



Fakulta stavební
Katedra architektury

Neinvazivní metody stabilizace a zpevňování historických omítek

Non-invasive methods of stabilization and consolidation
of the historical surfaces

Habilitační práce

Habilitační obor: Architektura a stavitelství

Ing. Klára Kroftová, PhD.

Praha, 2018



Fakulta stavební
Katedra architektury

Prohlašuji, že jsem habilitační práci vypracovala samostatně, pouze z výsledků své práce, prováděné v rámci výzkumných projektů a ve spolupráci s pracovišti VŠCHT v Praze a CPS UTB Zlín, a citovaných pramenů a literatury.

V Praze 15. 1. 2018

.....
Ing. Klára Kroftová, PhD.

Anotace

Práce se zabývá analýzou možností užití nanomateriálů v památkové péči při obnově, stabilizaci, konzervaci a restauraci historických materiálů, prezentuje stav současného poznání uvedené problematiky a dílčí výsledky experimentálního výzkumu (laboratorního a in-situ) zaměřeného na aplikaci vybraných nanomateriálů (nanotextilií a nanosuspenzí) na povrchy historických materiálů, především omítky.

Klíčová slova

památková péče, nanomateriály, nanosuspenze, nanotextilie, nanočástice, omítka

Annotatiton

The paper analyzes the possibility of the use of nanomaterials in monument care in resurgence, stabilization, preservation and restoration of historical materials, presents the current state of knowledge of mentioned problems and partial results of experimental research (laboratory and in-situ) focused on the application of selected nanomaterials (nanotextiles and nanosuspension) on the surfaces of historical materials, especially plaster.

Keywords

Cultural heritage, conservation, nanomaterials, nanosuspension, nanotextiles, plaster

OBSAH

	Str.
1. ÚVOD	9
2. HLAVNÍ POŽADAVKY SOUČASNÉ PAMÁTKOVÉ PÉČE PŘI OBNOVĚ HISTORICKÝCH STAVEB	11
3. PŘEDMĚT A CÍLE HABILITAČNÍ PRÁCE	15
4. MATERIÁLY A TECHNOLOGIE HISTORICKÝCH OMÍTEK	17
4.1. Stručný vývoj historických omítek	19
4.2. Přísady do historických malt	27
4.3. Barevné přísady a přídavky do historických omítkových malt	28
5. TRVANLIVOST A DEGRADACE HISTORICKÝCH OMÍTEK	30
6. OBNOVA HISTORICKÝCH OMÍTEK	39
6.1. Historické omítky se zvýšenou vlhkostí a salinitou	40
6.2. Sanace a konsolidace historických omítek	42
7. NANOTECHNOLOGIE	55
7.1. Historický přehled	55
7.2. Nanotechnologie – základní pojmy a vlastnosti	58
7.3. Nanomateriály a možnosti jejich uplatnění v památkové péči	60
7.4. Současný stav poznání – užití nanomateriálů v péči o památky	66
7.5. Vybrané příklady aplikace nanomateriálů při obnově památek	72
8. EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM, TECHNOLOGIE VÝROBY, POUŽITÉ MATERIÁLY A METODY	79
8.1. Příprava a výběr nanotextilií pro experimentální výzkum a jejich aplikace na omítky historických budov	81
8.1.1. Technologie výroby nanotextilií	81
8.1.2. Požadované vlastnosti nanotextilií, výběr nanotextilií	84
8.1.2.1. Příprava nanotextilií bez dopantů pro výzkumné práce	85
8.1.2.2. Příprava nanotextilií s dopanty pro výzkumné práce	87
8.2. Experimentální výzkum vlastností testovaných nanotextilií z hlediska požadavků památkové péče	90
8.2.1. Teplota skelného přechodu nanotextilií	90
8.2.2. Stanovení množství nanočástic Ag a TiO ₂ v nanotextiliích	92
8.2.3. Experimentální výzkum biocidní účinnosti nanotextilií	93
8.3. Výzkum technologie aplikace nanotextilií na omítky historických budov	98
8.3.1. Technologie aplikace nanotextilií	99
8.3.2. Ověření míry adheze vybraných nanotextilií na povrch historických omítek pomocí skenovací mikroskopie	107
8.3.3. Aplikace nanotextilií in-situ: Klášter premonstrátů v Teplé	112
8.3.4. Experimentální výzkum změny barevnosti vlivem aplikace nanotextilií na povrch omítky	115
8.3.5. Stanovení difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy historických omítek opatřených nanotextilií	119
8.4. Shrnutí výsledků experimentálního a teoretického výzkumu nanotextilií	123
8.4.1. Závěr	126

8.5. Příprava a výběr nanosuspenzí pro experimentální výzkum, jejich aplikace na omítky historické objekty a jejich části	129
8.5.1. Technologie výroby nanosuspenzí	129
8.5.2. Testované nanosuspenze	131
8.6. Experimentální výzkum vlastností testovaných nanosuspenzí připravených syntézou $\text{Ca}(\text{OH})_2$	135
8.6.1. Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD analýza) krystalické struktury testovaných nanosuspenzí	135
8.6.2. Skenovací elektronová mikroskopie pro zjištění morfologie nanočástic testovaných nanosuspenzí	137
8.6.3. DLS distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$	140
8.6.4. Sedimentace nanosuspenzí	141
8.6.5. Stanovení pH testovaných nanosuspenzí	145
8.7. Hloubka penetrace nanosuspenzí	146
8.8. Experimentální výzkum míry konsolidace omítek nanosuspenzemi	149
8.8.1. Ověření míry depozice konsolidačních prostředků pomocí skenovací mikroskopie	150
8.8.2. Odtrhový „Scotch tape test“	154
8.9. Změna barevnosti povrchu – Měření spektrofotometrem	158
8.10. Shrnutí výsledků teoretického a experimentálního výzkumu nanosuspenzí	161
8.10.1. Závěr	164
9. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO A TEORETICKÉHO VÝZKUMU Z HLEDISKA PLÁNOVANÝCH CÍLŮ	166
9.1. Formulace cílů a zaměření dalšího výzkumu	166
10. ZÁVĚR	168
11. LITERATURA	169
10.1. Publikované odborné články a příspěvky na konferencích	173

1. ÚVOD

Pietní vztah společnosti ke kulturnímu dědictví a snahy o jeho uchování jsou projevem moderní společnosti a základním předpokladem pro předání naší kultury, tradice, chování a myšlení budoucím generacím. Historická stavba je mimo jiné také nositelem informací o stavebních technikách, technologiích a řemeslech minulosti (Obr. 1). Současné trendy v památkové péči se výrazně odlišují od praxe, která se uplatňovala ještě před dvaceti pětadvaceti lety, kdy hlavním cílem památkové péče bylo udržení autentického vzhledu i za cenu podstatné výměny materiálu, případně i za cenu převzetí nosné funkce novými konstrukcemi. Původní nosné konstrukce se někdy zachovávaly (a v některých případech se tak stále děje) jen jako pohledová kulisa (běžné bylo například zavěšení původních trámových stropů na ocelové nosníky, resp. zachování pouze fasád objektu, zatímco vnitřní konstrukce byly provedeny moderními materiály a postupy).



Obr. 1 Příklady památkově chráněných objektů před obnovou: a) klášter Plasy; b) klášter Teplá; c) Hrad Bečov nad Teplou; d) hrad Švihov (Foto K. Kroftová)

Na výrazu historických staveb v jednotlivých slohových epochách se významným způsobem podílí povrchová úprava staveb, která objektu vtiskuje finální podobu a dotváří stavební dílo. Historická omítka představuje cenný hmotný doklad vývoje řemeslných dovedností, stupně technické vyspělosti, ale také vývoje architektury, stavebnictví a jako takové by jí při obnově měla být věnována vysoká pozornost.

2. HLAVNÍ POŽADAVKY SOUČASNÉ PAMÁTKOVÉ PÉČE PŘI OBNOVĚ HISTORICKÝCH STAVEB

„...Architekt, tvořící v historickém prostředí, se musí chovat jako dobře vychovaný host v ušlechtilé společnosti“.

Pavel Janák

Současná památková péče vychází z požadavků reverzibilních a neinvazivních zásahů do konstrukcí a stavby obecně, resp. z požadavku minimalizace, tak aby nedošlo k narušení intaktně zachovaných částí konstrukce a ke ztrátě historických hodnot. Z těchto důvodů se v současnosti při obnově památkově chráněných objektů kladou vysoké nároky na konzervaci historické materie a zachování autentického výrazu objektu jako představitele hodnoty stáří. V kontrastu s těmito požadavky jsou některé uplatňované postupy obnovy nemovitého kulturního dědictví, které jsou založeny především na tradičních metodách a použití konvenčních materiálů, které ne vždy splňují požadavky na minimalizaci trvalých a neodstranitelných zásahů a často postrádají potřebnou kompatibilitu s původními uměleckými a stavebními díly a především trvanlivost ve vztahu ke změnám vnějšího prostředí a lidské činnosti.

Obnova památek představuje široké spektrum činností a mezioborových znalostí s cílem prodloužit životnost historické substance a zabránit nenávratné ztrátě památkových hodnot. Tento přístup k obnově památek vyžaduje hluboké znalosti o historické stavbě samotné, ale také klade vysoké nároky na materiály a technologie obnovy.

Historický vývoj památkové péče vyústil v metodický pluralismus, kde volba přístupu k obnově je založena především na průzkumu a identifikaci hodnot památky, ale také na zohlednění požadované současné funkce, ze kterých na základě konkrétní situace vyplývají individuální požadavky na metodické principy (Obr. 2). Multidisciplinární přístup k obnově staveb je klíčovým faktorem úspěšného zásahu do historické materie a stejně tak spolupráce vědců, restaurátorů, památkářů a techniků je základem pro zdokonalování a zušlechťování restaurátorských, konzervačních a sanačních zásahů. Dalším významným faktorem památkově pojaté obnovy staveb je znalost řemesel, která jsou s historickými konstrukcemi a materiály spjata a jejichž zachování není bez jejich užívání možné.

Při obnově památek patří v současné době k hlavním uplatňovaným směrům především konzervace a restaurace všech zachovaných autentických částí a prvků stavby, které jsou v souladu s požadavky neinvazivních a reverzibilních (resp. retreatabilních) zásahů. Nedílnou součástí obnovy památek je odstranění závad a příčin poruch a provedení všech opatření zajišťujících trvanlivost a optimální životnost obnovené stavby.

Památková péče z hlediska dnešního pojetí představuje soubor činností a prostředků s cílem zachovat kulturní památky (hodnoty) minulosti, předávat o nich vědomosti laické i odborné veřejnosti a zajistit jejich uchování budoucím generacím.

Pozn.: Péče o památky je realizována na základě zákona č. 20 / 1987 Sb., o státní památkové péči, který vedle své hlavní náplně, tj. ochrany památek jako součástí kulturního dědictví, vymezil orgány památkové péče, zavedl památkovou inspekci a stanovil sankce při jeho porušení.

Od roku 2011 byl na Ministerstvu kultury ČR připravován nový zákon o ochraně památkového fondu (památkový zákon), jež měl posílit ochranu památkového fondu jako dokladu historického vývoje společnosti, tvůrčích schopností lidstva a významných historických událostí. Návrh připravovaného zákona vycházel ze zásady, že základní povinností památkové péče každého státu je ochrana, zachování, využívání, údržba, prezentace a předání kulturního dědictví dalším generacím. Cílem památkové péče je uchovávat specifickou součást kulturního bohatství společnosti pokud možno v původním stavu a

v původním prostředí pro následující generace v souladu s udržitelným rozvojem společnosti, což je možné jen díky omezování negativních vlivů na kulturní dědictví. V návaznosti na tento obecný cíl památkové péče lze jako hlavní cíl nového zákona o ochraně památkového fondu definovat zajištění optimální ochrany památkového fondu efektivním, co nejméně nákladným a transparentním způsobem¹. Návrh zákona měl ambici zajistit ochranu památkového fondu metodami odpovídajícími stavu poznání ve druhé dekádě 21. století. Návrh zákona byl projednáván Poslaneckou sněmovnou Parlamentu ČR od prosince 2015, nicméně dne 13. července 2017 byl zamítnut. Nadále tak zůstává v platnosti zákon č. 20 / 1987 Sb., o státní památkové péči a jeho nahrazení moderním předpisem se odkládá na neurčito.



Obr. 2 Příklady historických objektů dokládající rozmanitost nemovitého památkového fondu, která zakládá na metodický pluralismus přístupu k jejich obnově: a) hydroelektrárna a regulace Labe, Nymburk (1923); b) vodní mlýn, Slup, poč. 17. století; c) románský kostel sv. Jakuba Většího ve Vrutku (13. století); d) areál historických vinných sklepů Petrov – Plzeň (18.-19. století); e) hrad Karlštejn (současný vzhled po puristické úpravě J. Mockerem, 2. polovina 19. století); f) zřícenina hradu Choustník, konec 13. století (Foto K. Kroftová)

Současný přístup k památkové péči vychází především z následujících základních principů (dostupné online: <http://www.npu.cz/pro-odborniky/pamatky-a-pamatkova-pece/>):

- požadavek preventivní péče,
- nutnost důkladného poznání památky, provedení průzkumu a dokumentace,
- ochrana originální hmotné substance jako nositele hodnoty stáří,
- o památku je nejvhodnější pečovat užitím historických materiálů a technologií a tím je zároveň zachovat budoucím generacím,
- obnova památky musí vyváženě zohledňovat uchování historických hodnot památky a možnosti její „živé funkce“, která je nejlepší zárukou udržení památky,

¹ Dostupné online: <http://www.psp.cz/sqw/historie.sqw?o=7&T=666>

<https://www.mkcr.cz/priprava-noveho-pamatkového-zákona-2011-2017-255.html>

Důvodová zpráva k zákonu o ochraně památkového fondu po schválení vládou ve stavu k 2. prosinci 2015

- *rekonstrukce starších stavů se musí zastavit tam, kde začíná hypotéza,*
- *je nutné chránit památku i prostředí, ve kterém se nachází, transport památky je přípustný pouze ve výjimečných, odůvodněných případech.*

Při obnově historických a památkově chráněných objektů je důraz kladen na minimalizaci zásahů tak, aby byla zachována autenticita, historická materie a hodnota jak celku, tak i detailu. Péče o historické objekty vychází z požadavků, aby použité technologické postupy a materiály nenarušovaly původní stavební řešení, historickou, stavebně-architektonickou ani dokumentační hodnotu a nepředstavovaly rozsáhlejší zásahy do stavební památky. Důvodem je poznání, že každá dochovaná autentická část stavby je nositelem významných informací o stavebních principech, technikách a technologiích minulosti, a jejich zánik představuje nenahraditelnou ztrátu.

K prohloubení zájmu o zachování hmotné podstaty památek přispěly mimo jiné metody průzkumu, které významně rozšířily možnosti poznání. Některé z nich mají zásadní důležitost - např. dendrochronologie, která umožňuje absolutní datování dřeva i zjištění jeho původu, trasologie, která se zabývá způsoby opracování dřeva, kamene a dalších materiálů, petrologie, která pomáhá rozlišit stavební etapy a nalézt lomy, ve kterých byl stavební kámen těžen apod. Při restaurování se také běžně užívá chemická a mikroskopická analýza např. pro zjištění sledu a složení vrstev nátěrů, v archeologii např. pylová analýza umožňující poznání biotopu odpovídajícího době vytvoření kulturní vrstvy, provádí se odběr nanovzorků, modeluje se umělé a urychlené stárnutí a mnoho dalších. Také soudobé měřičské a skenovací metody umožňují velmi přesnou dokumentaci skutečné podoby stavby, včetně vytvoření prostorového modelu atd. Zpřesňují se i metody posuzování konstrukcí, měření deformací, zjišťování vlastností materiálů, matematické modelování umožňuje výpočet deformací, průběhu vnitřních sil a spolupůsobení konstrukcí i u velmi složitých staveb.

Kromě poznání a zachování hmotné podstaty historické stavby klade památková péče důraz na zachování původní funkce konstrukcí. Velký význam má zachování nosné funkce zejména u těch historických konstrukcí, které jsou pouze částečně narušené, jejichž materiál je částečně degradován, případně dochází k určitému přetížení konstrukce. Oprava a zajištění funkce nosných konstrukcí zaujímá významné místo mimo jiné i proto, že nosné konstrukce většinou tvoří převažující část hmoty stavby a jsou tedy podstatnou součástí její památkové hodnoty.

Předmětem současné památkové péče jsou i stavby, jejichž předpokládaná životnost byla nízká (někdy jen několik desetiletí), například užitkové venkovské stavby, hospodářské a průmyslové stavby. Účelu a charakteru staveb odpovídala i volba materiálů, dimenze prvků a způsob provedení stavby. O to vzácnější jsou stavby, které se navzdory tomu zachovaly bez podstatnějších přestaveb. U těchto staveb je zvláště důležité zachování nejen hlavních (nosných) konstrukcí, ale také všech autentických prvků, detailů a povrchů.

V neposlední řadě je do výčtu nutné zařadit také objekty, které se nacházejí v historickém prostředí, ale nejsou předmětem památkové péče. Také u těchto staveb je vhodné chránit jejich historické hodnoty – detaily, materiály a konstrukce - mimo jiné z důvodu zachování celistvého výrazu historického prostředí. Památková ochrana městských staveb z 19. století představuje důležitý segment vzhledem k vysoké kvalitě těchto staveb, ve kterých se zachovalo mnoho doplňkových stavebních prvků, jako jsou okna, dveře, podlahy, omítky, štukové prvky, dekorativní malby apod. (Obr. 3). Stavby z 19. století poskytují mnohdy velmi plastický obraz životního stylu své doby a zároveň jsou v jejich stavebních prvcích zachovány principy a technologie tradičních řemesel. U těchto staveb je třeba důsledně chránit všechny prvky a najít způsoby jak efektivně opravovat zejména štukové a dřevěné



Obr. 3 Příklad městského činžovního domu z počátku 20. století s dochovanou dekorativní úpravou průčelí a výplněmi otvorů (Praha – Smíchov, foto K. Kroftová)



Obr. 4 Příklad znehodnocení stavby v důsledku působení cyklických zatěžovacích účinků a vlivů především teploty, vlhkosti a zanedbání péče (Praha – Libeň, v současné době již zbouráno, foto K. Kroftová)

prvky, které při opravách často zanikají. Týká se to zejména oken, která jsou v masovém měřítku nahrazována eurookny a okny plastovými, ale také dveří, podlahových konstrukcí a řady dalších interiérových i exteriérových prvků a konstrukcí, jejichž nevhodná výměna poškozuje výraz nejen stavby samotné, ale i celé uliční fronty, resp. v masovějším měřítku i celého území. Neméně podstatnou součástí výrazu historických staveb jsou jejich povrchové úpravy, které jsou vystaveny intenzivnímu působení vnějších zatížení a účinků, které vedou k jejich destrukci (Obr. 4).

Současná památková péče klade při obnově historických a památkově chráněných budov zvýšený důraz na aplikaci tradičních materiálů a technologií, které disponují obdobnými vlastnostmi jako původní materiály a konstrukční prvky stavby. Oprávněným východiskem památkové péče je proto požadavek, aby použité technologické postupy a materiály nenarušovaly historickou, stavebně architektonickou ani dokumentační hodnotu původního stavebního řešení a nepředstavovaly rozsáhlejší zásahy do stavební památky.

V souladu s požadavky udržitelnosti je také nutné při obnově historických objektů vytvořit předpoklady pro dlouhodobé užívání obnoveného objektu bez významného narušení jeho identity.

3. PŘEDMĚT A CÍLE VÝZKUMNÝCH PRACÍ

Hlavním cílem výzkumných prací bylo získání nových poznatků o možnostech spolehlivého a trvanlivého uplatnění nanomateriálů v péči o stavební památky. Těžiště experimentálních a teoretických testů nanomateriálů (nanotextilií a nanosuspenzí) bylo zaměřeno především na uplatnění nanotechnologií při stabilizaci, restauraci a konzervaci historických povrchových úprav částečně narušených degradačními procesy, popř. povrchových úprav opatřených nástěnnou malbou. Základními požadavky, z nichž výzkum vycházel, byly požadavky neinvazivnosti, reverzibility, spolehlivosti, trvanlivosti, inertnosti zásahu k dochované materii a minimalizace vizuálních a dalších změn tak, aby byla zachována historická hodnota památkových objektů.

Experimentální výzkum s uvedeným zaměřením byl realizován v několika úrovních a hlavní cíle experimentálního a teoretického výzkumu lze následně shrnout:

- a) Studijní a vyhledávací výzkum materiálů a technologií pro obnovu historických povrchových úprav:
 - **formulace současných požadavků památkové péče** při obnově povrchových úprav a omítek historických a památkově chráněných objektů, především omítkových souvrství (včetně souvrství opatřených nástěnnými a nástropními malbami), pro povrchovou aplikaci, analýza vzájemné interakce, odolnosti vzhledem k agresivnímu prostředí a extrémním účinkům a vlivům, požadavkům na zachování a nenarušení historické hodnoty restaurovaných, resp. konzervovaných omítek,
 - **studie a zhodnocení současného stavu poznání** – materiálů a technologií - z hlediska konzervačních a restaurátorských postupů používaných při obnově povrchových úprav a omítek,
 - **studie a zhodnocení současných technologií a materiálů** na bázi vápenných nanodisperzí pro stabilizaci, sanaci a obnovu historických omítek, především omítkových souvrství, včetně souvrství opatřených nástěnnými a nástropními malbami, pro aplikaci metodou injektáže a povrchovou aplikací, analýza vzájemné interakce, odolnosti vzhledem k agresivnímu prostředí a extrémním účinkům a vlivům, požadavkům na zachování a nenarušení historické hodnoty restaurovaných, resp. konzervovaných omítek,
- b) Výzkum aplikace **nanotextilií** pro užití při obnově historických konstrukcí a v památkové péči:
 - **vyhledávací studie a zhodnocení možností aplikace materiálů na bázi nanovláken** při obnově specifických částí historických staveb a jejich částí,
 - **návrh materiálů vhodných pro přípravu nanotextilií**, zajištění výroby nanotextilií, definování požadavků na podklad a vhodných podmínek pro aplikaci nanomateriálů,
 - **návrh přípravků pro zajištění přilnavosti (adheze) nanotextilií** k povrchu historické omítky a vyhodnocení aplikace nanomateriálů a technologií pro stabilizaci a zpevnění povrchovou aplikací historických omítkových souvrství.
 - **vývoj, experimentální výzkum a ověření, laboratorní a in situ, navržených nanotextilií**, vyhodnocení experimentálních výsledků testů základních fyzikálně mechanických vlastností nanotextilií na bázi vybraných nanovláken,

- **zhodnocení výsledků výzkumu** formulace závěru a rámcový návrh navazujícího výzkumu.
- c) Výzkum aplikace **nanosuspenzí Ca(OH)_2** pro užití při obnově historických konstrukcí a v památkové péči:
- **studie a zhodnocení současných technologií a materiálů** na bázi vápenných nanodisperzí pro stabilizaci, sanaci a obnovu historických omítek,
 - **návrh a vývoj nanodisperzí pro stabilizaci**, sanaci a obnovu historických omítek včetně stanovení požadavků na podklad a možnosti aplikace na souvrství opatřených nástěnnými a nástropnými malbami, zděných historických, monumentálních a památkově chráněných objektů a jejich částí pomocí aplikace materiálů na bázi nanosuspenzí Ca(OH)_2 ,
 - **experimentální ověření a testy laboratorní vlastností nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého**, vhodných vlastností (včetně stanovení požadavku na podklad) pro stabilizaci a zpevnění omítek pomocí povrchové aplikace,
 - **experimentální ověření a testy laboratorní a in situ funkčnosti nanodisperzí** při jejich aplikaci na historické omítky metodou povrchové aplikace.

4. MATERIÁLY A TECHNOLOGIE HISTORICKÝCH OMÍTEK

Aplikace materiálů na bázi nanovláken a nanosuspenzí na konsolidaci – stabilizaci a zpevnění – degradovaných a narušených historických omítek a povrchových úprav v souladu s požadavky současné památkové péče vyžaduje znalost materiálů a technologií používaných na historické omítky a úpravu jejich povrchů. V této kapitole jsou shrnuty hlavní technologické postupy a materiály používané v jednotlivých historických obdobích na omítky a povrchové úpravy zdí.

Pozn.: Problematika historických omítek tvoří velmi rozsáhlé téma a v kontextu této práce je možné pouze rámcově přiřadit základní charakteristiky omítek k jednotlivým slohovým obdobím a stručně formulovat problematiku degradace a obnovy tohoto materiálu.

Historická omítka představuje hmotný doklad řemeslných dovedností, stupně technické vyspělosti a dotváří věrohodný a celistvý výraz historických staveb. Historickou omítku je v obecné rovině možné charakterizovat jako anorganický pórovitý materiál tvořený směsí pojiva, plniva, vody, příp. přísad a barviv. Ve většině případů historických staveb sestává omítka ze souvrství několika dobových, přes sebe nanesených vrstev, včetně jejich barevných povrchových úprav, jejichž hlavní funkcí byla a dodnes stále je ochrana zdiva, vyrovnání jeho nerovností a konečná úprava spojená s docílením požadovaného estetického účinku stavby.

Provádění povrchových úprav historických objektů mělo vždy, vedle technického významu ochrany povrchu stavebního materiálu, také význam estetický, který podléhal dobovým trendům. Povrchová úprava staveb se v průběhu vývoje architektury a stavitelství měnila, přijímala různé formy, někdy velmi dokonalé, jindy velmi prosté. Vždy se ale významným způsobem podílela na výrazu jednotlivých slohových epoch, vtiskovala objektu finální podobu, dotvářela a zdokonalovala povrch stavebního díla.

Estetické působení každé stavby je dáno kombinací mnoha složek (např. zrnitost omítky, použité barevné pigmenty, způsob nanášení, výtvarné pojednání apod.), které utvářejí konečný výraz, strukturu a barvu povrchu². Na důležitost této problematiky poukazuje např. Václav Wagner ve své stati „*Na původní kámen očistiti*“ (1945), ve které vyzdvihuje výtvarnou, ochrannou a dokumentární funkci omítek a zdůrazňuje potřebu jejich ochrany³. Nejen v tomto kontextu patří péče o historické povrchové úpravy, omítky, popř. omítky opatřené nástěnnými malbami, mezi klíčové problematiky kvalitní památkové péče. V rámci obnovy historického objektu by proto péči o povrchové úpravy měla být věnována vysoká pozornost, kdy vedle znalosti základních informací o historickém vývoji omítek je neopomenutelná také znalost tradičních výrobních postupů, materiálů, degradačních procesů a možností obnovy omítkového souvrství.

Hlavními surovinami pro přípravu interiérových i exteriérových omítek byly až do počátku 19. století především vzdušné vápno a písek z lokálních zdrojů, který ovlivňoval barevnost a charakter výsledné směsi (např. v závislosti na zrnitosti, jílových složkách apod.). Jako pojivo se při výrobě omítek a zdící malty kromě vápna používaly také hlíny (jíly) a sádra, a později cement. První známý návod na míchání vápenné malty popsal již Vitruvius ve svém díle „*Deset knih o architektuře*“ v 1. století př.n.l.⁴

² HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04=23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

³ WAGNER, V. Na původní kámen očistiti, ZPP 1937, roč. 1, č. 6, str. 6

⁴ VITRUVIUS, P.M. Deset knih o architektuře, Nakladatelství TeMi, 2010, ISBN 9788086410586

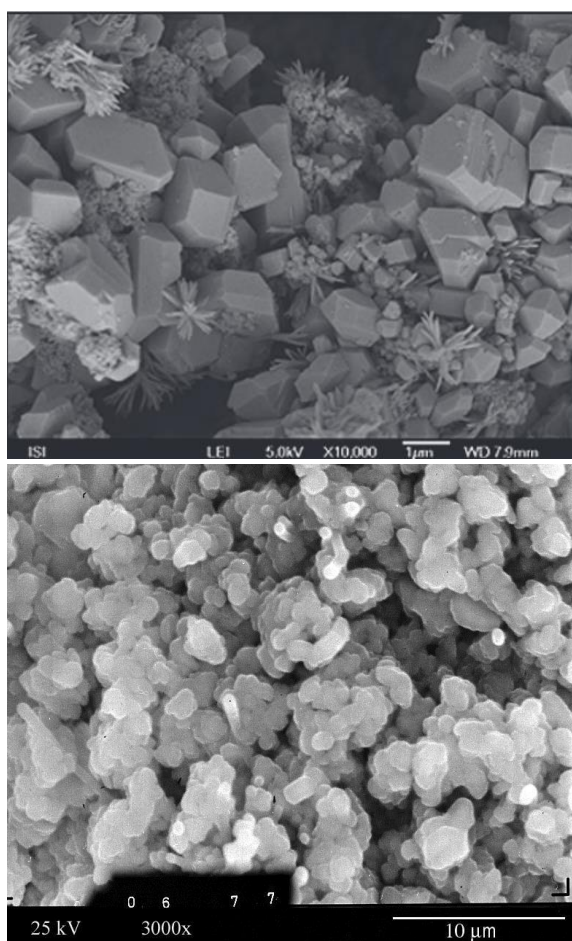
Mezi významné faktory, které v minulosti měly velký vliv na výslednou kvalitu malty, patří především empirické zkušenosti, znalosti a postupy spojené s řemeslnou zručností. Vzájemný poměr míchání a typ pojiva, plniva, přísad a množství vody jsou určující pro výslednou kvalitu maltové směsi. Obecně je možné konstatovat, že středověké omítky byly bohatší na vápno (pojivo), jehož obsah v maltě klesal tak, jak se zvyšovala jeho kvalita, až se v průběhu renesance ustálil přibližně na poměru 1:2 až 1:3 (vápenný hydrát : písek) v závislosti na použitém písku a předpokládaném užití. Vlastnosti použitého písku, zejména množství jílových částic a velikost zrn mají významný vliv na zpracovatelnost čerstvé směsi a její vlastnosti po vytvrdnutí.

Vitruvius doporučoval používat na přípravu omítkových malt směs ostrého písku (tj. křemenný písek bez jílového podílu) a kopaného písku (tj. s obsahem jílových částic) v poměru 1:1, čímž byla dosažena dobrá plasticita čerstvé směsi (v důsledku nízkého podílu jílu) a současně dostatečná

pevnost vytvrdlé směsi (zajištěná vazbou křemenných zrn)⁵. Historické omítky vykazují široké granulometrické spektrum – při rozborech omítek je možné setkat se i se zrny o velikosti až 15 mm (v některých případech i více), která ovlivňuje jak technologii přípravy a aplikace, vlastnosti finálního produktu, tak i estetické působení omítky.

Pozn.: Vápno se vyrábí pálením vápenců při teplotách 1000 – 1250 °C, při kterých dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého. První pece tvořily pouze jámy v hlíně, které byly překryty deskami vyrobenými z propletených větví a omazaných jílovými zeminami, které se postupně při výpalu zpevnily. V 18. století se začaly stavět jednoduché šachtové pece, které se postupně zdokonalovaly, a největší rozvoj výroby vápna nastal v polovině 19. století v souvislosti s rostoucími potřebami průmyslové výroby.

Pro přípravu vápenného pojiva se převážně používala vápna vzdušná (tuhnoucí na vzduchu), a vápna hydraulická (tuhnoucí i pod vodou), u kterých je proces karbonatace doplněn procesem hydratace. Hlavní složkou vzdušných vápen je oxid vápenatý (CaO) resp. hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 s různým podílem oxidu hořečnatého (MgO). Na kvalitě vápenných materiálů se podílí všechny fáze výroby a přípravy pojiva, včetně zpracování malt a jejich následné údržby během zrání (např. velmi významná je úloha vlhčení čerstvé malty, které podpoří proces karbonatace vápna). Kvalita výsledné maltové směsi je také významně ovlivněna kvalitou připravené vápenné kaše⁶, která by měla být min. 2 roky odležaná (vápenná kaše, tj.

