rozpustnost spojitě fáze zajišťující kompletní separaci sekundární fáze v polymeru, zároveň se zvyšuje hodnota viskozity spojitě fáze. Viskozita se zvyšuje i vlivem většího počtu zesíťování skupin kontinuální fáze, kterými se začíná omezovat její molekulový tok. Dochází tak k ohraničování precipitované fáze do relativně oddělených míst (b), (c). Tyto útvary se stávají stále menšími a ostře ohraničenými v průběhu dokončení procesu zesíťování, až dosáhnou celkové finální morfologie precipitační fáze (d). Proces samotné separace závisí zejména na molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice (ovlivňuje zejména parametry rozpustnosti). Pro výslednou charakteristiku kompozitu pak míra zvýšené houževnatosti je závislá na velikosti a distribuci částic, inherentní pevnosti částice a adhezi sekundární fáze k matici.



Obr. 1 Mechanismus spinodální dekompozice polymeru v epoxidovém kompozitu [36]

4.2 MODIFIKACE EPOXIDŮ PEVNÝMI INKLUZEMI

Nejčastěji používanými pevnými částicemi určených pro vytvoření sekundární fáze v epoxidu mající efekt zvýšení jeho houževnatosti jsou především kaučukové materiály. V některých výzkumech byl experimentálně zjišťován vliv začlenění tuhých částic, jako je SiO_2 (silika) [37], derivát bauxitu ATH (aluminium trihydrát) [38] či jílových minerálů. Ve studii [39] bylo zjištěno, že mikročástice sice zvyšují pevnost epoxidové matrice, nicméně snižují houževnatost lepidel s ohledem na zvýšenou koncentraci napětí v blízkosti shluků částicového plniva. Tento negativní projev lze odstranit využitím nanočástic, které v lepidlech zvyšují nejenom pevnost, ale zvyšují

i lomovou houževnatost, duktilní chování a teplotu skelného přechodu. Obsah plnění nanočásticemi dosahuje hodnoty (< 10 obj. %), což je výrazně nižší hodnota plnění než v případě plnění částicemi na mikroúrovni (40–60 %). Mezi nejčastější využití nanočástic zlepšujících lomovou houževnatost epoxidového lepidla lze zmínit anorganická plniva nanosiliky [40, 41], Al₂O₃ [42-44] nanojílu [45, 46], TiO₂, nanotrubiček a dalších.

4.3 MODIFIKACE EPOXIDŮ CELULÓZOVÝM VLÁKNEM

Jednotlivé molekuly celulózy se shlukují a krystalizují do jednotlivých celulózových mikrofibril (MFC), jedná se o propojení cca 36 glukonových jednotek [47]. Za nanocelulózu (nanofibrilovaná celulóza NFC) lze označit částice shluků celulózy s průměrem nižším než 50 nm. Výroba NFC spočívá v různých technologických procesech, mezi které lze zařadit homogenizaci (mechanickou dezintegraci vláken buničiny), chemické rozvláknění (kyselá hydrolyza), ultrazvukové rozvláknění či kombinaci těchto metod.

4.3.1 Předpříprava povrchu vláken

Nevýhodou celulózových vláken pro jejich využití je silný hydrofilní charakter jejich povrchu, který potlačuje homogenní disperzi těchto vláken v nepolárních polymerech. Důsledkem hydrofilního charakteru vláken se zeslabuje adheze, což ve výsledku snižuje mechanické vlastnosti takto plněných kompozitů. Z těchto důvodů se provádí předúprava spočívající v chemické modifikaci povrchů, popřípadě se zvyšuje povrchová drsnost zvýšením měrného povrchu. Hydroxylové skupiny celulózy jsou napojeny vodíkovými můstky vytvářejících inter- a intramolekulovou vazbu celulózy, a proto většina modifikací spočívá v aktivaci těchto skupin nebo ve vytvoření nových skupin, které vytvoří vazbu k polymerní matici. K takovýmto postupům patří alkalická modifikace, modifikace isokyanáty, akrylace, modifikace manganistanem, acetylace, silanové přísady či modifikace peroxidů s různými přísadami.

4.3.2 Nanocelulózová vlákna

Rešerší z dostupných podkladů je patrná nejednotnost v dosažených vlastnostech vytvrzených epoxidových kompozitů NFC vlákny. V experimentálních pracích [48-49] při použití NFC celulózy dispergované do epoxidové matrice byl potvrzen nárůst hodnot elastického modulu E' pomocí DMA analýzy při 5,0 hmot. % plnění. Rovněž byl potvrzen pozitivní vliv úpravy vláken pomocí silanových činidel zlepšující disperzi celulózy v epoxidu (silanové činidlo 3-aminopropyltriethoxysilanem APS, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilanem GPS). Nejednotnost interpretace výsledků však byla v těchto studiích zjištěna v případě vlivu plnění NFC vláken na hodnoty teploty skelného přechodu T_g.

5 SMĚR VÝZKUMU TRVANLIVOSTI LEPENÉHO SPOJE

V předešlých kapitolách byla provedena rešerše problematiky týkající se trvanlivosti lepených dřevěných spojů a případných směrů výzkumů pro její zvýšení. Společným výsledkem těchto rešerší je skutečnost, že ve stávajícím stupni výzkumného poznání nebylo nalezeno adekvátní lepidlo vykazující obdobné trvanlivostní parametry k formaldehydovým lepidlům. Trvanlivost je v případě formaldehydových pryskyřic ověřena v dlouhodobém časovém horizontu, u ostatních typů lepidel výsledky dlouhodobé trvanlivosti absentují. Mezi potencionální lepidla lze v současnosti zahrnout lepidla epoxidová, polyuretanová (dvousložková, jednosložková) a emulzní polymerní isokyanáty (EPI). Tato novodobá lepidla vykazují při zrychlených zkouškách rozdílných výsledků. Dílčích pozitivních výsledků bylo dosaženo zejména u lepidel isokyanátových. Naopak u lepidel epoxidových bylo zjištěno, že v případě vystavení lepeného spoje vlhkostním podmínkám dochází k naprosté ztrátě jeho adheze k dřevu. Jednotným výsledkem výzkumů týkajícího se zvýšení trvanlivosti těchto spojů bylo zjištěno, že použití primerů (zejména na formaldehydové bázi) vede k dosažení vyšší odolnosti epoxidem lepeného spoje. Tato skutečnost byla prokázána jak pro lepení samotných dřevěných prvků, tak i pro lepené spoje FRP/dřevo.

Hlavním výsledkem provedené rešerše bylo, že dosud není signifikantně popsán mechanismus procesu selhání pevnosti epoxidového spoje při zvýšené vlhkostní zátěži. Tento chybějící směr ve výzkumu epoxidových lepidel vedl autora práce k analýze interfázového chování epoxidových lepidel s dřevem. Z hlediska zajištění komplexního řešení otázky epoxidového spoje byly koncepčně provedeny následující směry výzkumu:

- a) Analýza trvanlivostního aspektu lepeného dřevěného spoje pomocí krátkodobých testů a hodnocení hlediska kohezního poškození lepeného spoje lepidly na bázi formaldehydu a epoxidu. S ohledem na skutečnost, že v odvětví lepeného dřevěného sortimentu převažuje využití smrkové dřeviny, byl experimentální výzkum směřován především na analýzu mechanismu interakce lepidla s touto dřevinou. Normativní požadavky trvanlivostních zkoušek jsou prováděny na bukovém adherendu, který vykazuje mikrostrukturální stavbu listnáče s roztroušeně pórovitou strukturou letokruhu. Proto byla část experimentů hodnocení trvanlivosti provedena souběžně na obou typech dřevin.
- b) Hodnocení mezifázového rozhraní dřevo/lepidlo pomocí zobrazovacích metod exaktně identifikujících chování lepené spáry na mikrostrukturální, resp. submikrostrukturální úrovni dřeva. Bylo přistoupeno k analýze hloubky průniku adheziva do struktury dřeva (EPI fluorescence) pro ověření existence mechanické vazby; a dále pro ověření průniku lepidla do buněčné stěny dřeva difúzními procesy, kdy byla využita inovativní metoda identifikace dispergovaných nanočástic v lepidle pomocí TEM analýzy. Výsledky byly ověřovány SEM analýzou příčného řezu dřeviny při vlhkostní zátěži adherendu.
- c) Ověření různých typů modifikace epoxidu na trvanlivost lepeného epoxidového spoje. Modifikace spočívaly v plnění nanočásticemi, případně mikrocelulóзовým vláknem. Byla ověřována odolnost těchto směsí proti objemovým změnám dřevěného adherendu.
- d) Ověření účinku předúpravy povrchu pomocí plasmatického výboje resp. účinku modifikace chemické vazby epoxidů jejich silanizací.
- e) V případě aplikace FRP (*Fibre Reinforced Polymer*) zesilujících komponent k dřevu byla provedena důkladná experimentální analýza trvanlivosti uhlíkových (CFRP) a skelných (GFRP) spojů za využití epoxidového lepidla. V rámci experimentu byl navíc analyzován vliv různých druhů dřevin na adhezi a trvanlivost FRP/dřevěného lepeného spoje.

6 KOMPLEXNÍ ANALÝZA DŘEVĚNÉHO LEPENÉHO SPOJE

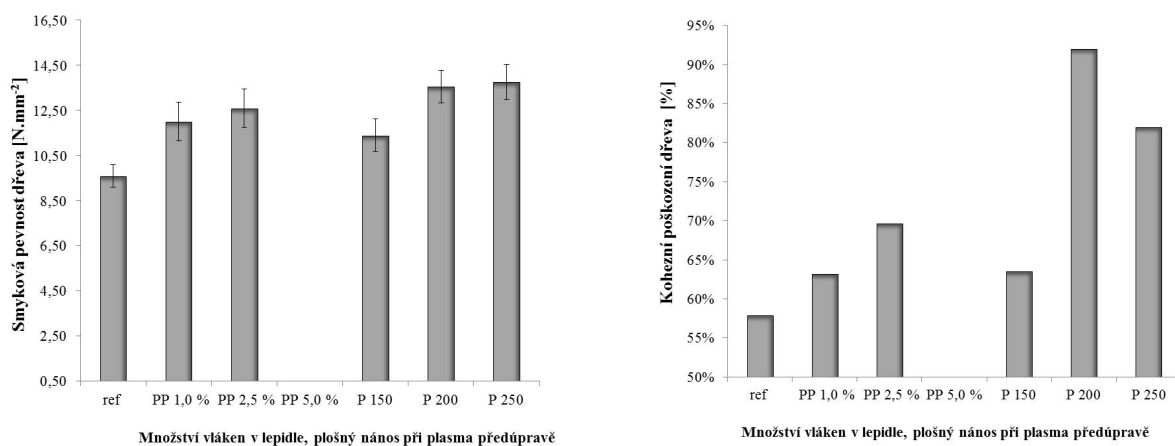
6.1 ANALÝZA PŘEDPŘÍPRAVY POVRCHU DŘEVA

6.1.1 Úprava plasmovým výbojem

Pro zajištění řádné chemické vazby mezi lepidlem a dřevem hrají důležitou roli parametry, jako viskozita lepidla, povrchové napětí a polarita lepidla i dřevěného podkladu. Díky velkému počtu volných hydroxylových skupin na povrchu dřeva je dřevo polárním materiálem. Předpokládá se, že plasmatickým výbojem se na povrchu dřeva zvýší obsah polárních skupin, a pro aplikace nátěrů či lepidel může být touto úpravou redukováno množství nanášeného materiálu. Pro ověření tohoto předpokladu byl proveden experiment, ve kterém byla uskutečněna předpříprava povrchu pomocí plasmatického výboje pro zvýšení polaritu dřeva. Tím bylo dosaženo lepších hodnot smáčení povrchu lepidlem. Bylo použito zařízení sestávající z generátoru Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge (DCSBD). Mezi určující parametry této techniky patří čas trvání plasmatického výboje a hustota toku energie, kdy pro všechny vzorky byla zvolena 30 s doba trvání při hodnotě energie toku 2 W.cm^{-2} . Experiment měl rovněž prokázat, zdali úprava dřevěného povrchu buku (*Fagus sylvatica*) plasmou umožní aplikaci nižšího množství lepidla při zachování stále účinného lepeného spoje.