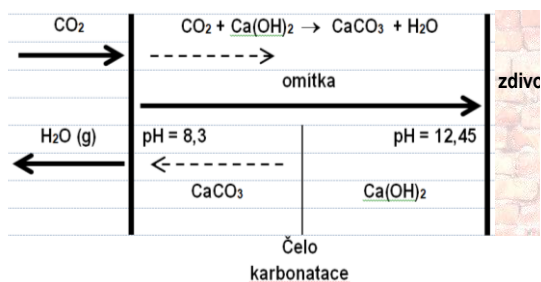


Obr.5 Snímky SEM: a) čerstvá vápenná kaše s patrnými šestiúhelníkovými krystaly portlanditu (Rovnaníková, P., 2014); b) mikrostruktura vápenné malty (Rovnaníková, P., 2016)

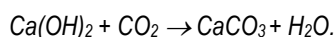
⁵ VITRUVIUS, P.M. Deset knih o architektuře, Nakladatelství TeMi, 2010, ISBN 9788086410586

⁶ „Teplota výpalu (vápna) je v rozmezí od 850 do 1200 °C. Pro hašení a uležení je vybráno dobře vypálené vápno. Vápno se hasí v hasnících s nadbytkem vody. Vzniklé vápenné mléko má po uložení do vápenných jam velikost částic do 2 mm. Tyto větší částice se časem dále rozpadají anebo sedimentují ke dnu vápenné jamy. Uležením vznikne vápenné kaše. Minimální objemová hmotnost vápenné kaše je 1400 kg/m³. Nároky na použití určují dobu uležení, která je optimálně v rozmezí 14 dnů až 3 let. Doba uležení má pozitivní vliv na velikost částic a plasticitu vápenné kaše.“

Dostupné online: http://www.calcarius.cz/technologie/Vapenna_Kase_Calcarius.pdf



Obr. 6 Znárodnění procesu karbonatace vápenné omítky: v průběhu karbonatace pevnost klesá směrem od líce omítky k líci zdiva, dokud nedojde k úplné karbonataci přítomného hydroxidu vápenatého (Rovnaníková, P., 2016)



Průběh reakce je ovlivněn teplotou, vlhkostí omítky, relativní vlhkostí vzduchu a koncentrací CO_2 ve vzduchu (příčinou výrazného zpomalení karbonatace je nízká teplota a kapalná voda v pórech omítky), (Obr.6¹⁰).

Přibližně od poloviny 19. století se vápenné omítky začaly modifikovat románským nebo portlandským cementem, který se na našem území vyrábí od roku 1860. Jako samostatné pojivo se cement uplatňoval v povrchové vrstvě zejména pemrlovaných omítek a při přípravě umělého kamene. Od hydraulického vápna se portlandský cement liší především přítomností sloučeniny, která rychle reaguje s vodou, a je nositelem počátečních i konečných pevností hydratovaného cementu. Při hydrataci, která způsobuje vytváření pevné struktury cementu, vznikají hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté a dále hydroxid vápenatý, který udílí cementové omítce dlouhodobě zásadité pH.

4.1. STRUČNÝ VÝVOJ HISTORICKÝCH OMÍTEK

Nastíněný vývoj historických omítek se omezuje pouze na omítky na bázi vápna, které pokrývají nejširší spektrum historického vývoje omítek a současně jsou předmětem výzkumu realizovaného v rámci výzkumných projektů NAKI¹¹.

Na stavbách vzniklých od 9. století je doloženo užití omítek jak v exteriéru, tak zejména v interiéru, které sloužily jako podklad pro výtvarnou výzdobu (tj. nástěnnou malbu). Průzkumy nejstarších staveb z období **Velkomoravské říše** na našem území dokládají opatření zdiva, provedeného nejčastěji z lomového kamene, silnými omítkami s bílým vápenným líčením.

směs vápna a vody, by měla mít pastovitou konzistenci – přirovnává se ke konzistenci změkklého másla, objemovou hmotnost min. 1400 g/l, Obr.5⁷). Při přípravě vápenné kaše v zimním období je důležité, aby nebyla vystavena teplotě pod bodem mrazu – v případě promrznutí kaše dochází k porušení gelového charakteru a rozvoji aglomerátů, jejichž karbonatace v maltách je pak obtížná⁸.

V technologii výroby vápenné kaše hrála rozhodující roli empirie a dovednosti stavebního mistra, které se ve většině případů předávaly ústně a postup při výrobě malt není možné pro jednotlivá historická období jednoznačně definovat.

V důsledku odležení vápenné kaše dochází ke zmenšování částic vápna, k jejich rozpadu na destičky, které mají větší plochu a tím i lepší vaznost, resp. pevnost výsledné směsi⁹. Karbonatace hydroxidu vápenatého, tj. proces tuhnutí malty, probíhá podle rovnice:

⁷ ROVNANÍKOVÁ, P.: Současný stav výzkumu a praxe v oblasti tradičních způsobů přípravy vápenných malt, Sborník textů: Problematika využití vápenné malty v prostředí torzální architektury, 2014

ROVNANÍKOVÁ, P.: Omítky historických staveb: Složení, analýzy, obnova, přednáška na konferenci KALSEM v Luhačovicích, 2016

⁸ Tamtéž

⁹ MICHOLINOVÁ, D. Příprava vápenných malt v péči o stavební památky, Informační centrum ČKAIT, Praha 2014, ISBN: 978-80-87438-57-2

¹⁰ ROVNANÍKOVÁ, P. Omítky. Chemické a technologické vlastnosti. Praha: STOP, 2002

¹¹ Experimentální výzkum byl realizován za podpory projektu NAKI DF12P01OVV37: „Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevnování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken“ (2012 – 2016) a NAKI II DG16P02M005: „Vývoj a výzkum materiálů, postupů a technologií pro restaurování, konzervaci a zpevnování historických zděných konstrukcí a povrchů a systémů preventivní ochrany historických a památkově chráněných objektů ohrožených antropogenními a přírodními riziky“, (2016 – 2022)

Z historických pramenů je patrné, že první vápenka na českém území, ukazující na zvýšenou potřebu vápna pro zdění a povrchové úpravy, byla postavena v areálu břevnovského kláštera již v roce 999 n. l.

Na základě dochovaných fragmentů je možné usuzovat, že omítky byly pravděpodobně nanášeny nahazováním a hlazeny dřevěným nástrojem.

Nálezy ze strany interiéru dokládají opatření omítek často výraznými iluzivními malbami.

Románské omítky kopírovaly nerovnosti povrchu stavby a byly většinou prováděné jako jednovrstvé nahazované, úsporně nanášené a hlazené dřevěným prkénkem (tzv. dénkem), popř. železem. Jejich složení a charakter se výrazně liší podle lokálních zdrojů, zejména písku, dostupných v místě stavby a zvyklostí stavební hutě provádějící stavbu. U většiny našich románských staveb je v omítkových maltách výrazný podíl vápna a jílovitých příměsí a vyznačují se načervenalým až nahnědlým odstínem a značnou pevností.

Románská architektura kladla důraz na kvalitu povrchu, nejčastěji kamenného a v závěru období výjimečně cihelného zdiva. Přístup k výrazu povrchu staveb se na našem území vyvíjel dvěma základními směry. Stavby z pravidelného tesaného kamene byly často ponechány neomítané a důraz byl kladen na pečlivou úpravu spár, které se buď zatíraly maltou do líce, podřezávaly nebo plasticky zdůrazňovaly (s úpravou spár rytými liniemi je možné se setkat i v případě zdiva s nepravidelnou skladbou kamenů). U staveb provedených z nepravidelných, lomových kusů kamene byl povrch omítán a na omítce byly provedeny ryté linie imitující pravidelný spárořez. Zvyk závěrečné povrchové úpravy vyspárováním a vápenným líčením se v tomto období ustálil.



Obr. 7 Pozůstatky raně gotických nástěnných maleb v kostele Nanebevzetí Panny Marie v Holubicích: a) celkový pohled; b) detail postavy Panny Marie (Foto K. Kroftová)

a)



b)



Obr. 8 a) Gotický donjon hradu v Bečově nad Teplou se zachovanými úpravami povrchů v exteriéru i interiéru; b) detail provedení omítky v interiéru donjonu, s čitelnými nerovnostmi a patrnými tahy zedníka. (Foto K. Kroftová)

Úprava povrchů byla důležitá i v případě interiérů, kdy omítky často sloužily jako podklad pro nástěnné malby (Obr. 7). V tomto případě je možné setkat se také s technicky náročnými jemnozrnnými vícevrstevnými omítkami. Na uhlazování povrchu se vedle dřeva používalo i kovové hladítko - většinou zednická lžíce.

Gotické omítky byly prováděny jako jednovrstvé, ale i dvouvrstvé (zejména v interiéru) a obsahovaly velký podíl vzdušného vápna, díky kterému docházelo během tuhnutí k rozvoji vlasových trhlinek. Používané písky byly zpravidla kopané, popř. říční z místního naleziště. Z důvodů urychlení tuhnutí a zvýšení viskozity se začaly do směsi přidávat bílkoviny (vejce), přírodní cukry (pivo), med a jiné běžně dostupné materiály¹².

Ideálem náročně provedené stavby v období gotiky byl povrch z tesaného kamene, většinou z hrubších a tmavších pískovcových kvádrů. Provedení stavby z tesaného kamene se ale vztahovalo pouze na významné, nejčastěji sakrální stavby. Ložné spáry byly prováděny tenké, s malým množstvím malty, jejíž přebytek byl roztírán tak, aby čela kamenných kvádrů zůstávala čistá (tzv. pietra rasa). V běžné gotické produkci převažuje zdivo členěné na tesané armatury a plochy lomové výplně, které se již běžně omítaly tak, aby bylo dosaženo

¹² HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04-23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

zakrytí nerovností a vytvořena iluze ideálního provedení stavby¹³. Omítka byla nanášena prudkým nahazováním, odmršťováním, v některých případech zůstala omítka neuhlazená a měla charakteristickou hrubou strukturu. Pro usnadnění nanášení se do směsi přidával větší podíl řídké vápenné kaše, která stékala po zdivu a po zatuhnutí vytvářela „plastické záclony“. Hlazení omítek se nejčastěji provádělo hranou zednické lžíce, kdy na povrchu zůstal čitelný švih zedníka (Obr. 8 b)). Hlazené gotické omítky měly pevně utažený, mírně zvlněný povrch.

Tektonické členění stavby se v období gotiky stalo důležitou součástí ideového záměru stavebníka. Významným rysem gotických staveb byl způsob úpravy kontaktu partie z kamenických článků a omítaného zdiva, který se prováděl v různých variantách a byl vždy pojednán v návaznosti na celkový výtvarný záměr objektu. Charakteristické bylo provedení hladkých paspart kolem stavebních otvorů, zdůrazněných vápnem vtíraným do vlhké omítky, popř. jiným zdobným detailem, a kontrastující hrubší povrch ve výplňových částech provedených z lomového zdiva. Omítka buď kryla kamenické články bez zvýraznění přechodu materiálů nebo vytvářela orámování architektonického prvku. Omítka také sloužila jako podklad pro další povrchovou úpravu, často s iluzivním charakterem, např. na architektonických člancích a paspartách otvorů se začala uplatňovat barva v zářivých ostrých tónech. Vrcholně gotický iluzionismus se odrážel v pojetí omítaných fasád, které se opatřovaly iluzivním kvádrováním prováděným malováním, nejčastěji dvou linek, nebo proškrabáváním. Došlo také k rozšíření figurální malby na průčelí staveb, které souviselo s uplatněním malované výzdoby interiérů. Pro nástěnnou malbu v exteriéru se používala fresková technika kombinovaná s odolnější kaseinovou temperou, která se nanášela do vlhkého zavadlého omítkového podkladu.

Vnitřní gotické omítky byly hlazené a utahované zednickou lžící nebo železným hladítkem do velmi pevného, sklovitě hladkého povrchu, který často sloužil jako podklad pro nástěnné malby, popř. se jen prostě obilil. Interiérové malby byly převážně prováděné technikou „secco“, tj. malba na zatvrdlou (suchou) omítku pigmenty smíchanými s pojivem rozpuštěným ve vodě.

V období **pozdní gotiky** se rozvíjely naturalistické tendence, které s sebou přinesly plastické ztvárnění povrchu omítek. Omítky se ponechávaly v hrubé stříkané formě, smítaly se proutěnými košťaty nebo se drásaly škrabadly apod. Zdrsnělé povrchy omítek byly kombinovány s kontrastními hlazenými plochami paspart okenních a dveřních otvorů. Nerovný rozdrásaný a narušený povrch, na který se zachycovala srážková voda, postupně degradoval a opadával, takže se tyto úpravy omítek do současnosti zachovaly pouze výjimečně.

S blížícím se nástupem renesance narůstala snaha vnímat kamenné armatury stavby jako technické prvky, které byly omítány a tektonické prvky byly pouze namalovány, většinou červenou barvou. Tento vývoj pak vyvrcholil tendencí řešit průčelí stavby pomocí pestrého nátěru s opakovanými geometrickými tvary. U pozdně gotických měšťanských domů je možné se setkat s doplněním plastických nebo hlazených omítek malovanými šambránami oken a portálů a malovaným nárožním kvádrováním, které mohly být provedeny červenou, zelenou, šedou nebo černou barvou. Vedle geometrických motivů se na fasádách objektů začala také objevovat složitější výzdoba rostlinnými a figurálními motivy. Pro malované fasády byly používány dvouvrstvé omítky s hrubozrným jádrem a štukovou vrstvou uhlazené omítky tak, aby mohly přijímat barvu nanášenou tradiční technikou „secco“, tj. vápennými, kaseinovými nebo vaječnými temperami na suchou omítku.

¹³ MACEK, P., Barevnost fasád – Průzkum, dokumentace, vyhodnocení a obnova exteriéru historických staveb, NPÚ, Praha 2009, ISBN 978-80-87104-48-4

ŠKABRADA, J., Konstrukce historických staveb, Argo, 2003, ISBN 80-7203-548-7

Například gotická omítka na hradě Pernštejn je převážně složena z pojiva z bílého vzdušného vápna a plniva z písku, který obsahuje zrna křemene, živců, slídy a drobných horninových úlomků. Vzhledem k tomu, že poměr vápenné kaše a písku se pohybuje v rozmezí 1:0,9 až 1:2,3, jedná se o maltu s poměrně širokým rozptylem kvality a trvanlivosti¹⁴.

Renesance používala omítky jednovrstvé, dvouvrstvé i vícevrstvé s vysokým podílem vzdušného vápna. Používané písky byly zpravidla kopané.

S prosazením renesančních principů se rozšířilo nové pojetí povrchových úprav a jejich barevnosti. Uplatňovaly se základní vápenné nátěry, na které byly aplikovány iluzivní malby napodobující např. nárožní bosáž a šambrány okenních a dveřních otvorů. Barva zdůrazňovala tektonickou skladbu objektu a mezi nejrozšířenější barevné odstíny patřily šedá, černá, okrová, červená a výjimečně zelená.



Obr. 9 Detail renesančního sgrafitového psaníčka s vročením 1545 na průčelí domu čp. 537 na Horním náměstí ve Slavonicích. (Foto K. Kroftová)

Pro svou nenáročnost byly v 1. polovině 16. století oblíbené jednovrstvé řezané a škrábané omítky, se kterými souvisela často uplatňovaná renesanční sgrafitová technika. Sgrafitová výzdoba se v českých zemích vyskytuje nejčastěji ve formě jednoduché rustiky, iluzivních psaníček (Obr. 9), příp. ve formě náročnější ornamentální a figurální výzdoby (Obr. 10). Mezi nejvíce rozšířené patřilo provádění rytím nebo odškrabáváním do jednovrstvé omítky, kdy reliéf byl patrný v důsledku různé hrubosti povrchů. Pro zvýšení kontrastu se používalo barevné kolorování a bohatá šrafura povrchu. Složitější technologie prováděla sgrafito dvouvrstvé, kdy první vrstva byla probarvená (intonaco colorito) a přes

¹⁴ ČERNOTOVÁ, L. Stanovení vlastností vápenných malt a omítek na bázi vápenných kaší připravených hašením různých pálených vápen, Pardubice, 2008, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Vedoucí práce L. Machačko

ní se natahovala druhá, tenčí, proškrabávaná vrstva (intonaco bianco). Probarvená vrstva byla prováděna v odstínech šedé, černé (drcené dřevěné uhlí nebo saze, spálená sláma apod.), okrové, červené (drcená cihla, pálená hlínka) apod.¹⁵.

Vedle užívání sgrafitové výzdoby se u nás na konci 16. století, především v období manýrismu, rozšířila iluzivní malba na průčelích významných staveb (např. zámek v Českém Krumlově nebo v Bechyni). Malované fasády byly prováděné technikou klasické freskové malby nebo technikou chiaroscuro (tj. s omezeným počtem barev). V závěru renesance se malba stala svébytným zdobným prvkem.

Renesanční interiéry měšťanských domů, kostelů i zámeckých objektů byly zdobeny bohatou nástěnnou malbou a v mnoha případech také štukovou výzdobou. Pro nástěnnou malbu v interiérech byly většinou užívány dvouvrstvé omítky hlazené, pro které byla jako pojivo používána sádra. Mezi další povrchové úpravy patřily omítky leštěné a zatáčené vápenným mlékem, omítky voskované a další.

Například interiérové omítky renesančního děkanského kostela Povýšení sv. Kříže v Litomyšli jsou tvořeny směsí z bílého vzdušného vápna a jemnozrnného křemenného písku v poměru 1:1,1 až 1:2,5 (poměr vápenné kaše a písku 1:0,6 až 1:1,3). Rozbor omítky ze severní venkovní fasády zámku v Litomyšli¹⁶ prokázal vysoký podíl vápna ve směsi – poměr vápenné kaše a písku 1:0,8 až 1:0,9. Vzdušné vápno zde navíc vykazuje mírně hydraulické vlastnosti a plnivo tvoří křemičité horniny s hrubšími částicemi pískovce a drobnými černými zrny¹⁷.

Barokní omítky s sebou přinesly významné změny v technologii provádění i tvorbě omítkových směsí v souvislosti s náročnými úpravami fasád i interiérů. Byly prováděny s dokonale hladkým povrchem, ostrými hranami i čistou, přesnou profilací. Na palácových stavbách 17. století se uplatnily



Obr. 10 a) Detail renesanční fasády Schwarzenberského paláce v Praze se sgrafitovou úpravou povrchu s psaníčkovým a rostlinnými motivy; b) Detail renesanční sgrafitové figurální výzdoby měšťanského domu ve Slavonicích. (Foto K. Kroftová)

¹⁵ MACEK, P., Barevnost fasád – Průzkum, dokumentace, vyhodnocení a obnova exteriéru historických staveb, NPÚ, Praha 2009, ISBN 978-80-87104-48-4

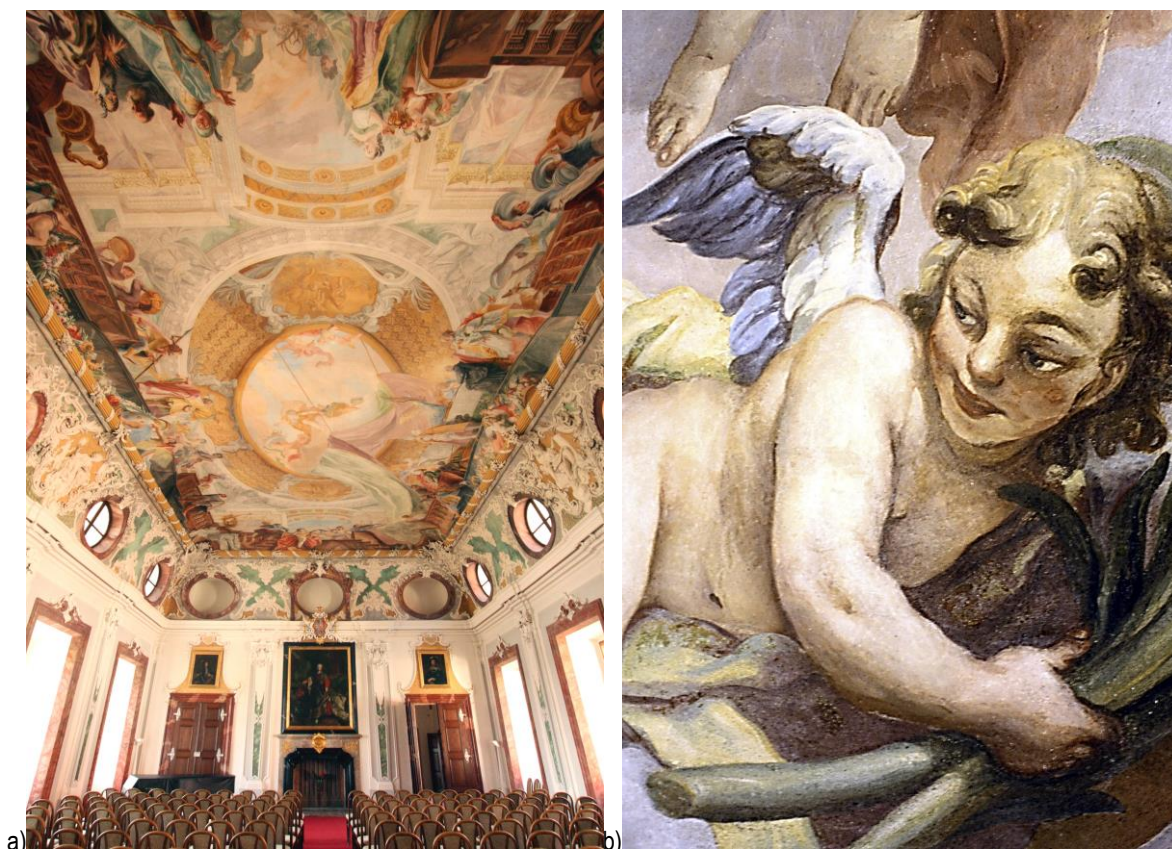
¹⁶ Koncepce obnovy sgrafitových fasád zámku v Litomyšli, odborný seminář, 15.- 16. října 2013, dostupné online: <http://up.npu.cz/download/1381214781/seminar+CZ.pdf>

¹⁷ ČERNOTOVÁ, L. Stanovení vlastností vápenných malt a omítek na bázi vápenných kaší připravených hašením různých pálených vápen, Pardubice, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Ateliér restaurování malby a sgrafita, Vedoucí práce L. MACHAČKO

nové typy omítek – nanášené a modelované plastické štukové omítky, natírané omítky (imitující kámen, tzv. badigeon), omítky napodobující mramor a mramorové inkrustace, omítky se speciálními plnivy (barevným kamínkem, drceným sklem, mušlemi, lasturami apod.), omítky napodobující skalní povrchy (tzv. grottové) nebo náročně zpracované omítky se speciálními úpravami povrchů, např. vypichováním apod. Malty byly modifikovány sádkou a dalšími přísadami pro zvýšení plasticity, barevnosti a trvanlivosti povrchů. Barevnost omítek byla dosahována buď barevnými vápennými nátěry nebo probarvením ve hmotě.

V interiérech se vedle rozvoje bohatých nástěnných maleb uplatnila technika stucco lustro, která umožňovala imitovat povrch kamene (Obr. 11). Mezi další používané techniky patřila také tvorba umělého mramoru pomocí speciálních směsí probarvovaných hmot.

Z rozborů barokních omítek vyplývá podobný poměr vápenné kaše a písku jako v renesančním období, tj. poměr 1:1,5 až 1:2,5¹⁸ (bílé vzdušné vápno k plnivu z křemičitého písku). Tento vztah mezi množstvím vápenné kaše a písku odpovídá určitému ustálení mísících poměrů, zároveň prezentuje maltu s relativně širokým rozptylem kvality a trvanlivosti.



Obr. 11 a) Nástropní freska v Tereziánském sále Břevnovského kláštera v Praze (1718 – 1740); b) Detail nástropní malby v kostele sv. Karla Boromejského ve Vídni (1715 – 1737). (Foto K. Kroftová)

¹⁸ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04-23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

ČERNOTOVÁ, L. Stanovení vlastností vápenných malt a omítek na bázi vápenných kaší připravených hašením různých pálených vápen, Pardubice, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Ateliér restaurování malby a sgrafita, Vedoucí práce L. MACHAČKO

Klasicistní omítky byly precizně prováděny jako vápenné dvouvrstvé, příp. vícevrstvé, hlazené převážně dřevem, popř. plstí. Vnější výraz stavby byl oproti baroku střídmý a byl vytvořen především monochromním barevným nátěrem zejména v odstínech šedé, šedozelené, zelené a okrové (Obr. 19). Ve srovnání s předchozími slohy byl aparát klasicistní architektury méně dynamický a byl modelován z ruky, ale také v dílně ve formě prefabrikovaných terakotových nebo sádrových dílců, které byly k povrchu připevněny skobami a maltou (např. festony podokenních parapetů).



Obr. 12 Empírový zámek Kačina (1806 – 1824) nedaleko Kutné Hory: a) Monochromního řešení barevnosti vnějšího pláště zámku; b) Detail omítky a suprafenestry zámeckého okna. (Foto K.

Období **neoslohové architektury** čerpalo své předlohy v historických obdobích, jejich provedení však pouze imitovalo určitý vzhled pomocí malby a soudobých technologií, např. kamenný spárořez byl prováděn iluzivně na omítce, architektonické prvky a doplňky byly prováděny jako prefabrikované apod. V důsledku neoslohových trendů a zvýšených požadavků na přesnost a kvalitu omítkářské práce došlo k obnově úprav používaných v historii i rozvoji štukátérských technik (zejména ve vztahu k oblíbené plastické kvádrování v neorenesančním duchu, např. dvouvrstvé sgrafito). Jako pojivo pro omítky se užívalo vzdušné vápno, sádra, hydraulické vápno (kuffstein s vynikající plasticitou), tzv. románský cement (rychle zrající kurovina) a v polovině 19. století se rozšířilo užívání portlandského cementu.

Na **počátku 20. století** se prosadila aplikace tvrdých cementových omítek s hydraulickým pojivem (Obr. 13), s různou strukturou a probarvením. V období secese byly omítky prováděny jako částečně až zcela hydraulické. S nástupem moderny se začaly používat omítky s různě upravenými plastickými povrchy (dekorativní vlnice, pertlovaná pole, reliéfní geometrický dekor apod.). Postupně se na trhu začaly objevovat omítky průmyslově vyráběné, dodávané ve formě směsí. Mezi nejrozšířenější patřila jednak dvouvrstvá omítka škrábaná nebo stříkaná (tzv. břizolit – cementová omítka se šupinkami slídy, dodával se v několika typech zrnitosti a barevného odstínu) a jednak omítka napodobující svým vzhledem kámen, obvykle žulu (teracová omítka, teraco, umělý kámen, kamenná omítka, kamenina apod.). Zejména v soklových partiích se uplatňovala tzv. kamenina ze směsi cementu a drceného kameniva, která se po vytvrdnutí opracovávala pemrlouáním nebo štokováním.

Po 2. světové válce dochází vedle užívání tradičních vápenných omítek k nárůstu užívání omítek průmyslových, převážně na bázi cementu, nanášených strojně.



Obr. 13 a) Celkový pohled na Veletržní palác v Praze (1925 – 28); b) Detail povrchu provedeného hlazenou cementovou omítkou. (Foto K. Kroftová)

4.2. PŘÍSAKY DO HISTORICKÝCH MALT

V různých historických obdobích byly omítky modifikovány různými příměsemi (přísadami a přísadky), jejichž úkolem bylo zlepšení vlastností jak čerstvých, tak i zatvrdlých omítek (Tab. 1)¹⁹. Používané příměsi byly jak anorganického, tak i organického původu. Z anorganických příměsí je možné uvést materiály s pucolánovými vlastnostmi - vyvřelé nebo sedimentární drobnozrnné materiály, pálené keramické hlíny s vysokým obsahem jílových minerálů, cihelnou moučkou a cihelnou drť, popely a popílky z různých organických materiálů apod.

Gelotvorné přísady zpravidla zpomalují rychlost karbonatace hydroxidu vápenatého ztížením difuze oxidu uhličitého ze vzduchu do malty. Zamezení přístupu vzduchu může mít za následek pomalejší růst krystalů uhličitanu vápenatého, které zároveň mohou být větších velikostí než v případě karbonatace bez přísady. Větší velikost krystalů pak může příznivě přispět k vytvoření pevnější vazby mezi pojivem a plnivem i jednotlivých částic pojiva mezi sebou.

Podle některých teorií lze rychlost karbonatace zvýšit přísadou zkvasitelných cukrů obsažených např. v ovocných šťávách, medu apod. Zvýšení rychlosti karbonatace pomocí zkvasitelné přísady je založeno na uvolnění oxidu uhličitého při procesu kvašení, který je potřebný pro přeměnu hydroxidu vápenatého na uhličitan vápenatý. Nicméně správnost tohoto tvrzení je diskutabilní, protože pro růst většiny kvasinek je zapotřebí kyselé prostředí (pH 4,2–4,5) a již slabě alkalické prostředí (cca pH 7,5) jejich růst zastavuje, přičemž vápenná směs zpravidla vykazuje pH v rozmezí 9,5 až 14,5.

Pomocí rozborů historických malt je možné stanovit přítomnost organických látek, ale často není možné identifikovat jejich druh. Z organických příměsí se používaly např. šťávy z ovoce, pivo, zvířecí

¹⁹ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04-23349-x
HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

krev, žluč, moč, vajíčka, mléko, tvaroh, med, oleje, mýdla apod. Za účelem ovlivnění procesu tuhnutí se v minulosti využíval zejména vaječný bílek, jako nejsnáze dosažitelný koloidní prostředek. Podobný význam jako vajíčka měly rostlinné polysacharidy, tj. pivo, med, škrobový maz apod. Ve všech historických obdobích se setkáme s užíváním volské krve jak pro potřeby zpomalení i urychlení koloidizace (tuhnutí), resp. krystalizace (tvrdnutí) čerstvých malt. Z hlediska omítkářské technologie patřily mezi významné přísady mléko a tvaroh, které v silně alkalickém prostředí vytvářely kaseinát vápenatý. Kaseinát vápenatý zlepšoval plasticitu omítkových směsí, jejich adhezi k podkladu, uděloval jim částečně hydrofobní charakter a zvyšoval jejich pevnost.

Tab. 1 Typy organických přísad a jejich účinek ve vápenných maltách²⁰

Typ přísady	Přírodní látka
Urychlovače	Vaječný bílek, volská krev, cukr, sádlo, tvaroh, škrob
Zpomalovače	Cukr, ovocné šťávy, lepek, volská krev, bílek, melasa
Plastifikátory	Mléko, vaječný bílek, tuky, cukr, kalafuna
Provzdušňovače	Slad, pivo, moč
Těsnící a hydrofobní přísady	Tuky, oleje, vosky, asphalt, cukerné materiály
Adhesiva	Kalafuna, kasein, kliš, želatina
Zpevňovače	Melasa, cukr, tuky, ovocné šťávy, žitné těsto, lepek, sražené mléko, bílek, rostlinné gumy, kasein, sýr, krev
Ztužovací činidla	Krev, kasein, tvaroh, želatina

4.3. BAREVNÉ PŘÍSADY A PŘÍDAVKY DO HISTORICKÝCH OMÍTKOVÝCH MALT

Významnou složku pojednání povrchu staveb tvořily barevné přísady a přídavky. Snadno dostupné pigmenty (grafit, okry a červeně na bázi oxidů železa, různě zbarvené hlíny) byly používány již pravěkými lidmi. Ve starověku se počet používaných pigmentů prudce rozrostl. Z anorganických látek se používal asphalt, křída, malachit, lazulit, auripigment, realgar, cinabarit aj. Ještě rychleji se rozšířila paleta používaných barviv na organické bázi. K největšímu rozvoji použití pigmentů a barviv došlo v důsledku průmyslové revoluce v 19. století, kdy mimo jiné prudký rozvoj chemie umožnil využívání stále širšího spektra barviv.

Barevné pigmenty se používaly ve dvou základních technologických variantách:

- a) barevná látka byla přidána do hmoty čerstvé omítkové směsi,
- b) barva byla na omítku aplikována jako finální nátěr.

Pro probarvování omítkové směsi se používaly většinou bílé a okrové práškové pigmenty, které se ve velkém množství přimísily do omítky, čímž docházelo ke zhoršení pevnosti a soudržnosti omítky (Tab. 2)²¹. Okry se na našem území vyráběly především z přírodních kaolinických minerálů, světlý červený odstín se dosahoval pomocí náhrady části písku prachem z rozdrčených cihel. Pigmenty pro barevný nátěr fasády byly často stejného druhu, ale v mnoha případech byly dováženy z okolních zemí.