Vliv předúpravy povrchu dřeva plasma výbojem

U slepenců po plasmatické úpravě povrchu dřeva byly dosaženy vyšší smykové pevnosti než pro vzorky lepené bez této úpravy. Předúprava povrchu dřeva měla pozitivní vliv na výslednou pevnost lepeného spoje. Tato závislost byla dosažena i přes skutečnost, že bylo aplikováno nižší množství lepidla. Nejvyšších pevností bylo dosaženo při aplikaci se stejným plošným nánosem 250 g/m^2 jako u referenčních vzorků. Vzorky s nejnižším plošným nánosem lepidla (150 g/m^2) vykazaly oproti pevnosti referenčních vzorků nárůst pevnosti o 18 %.



Obr. 2 Průměrné smykové pevnosti pro různé stupně plnění epoxidů PP vlákny a s různým množstvím plošné hmotnosti nánosu epoxidového lepidla při předúpravě povrchu plasmovým výbojem při laboratorních podmínkách; procentuální vyjádření kohezního poškození smykové plochy při pevnostní zkoušce, dřevina buk (*Fagus sylvatica*)

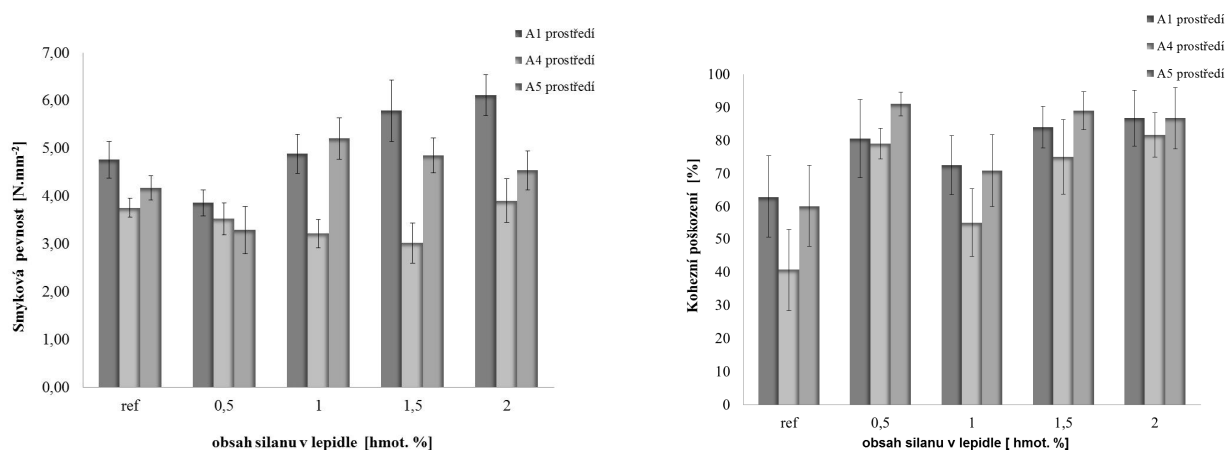
Vliv polypropylenových vláken

Z hlediska technologického zpracování byla pro modifikovanou směs lepidla s 5 hmot. % plněním výrazně ovlivněna viskozita směsi rezultující v naprostou delaminaci vzorků. U zbývajících vzorků s rozptýleným PP vláknem byl zjištěn nárůst pevností v referenčním prostředí. Na bukových slepencích nebyl potvrzen pozitivní efekt modifikace lepidla polypropylenovými vlákny na zvýšené parametry trvanlivosti lepeného spoje.

6.1.2 Úprava podkladu silanovým primerem a modifikace lepidla silanovým aditivem

Pro ověření možného zvýšení počtu chemických vazeb epoxidového spoje s dřevem byl proveden experiment, kdy se povrch dřevěného adherendu opatřil silanovým činidlem a provedla se silanizace epoxidového lepidla. Silanová činidla se používají ke zlepšení adheze většinou mezi anorganickými a organickými materiály. Jejich aplikací se zlepšuje hodnota smáčení (většinou anorganického povrchu) polymerem, zlepšuje se disperze plniv v polymeru a snižuje viskozita nevytvrzeného plněného polymeru. Z chemického hlediska se vytváří nová chemická vazba mezi molekulou silanu a anorganickým adherendem. Spoj mezi polymerem a silanovým filmem se dosahuje chemickou reakcí mezi funkčními skupinami silanu a samotného polymeru. Další teorie popisují i vytvoření vazby silanových činidel bez funkčních skupin pomocí vytvořeného nového fázového rozhraní průnikem polymeru do trojrozměrné siloxanové sítě a vytvoření tzv. polymerní vazby (*Interpenetrating Polymer Networks IPNs*).

V rámci experimentu bylo použito epoxyfunkční činidlo pro zvýšení počtu vazeb mezi lepidlem a adherendem, konkrétně se jednalo o činidlo Silquest A187 (MomentiveTM). Pro dosažení řádného efektu byl silan v množství 3 hmot. % hydrolyzován a poté byl aplikován jako primer na oba povrchy lepeného smrkového adherendu v množství 200 g/m². Epoxidové lepidlo s různým množstvím funkčního silanu bylo aplikováno na povrch desek s plošným nánosem 200 g/m². Velikost chemické vazby byla interpretována nepřímo výsledky pevnostních zkoušek slepenců. Pro kvantifikaci vlivu chemické vazby na trvanlivost spoje bylo provedeno vystavení vzorků hygrotermálnímu prostředí.



Obr. 3 Průměrné smykové pevnosti při aplikaci primeru se silanovým činidlem; procentuální vyjádření kohezního poškození smykové plochy při pevnostní zkoušce, dřevina smrk (*Picea abies*)

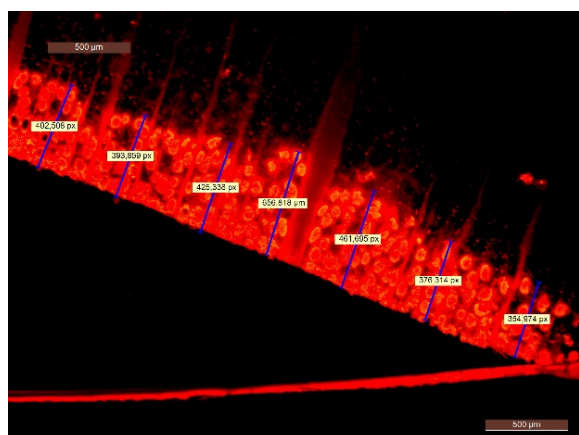
Z dosažených výsledků je patrné, že silanové činidlo v epoxidové matrici ovlivňuje velikost chemické vazby vyjádřené nárůstem pevnosti v referenční třídě. Naopak v expozicích definujících hygrotermální zátěž spoje nebyl zjištěn nárůst pevnosti, který by svědčil o zvýšené trvanlivosti lepeného spoje. Z hlediska analýzy kohezního poškození je patrné, že vytvořená chemická vazba silanizovaným lepidlem ve všech prostředích zvýšila jeho hodnotu. Průměrně bylo dosaženo nárůstu kohezního poškození v rozmezí 15 až 38 % v referenční třídě A1; v rozmezí 35 až 100% pro třídu A4 a nárůstu od 18 do 51% pro třídu A5. Dosažené výsledky dokazují, že silanizací lepidla je ovlivněna chemická vazba mezi lepidlem a adherendem. Zvýšené hodnoty kohezního poškození spoje, které ve všech testovaných prostředích vykázaly nárůst, lze interpretovat vyšší afinitou takto modifikovaných epoxidových řetězců k buněčné stěně dřeva.

6.2 ANALÝZA MIKROSTRUKTURÁLNÍ STAVBY DŘEVA

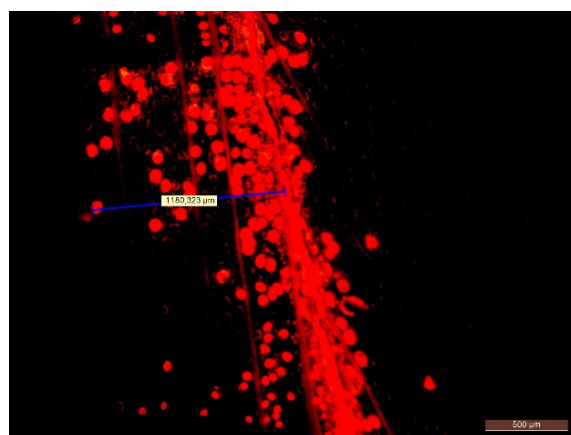
6.2.1 Vliv anizotropie dřeva na příjem lepidla

Z hlediska posouzení mechanismu distribuce lepidla do dřeva lze mezi základní určující faktory zmínit molekulovou hmotnost lepidla, viskozitu a jeho pH. Z vlastností adherendu pak mezi nejdůležitější vlastnosti patří jeho vlhkost, směr proniku lepidla, pórovitost, povrchová energie, permeabilita a faktory týkající se zpracování a technologií lepení sortimentu. Hloubka průniku lepidla do struktury dřeva určuje velikost interfázového rozhraní. Případná nedostatečná penetrace vede k vytvoření tlusté spáry mající nedostatečně velký kontakt s adherendem. Tím dochází ke snížení mechanické vazby spoje. Případná velmi nízká viskozita může způsobit kompletní průnik lepidla do struktury dřeva (*over penetration*), a tím naprostou ztrátu pevnosti lepeného spoje. Optimální množství epoxidového lepidla pak vede k tomu, že je vytvořena řádná a funkční lepená spára, která zajistí řádné propojení se strukturou dřeva a zajistí účinnější přenos napětí mezi jednotlivými lepenými lamelami.

Ke stanovení, jaký vliv má orientace dřevěného sortimentu na příjem lepidla, byl proveden dílčí experiment na dřevě smrkovém (*Picea abies* L.) a dřevě bukovém (*Fagus sylvatica* L.). Byly vybrány desky řezané radiálně i tangenciálně. Pro účely práce bylo použito lepidlo epoxidové na bázi bisfenolu A (DGEBA) s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 175-182 g/mol s aminovým tvrdidlem společnosti Spolchemie a.s. Za fluorochrom byl vybrán Rhodamine B, jenž vykazuje fluorescenci excitovaného záření na vlnové délce 553 nm v metanolu. Ze slepených sestav byly odebrány vzorky lepené spáry s dřevěným adherendem, z nichž byly připraveny rotačním mikrotomem mikrotomické řezy a které byly následně analyzovány na EPI fluorescenčním mikroskopu. Z každého vzorku bylo změřeno 5 ks lepené spáry (cca 2 mm délky), na každé spáře bylo stanoveno 10 měření proniku do struktury dřeva, ze kterých pak byla vypočtena průměrná hodnota průniku.



Obr. 4 Snímek tangenciálně řezaného buku (*Fagus sylvatica*) a hloubka proniku v radiálním směru, zv. 100×



Obr. 5 Snímek radiálně řezaného buku (*Fagus sylvatica*) a hloubka proniku v tangenciálním směru, zv. 100×

Z fotomikrografů jednotlivých snímků je patrné, že rozdíl průniku lepidla u bukového dřeva v radiálním směru byl výrazně vyšší než u dřeva smrkového. Na hodnotu průniku lepidla mají výrazný vliv dřeňové paprsky s vodivou funkcí v radiálním směru. U bukového dřeva četnost dřeňových paprsků v tangenciálně řezaném prvku zajistí řádné prosycení struktury dřeva. Naopak v tangenciálním směru jejich vodivá funkce není využita, čemuž odpovídá i řádově 5× nižší hloubka průniku lepidla. U bukového dřeva jako dřeviny s roztroušenou pórovitou strukturou bylo zjištěno, že lumen trachejí většího průměru je zcela vyplněn lepidlem i ve vzdálenějších místech od lepené spáry, než je tomu u libriformních (dřevních) vláken vykazující přítomnost lepidla

pouze v těsné návaznosti k lepené spáře. U smrkového dřeva nebyl rozdíl v hloubce průniku lepidla do struktury dřeva s ohledem na anatomicky směr zjištěn, což je způsobeno jednotnou mikrostrukturální stavbou tracheid.

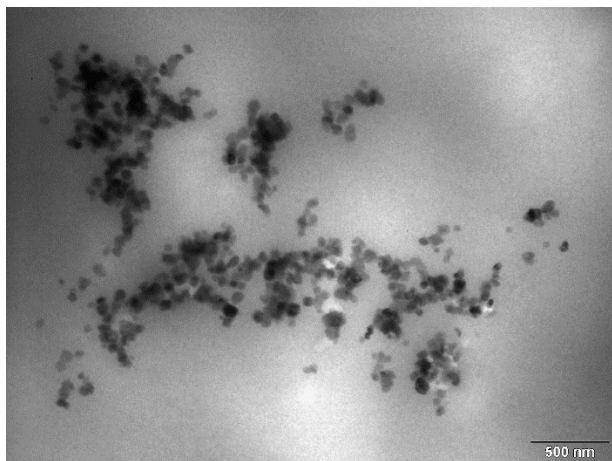
6.2.2 TEM analýza proniku lepidla do submikroskopické struktury dřeva

Pro zjištění morfologických projevů vyplněných buněk tracheid smrku epoxidovým a resorcin-formaldehydovým lepidlem byla provedena TEM analýza příčných ultramikroskopických řezů, zejména byla pozornost zaměřena na oblast interfáze lepidla s navazujícím dřevěným adherendem. Pro detekci lepidla ve struktuře dřeva byla pro tyto účely provedena modifikace lepidel pomocí nanočástic, konkrétně bylo použito nanoplňivo CaCO_3 (NPCC-201), jehož přítomnost ve struktuře stěny verifikuje výskyt lepidla v jeho struktuře. Deaglomerizace nanoplňiva (v množství 2,5 hmot. %) byla provedena při teplotě 50 °C pomocí ultrazvukového homogenizátoru s kavitační sondou. Velikost nanočástic byla poté rovněž potvrzena snímky TEM analýzy, byla zjištěna jejich velikost v rozmezí 20 až 80 nm.

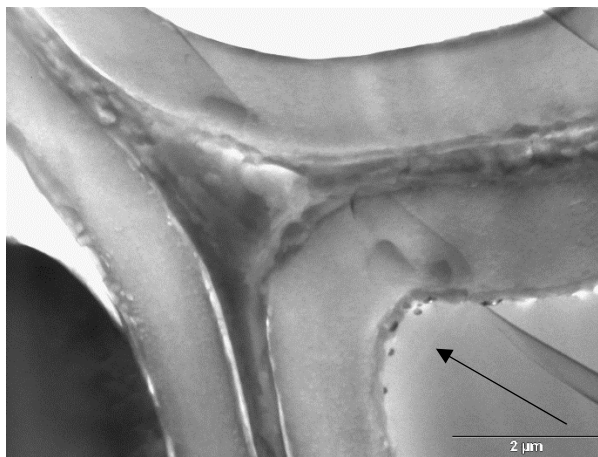
Z lepených dřevěných spojů byly odebrány vzorky, které se zafixovaly 3 % roztokem glutaraldehydu a následně se provedlo promytí preparátu a jeho odvodnění roztokem etanolu. Takto připravené vzorky byly zality epoxidovou pryskyřicí a byly určeny pro přípravu ultratenkých řezů velikosti 50 nm. Nebylo použito jakékoli probarvení preparátu, aby se vyhnulo včlenění artefaktů z barviv do preparátů.

Epoxidové lepidlo

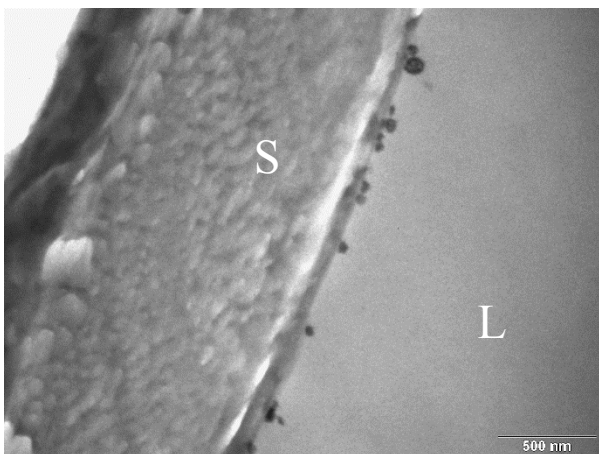
Jak je patrné z TEM analýzy příčného řezu tracheidami, nanočástice epoxidového lepidla nepronikly do struktury sekundární stěny tracheidy. Tyto částice byly pozorovány ve velmi těsné návaznosti S3 vrstvy buněčné stěny, nikoliv však v jakékoli její vnitřní části. Je tedy zřejmé, že lepidlo přes dvojtečky prosycuje zcela lumen tracheid, nicméně nanočástice v buněčné stěně nebyly pozorovány.



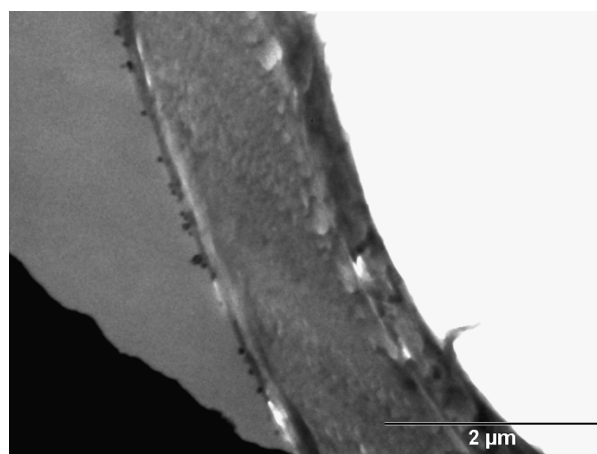
Obr. 6 Tvar a dispergace nano CaCO_3 v lepidle, foto P. Kulich



Obr. 7 Nanočástice zachycené na S3 vrstvě buněčné stěně, foto P. Kulich



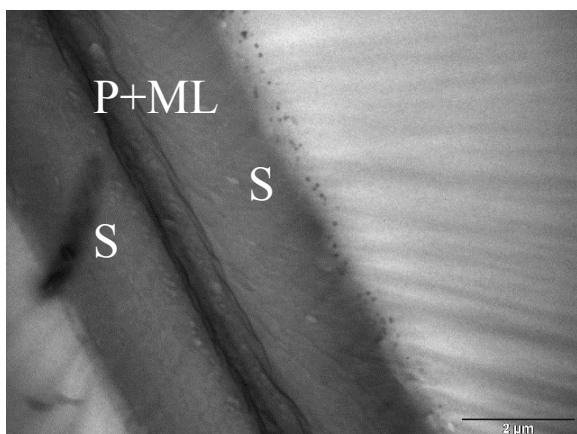
Obr. 8 Nanočástice zachycené na S3 vrstvě buněčné stěny, L – lumen, S – sekundární stěna, foto P. Kulich



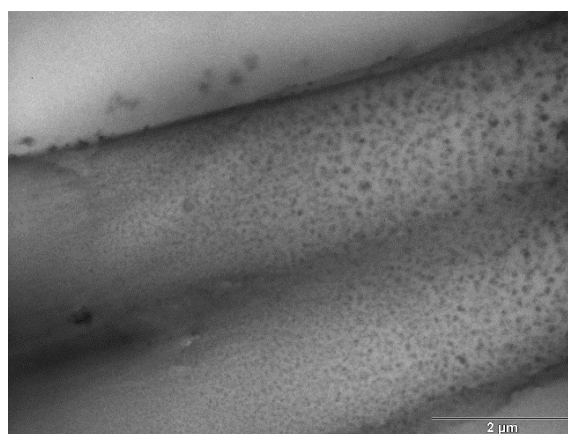
Obr. 9 Nanočástice zachycené na S3 vrstvě buněčné stěně, foto P. Kulich

Resorcin-formaldehydové lepidlo

Jak je patrné z TEM analýzy příčného řezu tracheidami, nanočástice resorcin-formaldehydového lepidla byly zjištěny jednak v těsné blízkosti S3 vrstvy, a přesto na mnoha místech pronikly do struktury sekundární stěny tracheidy. Je zřejmé, že lepidlo přes dvojtečky prosycuje jednak lumen tracheid, a rovněž prosycuje buněčnou stěnu.



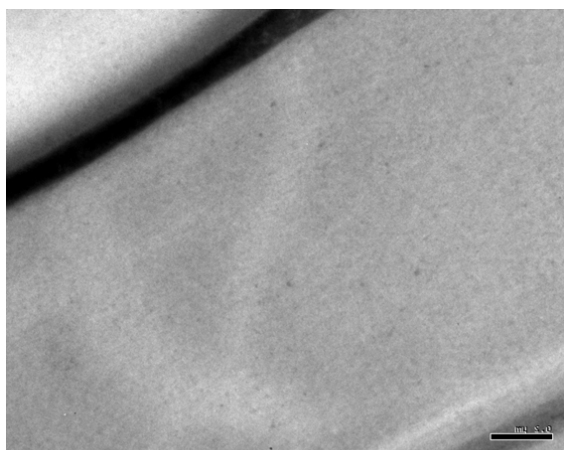
Obr. 10 Nanočástice zachycené na S3 vrstvě buněčné stěny, L – lumen, S – sekundární stěna, P+ML primární stěna a středová lamela, foto P. Kulich



Obr. 11 Nanočástice zachycené v celém souvrství buněčné stěny, foto P. Kulich

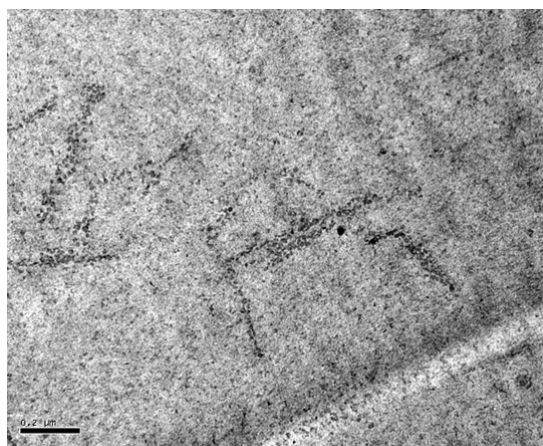
Melamin-formaldehydové lepidlo

Obdobným experimentem [50] byla provedena penetrace buněčné stěny dřeva topolu s využitím nanočástic jílů v množství 1,0 hmot. % o velikosti částic 100 nm až 1 μm. Bylo potvrzeno, že tyto částice byly schopny proniknout do struktury buněčné stěny, jak je patrné na následujícím Obr. 13.



(a)

Obr. 12 Referenční buněčná stěna topolu prosycená MUF lepidlem [50]

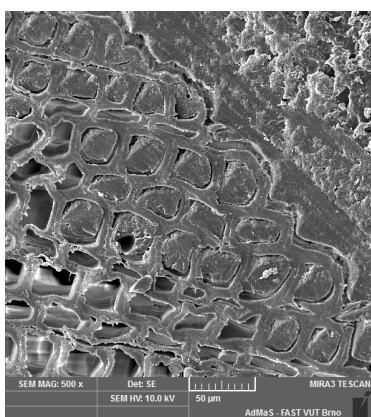


(b)

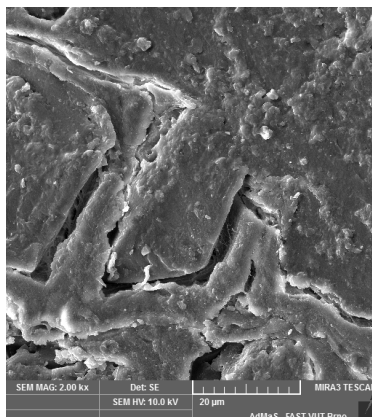
Obr. 13 Buněčná stěna topolu prosycená MUF lepidlem s nanočásticemi jílů, prosycení S2 stěny [50]

6.2.3 SEM analýza proniku lepidla do submikroskopické struktury dřeva

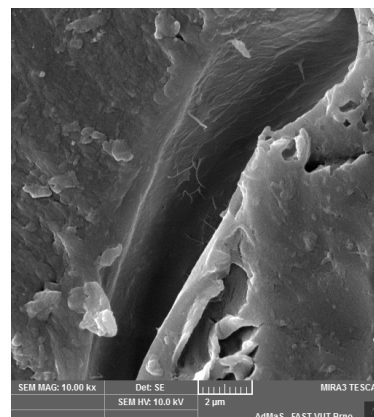
Na jednotlivých řezech lepených sestav smrkového řeziva epoxidovým lepidlem byla provedena SEM analýza příčných řezů oblasti interfáze mezi lepidlem a strukturou dřeva. Na rozhraní obou fází bylo zjištěno, že lumeny tracheid jarního i letního dřeva byly zcela vyplněny lepidlem. Přesto z hlediska morfologie vyplnění bylo zjištěno, že převažující většina těchto lumenů zcela ztratila soudržnost s vnější S3 vrstvou buněčné stěny, jak je patrné na následujících mikrosnímčích. Tyto projevy ověřují předpoklad o neproniknutí epoxidu do buněčné stěny.