²⁰ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04-23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

²¹ Tamtéž

Barevným nátěrem bylo možné vytvořit celou škálu odstínů bílé, žluté, hnědé, červené, zelené, modré nebo černé (Tab. 2).

Tab. 2 Používané barevné pigmenty²²

	Pigmenty používané jako přísady do čerstvé omítkové směsi	Pigmenty používané do nátěrů pro povrchovou úpravu fasád
Běloby	vápno, vápenec, křída, bílé hlinky	alabastrová běloba, zinková běloba, litopon, barytová běloba
Žlutě	přírodní hlinky, umbry	auripigment, kadmiová žluť, chromová žluť, barytová žluť, zinková žluť
Hněď		kasselská hněď
Červeně	mleté cihly, červený přírodní okr, umělá železitá červeň	kaput mortuum, cinobr, suřík, Marsova červeň, kadmiová červeň, chromová červeň, antimonová rumělka
Zeleně		chromitá zeleň, zelené hlinky, horská zeleň, měděnka, Svinibrodská zeleň
Modře	šmolka, horská modř – azurit, manganová modř	ultramarín, azurit, kobaltová modř
Černě	kostní čern, železitá čern	manganová čern, kobaltová čern

²² HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04=23349-x
HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

5. TRVANLIVOST A DEGRADACE HISTORICKÝCH OMÍTEK

Pojem historická omítka, resp. povrchová úprava, představuje vrstvu nebo souvrství materiálů pevně spojených s podkladem. Důležitou úlohu ve vztahu k trvanlivosti omítek pak sehrává zmíněný podklad, ve většině případů z anorganických materiálů, který má zpravidla odlišnou materiálovou kvalitu a vlastnosti.

Každý degradační děj je ve své podstatě složitým souborem celé řady dílčích dějů a procesů, které v souhrnu tvoří podstatu degradačního procesu. Hlavními příčinami degradačních procesů, které obecně vedou ke zhoršení požadovaných vlastností hmot a konstrukcí, jsou na jedné straně specifické vlastnosti stavebních hmot (jejich složení, struktura apod.) a na straně druhé v čase proměnné parametry vnějšího prostředí, v nichž stavby a jejich části působí. Různé procesy znehodnocování (degradační děje) způsobené podnebnými činiteli se navzájem liší svým trváním a podstatou svého účinku. Některé trvají zlomky sekund, jiné dny, měsíce, roky až desítky roků. Tyto parametry spolu s materiálovými parametry vytváří podmínky, které zahájí, popř. urychlí mechanické, mineralogické, fyzikální, chemické a biologické degradační procesy.

Degradace je podle ČSN EN 1990 a ČSN ISO 13822 proces, který ovlivňuje funkční způsobilost, včetně spolehlivosti, v čase vlivem:

- přirozeně se vyskytujících chemických, fyzikálních a biologických účinků,
- opakovaných zatížení, která mohou vyvolat únavu,
- obvyklých, popř. nepříznivých vlivů prostředí,
- opotřebenosti v důsledku způsobu užívání,
- nesprávného provozu nebo údržby.

Příčinou degradačních procesů stavebních hmot může být mineralogická, chemická, popř. fyzikální nestabilita struktury hmoty, v případě omítky např. jednotlivých vrstev (*Obr. 14*).

Degradaci omítek (resp. stavebních materiálů obecně) je možné podle druhu probíhajících procesů a jejich původu rozdělit na:

- fyzikální, způsobenou nesilovými účinky, teplotou a vlhkostí, které způsobují mechanické stavy napjatosti narušující adhezi omítky a podkladu a vedoucí k rozvrstvování omítky, hydratačními a krystalizačními tlaky vodorozpustných solí narušujících strukturu omítky – procesy, které narušují celistvost a ovlivňují pórovitost omítky,
- chemickou, způsobenou vlivem kapalných a plyných agresivních látek, transportovaných do pórového a kapilárního systému, aerosoly roztoků kyselin, zásad a solí, organickými látkami, provázenou ochuzováním pojiva, vyplavováním rozpustných solí a jejich usazováním na povrchu omítky, vytvářením povrchových krust s vysokým stupněm difúzní nepropustnosti a další,
- biologickou, způsobenou mechanickým působením kořenů vyšších rostlin, korozivním působením produktů životních pochodů živočichů mikroorganismů (např. bakterií, hub, řas a lišejníků apod.), v jejichž důsledku dochází k postupné ztrátě důležitých vlastností omítky.

Vnější i vnitřní prostředí působí na stavbu zatěžovacími účinky silovými a deformačními (tzv. nesilové účinky), které vyvolávají mechanické stavy napjatosti, deformace a přetvoření konstrukcí a vlivy, které mohou mít za následek změny vlastností materiálů, z nichž je stavba vystavěna, přičemž tyto změny mohou být vratné (reverzibilní) nebo trvalé (ireverzibilní). Mezi účinky a vlivy, jimiž působí vnější, popř. vnitřní, prostředí obklopující stavbu na povrchové úpravy, patří především účinky teploty a vlhkosti, vlivy chemické, biologické, mikrobiologické a UV záření. V souhrnu všechny tyto zatěžovací

účinky a vlivy, spolu s opotřebováním stavby jejím užíváním, způsobují stárnutí stavby a ztrátu způsobilosti plnit požadované funkce.



Obr. 14 Poškození povrchových úprav významným způsobem negativně ovlivňuje nejen stav stavebních konstrukcí, ale také výraz historické stavby. Omítané povrchy zámku v Kácově jsou charakteristické celkovým rozpadem, odlupováním povrchových vrstev a odpadáváním od podkladu, vytvářením boulí, výskytem trhlin i ztrátou, resp. změnou barevnosti povrchových úprav (1. polovina 18. století, foto K. Kroftová)

Mezi nejvýznamnější činitele negativně ovlivňující vnější omítky a povrchové úpravy historických a památkově chráněných objektů patří dlouhodobé účinky a vlivy vnějšího prostředí. V důsledku těchto, ve většině případů cyklických, účinků a vlivů dochází k převážně ireverzibilním degradačním procesům, které postupně narušují vnější omítkové a fasádní úpravy²³ (Obr. 15).

Na životnosti omítky a procesu jejího přirozeného stárnutí se podílí řada různých vlivů a faktorů:

- kvalita původních surovin a jejich technologické zpracování,

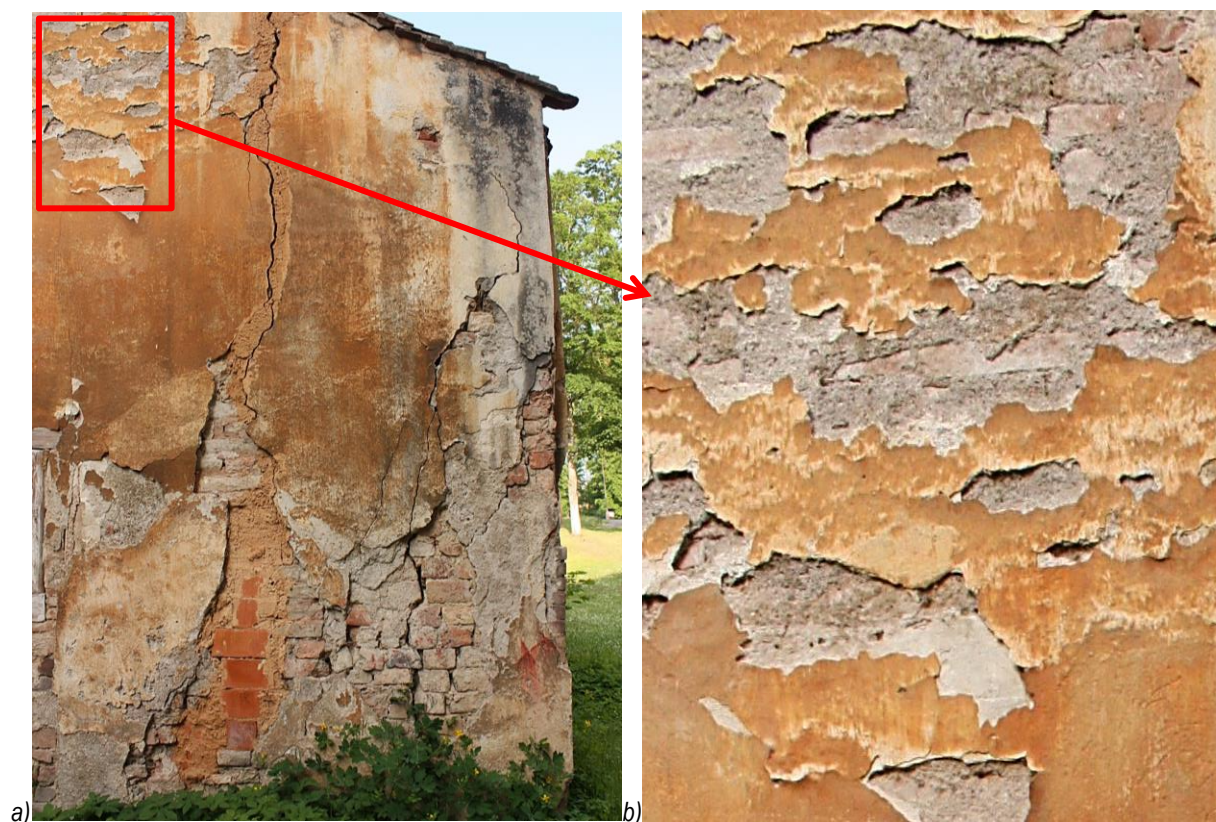
²³ WITZANY, J. et al. Poruchy a rekonstrukce staveb 60, 1. a 2. díl, Praha: České vysoké učení technické, 1994, ISBN 80-01-01144-5

WITZANY, J. et al. PDR - poruchy, degradace a rekonstrukce, Praha: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04488-9

KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011

- stav podkladního materiálu – tj. zdiva,
- mineralogické složení omítky,
- charakteristická pórovitost systému omítek (distribuce pórů, otevřený / uzavřený pórový systém),
- kvalita vnitřního prostředí (kondenzace, intenzivní difúze vodních par při zvýšené vlhkosti),
- expozice omítky vzhledem k vnějšímu prostředí,
- barva a struktura povrchu omítky,
- členitost fasády (místa, kde dochází k zadržování srážkové vody a sněhu)²⁴.

Ve vztahu ke stavu vnějších omítek historických objektů se také významně nepříznivě projevuje nedostatečná a neodborná údržba a zásahy narušující celistvost omítky.



Obr. 15 Významně narušená omítka a zdivo hospodářského stavení v areálu kláštera v Placích způsobené nesilovými účinky teploty a vlhkosti: a) celkový pohled; b) výsek v detailu (Foto K. Kroftová)

Mezi nejčastější vady omítek je možné zařadit nedostatek pojiva, nevhodné vlastnosti plniva (např. vysoký podíl jílových složek nebo široké granulometrické spektrum apod.), nasákavost, nestejnou (rozdílnou) tepelnou jímavost jednotlivých vrstev, rozdílnou difúzní prostupnost omítkového souvrství a nedostatečnou adhezi k podkladu.

Jednotlivé vady, resp. synergické spolupůsobení jmenovaných vad, a působení okolního prostředí přispívají k intenzitě a kinetice poruch, které se projevují především změnou struktury a

²⁴ WITZANY, J. et al. Poruchy a rekonstrukce staveb 60, 1. a 2. díl, Praha: České vysoké učení technické, 1994, ISBN 80-01-01144-5

WITZANY, J. et al. PDR - poruchy, degradace a rekonstrukce, Praha: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04488-9.

celkovým rozpadem, rozvrstvováním a rozpadem omítkových souvrství a úprav, ztrátou adheze od podkladových konstrukcí, vznikem trhlin a změnou nebo ztrátou barevnosti a povrchových úprav.

Mezi charakteristické projevy degradace omítek patří zejména:

- změna a rozpad struktury omítky,
- rozvrstvování a rozpad povrchových vrstev omítky,
- efoliace a vytváření povrchových krust s rozdílnými fyzikálně mechanickými a chemickými vlastnostmi od jádra omítky,
- narušení adheze „zdivo – omítka“, způsobené objemovými změnami a vzájemnou interakcí jednotlivých vrstev omítky,
- narušení omítky trhlinami, popř. jinými projevy mechanických účinků (statických, dynamických) na zdivo opatřené omítkou,
- narušení omítky v místech, kde dochází ke kumulaci vlhkosti v omítce (chybné oplechování, římsy a výstupky, drážky, svody, vedení a kotvení instalací a rozvodů, hromosvodů apod.),
- barevné změny a usazování rozpustných solí na povrchu omítky,
- barevné změny a narušení omítky účinkem rozdílné tepelněvlhkostní jímavosti podkladu.

Prvotní a nejčastější příčinou postupného narušování vnějších omítek je zvýšená vlhkost ($v_{hm} > 4\%$), která je provázána chemickými, fyzikálními a mikrobiologickými degradačními procesy (Obr. 16, které vyvolávají korozivní a degradační procesy omítkových vrstev, spojené se změnou jejich vlastností v čase, barevnými změnami a rozpadem struktury. Vlhkost svým **všestranným působením – účinkem** – na stavební látky a konstrukce je fenoménem, který se rozhodujícím způsobem podílí na degradačních (znehodnocovacích) procesech a stárnutí materiálů a staveb (stárnutí – postupná ztráta počátečních fyzikálně mechanických vlastností, popř. dalších vlastností v čase).



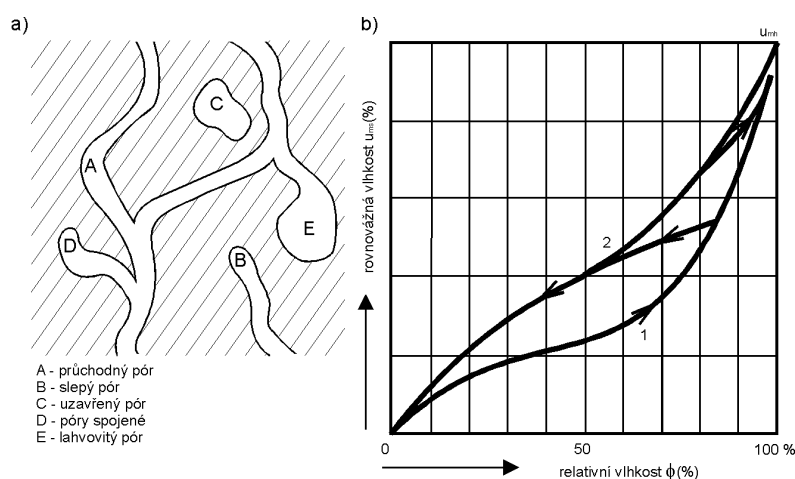
Obr. 16 Příklady narušených povrchů vnějších omítek vyvolané zvýšenou vlhkostí a s tím spojenými chemickými, fyzikálními a mikrobiologickými degradačními procesy (Foto K. Kroftová, T. Čejka)

Příčinou zvýšené vlhkosti pórních stavebních materiálů (povrchových úprav) může být smáčení, prosakování, kapilární vztlínání, kondenzace povrchová, kondenzace vnitřní, sorpce, technologie výroby, chemická reakce, vysoký obsah hygroskopických solí, mikroorganismy, poruchy kanalizačních a vodovodních sítí, poruchy vnitřních rozvodů a odpadního potrubí, zatékání z komínových a větracích průduchů. Hlavní příčinu, příp. příčiny zvýšené vlhkosti zdiva a jeho

povrchových úprav, lze stanovit z průběhu vlhkosti po průřezu konstrukce (např. ve dvou až třech výškových úrovních nadzákladového zdiva), v některých případech z vnějších projevů zvýšené vlhkosti.

Vlhkost v kapalně nebo plynné fázi je obsažena v pórech stavebních materiálů. Tvar, velikost a celkový objem pórů jsou určující z hlediska transportu vlhkosti v materiálu, jeho nasákavosti a schopnosti pojmout určité množství kapaliny (Obr. 17). Většina stavebních materiálů je hydrofilní a reaguje, převážně chemicky, s vlhkostí obsaženou v pórovém systému, na rozdíl od hydrofobních materiálů, které jsou vzhledem k vlhkosti inertní. Propojené póry, které umožňují transport vlhkosti, mají materiály kapilárně porézní, na rozdíl od materiálů s uzavřeným pórovým systémem.

Kapilární vedení vlhkosti pórovitým stavebním materiálem nastává po dosažení kritické vlhkosti. Transport vlhkosti v kapalně fázi nastává v mikrokapilárách i v případě menšího obsahu vlhkosti. Z experimentálních měření vyplývá, že nad hodnotou volného nasycení, kde dosahuje relativní vlhkost prakticky 100%, se kapilární podtlak blíží k 0, což znamená, že nedochází ke kapilárnímu vedení vlhkosti. Pórovité látky, tj. omítky, můžeme označovat jako látky s heterogenní vnitřní pórovitostí vzhledem k tomu, že obsahují více druhů pórů.

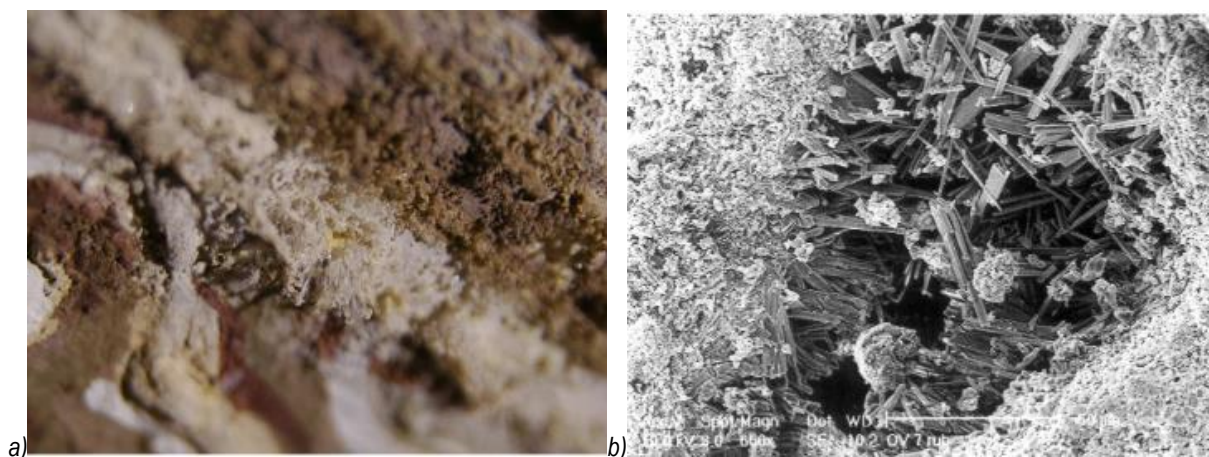


Obr. 17 Schéma porového systému omítky: a) charakteristické profily pórů (A – průchodný pór, B – slepý pór, C – uzavřený pór, D – spojené póry, E – lahvovitý pór); b) charakteristický tvar izotermy rovnovážné vlhkosti (1 – sorpční izoterma při rovnováze zvlhčování, 2 – desorpční izoterma při rovnováze vysušování) (Kamenčák, F., 1987)

Důležitou roli v degradaci omítek sehrává transport agresivních látek z vnějšího prostředí pórovým systémem a to jak v plynné, tak i kapalně fázi (difúze, kapilární elevace, nasávání a sorbce) z vlhkého zdiva (kondenzační vlhkost, z podzákladí a vnějšího prostředí). Jedná se především o sole síranů, dusičnanů a chloridů, z kationtů to jsou zejména kationt sodný, vápenatý, hořečnatý a amonný (Obr. 18). Síraný (síran sodný nebo vápenatý) v cihlách pocházejí přímo z cihlářské suroviny a při zavlhčení zdiva jsou transportovány do odpařovací zóny omítky (zdiva). V omítkách mohou také negativně působit amonné soli (produkt fekálního znečištění buď přímo samotné omítky nebo základové zeminy), síraný a hořečnaté ionty nebo organické kyseliny, jako např. kyselina mléčná a máselná (zejména v bývalých hospodářských staveních).

Reakcí hydraulických složek, obsažených v maltách, se síranovými ionty vznikají objemné sloučeniny (sádrovec, ettringit nebo thaumasit), které při rekrytalizaci v pórech zvětšují několikanásobně svůj objem a způsobují narušení struktury. Krytalizace a rekrytalizace solí se

projevuje tvorbou výkvětů na povrchu (eflorescence), resp. subflorescencí solí v pórovém systému omítky (Obr. 19)²⁵. Tyto opakované chemické děje vedou ve svém důsledku k rozvoji krystalizačních tlaků, které mohou způsobit až úplný rozpad omítky.



Obr. 18 Degradace omítek způsobená krystalizací solí: a) Solné výkvěty, tzv. eflorescence, solí na povrchu nástěnné malby (Palais Palffy, Vídeň); b) Subflorescence solí v porézní struktuře vápenné omítky

(Dostupné online: <http://docplayer.cz/14478066-Odzkouseni-ucinnosti-ruznych-metod-odsolovani-na-nastennou-malbu.html>)

Poškození samotného kameniva, tj. plniva omítkových malt, je závislé na jeho složení - některé složky kameniva mohou být poškozeny nežádoucími reakcemi, rozpustné složky kameniva mohou být vyluhovány vodou (např. sádrovec, který je někdy obsažen v písku)²⁶. Uhlíkaté kamenivo, tj. vápenec a dolomit, je poškožováno kyselými roztoky, agresivním oxidem uhličitým ($\text{CO}_{2\text{agr}}$) a alkáliemi²⁷. Nekrystalické formy oxidu křemičitého, např. opály nebo chalcedony, reagují v přítomnosti alkálií a vody v zásaditém prostředí za vzniku alkalicko-silikátového gelu. Vzniklý gel je objemnější než původní xerogel, dochází k rozvoji napětí a následně až k rozpadu omítky. Pyrit, který bývá obsažen v písku, v alkalickém prostředí omítek oxiduje na síran železitý, který hydrolyzuje za vzniku hydroxidu železitého a kyseliny sírové. Kyselina sírová pak rozkládá pojivo omítek nebo reaguje s hydraulickými složkami za vzniku sádrovce, ettringitu nebo thaumasitu.

Hlavním produktem tvrdnutí pojiva vápenných malt je uhlíkatý vápenatý, který je téměř nerozpustný ve vodě (jeho rozpustnost je 0,001 g ve 100 g vody při 20 °C, součin rozpustnosti a koncentrace nasyceného roztoku CaCO_3 (kalcitu) při 25°C je $\text{pKs} = 8,35$), ale jeho odolnost proti působení kyselých plynů z ovzduší, kyselin a zásad je velmi malá. V důsledku jejich negativního působení dochází k rozkladu pojiva, obvykle za vzniku rozpustnějších sloučenin, a k následnému

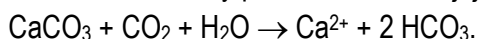
²⁵ WITZANY, J. et al Reziduální fyzikálně mechanické vlastnosti zvětralého a degradovaného historického zdiva památkově chráněných objektů, Praha: Vědeckotechnická společnost pro sanace staveb a péči o památky WTA CZ, 2017, pp. 31-35. WITZANY, J. et al Physical and Mechanical Characteristics of Building Materials of Historic Buildings, The Civil Engineering Journal, 2017, No.3, str. 349-360, dostupné online: http://www.civilengineeringjournal.cz/archive/issues/2017/2017_4/4-2017-0029.pdf

²⁶ KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011

²⁷ ROVNANÍKOVÁ, P. et al. Stavební chemie, VÚT v Brně, dostupné online: <http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BC01-Stavebni%20chemie/Stavebni%20chemie%20M03-Degradace%20stavebnich%20materialu%20a%20chemie%20kovu.pdf>

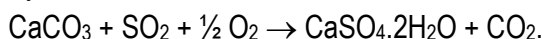
vymývání produktu rozkladu z omítky dešťovou vodou. Tímto procesem je omítka ochuzována o pojivo, ztrácí soudržnost a dochází k jejímu rozpadu.

K rozkladu uhličitanu vápenatého může dojít při reakci s agresivním oxidem uhličitým obsaženým např. v dešťové vodě, kdy proběhne reakce, jejímž produktem je rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý:



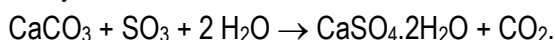
Za určitých podmínek může dojít k vyplavení vzniklého hydrogenuhličitanu vápenatého a následnému rozpadu omítky.

Další možností rozkladu uhličitanu vápenatého je reakce s oxidem siřičitým, kdy za přítomnosti vlhkosti dojde k jeho rozkladu za vzniku siřičitanu vápenatého, který následnou reakcí oxiduje na síran vápenatý:

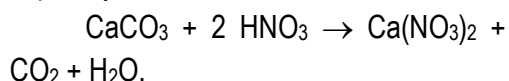


Vytvořený sádrovec má velký molární objem a za vhodných podmínek může vykristalizovat a vyvolat tlak na stěny pórů a napětí ve hmotě omítky, které může vést k jejímu narušení a následnému rozpadu.

Podobný výsledek nastane při reakci uhličitanu vápenatého s oxidem sírovým, který reaguje s vodou na kyselinu sírovou:



Při reakci oxidů dusíku a vody vzniká převážně kyselina dusičná, která reaguje s uhličitanem vápenatým dle rovnice:



Vzniká rozpustný dusičnan vápenatý, který může být z omítky vyplaven dešťovou vodou.

Nezhydratované složky vápenného pojiva (zbytkové), především $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaO , jsou ve formě rozpustných solí vyplavovány na povrch omítky, kde dochází k jejich usazování a vytvoření nežádoucích barevných efektů na povrchu omítky. Při usazování rozpustných solí na povrchu a v přípovrchových vrstvách omítky dochází v důsledku uzavření pórů omítky ke snížení difúzní prostupnosti, jejímž následkem je přetlak difundujících plynů, narušování adheze a rozvrstvování omítky²⁸.



Obr. 19 Solné výkvěty (tzv. efflorescence) na povrchu degradované omítky (Klášter Plasy, foto K. Kroftová)

²⁸ WITZANY, J. et al. Poruchy a rekonstrukce staveb 60, 1. a 2. díl, Praha: České vysoké učení technické, 1994, ISBN 80-01-01144-5

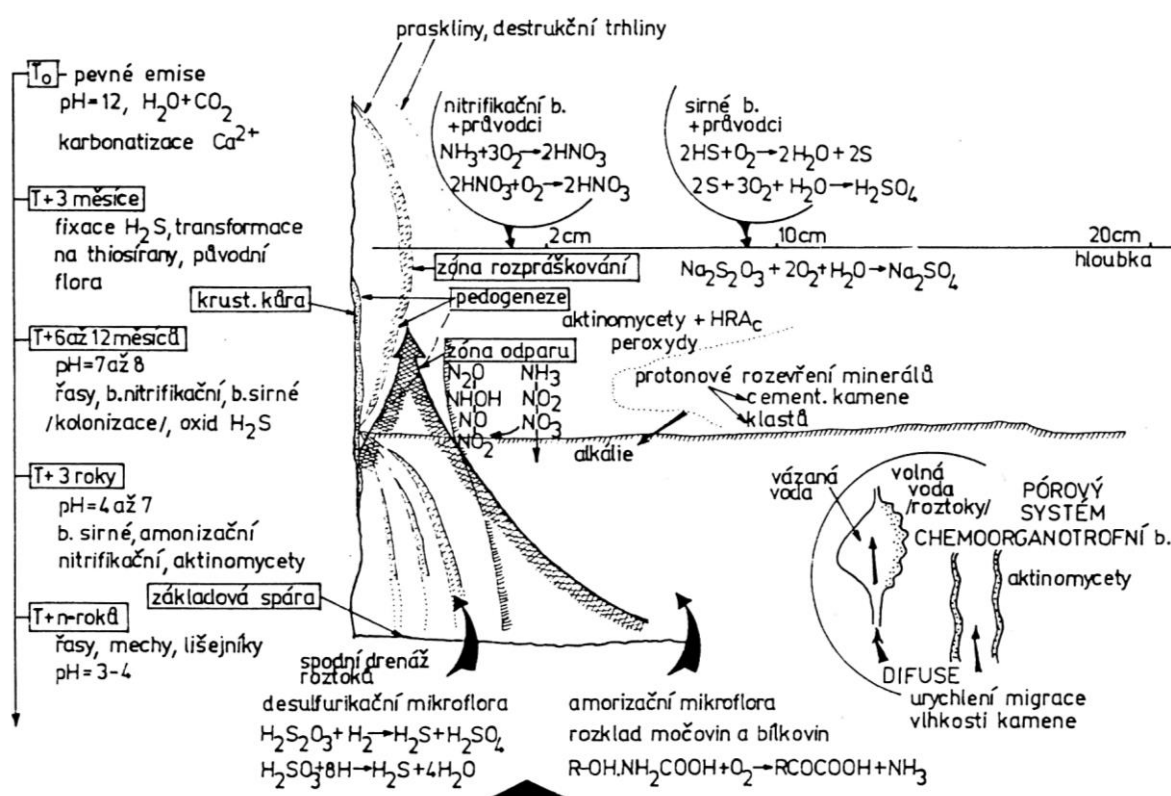
WITZANY, J. et al. PDR - poruchy, degradace a rekonstrukce, Praha: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04488-9

KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011

V důsledku zmíněných vlivů dochází k rozvoji degradace a následnému rozpadu struktury omítek způsobené rozkladem, resp. ztrátou pojivové složky, především nežádoucími reakcemi materiálu se solemi, krystalizačními tlaky nebo biologickým působením. Vlivem těchto faktorů dochází také k otevření pórového systému, jehož důsledkem je hlubší pronikání vody a vlhkosti do materiálu a zvýšení stupně narušení stavebních materiálů (povrchových úprav).

Spolu s vodou, resp. vlhkostí, vnikají do konstrukcí i „cizí“ částice nejrůznějšího původu (organického i anorganického) jako např. prach, nečistoty, sole apod., které se zde usazují, způsobují výkvěty a znečištění. Vlhkost vytváří živnou půdu (depozity organických i anorganických nečistot) pro plísně, které vytvářejí na povrchu omítek povlak a dále jej narušují.

S vlhkostními a teplotními podmínkami je také úzce spojeno působení především mikroorganismů a nižších rostlin, které tvoří další důležitou skupinu degradačních činitelů (Obr. 20). Živé organismy jsou schopny přizpůsobit se širokému spektru podkladů a jejich růst je ovlivněn nejen klimatickými podmínkami, ale mimo jiné také zrnitostí povrchu, vlhkostí materiálu, jeho chemickým složením, porozitou, strukturou a texturou. Voda zadržená na povrchu, resp. voda v pórovém systému stavebního materiálu, hraje klíčovou roli v rozvoji tzv. biokoroze vyvolané působením mikroorganismů a rostlin. Mikroorganismy přítomné ve zdivu, zejména v krustách a přípovrchových vrstvách porézních materiálů, umocňují degradační účinek zvýšené vlhkosti.



Obr. 20 Schéma biodeterioračního působení nižších organismů na konstrukce a povrchy staveb (převzato Witzany, J. et al, 1997)

Nejnámějším biofyzikálním působením organismů (především rostlin) jsou tlaky způsobené růstovými procesy (Obr. 21). Růstovou aktivitou je destruován povrch stavebního materiálu a přípovrchových zón, kde produkty metabolické přeměny působí na stabilitu mineralogických komponentů a rozpouštějí je. Dochází tak ke změně zastoupení velikosti pórů v povrchové vrstvě. Degradační působení kořenového systému rostlin, kdy růst sebemenšího kořenového vlákna je



Obr. 21 Příklad rozsáhle degradace zdiva, vč. degradace a ztráty omítkových souvrství, způsobená intenzivním smáčením povrchu, zatékáním do konstrukce a rozvojem nižších i vyšších forem rostlin (Lázně Kyselka, foto K. Kroftová)

schopen vyvolat tlak až 35MPa, může mít mnohem destruktivnější charakter než působení fázové změny při přeměně vody na led.

Biologické znehodnocení, které je způsobené zejména produkty metabolismu mikroorganismů (tj. organickými kyselinami a pigmenty), vede k nežádoucím změnám vlastností napadených materiálů a ve svém důsledku významně ovlivňuje životnost materiálu.

V reálném prostředí jsou stavební materiály vystaveny spolupůsobení výše zmíněných faktorů a následně i kombinaci degradačních procesů. Úbytek pojivové složky spolu s tlakovým účinkem rozpínavých solí, které se ukládají v pórech přívrchových vrstev, účinkem mikroorganismů a difundujících par, jsou nejvýznamnější příčinou postupně v čase narůstající intenzity narušování omítkových souvrství a povrchových vrstev (Obr. 22).



Obr. 22 Příklad degradace omítkového líce a následný rozpad přívrchových vrstev způsobený synergickým negativním působením degradačních faktorů: a) pohled na výsek obvodového zdiva; b) detail degradovaného povrchu s patrným rozvrstvováním a rozpadem povrchových vrstev, barevnými změnami a mikrobiologickým napadením (kostel Nanebevzetí Panny Marie, Plasy, foto K. Kroftová)

6. OBNOVA HISTORICKÝCH OMÍTEK

Nejčastější vady a poruchy omítek jsou charakteristické především změnou struktury, celkovým rozpadem, snižováním soudržnosti povrchových vrstev a jejich odpadáváním od podkladu, vytvářením boulí, výskytem trhlin i změnou, resp. ztrátou barevnosti povrchových úprav. V posledním stadiu degradace omítka přestává plnit svou funkci a odpadává. V návaznosti na projevy degradace je možné zvolit vhodný postup obnovy tak, aby byly dodrženy požadavky památkové péče, především ve smyslu zachování hodnot památky a jejích povrchových úprav.

Obecně je při rozhodování o způsobu obnovy omítek historických budov nutné nejprve definovat předmět ochrany – kterým může být originální substance, autentický výraz stavby nebo ochrana materiálu. Zevšeobecnující, nedostatečně specifikované požadavky a postupy obnovy omítek mohou vést k ohrožení až ke ztrátě hodnot památky. Základem kvalitní preventivní péče předcházející výskytu poruch povrchových úprav a postupné degradaci stavebních hmot a konstrukcí je jejich účinná ochrana před klimatickými účinky, především cyklickým účinkem vlhkosti a teploty. Tato preventivní ochrana spočívá v řadě opatření přímých (snížení intenzity těchto účinků ochranou staveb) a opatření nepřímých (optimalizace vlastností, struktury a řešení stavebních hmot a konstrukcí jejich návrhem).

Zlepšení stavebně technického stavu objektu je jednou ze základních podmínek úspěšné obnovy omítek. V případech, kdy nejsou odstraněny příčiny, které vedly k poškození historických omítek (mechanické narušení, projevy zvýšené vlhkosti a výkvěty), dojde následně k poruchám i na obnovených omítkách. Např. odstranění příčiny zvýšené vlhkosti a s ní spojené salinity má klíčový vliv na efektivnost sanačního zásahu a vytvoření podmínek pro požadovanou konsolidaci omítky.

Problematika obnovy (konzervace a restaurování) omítek není dosud uspokojivě a dostatečně řešena, přestože téměř ve všech případech historických staveb určených k obnově, se požadavek na konzervaci a restaurování omítkových souvrství vyskytuje. Její vyřešení bude vyžadovat nejen další výzkum a vývoj nových materiálů a technologií vhodných pro sanaci historických omítkových systémů, ale také ověření jejich dlouhodobé interakce s historickým podkladem, stability a trvanlivosti.

V rámci obnovy omítek, tj. zejména konzervace a restaurování povrchových úprav, se provádí mnoho úkonů, mezi které patří především konsolidace, snížení salinity, čištění, tmelení a doplňování, odstraňování nevhodných doplňků a retuší, nové retuše a další. Zpevnění a sanace omítek s degradovanou pojivovou složkou, narušenou strukturou, nedostatečnou adhezí jednotlivých vrstev omítky k povrchu zdiva, se zvýšeným obsahem solí v pórovém systému a povrchovými krustami představuje, z hlediska stabilizace takto narušených omítek a povrchových úprav, náročný úkol. Specifickým problémem, který je třeba v těchto případech řešit, je zejména obnova (resp. restaurování) omítek s nástěnnými, popř. nástropními malbami.

Výběr vhodných materiálů pro ošetřování historických omítek je ovlivněn konkrétní individuální nálezovou situací. Před provedením jakýchkoli konzervačních nebo restaurátorských kroků je nutné nejprve provést důkladné stavebně-historické, stavebně-technické, restaurátorské a popř. další průzkumy omítek a souvisejících konstrukcí. Důležitou součástí přípravy obnovy je rozbor historických omítek, kterým lze zjistit chemické a mineralogické složení, obsah organických látek, obsah vodorozpustných solí, granulometrii kameniva, hodnotu pH, vlhkost a porozitu a další. Pro volbu správného sanačního postupu při opravě historické fasády je vhodné také ověřit pevnosti stávající omítky, její nasákavost, přídržnost jednotlivých vrstev, odolnost omítky proti odtržení, zjištění stratigrafie omítkového souvrství a specifikovat poslední povrchovou úpravu a její přídržnosti k podkladu. Na

základě výsledků průzkumů je pak možné zvolit vhodný postup obnovy poškozeného historického povrchu.

Z výše uvedeného výčtu je patrné, že péče o historické omítky je mezioborová disciplína, při které se propojují odborné znalosti specialistů z řad pracovníků památkové péče, památkových technologů, architektů, projektantů, často i restaurátorů a v neposlední řadě také řemeslníků, kteří obnovu provádějí²⁹. Spolupráce odborníků jednotlivých dotčených oborů hraje klíčovou roli v úspěšné obnově historických povrchových úprav.

6.1. HISTORICKÉ OMÍTKY SE ZVÝŠENOU VLHKOSTÍ A SALINITOU

Omítková souvrství jsou v interiéru a exteriéru zatěžována rozdílnými zatěžovacími podmínkami, především z hlediska výkyvů teplot, vlhkosti a s tím souvisejících vlivů biologických a chemických degradačních činitelů, jejichž působení je památka vystavena v podstatě nepřetržitě. Exteriérové omítky jsou, ve srovnání s omítkami vnitřními, vystaveny intenzivnímu synergickému působení povětrnostních vlivů a agresivních látek, které pocházejí z ovzduší a okolí stavby.

Vlhkost má – v porovnání s teplotou – výraznější všestranný účinek a vliv na změny fyzikálních, chemických a mineralogických vlastností porézních stavebních materiálů (kámen, keramika, beton, dřevo), na jejich dilatometrické vlastnosti, objemovou hmotnost, tepelnou vodivost apod. Např. degradace způsobená sorpcí vodní páry je dějem, jehož podstatou jsou v různých podnebních podmínkách nebo u různých materiálů různé dílčí děje s rozdílnou závažností, jako difúze, adsorpce, kapilární kondenzace, chemisorpce, molekulární proudění, vztlínání, bobtnání aj. Významný podíl na poruchách omítaných ploch mají především porušení způsobená rozdílnou teplotou a rozdílnou tendencí jednotlivých omítkových vrstev a podkladu k objemovým změnám.

Při obnově omítek je prvotním úkolem jejich záchranné zajištění, tj. stabilizace omítkových ploch s narušenou adhezí k podkladu injektáží nebo pomocí přelepů a podtmelení okrajů vápenným štukem. Součástí stabilizačních prací je také provádění doplňků chybějících částí omítek, tmelení peků apod., přičemž nové doplňky musí být slučitelné (kompatibilní) s doplňovaným originálem, tj. měly by se původní omítce co nejvíce blížit složením, vlastnostmi i způsobem provedení. Rozdílné vlastnosti a chování nově upravených a originálních dochovaných ploch a nesourodost povrchu mohou způsobit poruchy u původně zdánlivě nenarušených zbytků omítky (odlišná tepelná a vlhkostní jímavost, objemové změny apod.).

Snížení salinity a vlhkosti konstrukcí patří mezi nejdůležitější a zároveň nejkomplikovanější úkoly při obnově historické stavby. Redukce obsahu solí (odsolování) prováděná pouhým mechanickým odstraňováním výkvětů z povrchu fasád je nedostačující. Tato metoda je účinná pouze v případě nízkého obsahu solí, kdy v kombinaci s odstraněním zdroje zasolení může vést ke snížení obsahu solí a prodloužení životnosti objektu. Sám o sobě ale tento postup neřeší příčiny výskytu solí ani odstranění solí obsažených uvnitř stavebních konstrukcí a po čase tak dochází k recidivě výkvětů.

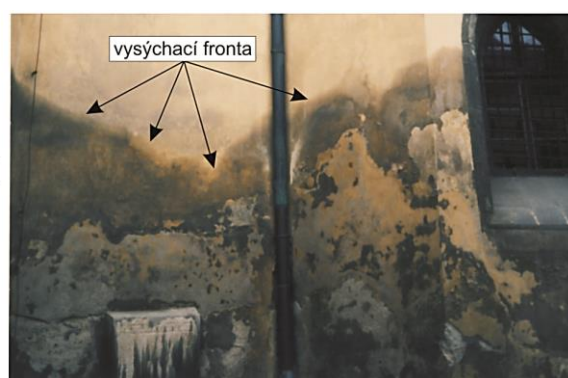
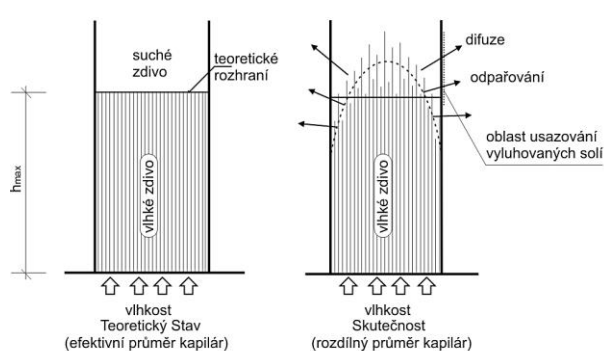
Mechanické, plošné odstranění nejvíce zasolených částí konstrukce a omítek patří mezi radikální, nepřijatelné možnosti obnovy omítaných povrchů, při nichž dochází k nevratnému poškození a ztrátě historického materiálu.

²⁹ MICHOLINOVÁ, D. Vápno a vápenné technologie při obnově památek, dostupné online: <http://previous.npu.cz/download/1345107980/Bansk%C3%A1+%C5%A0tiavnica+2005.pdf>

MICHOLINOVÁ, D. Příprava vápenných malt v péči o stavební památky, Informační centrum ČKAIT, Praha 2014, ISBN: 978-80-87438-57-2

Mezi v praxi užívané možnosti snížení salinity a vlhkosti konstrukcí patří mimo jiné užití sanačních omítek a aplikace dočasných absorbentů, příp. imobilizace solí chemickou reakcí.

Pozn.: Sanační omítky, jejichž vlastnosti by měly splňovat směrnici WTA 2-9-04³⁰, jsou omítky s vysokou pórovitostí a propustností pro vodní páru a současně s nízkou kapilární nasákavostí, resp. s vysokou hydrofobitou povrchu pórů. Sanační systém definovaný podle WTA zahrnuje nástřik, základní omítku WTA a sanační omítku WTA. Odpařovací zóna sanační omítky je v důsledku poréznosti posunuta do jejího nitra, popř. na rozhraní zdivo – omítky, kde dochází ke krystalizaci solí a jejich depozitu uvnitř pórového systému sanační omítky. Sanační omítky by tak měla být při zachování nepoškozeného vnějšího vzhledu schopna pojmout větší množství solí než tradiční vápenná omítky a mít delší životnost. Použití tzv. sanačních omítek pro snižování vlhkosti a odsolování omítek se však při obnově historických objektů nedoporučuje vzhledem k negativnímu vlivu tohoto materiálu na dosud nepoškozené konstrukce a materiály, kdy v důsledku zaplnění pórového systému sanační omítky usazenými rozpustnými solemi (zvýšení difúzního odporu) dochází k posunu „vysychací“ hranice a degradace nad sanační omítkou, resp. do částí konstrukce s nižším difúzním odporem než má již nefunkční sanační omítky (Obr. 23³¹).



Obr. 23 Výška vzlinutí vlhkosti, efektivní průběh kapilár (Witzany, J. et al 1994)

Při dodržení požadavků památkové péče je možné snižování obsahu solí provádět pomocí absorpčních materiálů – sorbentů z buničiny, jílových materiálů (kaolin, bentonit), křemeliny nebo chudé vápenné, tzv. obětované, omítky. Doporučuje se např. kombinovat jílové materiály (bentonit) s buničinou v poměru 1:1 až 1:3 pro zvýšení účinnosti odsolovacího procesu. V těchto případech jsou vodou rozpuštěné soli transportovány z omítky (zdiva) kapilárními silami, resp. difúzí (migrací solných iontů při vyrovnávání koncentrace solí v obkladu a v odsolované vrstvě) do sorbentu. Sorbenty se na konstrukci ponechávají několik dní až týdnů, v případě udržení vlhkého prostředí až několik měsíců (např. u omítek). Po odpaření vody zůstávají soli v obkladu, migrace solí je přerušena a sorbent může být odstraněn. Během jednoho aplikačního cyklu se snížení obsahu solí pohybuje v rozmezí několika desítek až stovek gramů na metr čtvereční, přičemž účinnost procesu závisí na míře zavlhčení

³⁰ „Vlastnosti i podmínky aplikace omítek, včetně hodnocení stupně zasolení, popisují směrnice WTA - *Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege*. Autorizovaný překlad směrnic vydává Vědeckotechnická společnost pro sanaci staveb a péči o památky – WTA CZ. Odborníky jsou všeobecně uznávány a česká norma ČSN P 73 0610 *Sanace vlhkého zdiva* na ně odkazuje. Nejprve byla vydána WTA 1-85, nahrazená posléze WTA 2-2-91. Ta byla ještě doplněna směrnicí WTA E-2-6-99/D, upravující některé aplikační podmínky, certifikaci a používání značky „WTA“. Od roku 2005 platí nová směrnice WTA 2-9-04/D *Sanační omítkové systémy*. Na rozdíl od předchozích zde nejsou popisovány jen technické parametry malt, ale více místa je věnováno problematice návrhů a provádění. Skladba systémů je kromě intenzity zasolení nově odvozována i od vlhkostní expozice zdiva. Požadavky na vlastnosti sanačních malt jsou uvedeny i v české verzi evropské normy EN 998-1:2003.“

(Dostupné online: http://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/tema-mesice/tema-sanacni-omitky/sanacni-omitky_101675.html)

³¹ WITZANY, J. et al. *Poruchy a rekonstrukce staveb* 60, 1. a 2. díl, Praha: České vysoké učení technické, 1994, ISBN 80-01-01144-5

materiálu, době působení a zachování kapilárního kontaktu mezi materiálem a absorbentem. V optimálním případě se po několika odsolovacích cyklech může dosáhnout snížení obsahu solí ve stavebním materiálu o 80 – 90 %. Lepších odsolovacích výsledků se dosahuje v případě dobře rozpustných solí, tj. dusičnanů a chloridů, u méně rozpustných síranových solí je účinnost absorbentů nižší.

Negativní vliv vodorozpustných solí na stavební konstrukce je také možné potlačit pomocí chemické reakce, která vede ke vzniku málo rozpustných až nerozpustných solí. Tato tzv. imobilizace (snížení pohyblivosti) solí se provádí pomocí tzv. fluátování, reakcí hexafluorokřemičitanu (fluátu) zinečnatého (ZnSiF_6), hořečnatého (MgSiF_6), popř. olovnatého (PbSiF_6)³². Aplikace fluátů však může vést ke vzniku málo propustné povrchové vrstvy a s tím spojené možnosti jejího následného odtržení. Rizikovým faktorem aplikace jedovatých fluátů je skutečnost, že leptají sliznice.

6.2. SANACE A KONSOLIDACE HISTORICKÝCH OMÍTEK

Mezi základní cíle obnovy historických omítek patří jejich konsolidace - zlepšení fyzikálně mechanických vlastností a stabilizace, resp. zpomalení či úplné zastavení degradačních procesů. Princip konsolidace omítek je založen na navrácení pojiva do jejich do struktury, vyplnění vzniklých dutin a zacelení trhlin, popř. zvýšení adheze omítky k podkladu a odstranění solí obsažených v pórech omítky. Zpevnění a stabilizace omítkových vrstev jsou dosaženy komplexem dílčích zásahů, přičemž konkrétní postup a rozsah péče nelze uvést jako universální a obecně platný. Vždy se jedná o individuální proces, ovlivněný řadou činitelů, různých pro různé objekty, podmínkami a vlastnostmi dochovaných historických materiálů. Obecně je požadováno, aby obnova historických a památkově chráněných objektů nepoškodila původní zachovalé povrchové úpravy a způsob jejího provedení a výběr materiálu pro obnovu respektoval dochovaný stav a vycházel z původního složení omítky. Doplněvaný materiál by se měl z hlediska fyzikálních, mechanických a optických vlastností co nejvíce blížit materiálu původnímu, přičemž rozhodujícími vlastnostmi jsou pevnost, porozita, struktura, tepelná jímavost a schopnost adheze, resp. penetrace. Po restaurátorském zásahu by se vzhled, barevnost i struktura nových doplňků a obnovovaných partií měly co nejvíce shodovat s materiálem původním.

Po odstranění příčin zavlhčení a redukci obsahu solí je možné přistoupit ke konsolidaci, tedy hloubkovému zpevnění omítky. Je důležité, aby zpevňovací prostředek pronikl celou degradovanou vrstvou, obnovil její strukturu a vazbu (adhezi) na „zdravý“ podklad a nevytvářel povrchovou krustu. Vhodný konsolidační prostředek by měl být:

- stabilní (proti působení vlhkosti, zásadám i kyselinám, světla, vzduchu a mikrobiologickému napadení),
- UV záření,
- mít vysokou penetrační schopnost,
- neměl by ovlivnit vzhled ošetřovaného materiálu (lesk, barvu, strukturu povrchu),
- mít koeficient teplotní roztažnosti blízký koeficientu roztažnosti původního materiálu,
- být zdravotně nezávadný, snadno aplikovatelný a ekonomicky přijatelný.

Současně musí být konsolidant kompatibilní s původním materiálem, tj. nesmí zásadně měnit, resp. ovlivňovat fyzikální vlastnosti originálních materiálů, jako je např. porozita, paropropustnost, tepelná nebo vlhkostní roztažnost, elasticita (modul pružnosti). Velmi důležitá je také vysoká trvanlivost

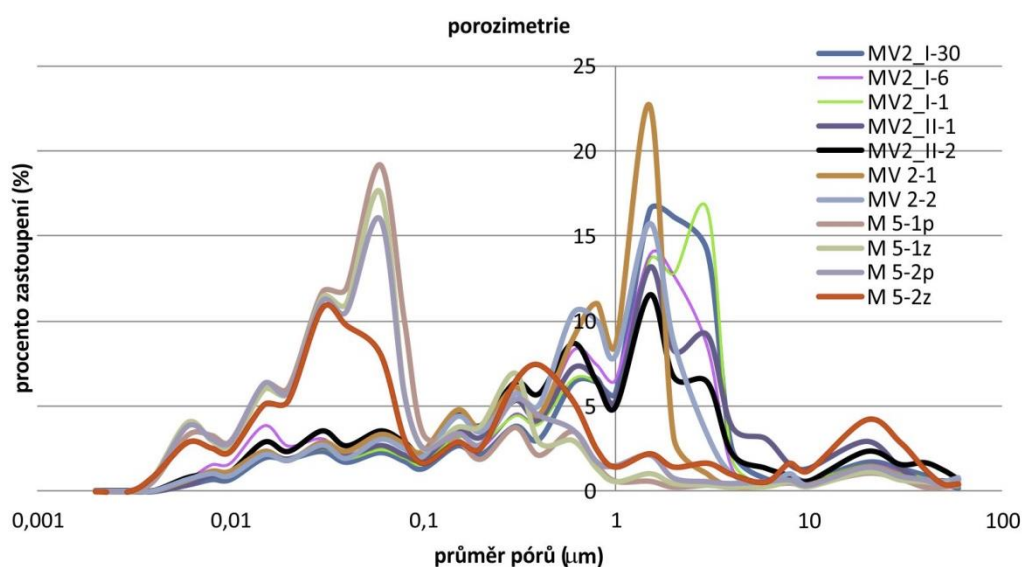
³² KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011

a odolnost vůči stárnutí samotného zpevňovacího prostředku i konsolidovaného materiálu. Tuto širokou škálu požadavků však většina konsolidantů nesplňuje. Mezi v zásadě nesplnitelné požadavky na prostředky a postupy používané při péči o historické materiály patří požadavek odstranitelnosti (reverzibility), který se zmírňuje požadavkem možného opakování zásahu (retreatability) tak, aby nebylo bráněno následné péči v pozdějších letech. Z tohoto pohledu se jako nejvhodnější konsolidační prostředek jeví materiál na anorganické bázi, který je kompatibilní s ošetřovaným materiálem a zároveň je stabilní s vysokou účinností po aplikaci.

Úspěšnost zpevňovacího procesu ovlivňuje celá řada faktorů. Mezi základní vlastnosti a parametry, které je třeba vzít v úvahu při návrhu technologie zpevnění, patří:

- chemické a mineralogické složení zpevňovaného materiálu,
- pevnost materiálu před zpevněním,
- velikost a tvar otevřených pórů, pórovitost,
- velikost iontů, molekuly nebo částice účinné zpevňující látky ve zpevňujícím produktu, chemické složení,
- koncentrace účinné složky, rychlost vysychání a tvrdnutí účinné látky ve zpevňovaném substrátu při konkrétní teplotě a vlhkostních podmínkách materiálu a okolního vzduchu (Obr. 24)³³.

Znalost uvedených parametrů je dobrým základem pro návrh technologie zpevnění – typ zpevňujícího prostředku, koncentrace účinné složky, způsob aplikace konsolidantu, počet opakovaných aplikací v rámci jednoho konsolidačního cyklu, způsob ověřování substrátu po impregnaci.



Obr. 24 Příklad distribučních křivek pórů vzorků malty různého stáří (vzorky ozn. MV a M5)

Velký důraz je kladen především na penetrační schopnosti konsolidantu, kdy pro dosažení zpevnění materiálu je nutná penetrace do dostatečné hloubky od povrchu a rovnoměrné rozptýlení konsolidantu ve hmotě zpevňované látky (ostrý přechod mezi nezpevněným a silně zpevněným

³³ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04=23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

materiálem vede k rozvoji napětí mezi vrstvami a jejich následnému vzájemnému oddělení). Míra penetrace konsolidantu závisí především na vlastnostech zpevňovaného materiálu (zejména jeho pórovitosti, vlhkosti a hodnotě pH), na vlastnostech roztoku (velikosti rozpuštěných molekul, viskozitě) a na metodě konsolidace. Čím má konsolidační kapalina vyšší povrchové napětí, nižší viskozitu, hustotu a smáčecí úhel na rozhraní pevná fáze - kapalina, tím penetruje lépe. V případě použití disperzních konsolidačních prostředků je důležitá velikost částic a možnost jejich průniku do pórového systému.

Zpevňování degradovaných vápenných omítek se provádí konsolidanty, které se aplikují ve formě roztoků (např. vápenná voda, organokřemičitany) nebo ve formě disperzí, nejčastěji nástřikem nebo nátěrem (štětcem, kartáčem nebo válečkem), v ojedinělých případech ponorem nebo vakuově (tato aplikace je omezena na menší celky, které jsou oddělitelné od vlastního objektu, např. architektonické prvky fasád apod.), případně pomocí injektáže. Nástřik patří mezi nejčastěji užívané aplikace, nicméně tímto technologickým postupem je obtížné zajistit rovnoměrnost aplikace a zpevnění přesně ohraničené části. Aplikace na přesně vymezenou plochu může být dosažena metodou nátěru, kdy ale může dojít ke ztrátě vrchních rozrušených vrstev v důsledku oděru.

Pro dostatečné zpevnění je důležité kontrolovat dosaženou hloubku penetrace, resp. množství spotřebovaného konsolidantu, a sledovat rychlost vsakování roztoku do povrchu konsolidovaného materiálu, kdy zpevněná hmota v některých případech disponuje vyšší vodoodpudivostí než hmota nezpevněná.

V historii patřily mezi materiály používané k ošetření povrchu omítek přírodní organické látky jako např. ovocné šťávy, gumy, pryskyřice, klíh, včelí vosk nebo lněný olej a další³⁴. Některé z těchto přírodních organických látek (např. gumy, včelí vosk nebo lněný olej a další) sloužily spíše jako hydrofobizační prostředky než konsolidanty.

Škála zpevňovacích prostředků dostupných v současnosti na trhu je poměrně široká, nicméně jejich materiálová kompatibilita s materiály na bázi vápna není z hlediska požadavků památkové péče vždy uspokojivá, především ve smyslu změny chemické vazby zpevňovaného materiálu a často také z důvodu nemožnosti reverzibility takovýchto zásahů.

Prvním syntetickým polymerem užívaným pro konsolidace degradovaných omítek byla vodná disperze polyvinylacetátu (PVAc – latex), která ale vykazuje nízkou stabilitu ve vodném prostředí, nízkou odolnost oxidům síry a mikroorganismům. Neperspektivnost tohoto materiálu spočívala také v malém průniku do omítky a zpětné migraci disperze k povrchu omítky, která vedla ke snížení paropropustnosti ošetřované omítky.

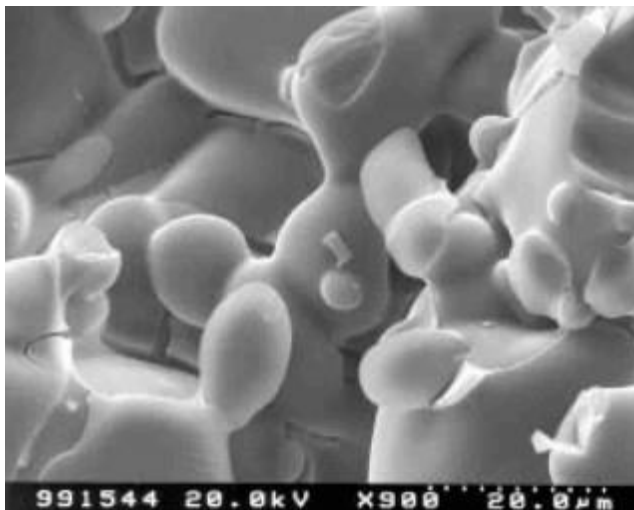
Mezi používané moderní restaurátorské konsolidanty patřily různé typy vodních skel (používané především do 70. let minulého století), organické polymery (v oblibě přibližně v období 1970-1990), epoxidové pryskyřice, estery kyseliny křemičité (v současnosti často používané tzv. organokřemičitany, kde je účinná látka tvořena oxidem křemičitým, Obr. 25), popř. disperze na bázi vysokomolekulárních polymerů, zejména akrylátů, jejichž aplikace může v některých případech urychlit degradační procesy³⁵.

Od užívání vodního skla a organických polymerů se v současné době zcela ustoupilo vzhledem k negativním zkušenostem s těmito materiály, kdy v důsledku jejich aplikace docházelo ke zvýšení zasolení omítek, snížení porozity a nadměrnému zpevnění povrchových vrstev (změna fyzikálně

³⁴ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04-23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

³⁵ KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011



Obr. 25 Skleněná fritra impregnovaná elastifikovaným zpevňovačem kamene na bázi esteru kyseliny křemičité KSE 300 E; zřetelně přemostující gelové struktury v prostoru pórů. (Dostupné online: <http://www.rs-shop.cz/n/kse-modul-system1>)

mechanických vlastností) a jejich následnému odtržení (rozdílné dilatační vlastnosti, vysoký difúzní odpor).

Mezi prostředky používané ke zpevňování omítek v posledních desetiletích patří materiály na bázi disperze akrylových kopolymerů, jejichž užívání se neseťkává vždy s podporou památkářů a často byly aplikovány utajeně³⁶. Akrylátové polymery jsou makromolekulární zpevňovací prostředky odvozené od kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové a jejich esterů (např. Paraloid B72, Primal AC33, Hydro-Grund 750, Veropal UV40 a další). Akryláty jsou aplikovány ve formě disperzí v organických rozpouštědlech a v současnosti se používají při konsolidaci nástěnných maleb a sgrafit. Pro konsolidaci barevných povrchových vrstev se také

využívají deriváty celulózy (např. Klucel, Tylose, Lovosa a další). K hlavním výhodám těchto prostředků patří vysoká účinnost a variabilita, tj. použitelnost v mnoha fázích technologie, nízká cena, snadná dostupnost a zkušenosti s použitím. Výhodou akrylátů je také jejich vysoká pojivová schopnost, vysoká fotooxidační a hydrolytická stabilita a zejména dostatečná penetrační schopnost. Nevýhodou je určitá cizorodost vnášeného materiálu a především ireverzibilita (zejména při penetraci), vysoký difúzní odpor, tvorba povrchového filmu a v neposlední řadě negativní vliv na optické vlastnosti ošetřovaného materiálu (zejména při masivním použití)³⁷.

Další možností používanou pro konsolidaci omítek jsou prostředky na bázi organosilikátů, které se používají i v současnosti. Tyto materiály jsou vhodné především pro zpevňování kamene, na který nelze účinně aplikovat vápennou vodu (např. na pískovce), ale dobrých výsledků je dosahováno i při konsolidaci omítek s velkou nesoudržností. Mezi pozitivní vlastnosti těchto materiálů patří vysoká účinnost, chemická stálost, paropropustnost, snadná dostupnost, jednoduchá aplikovatelnost a zanedbatelný vliv na optické vlastnosti. Další pozitivní vlastností je vysoká míra penetrace do ošetřovaného materiálu v důsledku nízké viskozity organokřemičitanů. Naopak mezi jejich nevýhody patří vytvoření cizorodé chemické vazby (zvláště u čistě vápenných malt, kdy se vápenné pojivo mění na křemičité), naprostá ireverzibilita (vzhledem k tomu, že se v podstatě změní materiálové složení malty) a vysoká cena. Jejich užití může také vést ke snížení porozity povrchové vrstvy omítky, jejímu nadměrnému zpevnění a zaplnění pórů gelem oxidu křemičitého³⁸.

Užívání organokřemičitanů (Funcosil, Porosil, IFEST a další), příp. různých typů dealkalizovaných vodních skel, se prosadilo na přelomu století a nejčastěji užívaným materiálem je etylester kyseliny

³⁶ BÁRTA, J., RATHOUSKÝ, J. Z historie českých organokřemičitých konzervantů, Sborník konference: Organokřemičitany v české památkové péči, NPÚ Praha, 2008, str. 21-27

³⁷ TICHÝ, M., Zpevňování omítek vápennou vodou – metoda a související aspekty, dostupné online: www.studioaxis.cz/images/pamatky/tichymarek.doc

³⁸ Kolektiv autorů: Péče o architektonické dědictví II. Vybrané kapitoly k tématu péče o stavební a umělecké památky, IdeaServis, Praha, 2008, ISBN: 9788085970623

křemičité (tetraethoxysilan, tetraethylortosilikát – tzv. TEOS), který je ale velmi prchavý. Pro docílení stability této látky se používají částečně kondenzované oligomerní prostředky. Organokřemičitany mají nízkou hustotu i viskozitu, velice dobrou penetrační schopnost do silikátových materiálů a dobrou odolnost vůči atmosférickým vlivům a biodegradaci. Organokřemičitan proniká ve formě nízkoviskózní kapaliny do porézního systému materiálu, kde dochází za přítomnosti vlhkosti k hydrolyze esterových vazeb a kondenzačním reakcím produktů. Opakováním těchto dvou reakcí vzniká z esterů kyseliny křemičité organokřemičitý gel, který částečně nahrazuje v materiálu vlastnosti pojiva. V důsledku působení vlhkosti se z organokřemičitanu stává pevný, ale křehký sklovitý gel, jehož síťování je ovlivněno hodnotou pH použitého katalyzátoru.

Hlavním problémem při použití organokřemičitých konsolidantů, je jejich praskání a postupná ztráta pojivové schopnosti organokřemičitého gelu. K praskání organokřemičitého gelu dochází v důsledku napětí, které ve struktuře gelu vzniká při odtěkávání reakčních produktů gelace. Ve stavu, kdy popraskání postoupí do fáze, při které jsou již fragmenty gelu příliš malé, přestává gel plnit svou zpevňovací funkci a konsolidační zásah je třeba zopakovat³⁹. Za účelem potlačení praskání organokřemičitého gelu se provádí převážně 2 typy modifikací konsolidantu. Prvním způsobem je modifikace samotných dvoj/trojfunkčních esterů. Při této modifikaci dochází k prodloužení řetězců mezi uzlovými body sítě gelu, což způsobí vyšší elasticitu gelové sítě, která pak lépe vyrovnává tlaky vznikající při gelaci. Druhým způsobem úpravy je přidavek nanočástic, které se jednak chovají jako mechanická zábrana prostupu praskliny a jednak upravují pórovitost systému, což vede k vyšší odolnosti vznikajícího gelu vůči vnitřním tlakům.