Obr. 14 Pohled na četné trhliny mezi epoxidem vyplňujícího lumen buňky a S3 vrstvou buněčné stěny, zv. 500×, foto J. Klíma



Obr. 15 Detail naprosté ztráty vazby epoxidu k S3 vrstvě, zv. 2 k×, foto J. Klíma



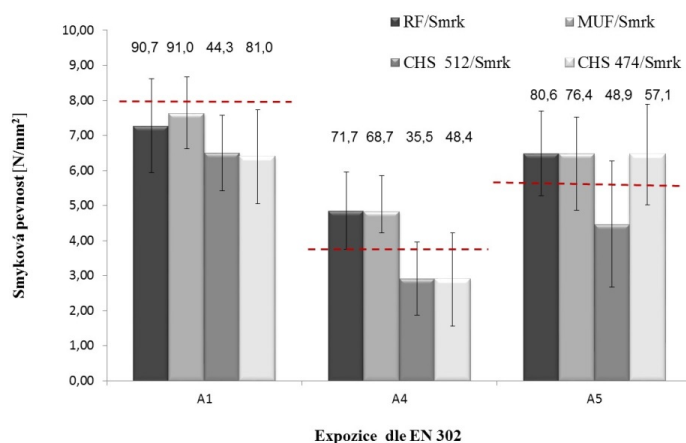
Obr. 16 Detail místa trhliny signalizující ztrátu soudržnosti lepidla k S3 vrstvě stěny, zv. 10 k×, foto J. Klíma

6.3 ANALÝZA VLIVU MODIFIKACE LEPIDLA NA KVALITU LEPENÉHO SPOJE

6.3.1 Lepený dřevěný spoj tradičními a epoxidovými lepidly

Pro různé typy komerčně využívaných lepidel byl proveden experiment pro zjištění jejich trvanlivosti na smrkovém dřevě. Jednalo se jak o lepidla na formaldehydové bázi (RF, MUF), tak byla testována lepidla epoxidová vykazující rozdílné hodnoty epoxidového hmotnostního indexu a

viskozity. Pro zajištění totožných podmínek technologie lepení byl u všech lepidel proveden plošný nános 300 g/m².



Obr. 17 Grafické vyjádření průměrné smykové pevnosti pro lepení smrkového dřeva různými typy lepidel, RF – resorcin-formaldehyd; MUF – melamin močovino formaldehyd, CHS 512, CHS 474 – epoxidové lepidla; vyznačeny i hodnoty kohezního poškození ve dřevěném adherendu

Z průběhu výsledků zkoušky je patrné, že normativní požadavky (vztažené na bukové dřevo) v případě referenční pevnosti v laboratorních podmínkách (A1) nebyly splněny pro vzorky žádného lepidla. Tato skutečnost je dána smrkovým adherendem, který má nižší smykovou pevnost. V případě vzorků exponovaných hygrotermálnímu prostředí (A4) zkoušených ve vlhkém stavu bylo zjištěno, že tradiční spoje lepené lepidly na formaldehydové bázi splňují normativní požadavek na hodnotu minimální pevnosti spoje. V případě obou hodnocených sestav epoxidových lepidel nebylo dosaženo této limitní hranice. Pokles pevnosti od této limitní hranice činil 27 % (CHS 512), resp. 38 % (CHS 474). Požadavek pevnosti v expozici A5 splnila obě lepidla na formaldehydové bázi a epoxidové lepidlo CHS 474, naopak epoxidové lepidlo CHS 512 tento požadavek nesplnilo. Tento mechanismus je v korelaci se zjištěnými výsledky obdobně prováděných zkoušek, kdy byla potvrzena skutečnost opětovného dosažení minimálních pevností epoxidů po vysušení vzorku a jeho zkoušení v rovnovážném vlhkostním stavu. O odolnosti spoje vůči vlhkostní zátěži vypovídají získané hodnoty kohezních poškození vzorků. Je patrné, že obě lepidla na formaldehydové bázi ve všech prostředích dosáhla vysokého procenta kohezního poškození. U epoxidových lepidel byly dosaženy výrazně nižší hodnoty.

6.3.2 Lepený dřevěný spoj epoxidovým lepidlem modifikovaný uhlíkovými sazemi

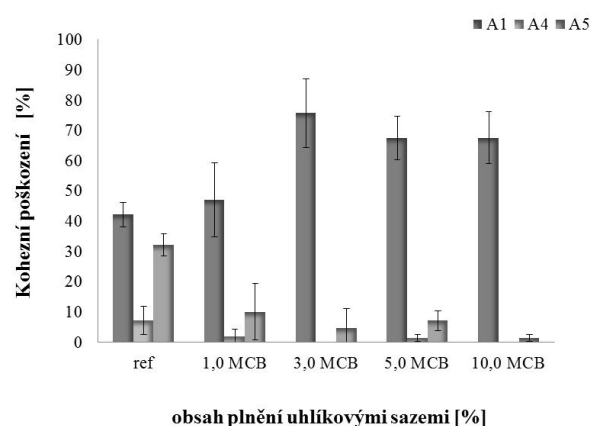
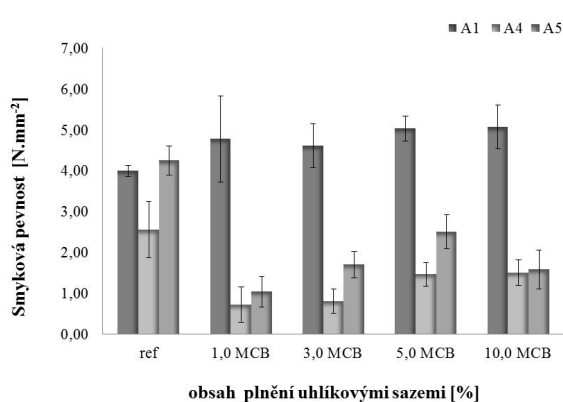
Pro ověření vlivu zvýšené houževnatosti lepidla na trvanlivost epoxidového spoje byl proveden experiment, u kterého byla modifikace provedena aplikací mikro a nanouhlíkovými sazemi. Z literární rešerše bylo prokázáno, že takto plněný epoxid vykazuje vyšší hodnoty parametru houževnatosti [51]. Za dřevěný adherend bylo vybráno dřevo smrkové tangenciálně řezané, použité epoxidové lepidlo DGEBA (Bisphenol-A/epichlorohydrin) s aminovým tvrdidlem. S ohledem na skutečnost, že epoxidové lepidlo vykázalo nedostatečnou odolnost v prostředí s hygrotermálním namáháním, byl u rešerši prokázán efekt stabilizace povrchu dřeva primerem (MME, HMR). Pro tyto účely byl použit nízkoviskózní primer na epoxidové bázi, který byl modifikovaný uhlíkovými sazemi.

Plnění epoxidové matrice uhlíkovými sazemi probíhalo ve dvou rozdílných etapách. V první etapě bylo provedeno plnění epoxidové matrice uhlíkovými sazemi ve velikosti částic mikro (*Micro CarbonBlack*, MCB), v další pak ve velikosti nano (*Nano CarbonBlack*, NCB). Mísení

probíhalo za zvýšené teploty epoxidové pryskyřice v případě MCB plniva. V případě NCB plniva se jednalo o postup rozmísení plniva v rozpouštědle chloroform a následném smíchání s epoxidem za zvýšené teploty při současné ultrazvukové deaglomerizaci. MCB/epoxidové lepidlo, resp. NCB/epoxidové lepidlo bylo aplikováno na smrkové desky jako oboustranný primer o plošném nánosu 120 g/m².

Trvanlivostní aspekt dřevěných lepených sestav

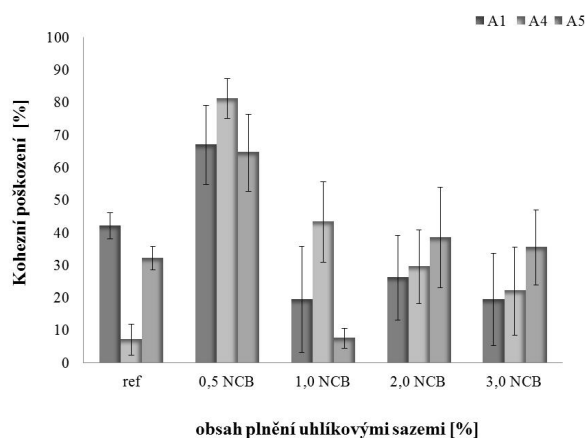
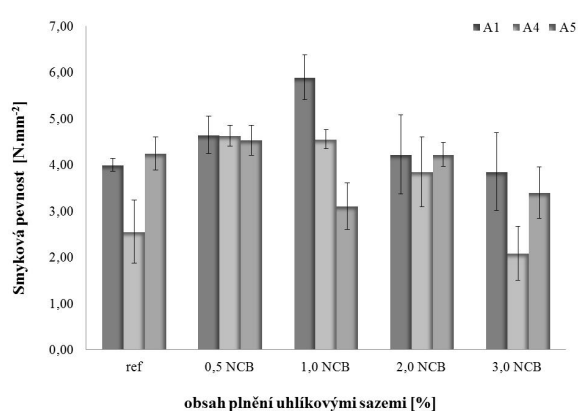
Výsledky dosažených smykových pevností u lepených smrkových vzorků, u kterých byla provedena modifikace epoxidového primeru, poukazují na rozdílné chování slepenců s použitým MCB, resp. NCB plnivem. Nejvýraznější pokles pevnosti lepené spáry bylo zjištěno u vzorků, které byly lepeny modifikovaným lepidlem s MCB plnivem. Důvodem tohoto markantního poklesu je existence mikročástic v epoxidové vrstvě, která způsobuje lokální heterogenitu v epoxidové vrstvě. Tato heterogenita pak v případě objemových změn dřeva vyvolává ve vrstvě lepidla nejednotnou distribuci napětí, což vede až k adheznímu poškození. Popsaný mechanismus poškození je v korelaci se zjištěním [39] posuzujících vliv plniv v epoxidových maticích.



Obr. 18 Průměrné smykové pevnosti spoje při aplikaci primeru s MCB plnivem

Obr. 19 Průměrné hodnoty kohezního poškození slepenců při aplikaci primeru s MCB plnivem

Vzorky plněné NCB plnivem vykázaly nárůst pevností i hodnot kohezního poškození po vystavení hygrotermální expozici, tento nárůst byl významný u plnění 0,5 % a 1,0 hmot. % NCB. Při vyšších poměrech plnění epoxidové matrice již nebyla prokázána vyšší odolnosti spoje hygrotermálnímu prostředí.

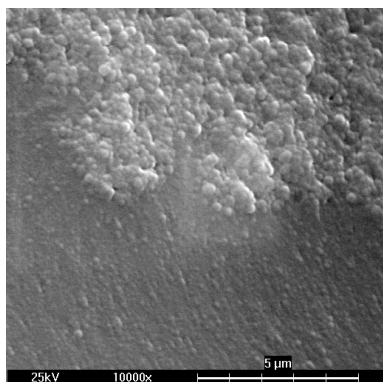


Obr. 20 Průměrné smykové pevnosti spoje při aplikaci primeru s NCB plnivem

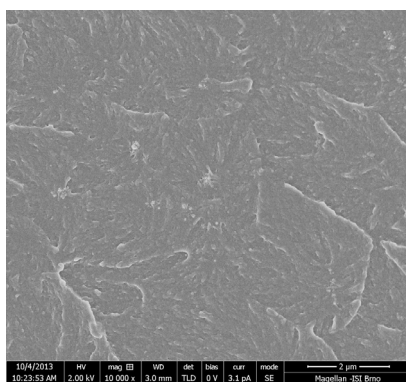
Obr. 21 Průměrné hodnoty kohezního poškození slepenců při aplikaci primeru s NCB plnivem

Elektronová (SEM) analýza

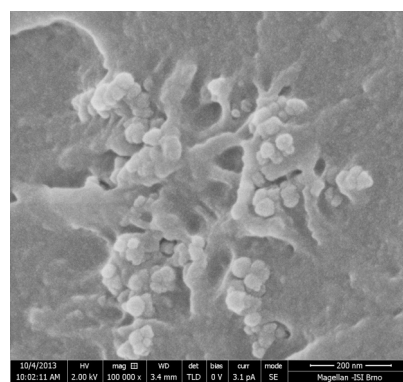
Lomová plocha modifikované směsi s MCB plnivem, resp. NCB plnivem byla provedena pomocí SEM analýzy. Na snímcích je patrná přítomnost rozdílné struktury aglomerátů, kdy na lomové ploše MCB modifikovaného lepidla byl identifikován výrazný shluk aglomerátu uhlíkových sazí v porovnání s relativně hladkým povrchem lomové plochy NCB modifikovaného epoxidu. Lze se domnívat, že právě přítomnost MCB aglomerátu je místem výskytu zvýšené koncentrace namáhání, které při hygrotermální expozici dosahuje vyšších hodnot, než je mezifázová adheze lepidla s dřevem. Na lomové ploše NCB epoxidu byla patrná přítomnost shluků plniva až při velkých zvětšení na nanoúrovni, při menších zvětšení byl pro všechny modifikované záměsi potvrzen hladký povrch svědčící o řádném rozptýlení částic ve směsi.