Z myšlenky znovunavrácení chybějícího pojiva do omítky vychází jedna z nejstarších metod zpevňování, která splňuje širokou škálu požadavků památkové péče. Tato technologie používá ke zpevňování vápenných omítek roztok hydroxidu vápenatého (vápenná voda), resp. barnatého (barytová voda), jejichž reakcí se vzdušným CO₂ vznikají uhličitany příslušného kationtu.

Roztok hydroxidu barnatého Ba(OH)₂, tzv. barytová voda, se používal pro konsolidaci degradovaných omítek a pro blokování síranů přítomných ve zpevňované omítce ve formě nerozpustného síranu barnatého⁴⁰. Výsledkem dvoukrokové reakce⁴¹ byl rozvoj depozic uhličitánů vápenatého a barnatého v pórovém systému omítky, čímž docházelo k jejímu zpevnění. Užívání barytové vody je však s ohledem na její toxicitu podle současné legislativy zakázáno.

O technologii konsolidace omítek vápennou vodou se často píše jako o „tradiční technologii“⁴² užívané ke konsolidaci, resp. oživení povrchových úprav staveb, nicméně její účinky byly vědeckému zkoumání podrobeny teprve v posledních letech.

Vápenná voda je čirý bezbarvý nasycený roztok hydroxidu vápenatého ve vodě (rozpustnost 0,16 – 0,17 g / 100 ml vody při teplotě 20°C). Princip zpevnění malty pomocí syčení vápennou vodou⁴³ je

³⁹ KOTLÍK, P. Konsolidanty kamene – historie a současnost, In. Interdisciplinarita v péči o kulturní dědictví, Sborník z konference, Univerzita Pardubice, 2013

⁴⁰ Kolektiv autorů: Péče o architektonické dědictví II. Vybrané kapitoly k tématu péče o stavební a umělecké památky, IdeaServis, Praha, 2008, ISBN: 9788085970623

⁴¹ 1. krok: $\text{CaSO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$

2. krok: $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

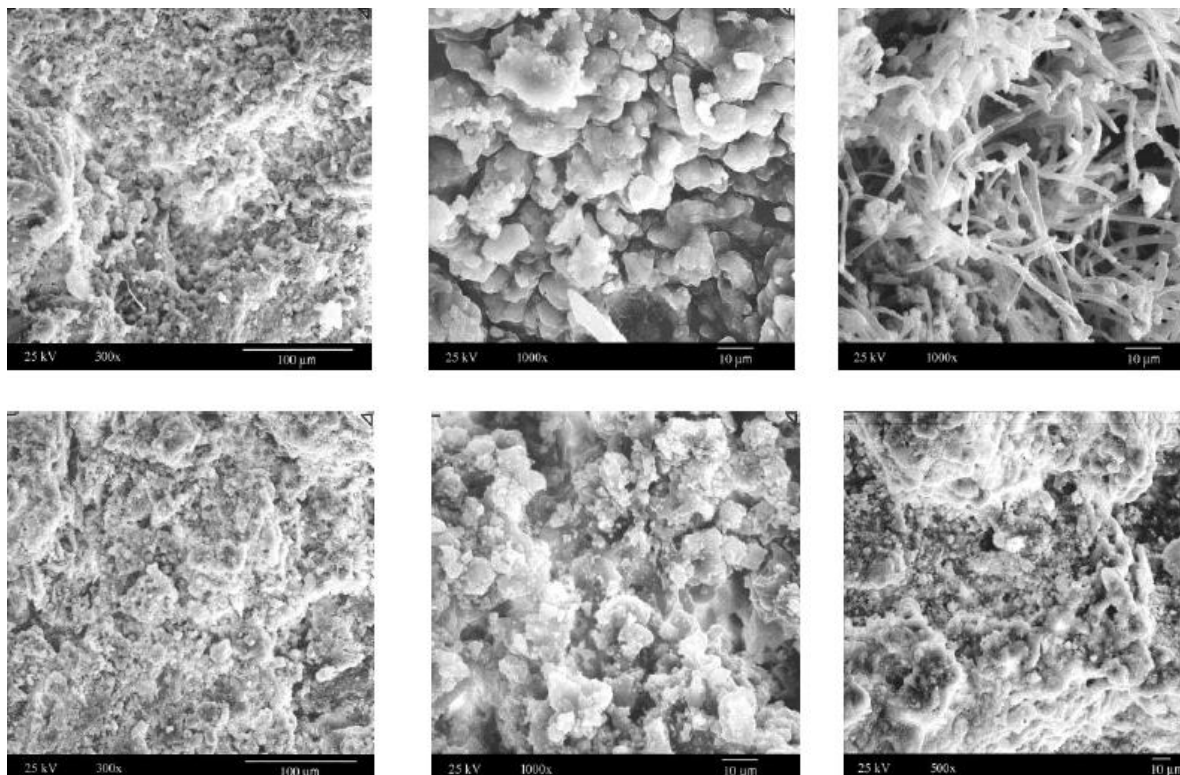
⁴² GIRSA, V., MICHOLINOVÁ, D. Tradiční vápenné omítky: Poznání a praktické postupy, Informační centrum ČKAIT, Praha, 2015, ISBN: 978-80-87438-72-5

HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, 1989, ISBN 80-04=23349-x

ŠTORM, B. Základy péče o stavební památky, SÚPPOP, Praha, 1965

⁴³ TICHÝ, M.: Zpevňování omítek vápennou vodou – metoda a související aspekty, příspěvek do diskuse o staronové metodě, konference Studio Axis Obnova Památek 2004 – Omítky historických budov, 2004

založen na vnesení (opětovném vnesení) pojiva (tj. rozpuštěného $\text{Ca}(\text{OH})_2$), realkalizaci omítky a následné karbonataci (Obr. 26)⁴⁴.



Obr. 26 Vývoj mikrostruktury omítek v čase: před (nahore) a po (dole) aplikaci vápenné vody (Rovnaníková, P., 2016)

Při nasákavosti 25 až 30 % a průměrné tloušťce omítky 2 cm může být v jednom aplikačním cyklu teoreticky vpraveno 5 litrů vápenné vody na metr čtvereční, tj. přibližně 8 gramů $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (. Po šedesátinásobné aplikaci tedy přibude v jednom metru čtverečním 480 gramů aktivní látky, které ale tvoří pouze zlomek původního množství (původní množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je možné počítat na kilogramy; gotické, renesanční i barokní malty byly bohaté na vápenné pojivo, kde poměr vápenné kaše a písku se pohyboval v rozmezí 1:0,5 až 1:2,2, což odpovídá užití přibližně 100-120 kg vápna na přípravu 1m³ malty. Úspěšné zpevnění vápennou vodou se vztahuje pouze na vlastní omítkové vrstvy, popř. na těsné souvrství omítek. Mezi pozitiva konsolidace omítek pomocí tohoto materiálu patří zejména chemická a fyzikální kompatibilita s pojivem ošetřovaného materiálu.

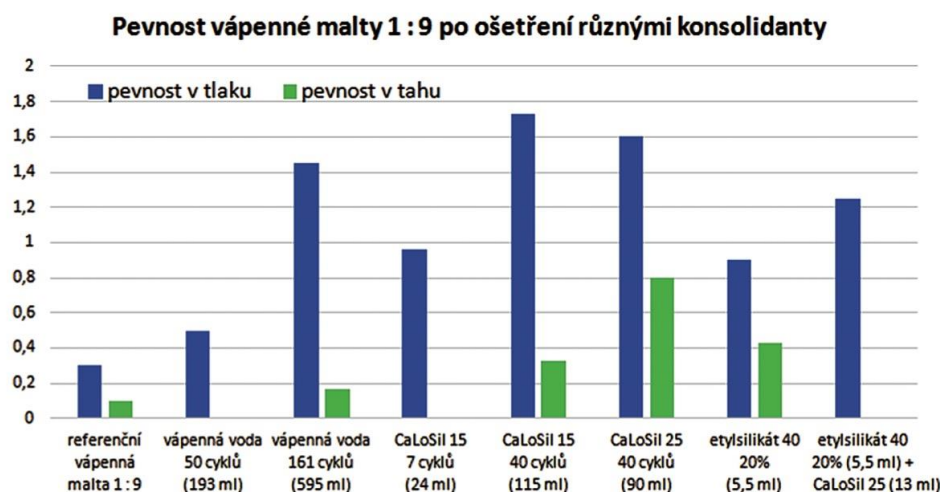
Podle měření provedených v ÚTAM AV ČR došlo na zkušebních tělesech připravených z chudé malty (poměr směsi mletého vzdušného vápna a říčního písku 1:9 objemově) ke zvýšení pevnosti malty o 497,7 % po 161 aplikačních cyklech vápenné vody při jejím periodickém vysychání a opětovném vlhčení vzorku (Obr. 27)⁴⁵. Podle těchto měření se výraznější konsolidační efekt dostaví po více než 100 aplikacích vápenné vody v případě konsolidace stále dostatečně soudržné, celistvé a současné

⁴⁴ ROVNANÍKOVÁ, P.: Omítky historických staveb: Složení, analýzy, obnova, přednáška na konferenci KALSEM v Luhačovicích, 2016

⁴⁵ SLÍŽKOVÁ, Z., FRANKEOVÁ, D. Zpevnění vápenných stavebních materiálů vápennou nanodisperzí. In. DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z. Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek: kap., Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i., Praha, 2015, str. 187-198

dostatečně porézní omítky, během kterých ale dochází jednak ke ztrátě uvolněných povrchových zrn omítky a jednak k tvorbě bílého zákalu.

Použití vápenné vody se uplatňuje i při ostatních procesech obnovy historických omítek jako např. při přípravě podkladu pro doplňování nových ploch, tmelení povrchových defektů a prasklin, při podchycování uvolněných ker původních omítek apod., kdy se využívá jednak pro vlhčení podkladu a také k aktivaci staré omítky. Užitím vápenné vody dochází k tzv. realkalizaci původní omítky⁴⁶, tj. k vytvoření alkalické rezervy⁴⁷. Významnou pozitivní roli v užívání vápenné vody sehrává určitá bezpečnost jejího užití vůči ostatním materiálům vyskytujícím se na památce a již zmíněná dobrá návaznost na další technologie. Aplikací vápenné vody na omítky dochází ke stejné reakci jako při tuhnutí čerstvé malty, tj. k reakci vzdušného CO₂ a následnému vzniku uhličitanu vápenatého, CaCO₃ - kalcitu.



Obr. 27 Porovnání pevností chudé vápenné malty po aplikaci různých konsolidačních prostředků v různých množstvích (objem maltových tělísek pro pevnost v tlaku byl 16 cm³ a tělíska absorbovala během jedné impregnace 2–4 ml zpevňujícího prostředku)
(převzato z Slížková, Z., Frankeová, D. 2015)

Mezi negativa této metody patří technologická i časová náročnost a to z důvodů několikanásobné aplikace - jako minimální je uváděno 30 aplikací, ale z praxe jsou známy případy více než 100 aplikací. Například během konsolidace omítek severního průčelí hradu Pernštejn bylo provedeno 120 cyklů aplikace vápenné vody a některé plochy, které nevykazovaly uspokojivé zpevnění, byly dozpevněny opakovanou aplikací řídkého, silně transparentního vápenného mléka, které bylo jemně přibarveno příměsí pigmentů v tónu ošetřované partie (realizace 2005 – 2006, Obr. 28)⁴⁸. Jiným známým příkladem je konsolidace jižního průčelí Horního hradu SHZ v Českém Krumlově, kdy bylo celkem provedeno 112 aplikačních cyklů, proces byl ukončen v okamžiku nepatrného zesvětlení povrchu omítek a zároveň po

⁴⁶ V důsledku karbonatace, tj. reakce oxidu uhličitého s hydroxidem vápenatým v pojivu dochází k postupnému snižování alkality povrchových vrstev. V okamžiku, kdy alkalita klesne pod úroveň 9,6 pH, dochází ke ztrátě pasivace, opětovným vnesením vápna dochází ke vzniku alkalické rezervy v historické omítce.

⁴⁷ MICHONOVÁ, D. Praktické zkušenosti s ošetřením vápenných omítek – otázky a odpovědi, dostupné online: <http://previous.npu.cz/download/1345110237/v%C3%A1penn%C3%A1+voda+2004.pdf>

⁴⁸ GIRSA, V. et al S odstupem ke konzervaci severního průčelí hradu Pernštejn, Zprávy památkové péče, roč. 69, 2009 / 1, str. 19-31

ověření účinnosti zpevňování v laboratořích Stavební fakulty VUT v Brně (realizace 2003 - 2004)⁴⁹. Konsolidace omítek opakovanou aplikací vápenné vody byla od r. 1993 provedena také při obnově venkovních fasád např. purkrabského paláce SH Bezděz, SH Rožmberk, SZ Zákupy, SH Grabštejn, měšťanských domů v Českém Krumlově a dalších⁵⁰.



Obr. 28 Hrad Pernštejn po konzervaci provedené opakovanou aplikací vápenné vody: a) celkový pohled na průčelí; b) pohled na konsolidované omítky, 2014 (Girsa, V. et al 2009) (Foto K.Kroftová)

Při aplikaci, nejčastěji prováděné mlžením, jemným postřikem, příp. i intenzivnějším kropením (v závislosti na stupni degradace omítky), je nutné dbát na stejnoměrnost tak, aby docházelo k rovnoměrnému sycení omítky a voda po ní nestékala (Obr. 29). Pro zajištění maximální účinnosti zpevnění omítek vápennou vodou je nutné v našich podmínkách uvažovat s průměrnou časovou náročností dva až čtyři měsíce, kdy se ale často dostáváme do kolize s ročním průběhem počasí. Nevhodnost této aplikace se také, jak bylo výše naznačeno, projevuje v nízké míře zpevnění a riziku

⁴⁹ GIRSA, V. et al Restaurování jižního průčelí Horního hradu SHZ v Českém Krumlově, Zprávy památkové péče, roč. 66, 2006 / 3, str. 199-211

⁵⁰ GIRSA, V., HANZL, M., Typologie obnovy, České vysoké učení technické v Praze, 2011. 157 s., il. ISBN:978-80-01-04770-5

GIRSA, V., Obnova a konzervace velké věže hradu Bezděz, Zprávy památkové péče, 1997/57, č. 910, str. 246–254

GIRSA, V., Obnova dvorních průčelí purkrabského paláce státního hradu Bezděz – konkrétní příspěvek k diskusi o konzervaci památek, Zprávy památkové péče, 1994/54, str. 109–116

GIRSA, V. et al Informace o stabilizaci interiérů královského paláce hradu Bezděz, Zprávy památkové péče, roč. 67, 2007 / 1, str. 11-23

GIRSA, V., HANZL M., Rehabilitace další části interiérů hradu Grabštejn, Zprávy památkové péče 2003/63, č. 1, str. 3–9

GIRSA, V., MICHONOVÁ, D., Prosazujeme v praxi konzervaci omítek vápennou vodou (druhá památkářská dílna), Zprávy památkové péče, 2002/62, č. 7, str. 209–211



Obr. 29 Zpevňování omítek pomocí opakované aplikace vápenné vody postřikem (dostupné online: <http://docplayer.cz/16244222-Prakticke-postupy-obnovy-a-konzervace-stavebniho-dila-minulosti.html>)

vzniku bělavého povlaku na povrchu omítky při větším množství aplikací. Nevýhodou aplikace tohoto konsolidantu je také zvýšené provlhlení historického zdiva a omítek, které je do konstrukce vneseno mnohonásobným nanášením vápenné vody, a které může vést k přetížení omítkového souvrství a jeho následnému uvolnění. V souvislosti s vysokým zavodněním materiálu je nutné také vzít v úvahu mobilizaci solí v pórovém systému materiálu a možnost následného rozvoje krystalizačních tlaků, porušení omítky a estetického znehodnocení povrchu v důsledku povrchové eflorescence solí⁵¹. Z výše uvedených důvodů je v neposlední řadě aplikace vápenné vody nevhodná pro užití na omítky s nástěnnými malbami.

V péči o kulturní dědictví je v posledních 20 letech ověřováno užití disperzních a koloidních soustav nejen organických konsolidantů, ale také minerálních soustav s velikostí částic

v nanorozměrech. Užití nanomateriálů s velikostí částic do 1 μm, jejichž vlastnosti jsou jakýmsi průsečíkem mezi vlastnostmi na úrovni molekul a hmoty⁵², je předmětem rozsáhlého vědeckého bádání z důvodů jejich pozitivních fyzikálně-mechanických vlastností jako např. vysoká chemická výkonnost, vynikající plastické, konsolidační a difuzní vlastnosti, nízká teplota slinutí, čistící schopnosti a další. Mezi testované nanomateriály patří především nanodisperze na bázi hydroxidů, uhličitánů, popř. síranů⁵³. Přibližně před 10 lety (2006) přinesly aplikace procesů založených na nanotechnologiích při konsolidaci omítek a nástěnných maleb úspěšné doklady potenciálů nanomateriálů pro zachování kulturního dědictví.

V případě nanodisperzí hydroxidů existují komerčně dostupné produkty především německé a italské provenience (např. CaLoSiL®, resp. NanoRestore®) nebo koloidy na bázi SiO₂ (např. Syton X30, Tosil).

Vápenné nanosuspenze, obsahující nanočástice Ca(OH)₂, popř. hydroxidu hořečnatého, rozptýlené v krátkém řetězci alifatických alkoholů, se od sebe mimo jiné liší koncentrací a typem alkoholu. Nanosuspenze je možné ředit do koncentrace 5 až 50 g / litr, kdy alkohol se po aplikaci beze

⁵¹ Z literatury také vyplývá, že užití vápenné vody, resp. vody barytové, na materiál, který dříve neobsahoval uhličitany ve své struktuře např. některé typy pískovců nebo arkóz), vede ke vzniku síranů nebo dusičnonů. In: KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011

⁵² BAGLIONI, P. et al Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage, C. R. Chimie, 2012, Vol. 12, p. 61-69
KOTLÍK, P., Možnosti využití nanomateriálů v památkové praxi, Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str. 4 – 9

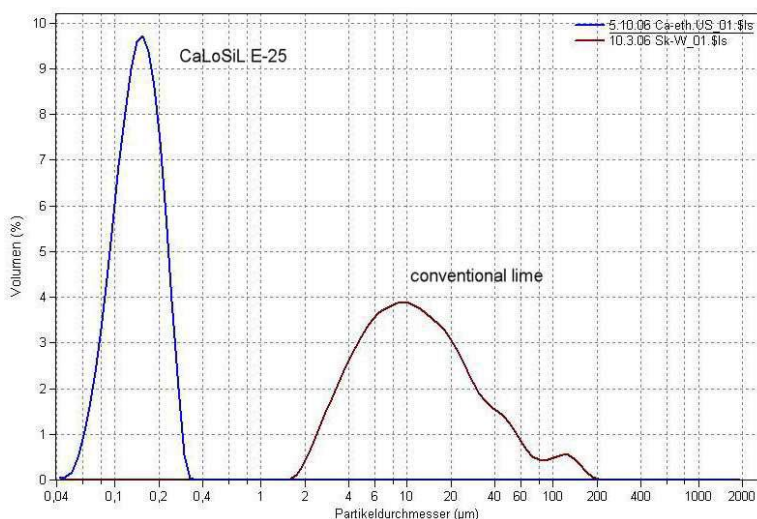
⁵³ BAGLIONI, P., et al., Microemulsions and micellar solution for the cleaning of wall paintings, Studies in Conservation (2005) 128-136, <http://dx.doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.128>

GIORGI, R., et. al., Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, Chemistry and European Journal 16 (2008) 9374-9382, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2008.06.012>

GRASSI, S., et. al., The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, Journal of Cultural Heritage, 2007, vol. 8, no. 2, p. 119-125

zbytku vypaří. Míra penetrace je výrazně ovlivněna velikostí částic, kdy u vápenné nanodisperze můžeme díky nízké velikosti částic (Obr. 30) s velkým měrným povrchem dosáhnout proniknutí i do takových hloubek, kam běžné vápenné suspenze (připravené z hašeného vápna) nepronikají. Možnosti ovlivnění hloubky penetrace spočívají jednak v přidání malého množství dalších rozpouštědel jako aceton nebo pentan, nebo ve výběru vhodné aplikační techniky. Mezi pozitivní vlastnosti těchto materiálu patří vynikající propustnost vodních par, absence chemických změn nebo lesklých účinků, a absence tvorby povrchových hydrofilních filmů.

Zmíněný CaLoSiL® se vyrábí od roku 2006 a je prvním komerčně dostupným konsolidantem založeným na nanočásticích hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholech (firma IBZ-Freiberg, Německo⁵⁴, Obr. 31). CaLoSiL® je sol obsahující stabilní nanočástice hydroxidu vápenatého se střední velikostí 150 nm rozptýlené v alkoholech (tj. přibližně stokrát menší velikost částic než u "běžných" vápenných suspenzí) a obsah částic hydroxidu vápenatého v této koloidní disperzi může dosáhnout až 50 g/l a je určen především na konsolidaci karbonátových materiálů (vápenec, mramor či vápenné malty a omítky). CaLoSiL® je dostupný v několika variantách koncentrací: 5, 15, 25 a 50 g/l (obsah hydroxidu vápenatého v nasycené vápenné vodě se pohybuje okolo 1,6 g/l). Jako disperzní prostředek slouží ethanol, ethanol s přídavkem acetonu, ethanol s přídavkem heptanu, isopropanol, isopropanol s přídavkem acetonu, isopropanol s přídavkem heptanu, n-propanol nebo případně i nepolární rozpouštědla jako např. pentan.



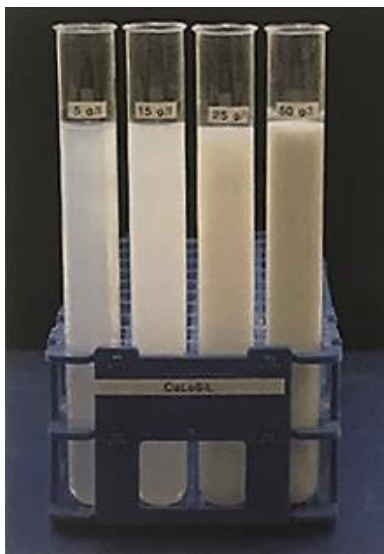
Obr. 30 Srovnání velikosti částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v nanosuspenzi CaLoSiL® E25 a vápenné vodě
(převzato: dostupné online: http://www.ibz-freiberg.de/downloads/pdf/referenzen/Stonecore_eng.pdf)

Nanesení CaLoSiL® vytvoří po odpaření rozpouštědla pevný hydroxid vápenatý, který se přemění na CaCO_3 podobným způsobem jako u tradiční vápenné omítky reakcí s atmosférickým oxidem uhličitým. Rozpouštědlo, alkohol, se odpaří bez vzniku reziduí. Během procesu odpařování alkoholu a karbonátace se nevytváří ani se neuvolňují žádné látky, které by poškozovaly zpevňovaný materiál. Při kontaktu s vodou dochází, v závislosti na jejím množství, nejdříve ke zvýšení velikosti částic, další zvýšení množství vody způsobuje vznik velkých aglomerátů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které rychle sedimentují jako vločky.

⁵⁴ Dostupné online: <http://www.ibz-freiberg.de/en/products>

Tvorba zbarvení povrchu zpevňovaného CaLoSiLem® se může projevit ve formě bílých zákalů. Vznik těchto bílých povlaků je zásadním způsobem ovlivněn technologií nanášení, vlastnostmi ošetřovaného materiálu i koncentrací hydroxidu vápenatého. Jako dosud nepotvrzenou, resp. nevyvrácenou, je nutné uvést možnost vzniku bílých zákalů v důsledku rychlého vypařování alkoholového rozpouštědla, které s sebou odnáší částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zpět k povrchu. Z tohoto důvodu je vhodné pro ředění používat nepolární rozpouštědla s delší dobou odparu. Pro snížení možnosti tvorby bílého zákalu na povrchu omítky se doporučuje opakovaně vlhčit ošetřená místa vodou v rozprašovači.

První úspěšné testy aplikace vápenné nanosuspenze byly provedeny na románském portálu benediktinského opatství v Tholey ve Velké Británii⁵⁵.



Obr. 31 Vápenné nanodisperze CaLoSiL® s různým obsahem hydroxidu vápenatého: 5, 15, 25 a 50 g/l

(Dostupné online: http://www.ibz-freiberg.de/downloads/pdf/referenzen/Stonecore_eng.pdf)

V České republice byl CaLoSiL® poprvé použit v rámci projektu STONECORE při konsolidaci omítkových vrstev bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích⁵⁶. Konsolidace omítkových vrstev ve 2. nadzemním podlaží ambitu kláštera zahrnovala experimentální zkoušky vybraných, běžně používaných, zpevňovacích prostředků a srovnání jejich účinku s komerčně dostupnou nanosuspenzí hydroxidu vápenatého, tj. CaLoSiL® (Obr. 32). „Nejvyšší míra zpevnění povrchu byla detekována v případě prostředků na bázi kyseliny křemičité PorosilR RZ a PorosilR ZTS. Dostatečný zpevňovací účinek byl pozorován v případě FuncosilR Steinfestiger 300 a Funcosil R Steinfestiger 510. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo v případě CaLoSiL® E25, jehož použitím došlo k rovnoměrnému zpevnění omítky.“⁵⁷

Přípravky NaNoRestore® jsou patentem italského konsorcia CSGI a Univerita degli Studi ve Florencii⁵⁸ a lze je aplikovat také na nástěnné malby, omítky, mramor a jiné materiály s karbonátovou matricí. Od r. 2008 je na trh dodáván materiál s nanočásticemi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tzv. NaNoRestore Plus®, ve variantách koncentrací 5 a 10 g/l, kde jako disperzní prostředí slouží ethanol nebo 2-propanol. Užití tohoto materiálu je

⁵⁵ Ziegenbalg G., CaLoSiL® - nový produkt na zpevňování a konzervaci na bázi nanovápna., IBZ-Freiberg; MARYNIAK-PIASZCZYNSKI, E., EGLOFFSTEIN, P., ZIEGENBALG, G. The portal in Tholey - unconventional method for the preservation of scaling and shelled sandstone (Rotliegend-sandstone), 11th international congress on deterioration and conservation of stone : proceedings, 2008, P. 1247-1256

⁵⁶ MACHAČKO, L. et al. Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL, Zprávy památkové péče, NPÚ Praha, 2012, roč. 72, č. 2, str. 122 - 128

⁵⁷ MACHAČKO, L. et al. Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL, Zprávy památkové péče, NPÚ Praha, 2012, roč. 72, č. 2, str. 126

⁵⁸ „CSGI (Research Center for Colloids and Nanoscience, tj. Výzkumné centrum koloidních materiálů a pro nanovědy): Solutions for Conservation of Cultural Heritage“ bylo založeno v roce 1993 ve Florencii a spadá pod kontrolou italského Ministero dell'Università e della Ricerca (MIUR). Od roku 1995 je společnost CSGI první výzkumným ústavem, který identifikoval potenciál nanomateriálů v péči o kulturní dědictví a vytvořil rozšířenou síť s konzervačními středisky a akademickými institucemi po celém světě. Výzkum v oblasti ochrany přírodních věd se provádí zejména ve Florencii, kde výzkumníci pracují na vývoji inovativních materiálů a metodologií pro zachování kulturního dědictví. CSGI publikoval desítky publikací v řadě významných odborných recenzovaných vědeckých časopisech, které se zabývají tématem nanomateriálů aplikovaných v péči o kulturní dědictví. Dostupné online: <http://www.csgi.unifi.it/products/about.html>

směřováno především pro konsolidaci nástěnných maleb, příp. kamene, kde funguje jako pojivo pro degradovaný materiál (tj. stejně jako v případě CaLoSiLu®). Výrobce NaNoRestore Plus® doporučuje⁵⁹ aplikovat nanosuspenzi buď nátěrem přes japonský papír nebo postřikem povrchu ošetřovaného materiálu. Na takto ošetřený povrch se následně aplikuje celulózni obklad nebo se přestříkává vodou, aby se zabránilo tvorbě bílého zákalu a podpořila se tvorba uhličitanu vápenatého. Předpokládá se, že



Obr. 32 Dokumentace konsolidované zdi ve 2. NP ambitu v klášteře Rosa Coeli v Dolních kounicích: a) stav před restaurováním; b) znázornění rozsahu dochovaných omítek podle jejich stáří: červená – nejstarší dochovaná vrstva, 12. století, modrá – pravděpodobně gotická omítka, 14. století, zelená – barokní omítka, pravděpodobně 18. století; c) stav po restaurování. (Machačko, L. et al, 2012)

proces karbonatace proběhne již během 2-3 týdnů v závislosti na teplotě a vlhkosti prostředí, resp. materiálu. V případě potřeby je možné provést opakovanou aplikaci.

Mezi velmi rané příklady užití nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ patří konzervace a restaurování mayských omítek a nástěnných maleb v Mexiku⁶⁰ (Obr. 33) nebo italských renesančních uměleckých děl⁶¹, které byly realizovány pracovníky výzkumného ústavu ve Florencii. V obou jmenovaných případech byla úspěšně použita disperze nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v alkoholech ke konsolidaci vrchních vrstev, které trpěly odlupováním a sprašováním.

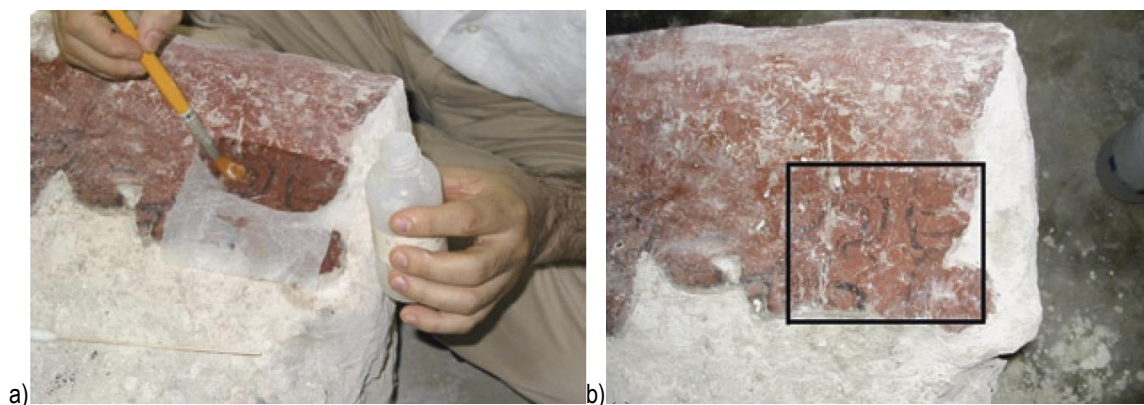
Součástí obnovy historických omítek je také jejich čištění od následků napadení biologickými organismy (bakterie, houby, řasy a lišejníky apod.) a znečištění vyvolaným působením vnějších vlivů (srážek, pevných prachových částic apod.). V důsledku synergické činnosti těchto vlivů vzniká na povrchu různě silná tmavá krusta, jejíž složení je

⁵⁹ Dostupné online: <http://www.csgi.unifi.it/products/plus.html>

⁶⁰ BAGLIONI, P., VARGAS, R.C. et al The Maya site of Calakmul: In situ preservation of wall paintings and limestone using nanotechnology, *Studies in Conservation* 51, pp. 162 -169, 2006, dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/300367143>

⁶¹ CARRETTI, E., GIORGI, R. et al Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: Two case studies, *Langmuir*, vol. 23, pp. 6396 – 6403, 2007, dostupné online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la700487s>

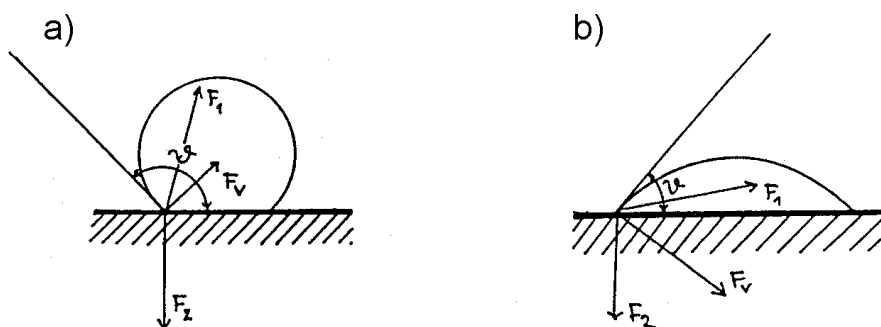
dáno složením podkladu a charakterem okolních vlivů. Čištění omítek od běžných nečistot se provádí ometáním (kartáčováním) nebo regulovanou tlakovou vodou (studenou nebo teplou, podle charakteru znečištění a stupně degradace), popř. je možné použít jako přísadu saponát.