Obr. 22 Pohled na lomovou plochu MCB epoxidové směsi, zv. 10 k×



Obr. 23 Pohled na lomovou plochu NCB epoxidové směsi, zv. 10 k×



Obr. 24 Shluky sazí pro směs 2,0 NCB zv. 100 k×

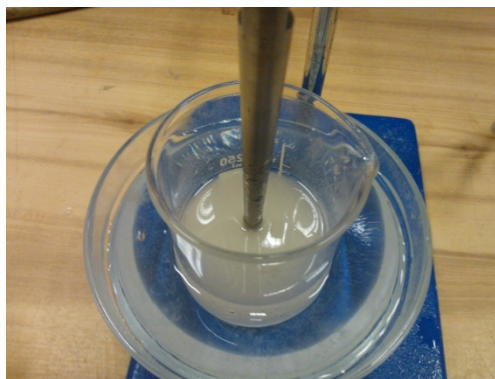
6.3.3 Lepený dřevěný spoj epoxidovým lepidlem modifikovaný celulóзовým vláknem

Vzhledem k vysoce zesíťované povaze epoxidových pryskyřic mají tyto pryskyřice sklon vykazovat křehké chování. Existuje mnoho způsobů, jak ovlivnit vlastnosti pryskyřic; nejčastěji se jedná o změkčení polymerů. U plněných epoxidů je důležitá vzájemná interakce mezi plnivem a matricí. Běžné aplikace využívají vyztužení epoxidových pryskyřic pomocí vysokomodulárních uhlíkových či skleněných vláken. K vyhodnocení optimálního efektu vlivu plnění na parametry matrice je třeba určit parametry kompozitu, jako je obsah plniva, jeho tvar a velikost, vlastnosti povrchu a stupně dispergace. Aplikace celulóзовých vláken do epoxidového lepidla byla provedena s ohledem na skutečnost, že lze tímto způsobem zvýšit houževnatost polymerní matrice. Navíc rozptýlené neusměrněné celulóзовé vlákno může díky svému vysokému poměru l/d významně zvýšit pevnostní a tuhostní parametr, čímž může zajistit vyšší odolnost lepidla proti delaminaci při objemových změnách adherendu.

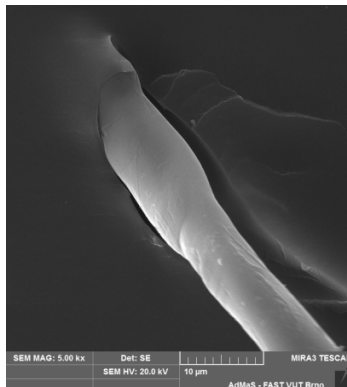
Silanizace epoxidového lepidla

V rámci provedeného experimentu byl použit systém epoxidové pryskyřice společnosti Spolchemie, a.s. S ohledem na nepolární charakter epoxidové pryskyřice a hydrofilní charakter celulóзовých vláken je tímto potlačena homogenní dispergace vláken. Pro omezení shlukování vláken byla zvolena předúprava jejich povrchu pomocí silanových činidel. Alkoxy silany jsou schopné tvořit vazby s hydroxylovými skupinami celulózy. Mechanismus spoje lze popsat pomocí teorie kovalentní vazby tak, že alkoxy skupina hydrolyzuje za vzniku kyselých silanolů (-SiOH), které pak reagují právě s hydroxylovými skupinami vláken. Zbývající silanové skupiny poté kondenzují mezi sebou za vytvoření filmu s prostorovým uspořádáním molekul. Postup rozvláknění celulóзовého vlákna a aktivace silanolu (hydrolýza) byla provedena v etanolu. Do roztoku bylo přidáno alkoxy-silanové činidlo ve výši 2,4 hmot. % a tato směs se pomocí

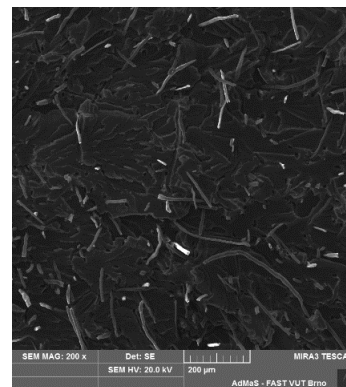
ultrazvukového homogenizátoru rozdispergovala a smíchala s epoxidem při zvýšené teplotě. Ze SEM snímků (viz Obr. 26) bylo zjištěno, že ultrazvukovým rozvlákněním shluků celulóзовého vlákna bylo dosaženo pouze mikroúrovně jednotlivých vláken. Pro dosažení nanoúrovně by musela být použita některá z chemicko-mechanických metod rozvláknění, např. metoda TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl).



Obr. 25 Ultrazvuková příprava MFC/epoxidové směsi

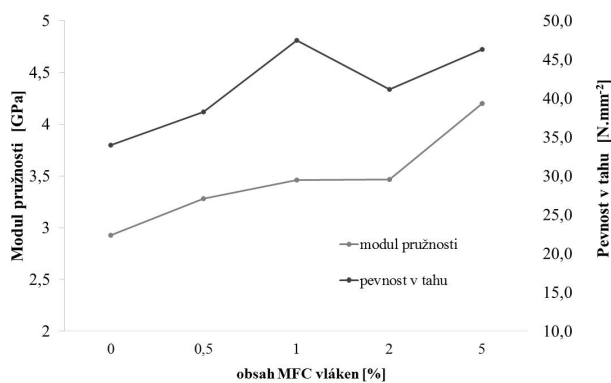


Obr. 26 Pohled na MFC vlákno, patrný průměr 10 µm, zv. 5000×

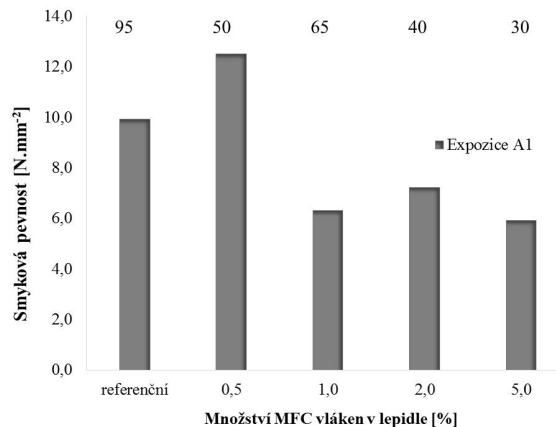


Obr. 27 Neusměrněná dispergace vláken pro směs s 5,0 % MFC, zv. 200×

Pro optimální určení vlivu silanového činidla na řádnou dispergaci vláken a ovlivnění parametrů plněné epoxidové matrice byly provedeny zkoušky tahové pevnosti samotné epoxidové matrice s různým množstvím plnění. Dále byly veškeré modifikované záměsi použity k vytvoření lepených sestav bukového dřeva s oboustranným plošným nánosem 200 g/m², ze kterých byly připraveny zkušební vzorky.



Obr. 28 Průměrné materiálové vlastnosti epoxidu s rozdílným množstvím MFC vláken, smrkové dřevo (*Picea abies*)



Obr. 29 Průměrné smykové pevnosti slepenců s různým obsahem MFC vláken, hodnoty kohezního poškození v adherendu

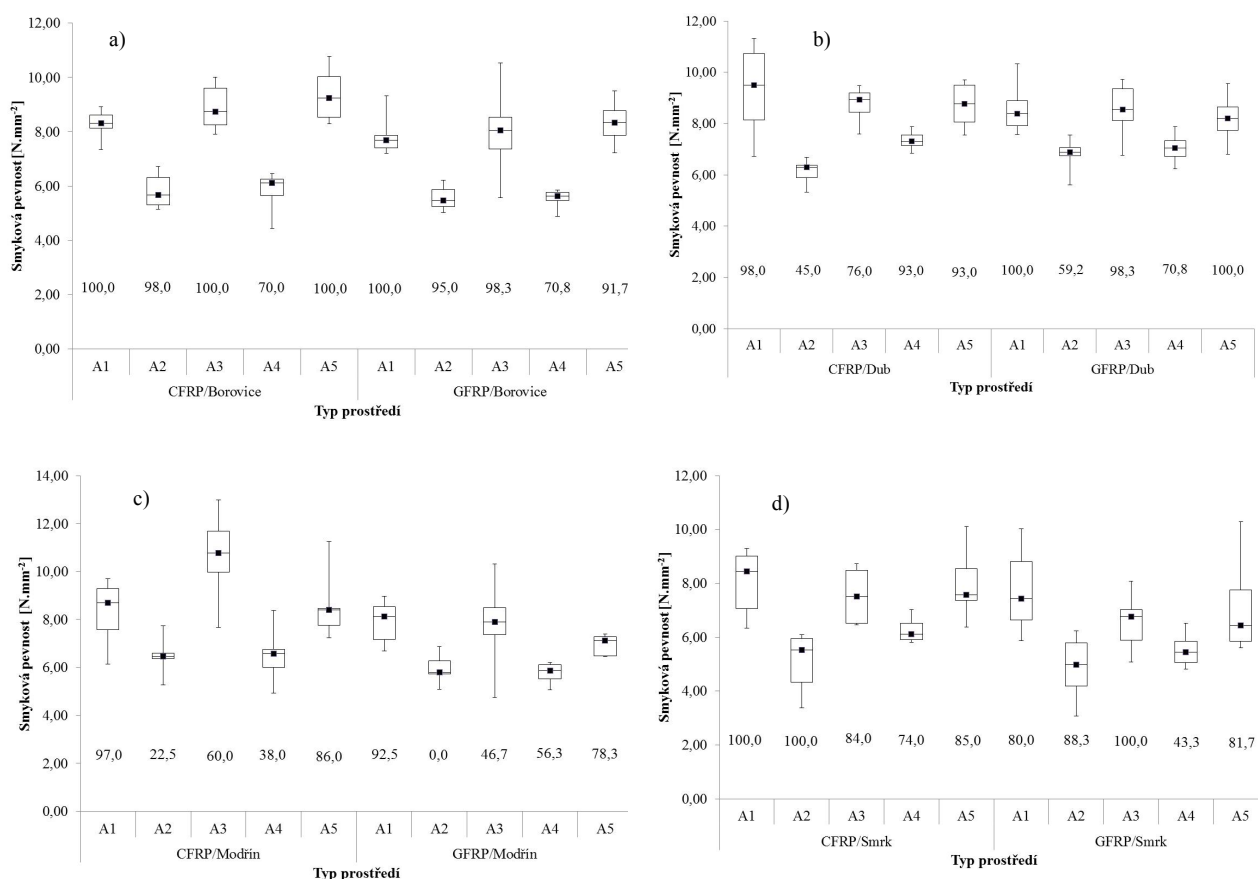
Výsledky tahových pevností modifikované epoxidové směsi prokazují pozitivní vliv plnění epoxidu na sledované parametry; bylo dosaženo navýšení tahové pevnosti i modulu pružnosti plněného polymeru. Tento pozitivní trend nárůstu pevnostně-tuhostních parametrů polymeru však nekorespondoval s výsledky u lepených sestav s využitím takto modifikovaného lepidla. U lepených vzorků byl naopak patrný pokles smykových pevností již v případě bez vlhkostní expozice. Ultrazvukovou úpravou směsi bylo dosaženo mikroúrovně celulóзовého vlákna, čímž se zvýšila viskozita plněné epoxidové směsi. Tento projev pak ovlivnil penetraci lepidla do struktury dřeva, které vyústilo v dosažení nižších parametrů adheze spoje.

7 KOMPLEXNÍ ANALÝZA LEPENÉHO SPOJE FRP/DŘEVO

7.1 VLIV DRUHU DŘEVINY NA TRVANLIVOST SPOJE

Princip vyztužování a zesilování dřevěných prvků lze považovat za specifickou aplikaci, neboť při vyztužování musí být zohledňováno vícero faktorů vycházejících z anizotropních vlastností dřeva. Vyztužení lepených FRP lamel/tkanin lze použít pro různé druhy dřevin, z toho důvodu bylo přistoupeno k experimentu, ve kterém se na různé dřeviny aplikovaly tkaniny GFRP (*Glass Fibre Reinforced Polymer*) a CFRP (*Carbon Fibre Reinforced Polymer*). Za dřeviny byly vybrány zástupci jehličnanů, které se běžně využívají pro nosné konstrukce, jednalo se o dřeviny smrku (*Picea abies*), borovice (*Pinus sylvestris*) a modřínu (*Larix decidua*). Z listnatých dřevin bylo vybráno dřevo dubu (*Quercus robur*). Za zesilující prvek byla použita FRP tkanina s uhlíkovými vlákny s tloušťkou tkaniny 1,0 mm a se skelnými vlákny s tloušťkou tkaniny 1,3 mm. Pro vytvoření vytvrzeného kompozitu byla použita epoxidová pryskyřice na DGEBA bázi s aminovým tvrdidlem.

Pro zajištění stabilizace povrchových vrstev dřeva byla provedena oboustranná penetrace smrkových desek epoxidovým lepidlem 150 g/m² a dále byla prosycena tkanina FRP (600 g/m²) s její následnou aplikací na povrch desek. Po vytvrzení byla aplikována vnější krycí vrstva pryskyřice v 200 g/m². Proces dodatečného vytvrzení (*postcuring*) epoxidové pryskyřice byl zajištěn u takto sestaveného kompozitu vystavením vzorků teplotě 60 °C po dobu 72 hodin. Zhotovené zkušební vzorky byly vystaveny normativním prostředím s rozdílnou hygrotermální zátěží a výsledky dosažených průměrných pevností jsou uvedeny v následujících Obr. 30.



Obr. 30 Závislost průměrných smykových pevností lepených CFRP a GFRP tkaniny na dřevě a) – borovice (*Pinus sylvestris*), b) – dubu (*Quercus robur*), c) – modřínu (*Larix decidua*), d) – smrku (*Picea abies*) ■ střední hodnota, obdélník ukazuje mezikvartilové rozpětí (IQR) s uvedením mediánu uvnitř obdélníku; uvedeny hodnoty kohezního poškození v adherendu

Problematiku trvanlivosti lepeného spoje lze posoudit nepřímo porovnáním dosažených výsledků pevností vzorků po jejich vystavení expozičním třídám (A2 až A5). Expozice A2, resp. A3 jsou definovány vlhkostní zátěží (zkoušeno v mokřem, resp. rovnovážném vlhkostním stavu dřeva); expoziice A4, resp. A5 jsou definovány teplotně-vlhkostní zátěží. Z hlediska typu působícího namáhání s rozdílnými parametry prostředí nebyl prokázán markantní rozdíl mezi uvedenými expoziicemi na hodnoty smykových pevností.

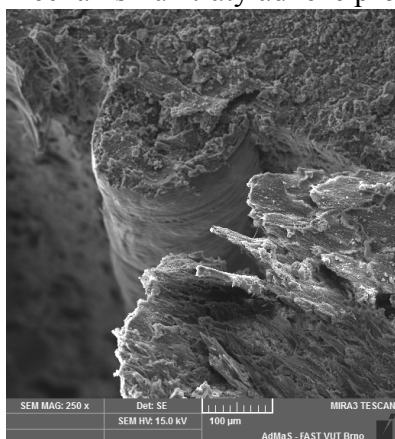
Pro určení výsledné trvanlivosti FRP/dřevěného spoje má vyšší vypovídající schopnost hodnota procentuálního kohezního poškození smykové plochy nežli hodnota smykové pevnosti. U spojů FRP s jehličnany bylo dosaženo velkých poklesů trvanlivosti spojů s GFRP tkaninou, naproti tomu spoj s CFRP tkaninou tak výrazné poklesy nevykazoval. U spojů FRP/dřeva s oběma typy aplikovaných tkanin bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot kohezního poškození spoje při hygrotermální bylo dosaženo u adherendu dubu a borovice, což svědčí o dostatečné trvanlivosti spoje. U lepeného spoje FRP/borovice s oběma typy tkanin byl navíc dosažen i nárůst smykové pevnosti v prostředích A3 a A5. Z hlediska hodnot kohezního poškození spoje CFRP/borovice bylo v těchto třídách dosaženo 100 % poškození lepeného spoje ve struktuře dřeva, u spoje GFRP/borovice pak hodnoty kohezního poškození se snížily na 98,3 % pro A3, resp. 91,7% pro A5. Tyto hodnoty výrazně převyšují limitní požadavek. Naopak velmi výrazná ztráta adheze spoje byla zaznamenána u dřeviny modřínu i přes skutečnost, že v případě CFRP/modřínu byla dosažena vyšší pevnost spoje. U FRP spojů se smrkovým dřevem byly ve třídách A3 a A5 dosaženy poklesy pevností pro oba dva typy tkanin.

Makroskopické posouzení

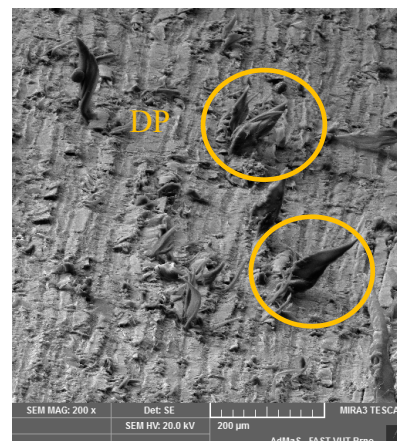
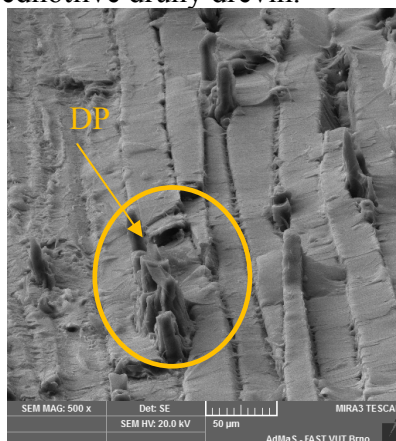
U jehličnanů je struktura letokruhu tvořena jarním a letním dřevem, přičemž letní dřevo vykazuje vyšší objemovou hmotnost. Při makroskopickém hodnocení bylo patrné, že spoj FRP/dřevo u jehličnanů vykazoval ztrátu adheze převážně v letní části letokruhu, kde nebylo dosaženo řádného průniku. V jarním letokruhu bylo zjištěno kohezní poškození. U dubu, jako listnaté dřeviny, byl pozorován výrazný efekt převažujícího kohezního porušení s typickou vláknitou strukturou lomu.

Elektronová mikroskopie

Pro zjištění, v jakých místech mezifázového rozhraní dřevo/FRP kompozit došlo k porušení lepeného spoje, bylo nutné provést řádné hodnocení na mikrostrukturální úrovni pomocí elektronové mikroskopie. Analyzována byla oblast vykazující adhezní poškození pro pochopení mechanismu ztráty adheze pro jednotlivé druhy dřevin.



Obr. 31 Rozhraní dřeva dubu k FRP tkanině, patrné vyplnění cévy (C) pryskyřicí, zv. 250×,



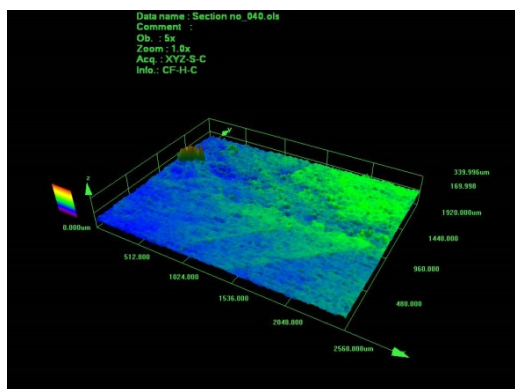
Obr. 32 Rozhraní dřeva borovice k FRP tkanině (vlevo) a borovice k FRP tkanině (vpravo), patrné vyplněné tracheidy, penetrované dřeňové paprsky (DP) pryskyřicí zvyšující přidrženost k adherendu, zv. 250×,

U listnatého dřeva dubu byly na SEM snímcích patrné četné vyplně makropór (cév) i mikropór dřeva lepidlem. V místech adhezního poškození FRP dřevěného spoje byla zjištěna místa prosycených vodivých elementů dřeva, která díky plnému prosycení lepidlem s tkaninou neztratila adhezi. Interfázové rozhraní FRP/dubu převážně vykazovalo kohezní poškození ve struktuře dřeva. Místa kohezního poškození s ohledem na typické projevy poškození v buněčné struktuře dřeva nebyla mikroskopicky analyzována.

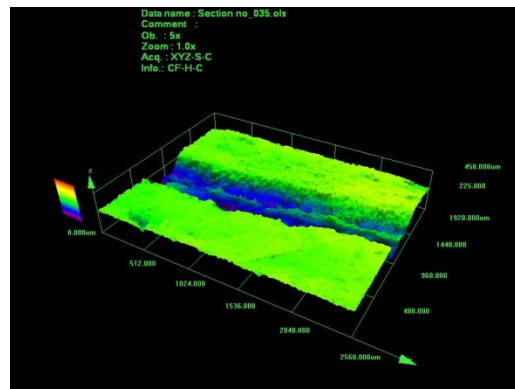
U jehličnatého dřeva byly u modřínu i borovice zjištěny totožné projevy adhezního poškození. V těchto místech nebyly zjištěny dřevní elementy tracheid, nicméně v obou případech byly kolmo k těmto plochám zjištěny vytržené elementy dřevňových paprsků vyplněných epoxidem (viz Obr. 31), které se významně podílely na pevnosti lepeného spoje. U borovice, smrku i modřínu se nacházejí častěji jednovrstevné než vícevrstevné dřevňové paprsky (poměr výskytu 20:0,7 na ploše 1 mm²), v porovnání s dřevem listnáčů je však jejich podíl k celkovému objemu dřeva velmi malý (4,4 až 6,7 %). Nicméně jejich orientace kolmo na směr aplikované tkaniny vykazovala důležité hledisko ovlivňující výslednou pevnost spoje. Právě řádná mechanická vazba zajištěna dostatečným průnikem lepidla do kapilární struktury dřeva je důležitým aspektem trvanlivého spoje FRP se dřevem pro jehličnaté dřeviny.

Konfokální laserová mikroskopie

S ohledem na rozdílnost dosažených trvanlivostních výsledků lepených FRP/dřevo spojů pro jehličnaté dřeviny byla u všech použitých dřevin provedena analýza jejich povrchu pomocí laserové mikroskopie. Skenování bylo realizováno v optickém i konfokálním modusu, přičemž počty řezů byly závislé na využití dřevině, a tedy prosvětlené vrstvě. Cílem bylo ověřit, zdali sledovaný parametr drsnosti povrchu vykazuje vliv na výsledné pevnosti spoje FRP tkaniny k dřevu. Povrch každé dřeviny byl změřen na 5 různých místech, vybrané snímky posuzovaného profilu jehličnatého a listnatého dřeva jsou zobrazeny na Obr. 33, 34.