Obr. 33 Příklad aplikace nanodisperze Ca(OH)_2 ke konsolidaci omítek a nástěnných maleb v archeologickém nalezišti „La Antigua Ciudad Maya de Calakmul“, Mexiko: a) aplikace nanodisperze Ca(OH)_2 natíráním štětcem přes japonský papír; b) detail povrchu několik dní po aplikaci nanodisperze. (Baglioni, P. et al, 2006)

K eliminaci poškození a ochraně omítek před biologickými činiteli – biodegradací – je v první řadě třeba odstranit všechny vlivy, které podporují výskyt organismů na povrchu objektu, zejména nadměrnou vlhkost. Vlastní odstranění mikroflóry je nejčastěji prováděno aplikací vhodných pesticidů, které účinkují proti bakteriím (baktericidy), proti houbám (fungicidy) a proti řasám a lišejníkům (algicidy). Pesticidní přípravky jsou aplikovány na napadené povrchy ve formě roztoků po jejich předchozím mechanickém očištění od viditelných částí mikroorganismů.

Na závěr se v některých případech doporučuje provést ochranu pórovitého stavebního materiálu (Obr. 34), kterým omítka je, hydrofobizací, která chrání materiál před pronikáním vody do pórů. Hydrofobizací se na vnitřním povrchu pórů vytvoří tenká vrstvička, která zvyšuje smáčecí úhel vody a tím zabraňuje jejímu pronikání do struktury materiálu. Toto ošetření však může vést k nerovnoměrnému stárnutí materiálu, vytváření stékacích map a rozvoji mikrovegetace na plochách s nevyschnutými kapičkami vody.

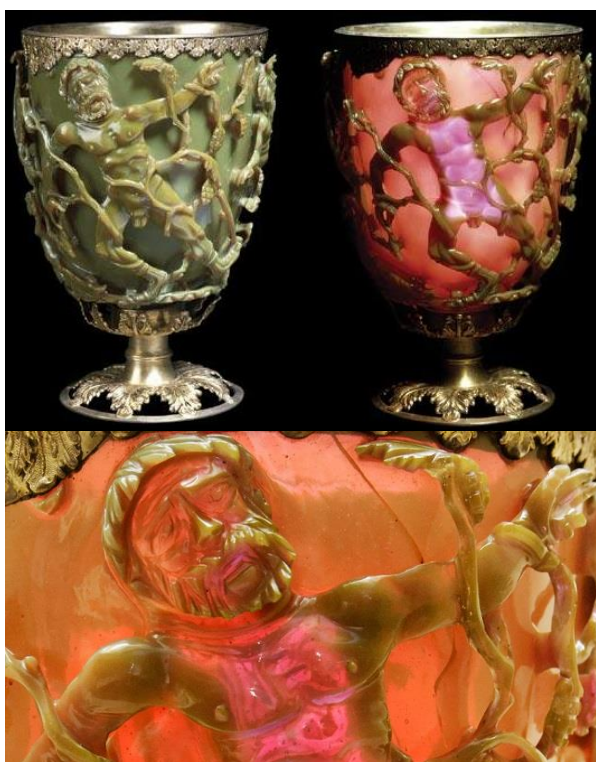


Obr. 34 Úhel smáčení povrchu omítek v závislosti na jeho hydrofobicitě: a) kapalina nesmáčí povrch, b) kapalina smáčí povrch

7. NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie, jako jedno z nevlivnějších odvětví současné vědy o materiálech, nabízí široké možnosti, jak splnit často protichůdné požadavky na zachování historické materie. Celá řada objevů a moderních výrobních postupů umožnili připravit materiály s maximální velikostí částic 100nm, které disponují specifickými vlastnostmi. Nanotechnologie představují „...výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, v rozměrové škále přibližně 1–100 nm. Je to též vytváření a používání struktur, zařízení a systémů, které mají v důsledku svých malých nebo intermediálních rozměrů nové vlastnosti a funkce. Je to rovněž dovednost manipulovat s objekty na atomové úrovni“⁶².

7.1. HISTORICKÝ PŘEHLED



Obr. 35 Lykurgovy pohárky, 4. století n. l., obsahující nanokrystaly zlata a stříbra, které ovlivňují barevnost poháru při změně teploty, zdroje světla a pravděpodobně i při naplnění různými tekutinami Dostupné online: <https://www.prirodovedci.cz/chemik/clanky/po-stopach-davnych-nanotechnologu>

Historie nanomateriálů sahá až do období starověké Číny, Egypta a Římské říše, kdy ale výrobci uměleckých předmětů a řemeslníci neměli tušení o podstatě nanotechnologií a světě nanomateriálů. Tato historie je spjatá s užíváním „rozpuštěného zlata“ (příp. i dalších kovů), které se používalo k barvení keramiky, skla, ale také pro léčebné účely. Kovy jemně rozptýlené ve skle nebo v roztoku, popř. velmi tenké kovové fólie při prosvícení udělují materiálu intenzivní barvy: hnědou (stříbro), zelenou (měď) až rubínovou (zlato). Jako nejstarší dochovanou ukázkou užití nanomateriálů je možné uvést tzv. Lykurgovy pohárky (4. století n. l.), kde byly do skla přidány nanokrystaly zlata a stříbra (o průměru cca 50 - 70 nm) ve slitině v poměru 3Au : 7Ag⁶³ (Obr. 35). Stejně tak některá barevná středověká skla (např. skla rubínové barvy) a glazovaná keramika (13. – 16. století) byly vytvořeny s příměsí nanočástic, resp. jejich povrchová úprava obsahuje nanočástice zlata nebo stříbra (kovový nanostrukturní film).

Počátek moderní historie nanomateriálů, resp. nanotextilií, je možné zasadit na konec 16. století, kdy byl poprvé popsán proces tažení vláken na základě vytvoření magnetického pole

⁶² Jedna z možných definic nanotechnologie, uvedená v roce 2004 v americkém programu „Národní nanotechnologická iniciativa (NNI)“. Dostupné online: <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>

⁶³ Dostupné online: http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf
<http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/107693/Tajemstvi-barvy-zlata-a-antickych-poharu.html>

Williamem Gilbertem. Cíleně se ale věda začala nanotechnologiemi zabývat až v 19. a zejména 20. století, což souviselo především s rozvojem optických technologií.

V roce 1861 popsal britský chemik Thomas Graham chování látky s částicemi o rozměrech 1 – 100 nm a nazval ji koloidem, resp. koloidním systémem. Koloidní soustava, tedy disperzní soustava⁶⁴, která obsahuje částice v rozmezí 1 – 1000 nm, které danému systému udělují specifické vlastnosti. Dalším velkým posunem v tomto oboru byly experimenty Charlese V. Boyse na konci 19. století zaměřené na elektrostatické předení různých materiálů – pryskyřice, včelího vosku, pečetního vosku, latexu apod. První patenty tohoto procesu tažení vláken v elektrostatickém poli pak byly podány již na počátku 20. století. Dalším významným posunem v komercializaci tažení vláken v elektrostatickém poli, tj. elektrospinningu, byla série patentů podaných Antonem Formhalsem mezi lety 1934 – 1944, které se zaměřovaly na průmyslovou výrobu tkaných textilií s využitím odstředivých sil. Možnost vidět a popsat látky v nanorozměrech umožnilo sestavení prvního transmisního elektronového mikroskopu (TEM) Ernstem Ruskem a Maxem Knollem v roce 1931.



Obr. 36 Richard Feynman, 1959 (The Archives, California Institute of Technology)

Za průkopníka nanotechnologie v současném významu tohoto termínu je pokládán americký fyzik Richard Feynman (Obr. 36), který se ve svém příspěvku „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ („Tam dole je spousta místa“), předneseném dne 29. 12. 1959 pro účastníky shromáždění Americké fyzikální společnosti v Caltechu⁶⁵, zabýval otázkami možností nové technologie, která by byla založena na schopnosti manipulovat s látkou na úrovni molekul a atomů. Feynman si představoval den, kdy budou věci „menší“, kdy velký objem informací bude vložen do velmi malého prostoru, kdy technika bude nevelká a významně kompaktnější: „*I would like to describe a field, in which little has been done, but in which an enormous amount can be done in principle. This field is not quite the same as the others in that it will not tell us much of fundamental physics (in the sense of „What are the strange particles?“), but it is more like solid – state physics in the sense that it might tell us much of great*

*interest about the strange phenomena that occur in complex situation. Furthermore, a point that is most important is that it would have an enormous number of technical applications. What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale...I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements, and by little, I mean little?“*⁶⁶. „*But I am not afraid to consider the final question as to whether, ultimately - in the great future -*

⁶⁴ Disperzní soustava je tvořena disperzní fází, která je rovnoměrně rozptýlená v disperzním prostředí. Podle stupně disperzity se disperzní soustavy dělí na analytické, koloidní a hrubé. Dostupné online: <http://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/Kolonoidni-chemie-text.pdf>

⁶⁵ Dostupné online: <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>

http://www.openculture.com/2013/04/richard_feynman_introduces_the_world_to_nanotechnology.htm

⁶⁶ „...Rád bych popsal pole, ve kterém bylo učiněno málo, ale ve kterém může být udělán obrovský kus práce. Toto pole není úplně stejné jako ostatní v tom, že se nám neříká mnoho o základech fyziky (ve smyslu „Jaké to jsou podivné

*we can arrange the atoms the way we want; the very atoms, all the way down! What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them...*⁶⁷ Feynman ve své přednášce předvídal vytvoření přístrojů, zařízení, které umožní uspořádat atomy tak, jak chceme, stejně jako předvídal „podivnou možnost, že „spolkne“ doktora“ (*"weird possibility of "swallowing" the doctor"*), přičemž tento obor nazýval mikrotechnologií. Naznačil, že jeho vize bude naplněna až v okamžiku, kdy bude k dispozici experimentální technika, která umožní s nanostrukturami manipulovat a měnit jejich vlastnosti. V roce 1984 byl vyzván Esalen Institutem, aby přednesl aktualizovanou verzi své přednášky z konce 50. let, ve které zohlednil vývoj a zhodnotil míru naplnění svých vizí v oblasti nano - světa.

Teprve 15 let (1974) po první Feynmanově přednášce bylo poprvé použito slovo „nanotechnologie“ japonským vědcem Norio Taniguchim. Taniguchi označil termínem nanotechnologie novou měřicí metodu, která umožňovala výrobu součástek s přesností na nanometry. Zásadní převrat ve výzkumu a rozvoji nanotechnologií přineslo, tak jak Feynman předpovídal, sestavení skenovacího tunelovacího (rastrovacího) mikroskopu, tzv. STM (Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, 1981). Gerd Binnig se o několik let později spolupodílel na vynálezu přístroje pro mikroskopii atomárních sil, tzv. AFM (spolu s Calvinem Quatem a Christophem Gerberem, 1986), který umožňuje sledovat a měřit děje na úrovni jednotlivých atomů. Podobně důležitý byl v polovině 80. let minulého století (1984, Dieter W. Pohl) pro „nano – svět“ vynález optického rastrovacího sondového mikroskopu blízkého pole, tzv. NSOM, který umožnil zkoumání nanostruktur na základě spojení optické mikroskopie s mikroskopií skenující sondou. Vedle zmíněných mikroskopických metod se v současné době za účelem zkoumání nanostruktur používá moderní metoda SAXSess (Small Angle Xray Scattering), která využívá malouhlového rozptylu rentgenových paprsků a umožňuje tak získat informace o morfologii materiálů od proteinů, farmaceutických látek až po polymery, vlákna, náteř, katalyzátory a další.

V 80. letech minulého století na Feynmanovy myšlenky navázal americký fyzik Kim E. Drexler, který v článku o molekulárním inženýrství navrhl využít proteiny jako základní stavební kameny⁶⁸. Ve své knize „*Stroje stvoření – nástup éry nanotechnologie*“ z roku 1986 popisuje svět miniaturních systémů (nanorobotů), které by se chovaly podobně jako živé organizmy a měly by schopnost reprodukce, vzájemné komunikace a sebezdokonalování. Drexler navrhoval vytvoření univerzálního assembleru v nanoměřítku, který by byl schopen vytvořit kopii sebe sama i jiných předmětů libovolné složitosti a tím opravovat molekulární struktury. Vedle těchto pozitivních vizí zároveň také varoval před možným nebezpečím, kdyby se sebereplikující molekulární nanotechnologie vymkla kontrole (angl. tzv. grey goo – „šedá břecha“).

V roce 1996 byla vědcům Robertu F. Curlvi, Richardu E. Smalleyemu a Haroldu W. Krotoovi udělena Nobelova cena za chemii za objev a studium vlastností fullerenu, tj. molekul, tvořených atomy uhlíku, které jsou uspořádané do prostorově svinutého uzavřeného tvaru tvořeného pěti- a šestiúhelníky s atomy ve vrcholech (nejčastěji do tvaru koule nebo elipsoidu nebo příp. jako uhlíkové nanotrubičky, jejichž vrstva je svinuta do válcového tvaru). V dutině molekuly fullerenu může být uzavřený jiný atom,

částice?“), ale je to spíš fyzika pevných těles v tom smyslu, že by nám mohla říci hodně o zvláštních jevech, které se vyskytují v komplexních situacích. Kromě toho je nejdůležitější, že to bude mít obrovské množství technických aplikací. To, o čem chci mluvit, je problém manipulace a ovládání věcí ve velmi malém měřítku ... Nevím, jak to prakticky udělat v malém měřítku, ale vím, že počítače jsou velmi velké, vyplňují místnosti. Proč je ale nemůžeme udělat velmi malé, z malých drátů, malých prvků, a malé, myslím opravdu malé?...“

⁶⁷ „... Nicméně se nebojím zabývat se i poslední otázkou, zda – ve vzdálené budoucnosti – dokážeme rozmisťovat atomy podle našeho přání. Jednotlivé atomy! Co by se stalo, kdybychom dokázali rozmístit atomy jeden po druhém na místa, která si zvolíme? ...“

⁶⁸ DREXLER, K.E.: Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 78 (9): 5275–5278. ISSN 0027-8424.

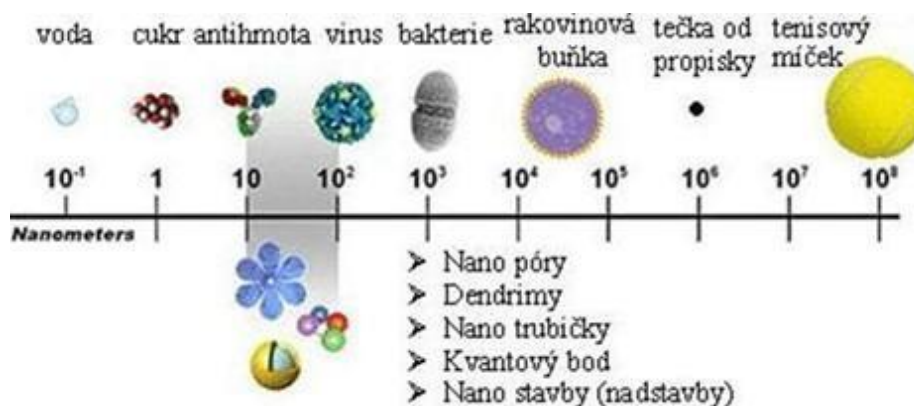
několik atomů či malá molekula. Vzhledem k této struktuře jsou fullereny mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Fullereny se využívají např. pro výrobu diamantů a diamantových vrstev, optoelektronických materiálů (solární články, LED diody apod.) nebo ve farmacii. Velmi široké užití mají uhlíkové nanotrubičky, tzv. CNT („Carbon NanoTube“), které jsou charakteristické svou elektrickou vodivostí a využívají se jako vodiče, materiály stínící elektromagnetické záření, solární články, fotodetektory, k výrobě displejů, nanožárovek a další.

7.2. NANOTECHNOLOGIE – ZÁKLADNÍ POJMY A VLASTNOSTI

Nanotechnologie, nanomateriály, nanosystémy apod. jsou pojmy, které spojuje společný znak, kterým jsou částice s jedním rozměrem v rozsahu 1-100nm ($1\text{nm} = 0.001\mu\text{m} = 0.000001\text{mm} = 10^{-9}\text{m}$, Obr. 37). Tyto částice mohou být tvořeny látkami kovovými nebo nekovovými, organickými i anorganickými, tuhými i kapalnými. Předpona nano- je převzata z řečtiny, ze slova „nanos“ a znamená trpaslík, drobnost, malost.

S nanomateriály se pracuje ve třech základních typech struktur podle počtu souřadných os (podle normy ČSN P CEN ISO/TS 27687 (012011) „*Nanotechnologie – Termíny a definice nanoobjektů – Nanočástice, nanovlákná a nanodesky*“⁶⁹):

- 0 dimenzionální nanoobjekty (tj. dosahují nanorozměrů ve všech směrech souřadných os) – obecně se jedná o nanotečky, nanočástice;
- 1 dimenzionální nanoobjekty (tj. dosahují nanorozměrů ve dvou směrech souřadných os) – obecně se jedná o nanodráty, nanotrubičky, nanovlákná;
- 2 dimenzionální nanoobjekty (tj. dosahují nanorozměrů v jednom směru souřadné osy) – obecně se jedná o nanodesičky, nanovrstvy, nanofilmy, deskovité nanokrystaly.



Obr. 37 Srovnání měřítka nanomateriálů s velikostí částic vody, glukózy, bakterií, rakovinných buněk a tenisového míčku (TANIGUCHI, N. *Proc. of the Int. Congress on Prod. Eng. Tokyo, Japan, 1974*)

⁶⁹ ČSN P CEN ISO/TS 27687 (012011): Nanotechnologie – Termíny a definice nanoobjektů – Nanočástice, nanovlákná, nanodesky; účinnost od 04 / 2011. Tato technická specifikace je seznamem termínů a definic vztahujících se k částicím v oblasti nanotechnologií. Je určena pro usnadnění komunikace mezi organizacemi a jednotlivci v průmyslu a těmi, kteří s průmyslem spolupracují.

Materiály, které obsahují nanobjekty, můžeme nazývat nanokompozity (kombinují pevný materiál a nanostrukturu) nebo nanotekutiny (nanostruktura je rozptýlena v kapalině nebo plynu- koloidní roztoky a gely).

Pozn.: Nanomateriály se vyznačují některými společnými znaky ⁷⁰:

a) „stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi: rozměry, tvarem, atomovou strukturou, krystalinitou, mezifázovým rozhraním, homogenním/heterogenním složením a chemickým složením. Rozměry jsou limitovány v oblasti od molekul k pevným částicím menším než 100 nm. Vlivem malých rozměrů v některých případech počet povrchových atomů převyšuje počet atomů ve vnitřním objemu,

b) tyto stavební jednotky jsou uspořádány v makroskopických multi-klastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktovány za vzniku hranic zrn. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy,

c) stavební jednotky a jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace. Nanomateriály (nanostrukturní materiály) jsou ty, jejichž nové vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky (částice, klastry, dutiny) o rozměrech mezi 1-100 nm, přinejmenším ve dvou rozměrech.“

Charakteristickou vlastností nanočástic je výjimečná velikost povrchu v poměru k jejich objemu v porovnání s částicemi o větších objemech a také vyšší procentuální zastoupení atomů na hraně zrn. Jak již bylo uvedeno, tyto vlastnosti významně pozitivně, popř. negativně, ovlivňují jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti ve srovnání s běžnými materiály. Materiály ve škále nanorozměrů se tedy chovají jinak, mají odlišné vlastnosti než ve škále makrorozměrů. Díky přítomnosti vysokoenergetických nabitých částic a relativně vysokému stupni disociace molekul plynu je plasma zvláště vhodná pro funkcionalizaci povrchu chemicky inertních materiálů s vysoce stabilním povrchem, jako je např. diamant⁷¹. Standardní vlastnosti nanočástic je možné dále funkcionalizovat, např. v plazmovém reaktoru, a tím získat zcela nové chemické a fyzikální vlastnosti. Např. hydrogenované a oxidované povrchy diamantových nano-částic se velmi odlišují svými fyzikálně – chemickými vlastnostmi (smáčivostí, elektrickou vodivostí atd.).

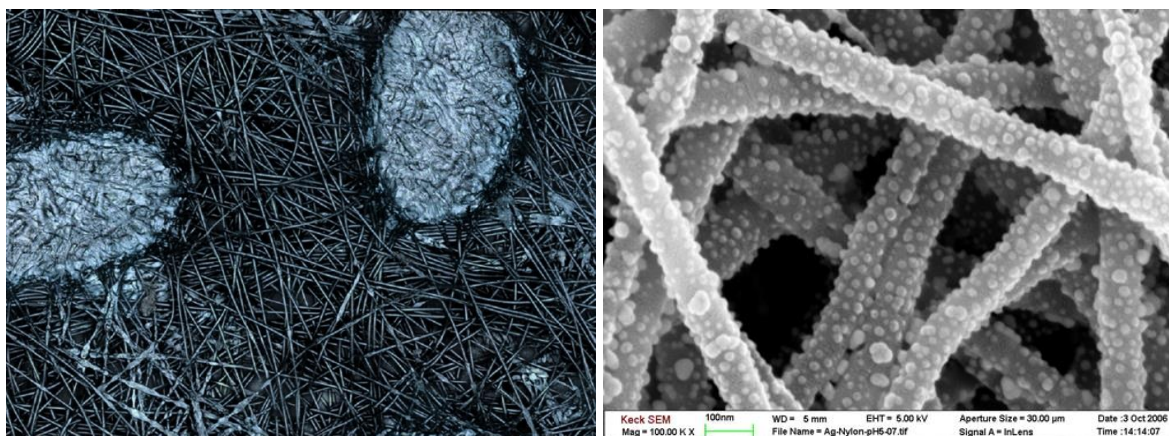
Nanotechnologie představují možnost realizovat veškeré strukturální změny na atomární a molekulární úrovni, ale s významnými dopady na úrovni makrosvěta. Díky těmto vlastnostem mohou nanomateriály sehrávat důležitou úlohu také v péči o památky z důvodů schopnosti zachovat maximální množství originální hmotné substance, možnosti výroby materiálů vysoce kompatibilních s historickými materiály, díky vysoké chemické výkonnosti v důsledku zvýšeného poměru povrchu částic k objemu a v důsledku vyšších koncentrací aktivních látek⁷². Jedná se o materiály tvořené nanočásticemi (nanofilmy, nanokompozity, nanoprášky) nebo o materiály v nanorozměrech, jako např. fullereny, uhlíkové trubičky, grafeny, nanovlákná apod. Například uhlíková vlákna, která mají průměr jen několik málo nanometrů, mohou být dlouhá až několik tisíců milimetrů a jejich příměs dodává hmotám na pevnosti. Přidáním nanočástic mohou běžné materiály získat novou účinnost a zvýšit svoji funkčnost, např. zvýšit hydrofobicitu, odolnost UV záření, odpudivost špíně, olejům apod. (Obr. 38). Tato funkcionalizace a změna účinnosti však zároveň znamená, že vlastnosti hmoty v nano – měřítku nejsou vždy předvídatelné na základě chování materiálů v makroměřítku.

⁷⁰ Dostupné online: <http://www.gate2biotech.cz/co-jsou-nanotechnologie/>

⁷¹ KITTEL, Ch. Introduction to solid state physics, Wiley, New York, 1976

⁷² BAGLIONI, P. et al: Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage, C.R.Chimie, 2012, Vol.12, p.61-69
CHELAZZI, D. et al: Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. Journal of Colloid Interface Science, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>

KOTLÍK, P.: Možnosti využití nanomateriálů v památkové praxi, In. Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str.4-9



Obr. 38 a) Dopanty stříbra (velikost Ag částice 2.55nm) udělují materiálům antibakteriální účinnost (Foto Fsv ČVUT); b) Nylonové nanovláknو potažené antibakteriálními nanočásticemi stříbra, které vytváří účinný sterilizační vzduchový filtr (Dostupné online: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3058>)

7.3. NANOMATERIÁLY A MOŽNOSTI JEJICH UPLATNĚNÍ V PAMÁTKOVÉ PÉČI

V posledních desetiletích se začaly v oblasti péče o kulturní dědictví uplatňovat nanotechnologie⁷³. Nanotechnologie přináší nové způsoby ochrany stavebních konstrukcí s využitím specifických, funkcionalizovaných vlastností materiálů způsobených zvýšením poměru plochy povrchu částic k objemu částic nanomateriálů. V porovnání s makro-materiály tak nanomateriály vynikají extrémně vysokým „výkonem“ v kontrastu s velmi malou spotřebou materiálu. Nanomateriály mohou při velké hloubce penetrace do pórového systému a zachování původní hmotné materie usnadnit čištění povrchů znehodnocených vandalstvím (graffiti), mohou poskytnout dočasné zpevnění omítaného povrchu, zvýšit ochranu materiálu proti UV záření, poskytnout samočistící technologie a další (Obr. 39). Lze oprávněně předpokládat, že užití nanotechnologií po ověření některých otázek by mohlo poskytnout nové možnosti ochrany, především povrchů stavebních materiálů, jejichž cílem je urychlit, usnadnit nebo naopak zpomalit chemické reakce a zajistit různé ochranné funkce povrchových úprav apod.⁷⁴. V tomto směru bude nutné provést řadu výzkumných a ověřovacích testů, jak v laboratoři, tak i v reálném prostředí.

Neustálý vývoj nanostruktur a studium fyzikálně - chemických dějů v řádu nanometrů vede k novým metodám (Obr. 40⁷⁵), které mohou zpomalit degradační procesy stavební památky (uměleckého díla), nebo dokonce odstranit poškození, způsobené např. nevhodným konzervačním nebo

⁷³ KRŇANSKÝ, J.: Perspektivy využití nanotextilů na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, 2009

⁷⁴ RATHOUSKY, J., Micellar solutions and microemulsions for the cleaning of historical materials. Nanomaterials in heritage conservation, seminar STOP 17. 5. 2012, Praha.

MACHAČKO, L. et al Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL. Zpráva památkové péče, 2012, roč.72, č.2, str.122-128

DANIELE, V. et al The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process, Journal of Cultural Heritage, 2008, Vol.9, p.294-301

CHELAZZI, D. et al Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. Journal of Colloid Interface Science, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>

VENTOLA, L. et al Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics, Construction and Building Materials, vol. 25, no. 8, pp. 3313-3, 2011

⁷⁵ BAGLIONI, P. et al Nanomaterials in art conservation, Nature Nanotechnology, April 2015, p. 287 – 290, dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/274726417>

restaurátorským postupem. V péči o kulturní dědictví je možné využít nanomateriály pro zpevňování a obnovení soudržnosti degradovaných materiálů nebo např. technologie se samočisticí schopností. Užití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého je pravděpodobně nejrozšířenější aplikací nanomateriálu v památkové péči, zejména v oblasti zpevňování vápenných stavebních materiálů (omítek, vápenců apod.). Nanotextilie, zejména jsou-li využity jako nosič nanočástic např. stříbra, mědi, oxidu zinečnatého apod., mohou přinést zajímavé výsledky v boji proti biologickým činitelům, znečištění povrchů apod. nebo být například využity pro zpevňování degradovaných materiálů nebo jako ochrana proti UV záření. Specifickou oblastí uplatnění materiálů dopovaných nanočásticemi mohou být např. přípravky na ochranu a sterilizaci dřeva a zdiva proti škodlivým a degradačním činitelům.



Obr. 39 Odsulfátování a následná konsolidace nástěnné malby v Arezzo (Itálie) provedené metodou Ferroni-Dini (výjev z „Příběh pravého Kříže“, Piero della Francesca, 15. století), (Baglioni et al, 2006):

a) před ošetřením; b) po ošetření. Dostupné online:

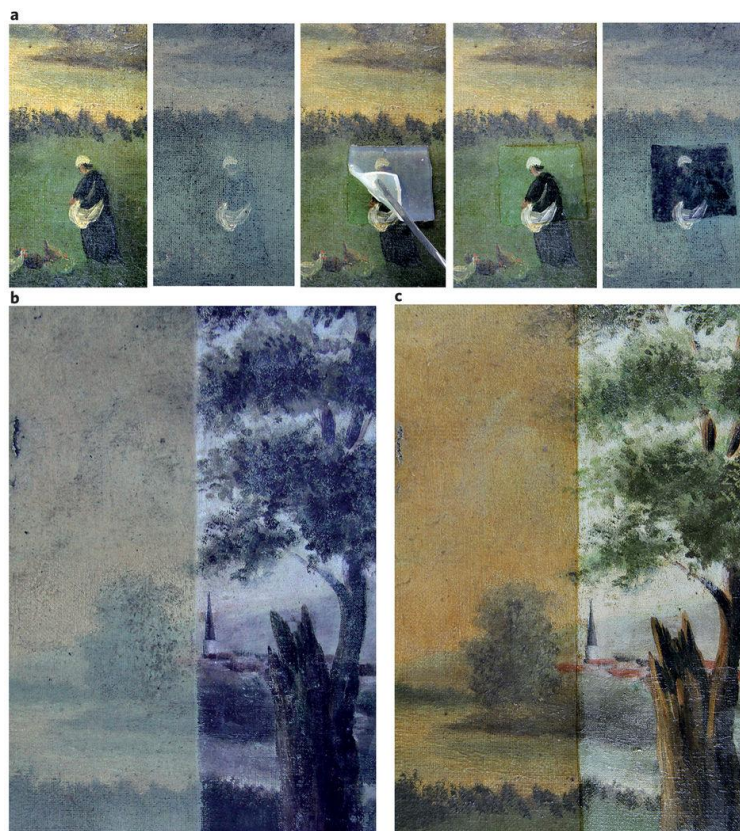
https://www.researchgate.net/publication/270365605_Nano-Materials_for_the_Conservation_and_Preservation_of_Movable_and_Immovable_Artworks

Inovativní aplikace nanostruktur je založena minimálně na dvou jedinečných vlastnostech spojených s těmito materiály - na nových optických vlastnostech materiálů vzniklých v důsledku kvantového omezení účinků a na změně reaktivity a na mechanických vlastnostech vyplývajících ze srovnání malého rozměru s velkým povrchem. Kromě optoelektronických a povrchových vlastností, vede malá velikost částic (resp. nanočástic) ke zlepšení mechanických vlastností, což je důležité pro řadu aplikací. Nanodisperze pevných látek, micelární roztoky, gely a mikroemulze proto nabízejí nové cesty k obnově a zachování historických památek díky sloučení hlavních rysů a vlastností tzv. měkké a tvrdé hmoty. Mezi hlavní výhody menších částic na úrovni velikosti zrna ve srovnání se sytkými materiály patří nízká teplota slinutí, superplasticita, zvýšená vodivost, zlepšené dielektrické vlastnosti a tribologické vlastnosti (smykové tření a opotřebování povrchu látek). Některé nanostruktury rovněž udělují materiálům vysokou tvrdost, zlepšenou odolnost proti opotřebení anebo vyšší hustotu materiálu. Velká plocha povrchu také propůjčuje těmto materiálům zajímavé vlastnosti, jako jsou zlepšená chemická reaktivita, katalytické aktivity a schopnost absorpce plynů. Významnou oblastí možnosti využití nanomateriálů by mohla být po ověření některých otázek také preventivní péče o kulturní dědictví a záchrana křehkých poréznych anorganických materiálů, tj. malt a omítek.