Obr. 33 Reliéf povrchu vzorku borovice využitý pro výpočet plošných parametrů drsnosti (zvětšení 120×; velikost plochy 2560 × 1920 μm)



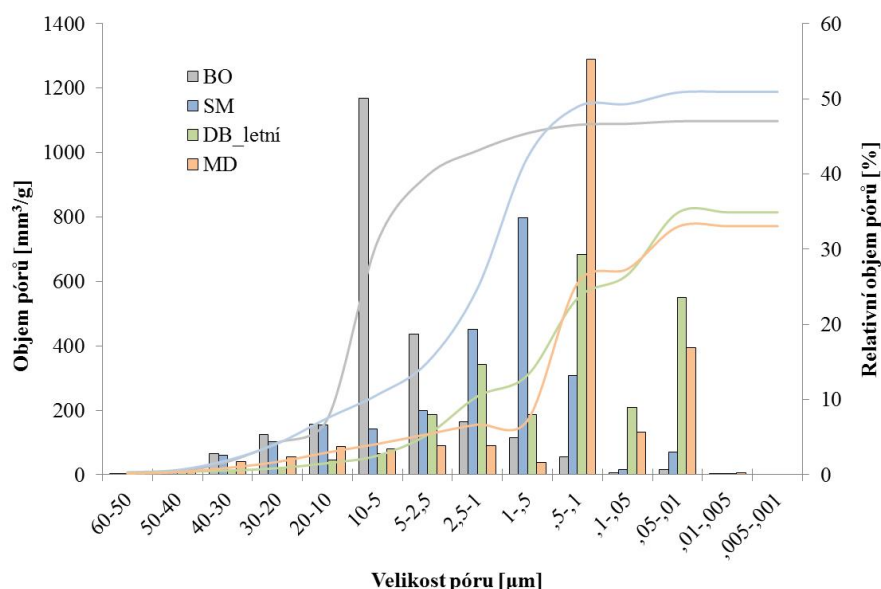
Obr. 34 Reliéf povrchu vzorku borovice využitý pro výpočet plošných parametrů drsnosti (zvětšení 120×; velikost plochy 2560 × 1920 μm)

Porovnáním hodnot profilových parametrů P indikujících odchylky od proložené středové čáry zkoušené povrchové plochy bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot odchylek bylo dosaženo u dubového dřeva. Zbylé dřeviny jehličnanů prokázaly nižší drsnost povrchu, bylo dosaženo polovičních profilových parametrů pro dřevinu smrku a modřínu oproti dubu, v případě borovice byly zjištěny nejnižší hodnoty tohoto parametru (pokles až cca o 75 % oproti povrchu dubu). Vyšší hodnoty profilového parametru získané u dubu lze interpretovat přítomností četných otevřených cév (pórů) v podélném směru na zkoumaném povrchu. Z dosažených hodnot parametrů drsnosti

povrchu je patrné, že nejvyšší drsnost byla dosažena u dřeviny dubu. Hodnota aritmetické střední drsnosti S_{Ra} vycházela pro dub 9,66; pro jehličnany byly dosaženy hodnoty nižší, ale v porovnání s analýzou profilových parametrů již tento rozdíl v drsnosti není markantní. U modřínu, resp. u smrku činil pokles parametru drsnosti 17 %, resp. 22 %; u borovice bylo dosaženo nejnižší drsnosti, v porovnání s povrchem dubu pokles činil až 40 %. Z hlediska analýzy laserovým mikroskopem bylo zjištěno, že rozdílná trvanlivost FRP spoje s různými druhy dřevin nevykazuje významnější závislost s parametry drsnosti jejich povrchů.

Stanovení pórovitosti a objemové hmotnosti

Pro ověření, zdali velikost pórů (makro-, mezo- a mikropóry) ovlivňuje hodnoty adheze vnější lepené FRP vrstvy, bylo provedeno stanovení velikosti a distribuce pórů a mikropórů pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Souběžně byly touto metodou stanoveny hodnoty objemových hmotností všech posuzovaných druhů dřevin.



Obr. 35 Grafické vyjádření kumulativního objemu pórů a relativního objemu pórů pro sledované dřeviny

Velikost a distribuce pórů hrají důležitou roli pro permeabilitu lepidla do struktury dřeva. Z hlediska výsledků stanovení pórovitosti u jehličnanů je z Obr. 34 patrné, že rozdíl velikosti jednotlivých pórů u sledovaných dřevin dosahuje značných rozdílů. Výsledky distribuce pórů všech dřevin pomocí rtuťové porozimetrie jsou v korelaci s výsledky dosaženými jinými autory [52], kteří prováděli obdobný výzkum na dřevinách listnáčů (s roztroušenou, či kruhovitě pórovitou strukturou dřeva) i na jehličnanech dostupných v evropském regionu.

V případě analýzy velikosti pórů u sledovaných druhů dřevin byly nejvyšší hodnoty dosaženy u borovice (*Pinus sylvestris*) oproti ostatním jehličnanům. Toto zjištění vykazuje spojitost s vysokou hodnotou kohezního poškození CFRP, resp. GFRP kompozitů k této dřevině při trvanlivostní zkoušce. Nejvyšší hodnota pórovitosti byla zjištěna u smrku a borovice, nejmenší u modřínu. Hodnota pórovitosti je v případě jehličnanů v korelaci s dosaženými výsledky trvanlivosti spojů s FRP kompozity, kdy spoj FRP/modřín vykázal nejnižší hodnoty kohezního poškození. Naopak smrk i borovice s vyšší hodnotou pórovitosti prokázaly vyšší hodnotu kohezního poškození spoje při hygrotermální zátěži, tedy i vyšší trvanlivost spoje.

8 ZÁVĚR

Předložená habilitační práce je zaměřena na analýzu dřevěného spoje lepeného epoxidy. Výzkum postihuje skutečnost, že v současnosti není definován mechanismus kolapsu epoxidového spoje při jeho vystavení vlhkostní zátěži. Nutnost nalezení mechanismu selhání adheze tohoto spoje u epoxidových lepidel je důležité nejenom pro doplnění poznání interakce epoxidů se dřevem, ale i s ohledem na dílčí uplatnění epoxidových lepidel ve stavební praxi. Využití epoxidů lze nalézt zejména v takových aplikacích, kde ostatní lepidla jsou limitována a kde lze současně uplatnit výhody tohoto termosetu. Takovou aplikací je dodatečné zesilování stávajících dřevěných prvků dřeva v průběhu jejich sanace pomocí externích zesilujících komponent, jakými jsou FRP materiály. Alternativně je lze využít pro lokální zvýšení únosnosti či k zesílení inovativních spojů dřeva. Tyto aplikace totiž zcela využívají výhod epoxidových lepidel, tj. k vytvrzování epoxidu dochází při běžných interiérových teplotách a většinou při absenci či velmi nízkém lisovacím tlaku. Náplň a výsledky práce lze považovat za aktuální z hlediska doplnění znalostí o chování epoxidové lepené spáry. Pochopením mechanismu selhání lze poté optimalizovat, případně modifikovat epoxidová lepidla, což by vedlo k jejich využití pro dané konkrétní podmínky, zejména pro podmínky vykazující vlhkostní zátěž.

Úvodní kapitoly práce jsou zaměřeny na popis mikrostrukturální a submikrostrukturální stavby dřeva, které hrají důležitou roli pro vytvoření řádné vazby mezi lepidlem a dřevem na molekulární úrovni. V rešeršní části jsou specifikovány mechanismy, které se podílejí na vytvoření řádné adheze mezi lepidlem a adherendem, především parametry týkající se povrchových úprav dřeva, vlivu makroskopických a mikroskopických znaků dřeva, a rovněž výsledky experimentů prokazujících průnik různých druhů lepidel do buněčné struktury dřeva. Další kapitoly se věnují poznatkům zabývajících se trvanlivostí lepených dřevěných sestav a FRP/dřevěných spojů, případně způsoby modifikací epoxidového lepidla.

Stěžejní kapitoly předložené habilitační práce se týkají experimentálně provedených analýz lepeného spoje. Převážná část experimentálních prací probíhala na dřevině smrku (*Picea abies*), který je nejčastěji využívanou dřevinou lepeného sortimentu pro stavební účely. V dílčích experimentálních částech byl analyzován lepený spoj dřeva, rovněž byla provedena analýza lepeného spoje FRP/dřevo. Experimentálně byla prokázána trvanlivost lepidel jak na bázi formaldehydu, tak byla analyzována i lepidla epoxidová. Metodicky bylo přistoupeno k ověření těch druhů vazeb, které se ve velké míře podílejí na adhezii lepidla. Mechanická vazba je dána permeabilitou lepidla do pórovité struktury dřeva. Z toho důvodu byla pro tyto účely na dřevině smrku a buku provedena fluorescenční analýza kvantifikující průnik adheziva zkoušených lepidel do struktury dřeva. V rámci mikroskopické analýzy byl zohledněn i vliv rozdílného anatomického směru adherendu na průnik adheziva a dále i komparace hloubky průniku dle typu zkoušených lepidel. Vyplněním lumenů buněk elementů bukového a smrkového dřeva bylo ověřeno, že velikost mechanické vazby určené hloubkou průniku lepidla je pro oba dva typy lepidel totožná.

Významným výsledkem této etapy práce bylo zjištění rozdílného mechanismu průniku lepidel do struktury dřeva. Pro detekci průniku lepidla do buněčné stěny byla navržena modifikace lepidel s dispergovanými nanočásticemi. Tato inovativní metoda umožnila detailně vyšetřit případný výskyt lepidla v lumenu buňky, buněčné stěně či v mezibuněčných prostorech. V případě resorcin-formaldehydového lepidla byl prokázán výskyt morfologických znaků nanoplňiva v celé tloušťce buněčné stěny, naopak u epoxidového lepidla byly částice zjištěny pouze při vnější vrstvě buněčné stěny (S3 vrstva) a nedošlo k průniku lepidla. Nedostatečný průnik epoxidového lepidla do buněčné stěny byl navíc podpořen SEM analýzou příčného řezu, kdy po vlhkostní expozici spoje byla na fotomikrografech patrná ztráta přidrženosti lepidla vyskytujícího se v lumenu buňky k vnější buněčné stěně. Tento jev plně podporuje hypotézu absence jakékoliv fyzikální vazby epoxidového lepidla s buněčnou stěnou. Průnik lepidla do buněčné stěny difúzním procesem je ovlivněn jednak povrchovým napětím lepidla, dále lze předpokládat, že i vlivem horší afinity

epoxidu k chemickým sloučeninám dřeva, díky které nedochází k chemické vazbě s těmito složkami. Naopak lze předpokládat chemickou vazbu mezi kondenzáty formaldehydu s oligofenolem ligninu. Tento fakt koresponduje s poznatky obdobných vědeckých prací, které prokazují pozitivní vliv použití primeru na formaldehydové bázi na výslednou trvanlivost lepených spojů.

Byla provedena analýza chemické vazby epoxidového lepidla k dřevěnému adherendu. Experimentálně byl ověřen pozitivní vliv chemické modifikace lepidla silanovým (epoxyfunkčním) aditivem na trvanlivost lepené spáry. Chemická vazba byla kvantifikována nepřímo, a to pomocí hodnot pevností lepeného spoje. Silanizací epoxidového lepidla se prokazatelně zvyšovala velikost této vazby vyjádřená zvyšující se hodnotou pevnosti lepených vzorků v referenčním prostředí. Dalším prokázaným poznatkem byl významný nárůst hodnot kohezního poškození lepených sestav při jejich vystavení hygrotermální zátěži, kdy chemickou modifikací lepidla bylo dosaženo normativně předepsaných požadavků na hodnoty kohezního poškození spoje. Tyto získané poznatky svědčí o skutečnosti, že silanizací lze zajistit řádnou kompatibilitu epoxidu s chemickými složkami dřeva.

Související analýza problematiky lepeného spoje se týkala trvanlivosti spoje dřeva s externě lepenými FRP kompozity, při kterých je využito předností epoxidových lepidel. Komplexním výsledkem trvanlivostních zkoušek u těchto typů spojů bylo zjištěno, že lepený uhlíkový vyztužující kompozit (CFRP) s dřevem vykazuje vyšší odolnost proti vlhkostní zátěži než skelný kompozit (GFRP). Detailnější analýza byla provedena i s ohledem na vliv druhovosti dřevin na výslednou trvanlivost spoje. Nejnižší odolnost proti hygrotermální zátěži byla dosažena u modřínového adherendu vyjádřenou ztrátou pevnosti a zvýšenou hodnotou adhezního poškození spoje. Naopak u borovicového a dubového adherendu nebyl zjištěn jakýkoliv pokles pevnosti či pokles kohezního poškození svědčící o významné ztrátě adheze spoje. SEM analýzou interfázového rozhraní FRP/dřevo byl v případě jehličnanů zjištěn pozitivní vliv dřeňových paprsků, naopak u dřeviny dubu s kruhovitě pórovitou strukturou byla touto analýzou prokázána účinnost vodivých elementů trachejí a jejich snadné prosycení lepidlem, což vedlo k převažujícímu poškození v adherendu.

Závěrem lze říci, že experimentálně ověřenou nedostatečnou adhezi epoxidového lepidla lze významně zvýšit vhodnou modifikací lepidla. Bylo prokázáno, že použitím modifikace lepidla nanočásticemi lze docílit vyšší odolnost spoje proti vlhkostní zátěži. Důležitou roli hraje především výběr vhodných nanočástic ovlivňujících finální houževnatost modifikovaného polymeru. Velmi slibných výsledků bylo dosaženo v případě chemické modifikace epoxidového spoje jeho silanizací, zvyšující chemickou afinitu epoxidu k buněčné stěně. Jak bylo prokázáno, právě otázka plné stabilizace buněčných stěn vůči objemovým změnám adherendu je zásadní premisí pro plně funkční epoxidový spoj. Tyto navržené postupy a mechanismy byly podpořeny dosaženými výsledky předložené práce, čímž se rozšiřuje i aplikační dopad využití takto modifikovaných epoxidů pro lepení FRP kompozitů pro vlhkostně exponovaná prostředí.