Nanomateriály, tj. nanodisperze, resp. nanosuspenze a nanotextilie, je možné v určitých a odůvodněných případech aplikovat na povrch historického materiálu samostatně nebo jako nosiče nanočástic, které jim udělají schopnost např. lokálně zpevnit poškozené historické materiály, zajistit odolnost vůči škodlivým účinkům agresivního vnějšího prostředí apod. Tyto mimořádné vlastnosti nanomateriálů zakládají předpoklad jejich úspěšného užití při obnově památkově chráněných objektů.

Aplikace nanomateriálů při péči o památky byla za posledních přibližně 15 let ověřena zejména ve formě nanosuspenzí (suspenze s velikostí částic 50 – 500 nm, kde jsou pevné částice „nerozpustné“ rozptýlené ve spojitém prostředí)⁷⁶, nanodisperzí (disperze s velikostí částic 1 – 1000 nm, kde jsou pevné částice „rozpustné“ rozptýlené ve spojitém prostředí)⁷⁷, resp. nanoemulzí (emulze s velikostí částic 50 – 300 nm, kdy je nemísitelné/omezeně mísitelná kapalina rozptýlená v kapalině)⁷⁸ na bázi hydroxidů (vápenatého, barnatého, hořečnatého aj.), uhličitanu a v některých případech také síranů.

Užití nanomateriálů je doloženo především při deacidifikaci movitých uměleckých děl (papíru, textilu, kůže nebo nanočásticemi hydroxidu vápenatého dispergovaných v organickém rozpouštědle)⁷⁹,



Obr. 40 Příklad postupu odstranění starého laku z malby na plátně z 18. století pomocí hydrogelu: a) Fotografie z lakování a aplikace hydrogelu (poly (2-hydroxyethylmetakrylát) / poly (vinylpyrrolidon)). Zleva doprava: malba před čištěním (viditelné světlo); nátěr před čištěním (ultrafialové světlo); aplikace hydrogelu (viditelné světlo); malování po čištění (viditelné světlo); a obraz po čištění (ultrafialové světlo); b) ultrafialové fotografie obrazu ukazuje proveditelnost čištění pomocí chemických gelů na velké ploše. Fluorescence ultrafialového záření zvýrazňuje účinnost procesu čištění (levý obraz, nečištěný, pravý obrázek, vyčištěný); c) viditelné světlo fotografie malby ukazující proveditelnost použití chemických gelů na velké ploše (levý obraz, nečištěný, pravý obraz, čištěno). (Baglioni, P. et al 2015)

⁷⁶ MACHAČKO, L. et al Testování „nanosuspenzí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore, In. Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str. 32 – 36

⁷⁷ RATHOUSKÝ, J.: Nanovápno pro konsolidaci porézních materiálů – principy, mechanismy, In. Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str. 28 – 31

⁷⁸ ŠKRDLANTOVÁ, M. et al Laboratorní použití micelárních roztoků a mikroemulzí při čištění historických materiálů. In. Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str. 18 – 22

⁷⁹ BAGLIONI, P. et al Nano-Materials for the Conservation and Preservation of Movable and Immovable Artworks, Progress in Cultural Heritage Preservation – EUROMED 2012, dostupné online:

čištění povrchů historických monumentů (např. pomocí nanosuspenze hydroxidu titaničitého, nanoemulze organických rozpouštědel ve vodě apod.)⁸⁰ a možnost konsolidace pórovitých materiálů (např. omítek, vápenců apod. nanodisperzí hydroxidu vápenatého nebo např. nástěnných maleb apod.).

Na Obr. 41 je představena raná aplikace (2001) submikronových částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (krystalické částice hexagonálního tvaru o velikosti 20-40 nm), které byly dispergovány v propanolu. Částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikly smícháním různě nasycených (stupeň nasycenosti 2-10) vodných roztoků NaOH a CaCl_2 při teplotě v rozmezí 60-90°C. Mezi pozitiva připravené disperze mimo jiné patřila větší stabilita částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve srovnání s komerčně dostupnými mikročásticemi. Připravená disperze byla úspěšně použita k re-adhezi odpadávajících částí barevných vrstev nástěnné malby Santi Tita v chrámu Santa Maria del Fiore ve Florencii⁸¹.



Obr. 41 Příklad úspěšné aplikace nanočástic vyvíjených firmou Nanorestore při konsolidaci nástěnné malby v chrámu S. Maria del Fiore ve Florencii (zdroj: <http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/06/Baolioni-euronanoforum2015.pdf>)

[https://www.researchgate.net/publication/270365605_Nano-](https://www.researchgate.net/publication/270365605_Nano-Materials_for_the_Conservation_and_Preservation_of_Movable_and_Immovable_Artworks)

[Materials_for_the_Conservation_and_Preservation_of_Movable_and_Immovable_Artworks](https://www.researchgate.net/publication/270365605_Nano-Materials_for_the_Conservation_and_Preservation_of_Movable_and_Immovable_Artworks)

POGGI, G. et al Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper, *Langmuir*, 2010, 26 (24), pp 19084–19090

KWITKOWSKA, A. et al Paper deacidification with the use of magnesium oxide nanoparticles, *Forestry and Wood Technology* № 85, 2014: 144-148, dostupné online: http://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-4b9d7961-05a7-43ed-9339-708f4ba9365a/c/144_Annals85.pdf

GIORGI, R. et al Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification, *Langmuir*, 2002, 18 (21), pp 8198–8203

⁸⁰ GRAZIANI, L. et al Durability of self-cleaning TiO_2 coatings on fired clay brick facades: Effect of UV exposure and wet & dry cycles, *Building and Environment*, 2014, Vol.71, p.193-203

QUAGLIARINI, E. et al Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO_2 based coating on travertine, *Journal of Cultural Heritage*, 2012, Vol.13, p.204-209

QUAGLIARINI, E. et al Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Kompatibility of photo-induced hydrophobicity of TiO_2 coatingy on stone surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, 2013, Vol.14, p.1-7

⁸¹ AMBROSI, M. et al Colloidal particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and applications to restoration of Frescoes, *Langmuir*, 2001, 17(14), pp 4251 - 4255

V zahraniční praxi jsou doloženy úspěšné aplikace nanomateriálů při konsolidaci pórovitých historických malt a kamenů na vápenné bázi (např. komerčně dostupný CaLoSiL® v Německu, resp. Nanorestor® v Itálii apod.), pro injektáž trhlin i při sanaci materiálů, které se nacházejí ve vlhkém nebo chemicky kontaminovaném prostředí a další. Na podklady na sádrové bázi je možné aplikovat nanomateriály na bázi hydroxidu vápenatého nebo barnatého, popř. i sírany pro dosažení soudržnosti s podkladem a zpevnění ošetřovaného materiálu.

Jako dosud plně neověřená zaostává obnova historických stavebních materiálů, především omítek, kamene a dřeva, která je založena na aplikaci nanotextilií vytvořených zvlákněním⁸². Nanotextilie je možné využít k filtraci vody, ve zdravotnictví, energetice a dalších odvětvích jako je stavebnictví, automobilový průmysl, kosmetika, ochrana životního prostředí, ochranné pomůcky apod. Využití textilie vytvořené chaotickou pokládkou nanovláken na podložku při ochraně historických materiálů (kamene, omítek, dřeva, textilu, papíru apod.) se jeví jako perspektivní a bude vyžadovat další rozsáhlý výzkum a ověření⁸³. Základním úkolem je především identifikace vhodných materiálů pro výrobu nanotextilií, stabilizace nanotextilií s definovanými, tj. opakovatelnými vlastnostmi, vývoj vhodných adhezních prostředků a následné ověření jejich účinnosti na ošetřovaný povrch a životnosti ve vnějším prostředí. Těžiště stabilizace, konzervace a zpevňování historických omítek pomocí nanovláken spočívá v možnosti zachování technických, historických, tak i architektonicky cenných hodnot.

Pozn.: Intenzivní zájem odborné veřejnosti o možnosti využití nanomateriálů a nanotechnologie v péči o památky dokládají zahraniční i domácí výzkumné projekty finančně podporované z národních i evropských zdrojů. Jedním z nich byl mezinárodní projekt Stonecore⁸⁴. Náplní tohoto projektu byl vývoj a využití nanomateriálů pro konzervování a zpevňování přírodního a umělého kamene a omítkovin. Dalším zahraničním projektem byl projekt Nanoforart⁸⁵, jehož hlavním cílem byl vývoj nanodisperzí, micelárních roztoků, mikroemulzí a gelů pro šetrnou možnost konzervování, restaurování a ochrany památkových objektů. Výzkumné činnosti projektu byly také zaměřeny na využití nanomateriálů k čištění a zpevňování kamene, historických omítek a nástěnných maleb, odkyselování a konzervace papíru a pergamenu. Z nejmladších rozsáhlých zahraničních projektů je projekt Nano-Cathedral⁸⁶. V rámci tohoto projektu bylo vytipováno šest reprezentativních

⁸² Rozvoj této technologie v ČR nastal po roce 2003, kdy prof. Oldřich Jirsák (Katedra netkaných textilií, Technická univerzita v Liberci) vynalezl unikátní technologii a sestavil tzv. NANOSPIDER™, který umožňuje průmyslovou výrobu netkaných textilií tvořených nanovláknem, tj. vlákny o průměru 20 až 500 nm.

⁸³ KRŇANSKÝ, J.: Perspektivy využití nanotextilií na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, 2009

⁸⁴ STONECORE „Stone Conservation for the Refurbishment of Buildings“ č. NMP-SE-2008-213651, financovaný v letech 2009 – 2011 z prostředků 7. rámcového programu EU. Řešitelský tým projektu byl složen z 12 partnerských institucí ze sedmi evropských zemí: IBZ Freiberg (Německo, koordinátor projektu), Geoservice (Řecko), Strotmann&Partner (Německo), Restauro (Polsko), Geotron (Německo), Industrial Microbiological Services Ltd. (velká Británie), University of Fine Arts Dresden (Německo), Hellenic ministry of Culture and Tourism (Řecko), Ústav teoretické a aplikované mechaniky, v.v.i. AV ČR (ČR), Delft University of Technology (Nizozemí), Institute of Art and Technology, University of Applied Arts, Vienna (Rakousko) a Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice (ČR).

⁸⁵ NANOFORART „Nano-materials for the conservation and preservation of movable and immovable artworks“ č. NMP-FP7-282816, financovaný v letech 2011 – 2014 z prostředků 7. rámcového programu EU. Řešitelský tým projektu byl složen z 16 partnerských institucí z devíti zemí: Consorzio Interuniversitario Ario Per Lo Sviluppo Dei Sistemi A Grande Interfase (Itálie, koordinátor projektu), Ministerio De Cultura (Španělsko), Instituto Nacional De Antropologia E Historia (Mexico), Natismuseet (Dánsko), Ministerio de Educacion, Cultura y Deporte (Španělsko), MBN Nanomaterials SPA (Itálie), University College London (Velká Británie), Univerzita Pardubice (ČR), Birkbeck College – University of London (Velká Británie), ZFB Zentrum für Bucherhaltung GMBH (Německo), Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (Francie), Chevalier Aurelia (Francie), SIT Transportes Internacionales S.L. (Španělsko), Gema Art Group AS (ČR), Morana RTD DOO (Slovinsko), Università Ca' Foscari Venezia (Itálie).

⁸⁶ NANO-CATHEDRAL „Innovation for Europe Cultural Heritage Protection and Conservation“ č. H2020-NMP-2014-two-stage, financovaný v letech 2015 – 2018 z prostředků EU. Řešitelský tým projektu byl složen z 18 partnerských institucí ze 6 evropských zemí: Opera Della Primaziale Pisana (Itálie), Warrant Group SRL (Itálie), Ministero Dei Beni E Delle Attività Culturali E Del Turismo (Itálie), Colorobbia Consulting SRL (Itálie), Chem-Spec SRL (Itálie), Metropolitankapitel Der Hohen



Obr. 42 Bývalý klášter Rosa Coeli v Dolních Kounicích, kde byla provedena první reálná aplikace nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu (CaLoSi®25) v ČR
Dostupné online: <http://www.turistika.cz/fotogalerie/56000/cr-dolni-kounice-rosa-coeli-ruze-nebeska>><img

památkově chráněných budov (Pisa – Duomo di Pisa (románská katedrála z 11. – 12. století, Vitoria Gasteiz – Santa Maria (gotická katedrála ze 13. – 15. století), Cologne – Saint Peter and Mary (gotická katedrála ze 13. – 19. století), Vienna – Saint Stephen (gotická katedrála ze 13. – 16. století), Ghent – Saint Baaf (gotická katedrála ze 12. – 16. století), Oslo – Oslo Opera House (z 21. století). Cílem tohoto projektu byla konsolidace a čištění různých typů vápenců v rozdílných podnebních oblastech (Itálie, Španělsko, Německo, Rakousko, Belgie a Norsko) pomocí nově vyrobených nanosuspenzí.

V současnosti jsou v České republice aplikace nanomateriálů v oblasti historických a památkových konstrukcí využívány ojediněle (Obr. 42) a chybí dostatečné znalosti a zkušenosti

pro jejich spolehlivou a trvanlivou aplikaci. Aplikace těchto nových materiálů např. na povrchy nebo do přívěrchových vrstev materiálu však vyžadují ověřené znalosti o dlouhodobém chování těchto materiálů (tj. ověření stálosti vzhledem k působení vnějšího prostředí, vliv záření, interakce s okolním prostředím, transparentnost, difúzní propustnost, odolnost vůči chemické a biochemické degradaci apod.), tak aby nedošlo k postupnému a nenahraditelnému poškození vzácných historických konstrukcí, jako jsou malby, omítky, dřevěné, kamenné prvky apod.

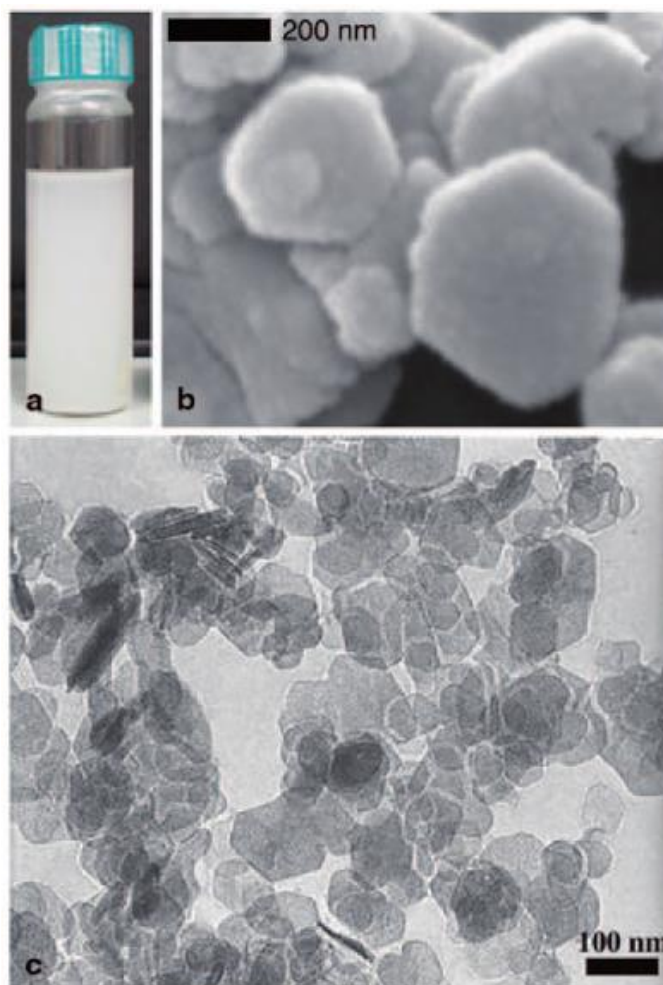
Domkirche Koln Dombauverwaltung (Německo), Otto.Friendrich.Universitaet Bamberg (Německo), Karlsruher Institut Fuer Technologie (Německo), Wiedemann GMBH (německo), Fundacion Cathedral Santa Maria (Španělsko), Diputacion Foral De Alava (Španělsko), Tecnologia Navarra De Nanoproductos SL. (Španělsko), Dombausekretariat ST Stephan (Rakousko), Universitat Fur Angewandte Kunst Wien (Rakousko), Technische Universitaet Wien (Rakousko), Architectenbureau Bressers (Belgie), Organic Waste systems NV (Belgie), Kommunal- OG Moderniseringsdepartementet (Norsko).

7.4. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ – UŽITÍ NANOMATERIÁLŮ V PÉČI O PAMÁTKY

První pokusy užití nanotechnologií, resp. nanomateriálů, v péči o kulturní dědictví byly provedeny ve Francii (Delfort B., Born M., Cuive A., Barre L., Institut Francais du Petrole, Rueil Malmaison) a především v Itálii (Baglioni P., Dei L., Giorgi R., Ambrosi M., Neto Ch., Dept. Of Chemistry and CSGI, university of Florence) v 90. letech minulého století. Cílem prováděných výzkumů byla příprava prostředků pro konzervaci materiálů na vápenné bázi, tj. vápenných omítek, nástěnných maleb, vápenců apod. Užití vápenných nanodisperzí⁸⁷ umožňuje efektivní a zároveň šetrnou možnost obnovy povrchů historických materiálů. Z hlediska stabilizace a konzervace těchto materiálů bylo hlavní výhodou chemické složení výsledného produktu, tj. uhličitanu vápenatého, který tvoří hlavní pojivovou složku vápenných materiálů.

Výsledný produkt v podobě uhličitanu vápenatého zakládal předpoklad vysoké míry kompatibility konzervačního prostředku s původním materiálem (Obr. 43)⁸⁸. Nanočástice Ca(OH)_2 hexagonálního tvaru, připravené v r. 2001 ve Florencii, měly dokonale pevný povrch a byly následně použity pro přípravu nanodisperzí. Výsledky zkoušek ukázaly, že vodní nanodisperze jsou nestabilní, zatímco nanodisperze v propanolu vykazovaly konzistentní zvýšení stability⁸⁹.

Prvním komerčně dostupným zpevňujícím prostředkem na bázi



Obr. 43 a) Disperze nanočástic hydroxidu vápenatého ve 2-propanolu; b) snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu nanočástic hydroxidu vápenatého; c) snímek z transmisní elektronové mikroskopie nanočástic hydroxidu hořečnatého (Baglioni, P. et al, 2015)

⁸⁷ DEI, L., SALVADORI, B., Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, Journal of Cultural Heritage, Volume 7, Issue 2, April–June 2006, pp. 110–115, ISSN: 1296-2074, 2006

MACHAČKO, L., Consolidation of historic plaster layers on second OS of the arcaded walk of a former Rosa Coeli Monastery in Dolní Kounice by means of CaLoSiL lime nanosuspension, Zpravy památkové péče, Vol.72/2012, pp.122-128, 2012

ANOUDI, P.N. et al Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets, Applied Physics A, 2009

⁸⁸ BAGLIONI, P. et al Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage – A compendium of materials and techniques, Springer Science+Business Media, Dordrecht 2015, DOI 10.1007/978-94-017-9303-2_1

⁸⁹ DEI, L. et al Colloidal Particles of Ca(OH)_2 : Properties and Applications to Restoration of Frescoes, Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2001.

vápenných nanočástic byl německý CaLoSiL®, dostupný od roku 2006 (resp. Nanorestore® v Itálii od r. 2008), (Obr. 44). Mezi výhody při aplikaci nanosuspenze hydroxidu vápenatého CaLoSiL® E25 patří výrazné snížení počtu opakovaných cyklů smáčení konstrukce vodou, resp. vápenným mlékem, kterým se v České republice velmi často konsolidují historické stavební materiály, především vápenné malty, vápence a opuky (např. v případě zpevňování omítek vápennou vodou je nutné provést 100 i více cyklů, zatím co v případě aplikace nanosuspenze CaLoSiL® E25 se uvádí 2-3 cykly při dosažení vyšší míry zpevnění, viz kap. 6.2.). Možnosti a zkušenosti s užitím nanovápenných disperzí se během posledních 10 let významně rozrostly a s tím také úspěšnost aplikací tohoto materiálu⁹⁰.



Obr. 44 a) Příklad produktů a práce s přípravky Nanorestore® firmy CSGI; b) produktová řada CaLoSiL® - CaLoXiL® - CaSoPaL® firmy IBZ - Salzchemie GmbH & Co. KG

⁹⁰ LÓPEZ-ARCE, P., ZORNOZA-INDART, A. Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation, dostupné online: https://www.researchgate.net/publication/280942126_Carbonation_acceleration_of_calcium_hydroxide_nanoparticles_induced_by_yeast_fermentation?ev=prf_high
ZIEGENBALG, G. Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Lukaszewicz, J. a P. Niemcewicz (eds.). Proceedings of the 11th International Congress on deterioration and conservation of stone. Torun: Nicolaus Copernicus University Press, 2008, 1109-1115

Vápenné nanomateriály je možné případně používat i v kombinaci s estery kyseliny křemičité⁹¹. Estery kyseliny křemičité (TEOS, Etylsilikát 40) vnášejí do zpevňovaného materiálu, na rozdíl od vápenné vody a vápenných nanosuspenzí, amorfni oxid křemičitý. Kombinace vápenných nanomateriálů a organokřemičitanů vede k vyšší odolnosti křemičitého gelu vůči vnitřním tlakům, úpravě pórového systému a tím k redukci rozvoji mikrotrhlin. Nanočástice oxidu křemičitého jsou také používány pro přípravu nanokompozitu na bázi epoxidové pryskyřice, kde přidané částice slouží jako zpevňující anorganická vlákna. Výhoda těchto nanočástic se jeví v jejich možné funkcionalizaci látkami na bázi diethylen-glykolu. Podobné využití bylo uplatněno i u nanočástic oxidu zirkoničitého ZrO₂.

V rámci perspektivy "minimální invaze" jsou vysoce žádoucí nové, prakticky neviditelné metody, které mohou nejen zastavit, ale také "vrátit" degradační procesy uměleckých děl, protože mohou obnovit původní vzhled artefaktů. Z praxe jsou známé příklady použití nanomateriálů pro injektáž trhlin a prasklin⁹² nebo k léčení materiálu ve složitých podmínkách – ve vlhkém nebo chemicky znečištěném prostředí, popř. v kombinaci. Pro zpevňování a konsolidaci povrchů omítek a přírodních kamenných pórovitých prvků je doloženo užívání nanomateriálů na bázi hydroxidu vápenatého nebo barnatého, v některých případech také síranů⁹³. Úspěšné užití nanomateriálů je také doloženo při aplikaci nanomateriálů při restaurování obrazů a nástěnných maleb. V péči o kulturní dědictví jsou také známé příklady užití nanomateriálů pro zpevňování a obnovení soudržnosti degradovaných materiálu nebo např. technologie se samočistící schopností⁹⁴.

Nejběžnější nanomateriály používané v restaurátorství jsou ve vodě rozpustné anorganické nanomateriály, zejména hydroxid vápenatý a hydroxid hořečnatý⁹⁵. Nanočástice hydroxidu vápenatého mohou být použity k deacidifikaci, konsolidaci a zpevnění materiálu na základě „remineralizace“. V kombinaci s roztokem hydroxidu barnatého slouží i pro odstranění síranů a pomocí tzv. Ferroni-Dini metody k *in situ* revitalizaci původního pojiva v obrazech⁹⁶. Hydroxid hořečnatý může být úspěšně aplikován při restaurování a konzervaci dřeva a artefaktů z papíru. Stejně jako Ca(OH)₂ i Mg(OH)₂ tvoří reakci s vzdušným CO₂ uhličitany, které zpevňují a vyplňují poškozené části restaurovaných památek. Kromě toho Mg(OH)₂ také například zpomaluje fotodegradaci celulózy⁹⁷. V rámci vývoje těchto aplikací bylo prokázáno, že i další oxidy kovů, zejména ZnO a TiO₂, mohou být vzhledem k jejich antifungicidním a antibakteriálním účinkům použity jako ochrana proti mikroorganismům a degradaci vlivem UV

⁹¹ VOJTĚCHOVSKÝ, J., SLOUKOVÁ, L. Konsolidační účinky vápenných nanosuspenzí a jejich směsí s estery kyseliny křemičité při zpevňování nástěnné malby, Zpráva k projektu realizovaného v rámci SGS Univerzity Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl, 2015

⁹² GAVENDA, M. HOŠEK, J.: Consolidación y restauración de revocos esgrafiados en la iglesia parroquial de Nuestra Señora de la Asunción de Traiguera, Loggia Restoration, 2005, Año VIII, No.18, p.64-69

GAVENDA, M.: Restaurátorský záměr na restaurování omítkových vrstev a iluzivních maleb stropu bankovního sálu na Státním zámku Uherčice, Praha 2012

⁹³ DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z.: Nanomateriály v péči o památky, Akademický bulletin, č.10, 2012, s.10-11

GIORGI, R. et al Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, Chemistry a European Journal, 2010, Vol.16, p.9374-9382

⁹⁴ HOŠEK, J., MUK, J., Omítky historických staveb, SPN Praha, Praha, 1989, ISBN 80-04=23349-x

HOŠEK, J., LOSOS, L., Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3

⁹⁵ BAGLIONI, P., GIORGI, R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, Soft Matter, 2006, Vol.2, p.293-303

BLEE, A., MATISONS, J.G. Nanoparticles and the conservation of cultural heritage, Materials Forum, 32, pp. 121-128., 2007

⁹⁶ BAGLIONI, P. et al. Nanotechnology in wall painting conservation Conference: Meeting on Self-Assembly - the Future, Massa Marittima, ITALY, pp 32-41, 2003

⁹⁷ GIORGI, R. et al Nanoparticles of Mg(OH)₂: Synthesis and Application to Paper Conservation, Langmuir, 21, pp. 8495-8501, 2005

záření⁹⁸. Fotokatalytické vlastnosti TiO₂ byly objeveny A. Fujishimou a Hondou, kteří jako první použili oxid titaničitý k rozkladu chemických látek⁹⁹. Současné použití různých oxidů s různými fyzikálními vlastnostmi a principy jejich působení na restaurované materiály se v literatuře objevilo teprve nedávno a vývoj těchto materiálů je na počátku¹⁰⁰. Multifunkční přístup použití těchto nanomateriálů byl aplikován v restaurování před několika lety¹⁰¹.

Od prvního úspěšného použití nanočástic¹⁰² bylo navrženo nepřeborné množství sofistikovaných metod. V poslední době byly nové perspektivy otevřeny rozvojem materiálových a koloidních věd, které způsobují průlom ve vývoji inovativních nástrojů pro ochranu a zachování kulturních artefaktů. Mezi tyto nové materiály můžeme zařadit gely a tekutiny na bázi amfifilních látek, disperze nanočástic alkalických hydroxidů pro čištění obrazových ploch, konsolidaci uměleckých substrátů a deacidifikaci papíru, plátna a dřeva¹⁰³. Autoři Barbara Salvadori a Luigi Dei publikovali práci s názvem „*Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols*“¹⁰⁴, která popisuje syntetické metody pro přípravu nanosuspenzí hydroxidu vápenatého. Práce studuje přípravu nanočástic hydroxidu vápenatého s použitím diolů (1,2-ethandiolu a 1,2-propandiol) a vodného roztoku hydroxidu sodného. Získané nanočástice byly rozdispergovány v isopropanolu a jejich velikost je závislá na reakční době a také na molárním poměru Ca/Na. Krátká doba reakce (5 minut) vedla k nanočásticím o velikosti 30-60 nm, přičemž po reakci, která trvala 40 minut, byly pozorovány nanočástice o velikosti asi 50-150 nm. Tato publikace ukazuje, že použití diolů vede k Ca(OH)₂ nanočásticím s relativně úzkou distribucí velikostí.

⁹⁸ GRAZIANI, L. et al. Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles. *Building and Environment* [online]. 2014, vol. 71, s. 193-203 [cit. 2013-11-14]. DOI: 10.1016/j.buildenv.2013.10.005. ISSN 0360-1323. Dostupný online:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132313002904>.

DE FILIPPO, G. et al Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles, *INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION*, vol. 85 pp. 217–222, 2013

PINHO, L. et al. A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Applied Surface Science* [online]. 2013, vol. 275, s. 389-396 [cit. 2013-11-14]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.142. ISSN 0169-4332. Dostupný online: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212018831>.

⁹⁹ FUJISHIMA, A.: Discovery and applications of photocatalysis – Creating a comfortable future by making use of light energy. In: *Japan Nanonet Bulletin*, 44th Issue (2005).

HASHIMOTO, K. et al TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, No. 12, p. 8269 – 8285, dostupné online: https://www.jsap.or.jp/jsapi/Pdf/Number14/04_JJAP-IRP.pdf

BÍLÝ, P., FLÁDR, J. Experimentální studie vlivu nanomateriálů na fotokatalytické vlastnosti betonu, dostupné online: <http://stavba.tzb-info.cz/beton-malty-omitky/14178-experimentalni-studie-vlivu-nanomaterialu-na-fotokatalyticke-vlastnosti-betonu>

¹⁰⁰ GOMEZ-ORTIZ, N. et al., Antifungal Coatings Based on Ca(OH)₂ Mixed with ZnO/TiO₂ Nanomaterials for Protection of Limestone Monuments, *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES* Vol. 5 Iss. 5 Pp. 1556-1565, 2013

¹⁰¹ WANG, H. et al. Multifunctional nanocomposites for paper conservation, *STUDIES IN CONSERVATION* Volume: 58 Issue: 1 Pages: 23-29, 2013

¹⁰² AMBROSI, M. et al Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, *Langmuir*, 17, pp. 4251-4255, 2001

¹⁰³ BAGLIONI, P., Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and de-acidification. *Langmuir*, 29, 17 pp.5110 -5122, 2013

BAGLIONI, P. et al Microemulsions and micellar solution for the cleaning of wall paintings. *Studies in Conservation* 50(2), 128 – 136, 2005

TRAISTARU, T. A. A. et al SEM-EDX, Water Absorption, and Wetting Capability Studies on Evaluation of the Influence of Nano-Zinc Oxide as Additive to Paraloid B72 Solutions Used for Wooden Artifacts Consolidation, *Microscopy research and technique* 76, 209 – 218, 2013

¹⁰⁴ SALVADORI, B.; DEI, L. *Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols*, *Langmuir* 2001, 17 (8), 2371–2374

Nanočástice hydroxidů kovů (Mg, Ca, Sr nebo Ba), mohou být připraveny pomocí sonochemické syntézy¹⁰⁵. Výhodou sonochemické syntézy je průběh reakce při laboratorní teplotě a reakční směs tudíž není nutno zahřívat. Publikovaný postup je založen na reakci mezi dusičnany kovů (Mg, Ca, Sr nebo Ba) a roztokem hydroxidu sodného pod ultrazvukem (60 W, 30 min), který je do roztoku přenášen pomocí titanového hrotu. Velikost připravených nanočástic, vypočtená z Debye–Scherrerovy rovnice, je přibližně 20 nm.

Další zajímavá publikace, která popisuje použití alkoksidů vápníku jako nový přístup ke zpevňování historických vápenných materiálů, je práce „*A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides*“¹⁰⁶. Práce popisuje hydrolytické reakce alkoksidů vápníku, tvorbu Ca(OH)_2 a následnou s CO_2 na CaCO_3 . Hydrolyza alkoksidů je popsána následující reakcí: $\text{M(OR)}_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)}_n + n\text{ROH}$. Alkoksidy vápníku jsou reaktivní sloučeniny rozpustné v organických rozpouštědlech a vzhledem k této skutečnosti jsou předmětem rostoucího zájmu výzkumu. Výhodou této metody je skutečnost, že není třeba přidávat do reakce další prekursor.

Studie ukazují na možnost začlenit nanočástice do stavebních materiálů¹⁰⁷. Nejčastěji se literatura zabývá nanočásticemi SiO_2 . Některé studie zkoumaly využití nanočástic Al_2O_3 , FeO_3 a oxidů zinku a železa¹⁰⁸. Podle dalších studií zlepšuje částečná náhrada portlandského cementu nanočásticemi SiO_2 a TiO_2 a Al_2O_3 rezistenci materiálu proti otěru a pevnosti v tlaku¹⁰⁹. Pevnosti v tlaku jsou závislé na použitých částicích a jejich koncentracích, přičemž rostou do finální koncentrace nanočástic SiO_2 a Al_2O_3 1% (hm) ve vodě a následně zvyšování koncentrace pevnosti snižuje.