9 VYBRANÁ LITERATURA

- [1] Pizzi, A. Bioadhesives for Wood and Fibres: A Critical Review. *Rev. Adhesion Adhesives*. 2013, **1**(1), 88-113.
- [2] Frihart, Ch. R. Wood Adhesion and Adhesive. R. M. Rowell. *Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton: CRC Press, 2005, 9.
- [3] Browne, F.L. a and Brouse, D. Nature of adhesion between glue and wood. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1929, **21**, 80-84.
- [4] Peckham, D. E. The mechanical theory of adhesion. *Handbook of Adhesive Technology*. 2nd. New York : Marcel Dekker, 2003.
- [5] River, B.H., Vick, C.B., Gillespie, R.H. Wood as an adherend. J.D. Minford (Ed.). *Treatise on Adhesion and Adhesives*. 7, 1991.
- [6] Dawson, B., Gallager, S., Singh, A. *Microscopic View of Wood and Coating Interaction, and Coating Performance on Wood*. 2003, 228.
- [7] Gindl, W., Dessipri, E., Wimmer, R. Using UV-microscopy to study the diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood. 2002, *Holzforschung* **56** (1), 103-107.
- [8] Tarkow, H., Feist, W.C., Southerland, C.F. Interpretation of wood and polymeric materials, II: Penetration versus molecular size. *Forest Products Journal* **16**(10), 61-65.
- [9] Sellers, T. Adhesive in the Wood Industry. A. Pizzi a K. (Eds.) Mittal. *Handbook of adhesive Technology*. New York : Marcel Dekker, 1994, 599-614.
- [10] Saiki, H. The effect of the penetration of adhesives into cell wallson the failure of wood bonding. 1984, *Mokuzai Gakkaishi* **30** (1), 88-92.
- [11] Nearn, W.T. Wood-adhesive interface relations. 1965, *Official Digest. Federation of Societies for Paint Technology* **37**, 720-733.
- [12] Smith, L.A., Côte, W.A. Studies on the penetration of phenol-formaldehyde resin into wood cell walls with SEM and energy-dispersive x-ray analyzer. 1971, *Wood and Fiber Science* **3**(1), 56-57.
- [13] Marcinko, J.J., Devathala, S., Rinaldi, P.L., Bao, S. Investigating the molecular and bulk dynamics of pMDI/wood and UF/wood composites. 1998, *Forest Product Journal* **48**(6), 81-84.
- [14] Bolton, A.J., Dinwoodie, J.M., Davies, D.A. The validity of the use of SEM/EDAX as a tool for the detection of the UF resin penetration into the wood cell walls in particleboard. 1988, *Wood Science and Technology* **22**(4), 345-356.
- [15] Furuno, T., Saiki, H. Comparative observations with fluorescence and scanning microscopy of cell walls adhering to the glue on fractured surfaces of wood-glue joints. 1988, *Mokuzai Gakkaishi* **34**(5), 409-416.
- [16] Gindl, W., Dessipri, E., Wimmer, R. Using UV-microscopy to study the diffusion of melamine-urea-formaldehyde resinin cell walls of spruce wood. 2002, *Holzforschung* **56**, 103-107.
- [17] Gindl, W., Kupta, H.S. Cell wall hardness and Young`s modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **33**(8), 1141-1145.
- [18] Johnson, S.E., Kamke, F.A. Quantitative Analysis of Gross Adhesive Penetration in Wood Using Fluorescence Microscopy. *Journal of Adhesion*. 1992, **40**, 47-61.
- [19] Pizzi, A. *Advanced Wood Adhesive Technology*. 1994, New York:Marcel Dekker, 31-39, 92-98
- [20] Salehuddin, A. A Unifying physico-chemical theory for cellulose and wood and its application in gluing. Ph.D. Thesis, North Carolina State University at Raleigh, 1970.

- [21] Tsoumis, G. Science and Technology of Wood: Structure, Properties and Utilization. 1991, New York: Van Nostrand Reinhold, 494.
- [22] Frihart, Ch.R., Brandon, R., Ibach, R.E. Selectivity of Bonding for Modified Wood. *Proceedings of the Adhesion Society*. 2004, **27**(1), 329-331.
- [23] Wheeler, A.S., Hutchinson, A.R. Resin repairs to timber structures. *Journal of Adhesion and Adhesives*. 1998, **18**, 1-13.
- [24] Vick, C. B., Richter, K., River, B. H. *Hydroxymethylated resorcinol coupling agent and method for bonding wood*. U.S. Patent 5 543 487, USDA assignee 1996
- [25] Kurt, R., Miltz, H., Mai, C. Hydroxymethylated resorcinol (HMR) priming agent for improved bondability of wax-treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2008, **66** (5).
- [26] Vick, C. B. Hydroxymethylated Resorcinol Coupling Agent for Enhanced Adhesion of Epoxy and Other Thermosetting Adhesives to Wood. *Proceedings of the 1996 symposium by U.S. Department of Agriculture Forest Service, Forest Products Laboratory and the Forest Products Society*. 1995, 47-55.
- [27] Son, J., Gardner, D.J. Dimensional stability measurements of thin wood veneers using the Wilhelmy plate technique. *Wood Fiber Science*. 2004, **36**(1), 98-106.
- [28] Son, J., Tze, W.T.Y., Gardner, D.J. Thermal behaviour of hydroxymethylated resorcinol (HMR)-treated wood. *Wood and Fiber Science*. 2005, **37**(2), 220-231.
- [29] Chandler, J., Frihart, Ch. R. Assessment of increased wet-wood strength for epoxy bonded samples using a melamine-urea-formaldehyde priming agent. *Proc. of the Wood Adhesive 2005*. San Diego : Forest Products Society, 2005, 99-106.
- [30] Riew, C.K., Kinloch, A.J. *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*. Washington : American Chemical Society, 1996.
- [31] Trimble, B. S. *Durability and Mode-I Fracture of Fiber-Reinforced Plastic (FRP)/Wood Interface Bond*, MSc. Thesis. West Virginia University, 1999.
- [32] Gardner, D.J., Davalos, J.F., Munipalle, U.M. Adhesive Bonding of Pultruded Fiber-Reinforced Plastic to Wood. *Forest Products Journal*. 1994, **44**(5), 62-66.
- [33] Sellers, T., Miller, G.D. Evaluations of Three Adhesive Systems for CCA-Treated Lumber. *Forest Products Journal*. 1997, **47**(10), 73-76.
- [34] Raftery, G. M., Harte, A. M., Rodd, P. D. Bond quality at the FRP–wood interface using wood-laminating adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2009, **29**, 101-110.
- [35] Raftery, G. M., Harte, A. M., Rodd, P. D. Bonding of FRP materials to wood using thin epoxy gluelines. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2009, **29**, 580-588.
- [36] Peckham, D. E. The mechanical theory of adhesion. *Handbook of Adhesive Technology*. 2nd. New York: Marcel Dekker, 2003, 4.
- [37] Young, R.J., Beaumont, P.W.R. Failure of brittle polymers by slow crack growth (part 3). 1977, *Journal of Material Science*. **12**, 684-692.
- [38] Lange, F. F., Radford, K.C. Fracture Energy of an Epoxy. *Journal of Material Science*. 1971, **6**(9), 1197-1203.
- [39] Kim, B.Ch., Park, S.W., Lee, D.G. Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite. *Composite Structures*. 2008, **86**(1-3), 69-77.
- [40] Blackman, B. R. K., et al. The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymer. *Journal of Materials Science*. 2007, **42**(16), 7049-7051.
- [41] Johnsen, B. B., Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Sprenger, S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*. 2007, **48**, 530-541.
- [42] Wang, G. T., Liua, H. Y., Saintierb, N., Mai, Y. W. Cyclic fatigue of polymer nanocomposites. *Engineering Failure Analysis*. 2009, **16**(8), 2635–2645.

- [43] Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F., Friedrich, K. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics*. 2006, **73**(16), 2375–2398.
- [44] Zhao, S., Schadlera, L. S., Hillborgb, H., Aulettab, T. Improvements and mechanisms of fracture and fatigue properties of well-dispersed alumina/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2008, **68**(14), 2976–2982.
- [45] Ma, J., Xu, J., Ren, J. H., Yu, Z. Z., & Mai, Y. W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 2003, **44**(16), 4619–4624.
- [46] Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhang, Y., He, C. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006, **37**(11), 1890–1896.
- [47] Diotallevi, F., Mulder, B. The cellulose synthase complex: A polymerization driven supramolecular motor. *Biophysical Journal*. 2007, **92**, 2666-2673.
- [48] Lu, J., Askeland, P., Drzal, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*. 2008, **49**, 1285-1296.
- [49] Omrani, A., Simon, L.C., Rostami, A. A. Influences of cellulose nanofiber on the epoxy network formation. *Materials Science and Engineering*. 2008, **490**, 131-137.
- [50] Cai, X., Riedl, B., Zhang, S.Y., Wan, H. Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin. *Wood Fiber Science*. 2007, **39**(2), 307-318
- [51] Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Köpke, U., Fiedler, B., Schulte, K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*. 2004, **64**, 2363-2371
- [52] Plötze, M., Niemi, P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry. *European Journal of Wood Production*, 2011, 649-657.

10 ABSTRACT

According to the requirements of EC5, phenolic and amine-based adhesives may be used for wooden load-bearing structural members. Traditional formaldehyde adhesives have proven to be very durable and are entirely adequate for use in products that are permanently exposed to the weather. New possible structural adhesives, such as isocyanate, epoxies and emulsion isocyanate, do not have a history of long-term performance in service environments, so accelerated laboratory exposure tests are used to estimate their long-term performance. Epoxies form highly durable bonds with many substrates but are usually not considered capable of forming completely durable bonds with wood due to unsatisfactory results obtained from accelerated tests. Epoxy-bond failure mechanisms have not been described. Epoxy adhesives are limited because they are expensive compared with commonly-used wood adhesives. Thus, epoxies have generally been limited to the wood bonding market where other adhesives do not perform well, i.e. in applications such as wood repair and room temperature bonding with low or no bonding pressures. The rehabilitation of historical timber structures via techniques for the reinforcement of structural timber elements is commonly based on the use of structural adhesive (such as epoxy-type adhesive) with external FRP application on site. These on-site bonding techniques have been applied for some decades. A lack of knowledge regarding epoxy behaviour in bond line performance under severe hygrothermal stresses has been identified. It is currently hindering the wider exploitation of the discussed adhesives.

This is the reason why the focus of this thesis is on the microstructural interface between epoxy adhesive/formaldehyde resin and wood adherend. Better understanding would enable the more precise determination of the mechanism by which they interact under elevated moisture conditions. In order to detect adhesive penetration, nanoscale particles were dispersed in the tested adhesive to allow it to be precisely identified within the cell structure of the wood.

The different type of adhesive penetration was detected into the sub-microscopy level of wood structure, whereupon the formaldehyde-based resin penetrated all the primary and secondary cell walls completely, while the epoxy only wet the surface of the external S3 secondary wall from the cell lumina. Other aspects of wood bond lines using epoxy adhesive were investigated to assess the influence of epoxy modification on the final durability of bond lines. This modification was mainly performed by using nanoparticles to increase the durability of glued assemblies, or by chemical modification of adhesive using epoxy functional silane. The impact of epoxy modification have demonstrated an increase of the resistance of bonds subjected to moisture exposure.

The durability of FRP/wood bond lines fabricated using the epoxy technique was investigated. One general result of the durability tests on these types of joints was the finding that bonded carbon fibre reinforcing composites (CFRP) with spruce wood show higher durability than glass fibre fabrics (GFRP). A more detailed analysis was performed with regard to the impact of wood species (spruce, pine, larch and oak) on final bond durability.

From the achieved results of the experiments it can be concluded that durability of epoxy bonds can be significantly improved by suitable epoxy modification. It was proved that the usage of nanoparticles in adhesive can provide more resistance to moisture exposure, while at the same time chemical silane modification increases the chemical affinity of adhesive to wood cell walls. Such suitable modifications, together with the gained knowledge of epoxy bond line behaviour, expand the options for the effective and safe application of adhesives to reinforcement via on-site techniques. Moreover, these modifications have an impact on the bonding of FRP composites to wood even in moisture-exposed environments.