Nanotextilie z polyvinylalkoholu (PVA) patří mezi nanomateriály s vhodnými vlastnostmi pro použití ve stavebnictví, především v důsledku zajímavých fyzikálních a chemických vlastností. Polyvinylalkohol je nejdůležitější představitel vysokomolekulárních netoxických alkoholů, vyrábí se alkalickou hydrolyzou polyvinylacetátu (PVAc), např. v methanolu. V suchém stavu je PVA odolný proti mikrobům, vodné roztoky, ve kterých polymer bobtná, však podléhají biodegradaci. Některé typy PVA jsou charakterizovány excelentní hydrofobitou, malou toxicitou a často i malou biodegradabilitou. PVA je

¹⁰⁵ KAZEMI, H. et al Sonochemical Synthesis of Ca(OH)_2 Nanoparticles and Its Application in Preparation of MWCNT-Paraloid Nanocomposite, *Journal of nanostructures*, Vol. 5 (2015), p. 25-32

MOMENIAN, H. R. et al Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Metal Hydroxide and Carbonate (M:Mg, Ca, Sr or Ba) Nanoparticles, *Journal of Cluster Science*, 2013, 24 (4), 1031–1042

¹⁰⁶ FAVARO, M. et al A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, *Applied Organometallic Chemistry* 2008, 22 (12), 698–704

¹⁰⁷ LI, H., et al.: Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Compos Part B-Eng.* 35, 185–189 (2004)

OLAR, R. NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES FOR CIVIL ENGINEERING, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi. Sectia Constructii, Arhitectura; IASI* 57.4 (2011): 109-117.

SOBOLEV, K. et al Engineering of SiO_2 Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials, *Nanotechnology in Construction* 3 pp 139-148

GANN, D.: A Review of Nanotechnology and its Potential Applications for Construction. SPRU, University of Sussex (2002)

SOBOLEV, K., et al.: Development of nano- SiO_2 based admixtures for high-performance cement-based materials. Progress report, CONACYT, Mexico (2006)

ABDOLI YAZDI, N. et al To study the effect of adding Fe_2O_3 nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar, *Life Science Journal*, 2011;8(4), str. 550-554

¹⁰⁸ ETMAN, E.E. et al Modified properties of cementitious materials with Cr_2O_3 and Al_2O_3 nanoparticles, *International Conference on Advances in Structural and Geotechnical Engineering*, 6-9 April 2015, Hurgada, Egypt, dostupné online: https://www.researchgate.net/profile/Adel_Wahba2/publication/283457444_MODIFIED_PROPERTIES_OF_CEMENTITIOUS_MATERIALS_WITH_Cr_2_O_3_AND_AL_2_O_3_NANOPARTICLES/links/5638b79b08ae7f7eb185d549/MODIFIED-PROPERTIES-OF-CEMENTITIOUS-MATERIALS-WITH-Cr-2-O-3-AND-AL-2-O-3-NANOPARTICLES.pdf

¹⁰⁹ LI, H., ZHANG, M., OU, J. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement, Vol. 260, Issues 11–12, 2006, p. 1262-1266

NAZARI, A., RIAHI, S. Computer-aided Prediction of the ZrO_2 Nanoparticles' Effects on Tensile Strength and Percentage of Water Absorption of Concrete Specimens, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 28, Issue 1, 2012, p. 83-96

využíváno pro výrobu nátěrů, emulsifikátorů, v potravinářském průmyslu, v medicíně, a při přípravě biomateriálů. V současné době se zkoušejí vyrábět z PVA „environmentálně přátelské materiály“, které by zastavily rostoucí odpad plastů v biosféře. Zvláknění PVA získává stále větší pozornost, protože umožňuje efektivně vyrábět ultra jemná vlákna nebo vláknité struktury jako např. nanotextilie¹¹⁰. Velikost vláken se pohybuje od několika mikrometrů až po několik nanometrů. Vzhledem k vysoké rozpustnosti textilií připravených z PVA ve vodě, je potřeba tyto textilie následně stabilizovat¹¹¹. Stabilizace se provádí buď chemickou cestou, tzn. chemickým zesíťováním za pomoci metanolu nebo glutaraldehydu¹¹² nebo pomocí fyzikální stabilizace teplotou v rozmezí 140 -150°C.

Další cesta k novým aplikacím vede přes inkorporaci nanočástic, které buď samy funkcionalizují textilie nebo je možné je funkcionalizovat. V literatuře je možné najít také příklady zabudování částic SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ nebo také karbonových vláken. Částice kovů se jako jedny z mnoha částic používají jako funkční přísady do nanotextilií, do kterých vnášení potenciální antibakteriální vlastnosti. Metalové ionty jako např. stříbro a měď se běžně používají jako sanitární a hygienické prostředky pro své známé antibakteriální vlastnosti. V literatuře se uvádí, že tyto kovy působí na mnoho typů bakterií¹¹³. Diamant má mnoho velmi užitečných vlastností, které si zachovává i ve formě nanočástic. Jeho nejdůležitější vlastnosti jsou nestlačitelnost, největší tvrdost, dále má nejvyšší modul pružnosti a dobrou tepelnou vodivost. Tyto jeho vlastnosti vyplývají z jeho chemické podstaty, tj. z jeho kovalentních vazeb. Další výhoda nanodiamantu spočívá v jeho možné funkcionalizaci pomocí vysokoenergetické plazmy

¹¹⁰ KIM, H.G., KIM, J.H. Preparation and properties of antibacterial poly(vinyl alcohol) nanofibers by nanoparticles. *Fibers and Polymers* 2011, 12 (5), pp. 602-609

¹¹¹ RÝPAROVÁ, P. et al Antibakteriální vlastnosti nanotextilií připravených z polyvinylalkoholu s přísadou stříbrných a měděných iontů In. *Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2012*, Sborník konference NaNS 2012, ČVUT v Praze, 2012, str. 13 – 17, ISBN 978-80-01-05132-0

¹¹² FRANCO, R. A. et al On stabilization of PVPA/PVA electrospun nanofiber membrane and its effect on material properties and biocompatibility. *Journal of Nanomaterials* 2012, 393042.

¹¹³ DE PAIVA, R. et al Multilayer biopolymer membranes containing copper for antibacterial applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, dostupné online: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.36666/abstract>

SHAO, C. et al Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite. *Inorganic Chemistry Communications* 2004, 7 (5), pp. 625-627.

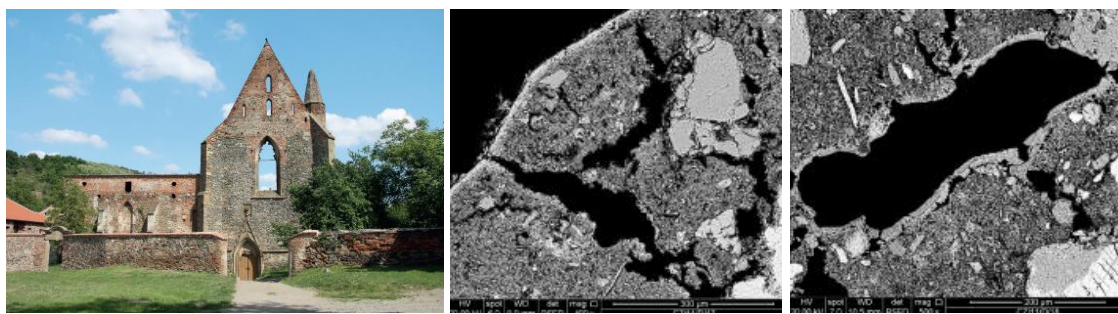
DE FILIPO, G. et al.: Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85 (11), 217 – 222, 2013

7.5. VYBRANÉ PŘÍKLADY APLIKACE NANOMATERIÁLŮ PŘI OBNOVĚ PAMÁTEK

V následující části jsou uvedeny vybrané příklady, které dokládají oblasti a možnosti aplikace nanomateriálů při obnově a konsolidaci omítek a nástěnných maleb.

- Příkladem první reálné aplikace nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu (CaLoSiL®E25) u nás byla provedena v rámci mezinárodního výzkumného projektu STONECORE v ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích¹¹⁴.

Hlavním cílem projektu bylo restaurování silně degradovaných omítek, jejichž stav před započatím zpevňování byl velmi nevyhovující. Vlastní konsolidace povrchových omítkových vrstev vycházela z rozsáhlého laboratorního výzkumu. Konzervace spočívala především ve zpevnění stávajících fragmentů dochovaných omítek a v přichycení uvolněných omítek k podkladu tak, aby byla co nejvíce oddálena doba jejich zániku (Obr. 45). Objektivní vyhodnocení míry zpevnění povrchových vrstev omítek bylo provedeno po dvou měsících od aplikace (peeling test, odporové vrtání, měření nasákavosti). Aplikací CaLoSiL®E25 bylo docíleno velmi dobrých výsledků, kdy došlo k rovnoměrnému zpevnění omítky.



Obr. 45 Dolní Kounice, klášter Rosa Coeli: a) exteriér, b) 2. NP ambitu, západní stěna, REM-EDS analýza vzorku před restaurováním, na povrchu patrná tenká vrstva s obsahem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, v porézním systému omítky žádný konsolidant, c) 2. NP ambitu, západní stěna, REM-EDS analýza vzorku po restaurování, na stěnách póru patrná vrstva konsolidantu

- Aplikace tampónů z nanotextilií PVA byla provedena při restauraci silně destruovaných barokních omítek s iluzivní malbou na Státním zámku Uherčice¹¹⁵.

Strop bankovního sálu, který byl vybrán k ověření vhodnosti nanotechnologie je klasickým tzv. rákosovým stropem, na kterém vápenná omítka je po obvodě dekorována iluzivní malbou. Degradace historické omítky byla v pokročilém stavu (narušena rozsáhlým počtem trhlin, oddělena od podkladu, plošně znečištěna a poškozena vlivem zatékající vody). Restaurování malovaného stropu probíhalo pomocí hloubkové plošné konsolidace omítkových vrstev vápennou omítkou na základě chemického rozboru původní omítky a následně byla provedena stabilizace husté sítě prasklin tampóny z nanotextilie PVA s antistatickou úpravou jako výplň spodní části trhlin se schopností dilatace, které byly poté zainjektovány vápennou omítkou a následně byla provedena realizace plošných přelepů pomocí nanotextilií (Obr.46). Nanotextilie PVA byla vyrobena z 10 % roztoku polyvinylalkoholu, do kterého byly aplikovány síťovací přísady (glyoxal, kyselina fosforečná a dusičnan stříbrný) pomocí elektrostatického zvlákňování na přístroji NANOSPIDER. V současné době probíhá vyhodnocování výsledků po provedeném sanačním zákroku.

¹¹⁴ MACHAČKO, L. et al Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL. Zpráva památkové péče, 2012, roč.72, č.2, str.122-128

¹¹⁵ GAVENDA, M. Restaurátorský záměr na restaurování omítkových vrstev a iluzivních maleb stropu bankovního sálu na Státním zámku Uherčice, Praha 2012

GAVENDA, M. HOŠEK, J.: Consolidación y restauración de revocos esgrafiados en la iglesia parroquial de Nuestra Señora de la Asunción de Traiguera, Loggia Restoration, 2005, Año VIII, No.18, p.64-69



Obr. 46 Státní zámek Uherčice: a) Iluzivní malba b) stabilizace husté sítě prasklin tampóny z nanotextilie PVA, c) detail vyplnění trhlin tampóny z nanotextilie PVA

- Nanočástice hydroxidu vápenatého a hořečnatého a uhličitany byly poprvé syntetizovány v nevodném roztoku a použity k obnově a ochraně nástěnných maleb¹¹⁶.

Stabilní disperze byla získána z alifatických alkoholů s krátkým řetězcem. V závislosti na charakteru ošetřovaného povrchu, byl roztok aplikován přímo, popř. naředěný tak, aby bylo dosaženo ideální penetrace. Stabilní disperze hydroxidu vápenatého byla úspěšně nahrazena polymery a byla aplikována jako fixační látka pro re-adhezi vrstev poškozené malby (Crucifixion, Beato Angelico, 15. Století Florencie) a zároveň jako konsolidant degradovaného materiálu (Obr. 47).



Obr. 47 Srovnání stavu nástěnné malby před a po restaurátorském zásahu (odsolení a konsolidaci materiálu), provedeném pomocí Ferroni – Dini metody. Nástěnná malba: Ukřížování, Beato Angelico, 15. století, Florencie.

- Cílem výzkumu EU-Stonecore bylo vyvinout a ověřit možnosti užití a kompatibility nanomateriálů na bázi hydroxidu vápenatého především pro konsolidaci malty a vyplnění trhlin a mezer materiálu¹¹⁷. Bylo zjištěno, že pro strukturální konsolidaci dolomitické vápenné malty a sádrové malty je vhodné buď ředění nanosolů a jejich postupné nanášení nebo následné zpracování etherovými gely z celulózy. Lepší výsledky byly dosaženy kombinací jednotlivých materiálů – přidání malého množství CaLoSiL – Micro do CaLoSiL E50 vedlo ke zlepšení hloubkového rozložení nanosolu a zvýšení mechanické pevnosti ošetřované malty. Pro injektáž a výplň trhlin byla směs CaLoSiL – Micro a CaLoSiL E50 zahuštěna celulórou, tmely a opravné malty byly připraveny mísením s plnidlem nebo s pigmentem. Dosažená mechanická pevnost závlků byla v některých případech přijatelná, přestože čistě vápenné vazby mají předem definované limity. Přestože není možné konkurovat hydraulickým maltám, představují vápenné výplně novou možnost pro konsolidace křehkých maleb nebo omítek citlivých na vodu.
- Nanovápno je možné použít jako předběžné konsolidační činidlo, stejně tak jako pojivo v injektážních maltách a při opravách malty¹¹⁸.

¹¹⁶ BAGLIONI, P., GIORGI, R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, Soft Matter, 2006, Vol. 2, p.293-303

BAGLIONI, P., GIORGI, R. Nanoparticle Technology Saves Cultural Relics: Potential for a Multimedia Digital Library, dostupné online: <http://memorynet.org/archives/gmnet/data/p2030601.pdf>

¹¹⁷ DAEHNE, A., HERM, Ch. Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous materials – results from EU – STONECORE, Heritage Science 2013, dostupné online: <http://www.heritage-sciencejournal.com/content/1/1/11>

Výhodou tohoto přístupu je jeho reverzibilita a velká flexibilita vzhledem k požadovaným fyzikálněmechanickým a estetickým vlastnostem. Důležitou vlastností materiálů s obsahem nanočástic Ca(OH)_2 , jejichž velikost je menší než $6\mu\text{m}$, je schopnost dosáhnout lepší penetrace v degradovaném materiálu, vyplnění mezer a následná stabilizace.

- *Nástěnné malby z 16. století v Chiesa di San Salvador Venice byly obnoveny v roce 1970 10% roztokem akrylátového kopolymeru (Paraloid®B72)*¹¹⁹.

Po několika letech, obdobně jako v předchozím případě, se ukázalo, že po aplikaci Paraloidu®B72 došlo ke změně vzhledu nástěnných maleb (povrch byl nažloutlý, lesklý). Spolu s estetickými vadami byly také obrazy poškozeny výkvěty solí (chloridy, sírany). K odstranění kopolymeru a výkvětů solí byla použita nanoemulze xylenu stabilizovaného ionogenním laurylsulfátem sodným (dodecylsulfát) a 1 – pentanolem. Po odstranění Paraloidu®B72 došlo k obnovení původního vzhledu nástěnných maleb a k odstranění výkvětu solí. Stejný systém pouze pro odstranění kopolymeru Paraloidu®B72 byl také úspěšně použit na sgrafitech z 18. století ve vile známé jako Villa del Barone v Montemurlo Itálie.

- *Nástěnné malby Vecchietta v sakristii Santa Maria della Scala (15. století) byly zakonzervovány 10% roztokem akrylátového kopolymeru (Paraloid®B72)*¹²⁰.

Po několika letech se ukázalo, že po aplikaci Paraloidu®B72 došlo ke změně barevnosti díla, ztrátě transparentnosti polymerního filmu a k významnému poklesu propustnosti vodních par. K odstranění Paraloidu®B72 byla použita nanoemulze xylenu, stabilizovaného dodecylsulfátem a 1 – pentanolem. Aplikací nanoemulze bylo docíleno velmi dobrých výsledků, kdy došlo k odstranění kopolymeru a k obnovení historicky cenné hodnoty díla (Obr.48).



Obr. 48 Santa Maria della Scala Sakristie: a) povrch nástěnné malby potažený bílo-šedý polymerním filmem, b) ztráta původní barevnosti, c) plocha nástěnné malby postižená přítomností tmavých patin a detail nástěnné malby před očištěním mycelárním roztokem, d) detaily nástěnné malby po odstranění akrylátového kopolymeru Paraloidu B72

- *Nástěnné malby na pyramidách z období 250 – 600 let př. n. l. v Acropolis Chik Naab v Calakmulu, Mexiko*¹²¹ byly značně poškozené v důsledku aplikace polymerních pryskyřic, které měly sloužit k fixaci povrchových vrstev omítky.

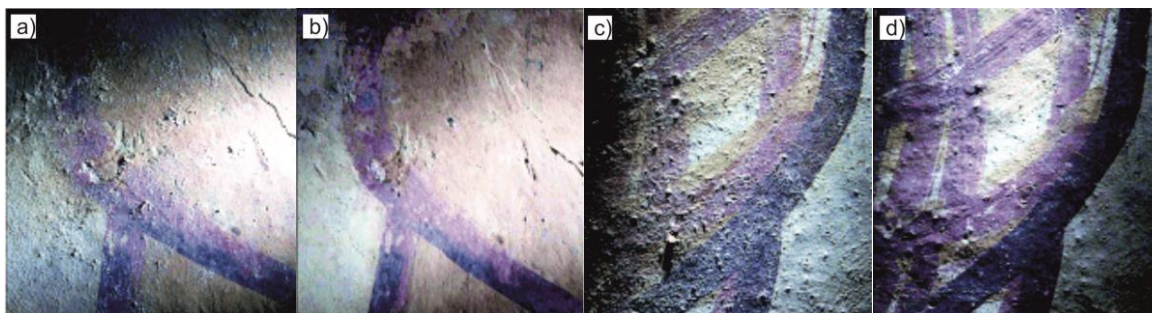
¹¹⁸ MARYNIAK-PIASZCZYNSKI, E., ZIEGENBALG, G. Nano-Lime as a Binder for Injection Grouts and Repair Mortars, In: 2nd Historic Mortars Conference HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, 2010, Prague, dostupné online: <http://webdefy.com/rilem-new/wp-content/uploads/2016/10/pro078-124.pdf>

¹¹⁹ BAGLIONI, P.; GIORGI, R.; DEI L.: Soft condensate matter for the conservation of cultural heritage. Science Direct 12, 61 – 69, 2009

¹²⁰ GRASSI, S. et al The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, Journal of Cultural Heritage, 2007, Vol.8, p.119-125

¹²¹ GIORGI, R. et al Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. Chemistry a European Journal, 16, 9374-9382, 2010

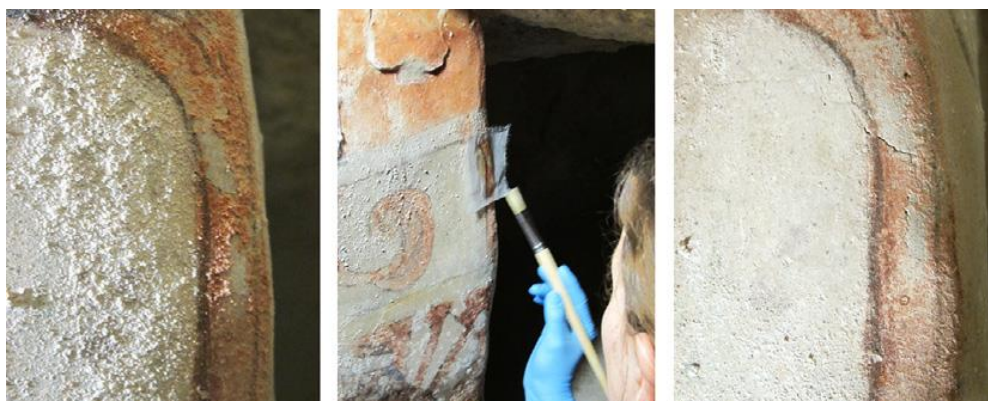
Nátěry způsobily odlupování a postupné rozměňování povrchu omítek s následnou degradací polymeru. V rámci restaurátorských prací byly malby ošetřeny nanodisperzním nátěrem ze směsí z nanočástic vápníku a hydroxidu barnatého. Týden po aplikaci nanodisperze byl zjištěn významný konsolidační účinek povrchových vrstev omítky (Obr. 49).



Obr. 49 Nástěnných maleb na pyramidách v Acropolis Chik Naab v Calakmulu v Mexicu: a), c) detaily malby ukazující přítomnost sulfaktantů na povrchu včetně poškození původní barevnosti, b) obdobný detaily po šesti měsících po aplikaci směsi nanočástic hydroxidu vápenatého a barnatého.

- Další úspěšné aplikace nanodisperzí hydroxidu vápenatého a hydroxidu barnatého byly realizovány v archeologickém místě Ixcaquixtla (Mexiko, Obr. 50)¹²².

Místní hrobka byla vyzdobena několika nástěnnými malbami, jejíž historicky cenné povrchové vrstvy omítek byly ve značném degradačním rozkladu. Příčinou závažné degradace byly sole (zejména sírany a dusičnany), které přispěly k postupnému oddělování a odlupování barevných vrstev. Kritickému stavu napomohly i atmosférické podmínky, které měly příznivý vliv na růst mikroorganismů. Po aplikaci nanodisperzí hydroxidu vápenatého a hydroxidu barnatého došlo k odstranění nepříznivého vlivu růstu mikroorganismů a zároveň ke konsolidaci nástěnných maleb.



Obr. 50 Restaurátorský zásah v Ixcaquixtla, Mexiko: v důsledku krystalizace solí docházelo k degradaci barevné povrchové vrstvy (vlevo), byla provedena konsolidace pomocí nanodisperze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, odsolení uhličitánem amonným $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a posléze aplikovány nanočástice $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (vpravo po restaurátorském zásahu)

- V roce 2007 byly pomocí nanoemulze restaurovány nástěnné malby v modlitebně San Nicola al Ceppo ve Florencii¹²³.

¹²² CHELAZZI, D. et al Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbon materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 42 – 49, 2013

¹²³ BAGLIONI, P. et al Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of Cultural Heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*. 205, 361-371, 2014

Malované plochy byly poškozeny povodňovou vodou z roku 1966. Malby byly pokryty silnou krustou solí (sírany, dusičnany). V tomto případě byla použita nanoemulze xylenu stabilizovaného neionogenním sulfátem a 1,2 – propandiolem (kosurfaktant). Výsledky ukazují na značný konsolidační účinek nástěnných maleb.

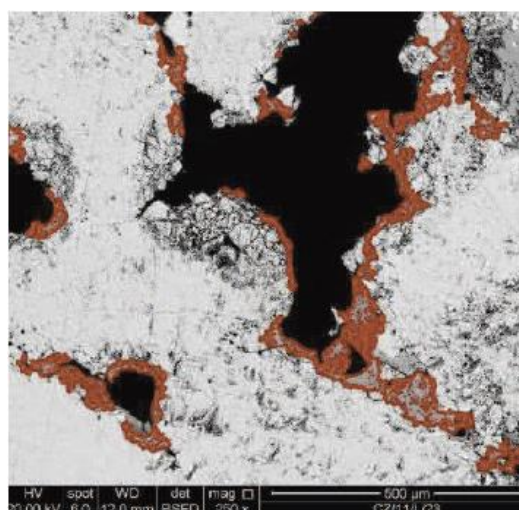
- *Problematika konsolidace kamene pomocí nanodisperze hydroxidu vápenatého rozptýleného v alkoholové prostředí byla řešena na Università degli Studi di Firenze v Itálii¹²⁴.*

V rámci experimentálního výzkumu u kamene (viz níže) byl také proveden výzkum in – situ na freskách ze 13. století v Basilica di San Zeno Verona (Itálie). Na freskách docházelo k rozměňování a odlupování historicky cenných barevných povrchových vrstev. Nanodisperze hydroxidu vápenatého byla nanosena štětcem pouze na část fresek, aby bylo možné porovnat změny (estetický vzhled, soudržnost odlupujících vrstev s podkladem) ošetřených a neošetřených povrchových vrstev. V tomto případě byly získány experimentální výsledky, pro zvýšení hloubkové a povrchové konsolidace, aplikovanou nanodisperzí velice uspokojivé.

- *Na univerzitě Politecnica delle Marche v Itálii byl proveden výzkum zaměřený na aplikaci komerční suspenze (Salentec) s nanočásticemi TiO₂ na pálených cihlách¹²⁵.*

Práce byly zaměřené na hydrofilnost, barevnou stálost, životnost a samočistící schopnost nanovrstev TiO₂ nanosených na pálených cihlách. Výsledky ukazují na samočistící schopnost až do jednoho roku od aplikace a vystavení prvků působením vnějšího prostředí.

Konkrétní příklady z praxe dokládají možnost aplikace nanosuspenzí na konsolidaci a stabilizaci povrchových vrstev kamene a dřeva. Mezi příklady užití v ČR patří např. obnova fiál (chrám sv. Barbory, Kutná Hora) pomocí nanosuspenzí CaLoSiL®E15 a CaLoSiL® E50, kterými byly vyplňovány a injektovány vlasové trhliny¹²⁶. Jiným zajímavým příkladem je strukturální konsolidace silně narušené barokní sochy anděla z porézního kutnohorského vápence, která je součástí souboru soch z výzdoby ohradní zdi městského domu č.p.48 v Kutné Hoře¹²⁷. Ke konsolidaci byly použity CaLoSiL®E25 a CaLoSiL®E50 a následně CaLoSiL®Pasty. Aplikací bylo ověřeno, že pro efektivní strukturální zpevnění daného typu kutnohorského vápence je nutné proces konsolidace opakovat v několika, v cyklech (2-5 cyklů) v závislosti na míře degradace konsolidovaného materiálu (Obr. 51).



Obr. 51 Nábrus vzorku horniny po 5-ti konsolidačních cyklech aplikace CaLoSiL®E25 s barevným zvýrazněním míst depozitu konsolidantu.

¹²⁴ DEI, L.; SALVADORI, B.: Nanotechnology in cultural heritage conservation: Nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. Journal of Cultural Heritage 7, 110-115, 2006

¹²⁵ GRAZIANI, L. et al Durability of self-cleaning TiO₂ coating on fired clay brick facades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles. Building and Environment 71, 193-203, 2014

¹²⁶ MACHAČKO, L. et al Testování „nanosuspenzí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 32 – 36, 2012

¹²⁷ MACOUNOVÁ, D. Restaurování vápencové sochy anděla z domu č.p. 48 v Kutné Hoře s využitím nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého / Testování možností využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence; Litomyšl, 2011, Bakalářská práce, Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice, Vedoucí práce Ďoubal, J.

- V rámci výzkumu prováděného na Università degli Studi di Firenze v Itálii byla řešena problematika konsolidace vápence (Gallina a Alberese) pomocí nanodisperze hydroxidu vápenatého rozptýleného v alkoholové prostředí¹²⁸.
U ošetřovaných vzorků došlo ke zvýšení soudržnosti povrchu a k nárůstu poměru Ca/Si (Gallina 1,3:3,3; Alberese 8,93:18,3). Pozitivní vliv nanodisperze se také projevil nižší absorpcí vody, kdy např. absorpce vody byla u ošetřeného vzorku Alberese 1,7% a u neošetřených vzorků 5%.
- Na Università degli Studi dell'Aquila v Itálii¹²⁹ proběhl výzkum zaměřený na ověření míry zpevnění povrchových vrstev pomocí tří nanodisperzí hydroxidu vápenatého (WS – čistá vápenná nanodisperze; ALS – nanodisperze rozptýlená v alkoholovém prostředí; ALBSK – ALS s NaHCO₃).
Konsolidační prostředky zvýšily krystalizaci Ca(OH)₂ po 30 minutách, u nanodisperze a) WS na 50%, b) ALS na 65% a c) ALBSK na 95%. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě použité nanodisperze ALBSK.
- Výzkum zaměřený na čištění povrchů historických kamenných artefaktů pomocí nanotechnologie proběhl na universitách v Itálii (Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Istituto di Struttura della Materia del Consiglio nazionale delle Ricerche)¹³⁰.
Pro odstranění černých krust byly použity dvě různé disperze: a) disperze Tween 20 s dopanty SWCNTs (nanočástice Ni a Y); b) disperze Tween 20 s CNFs – COOH (uhlíkové nanotrubičky). Pozitivní laboratorní výsledky ukazují na možné užití obou disperzí (a) Tween 20 s SWCNTs; b) Tween 20 s CNFs – COOH pro odstranění černých krust z povrchu historického mramoru.

Nanosuspenze hydroxidu vápenatého byla také nejednou úspěšně použita na degradované dřevěné části historických staveb. Na Fakultě stavební ČVUT v Praze¹³¹ probíhá laboratorní výzkum, zabývající se nanovláknennými textiliemi na bázi PVA a možností užití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva (nanotextilie PVA s dopanty i bez dopantů: Ag, Cu, Cu+Ag, kol.Ag, Biocid Lignofix E), (Obr. 52).

Mezi zajímavé příklady užití nanomateriálů patří metoda použitá k deacidifikaci dřeva švédské válečné lodi Vasa. Metoda byla založená na užití nanočástic hydroxidu vápenatého dispergovaných v organickém rozpouštědle (isopropanol), kdy princip mechanismu působení nanodisperze vycházel z hloubkové penetrace struktury dřeva (Obr. 53).

Švédská válečná loď Vasa, které ztroskotala v roce 1628, byla vytažena z moře v roce 1961 a následně zakonzervována polyethylenglykolem, aby bylo zabráněno smršťování dřeva v důsledku sesychání. V posledních letech docházelo ve dřevě lodi ke stálému zvyšování kyselosti. Konvenční procedury pro deacidifikaci dřeva se ukázaly neúčinné. Síraný, které způsobily zvýšení kyselosti, pocházely z velkého množství elementární síry, která byla vytvořena metabolickým působením bakterií. Bylo zjištěno, že oxidace elementární síry, která do trupu lodi pronikla ve formě sirovodíku, byla katalyzována sloučeninami železa. Tyto sloučeniny vznikly úplnou korozí původních šroubů v trupu lodi i ze šroubů, které byly vsazeny po záchraně lodi. Pokusy odstranit aciditu dřeva pomocí vhodných roztoků normálního a kyselého uhličitanu sodného se ukázaly nedostatečně účinné a pro dřevo dokonce škodlivé.

¹²⁸ DEI, L.; SALVADORI, B.: Nanotechnology in cultural heritage conservation: Nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. Journal of Cultural Heritage 7, 110-115, 2006

¹²⁹ DANIELE, V. et al The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation proces. Journal of Cultural Heritage 9, 294-301, 2008

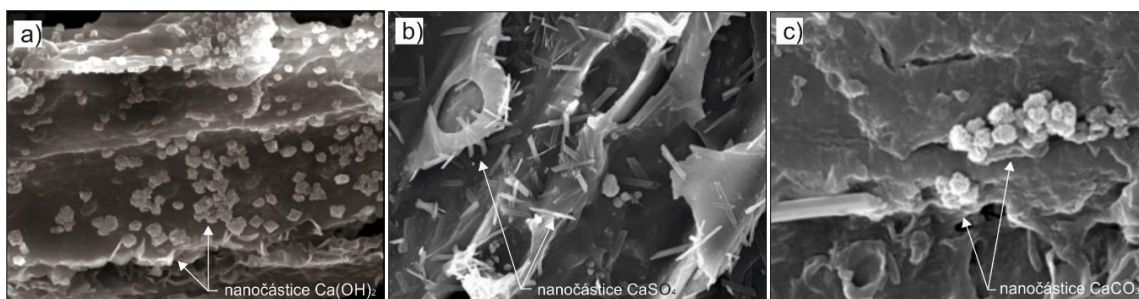
¹³⁰ VALENTINI, F. et al New cleaning strategies based on carbon nanomaterials applied to the deteriorated marble surfaces: A comparative study with enzyme based treatments, Applied Surface Science 258, 5965-5980, 2012

¹³¹ HAVRLÍK, M.: Nanotechnologie a její využití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Diplomová práce, 2013

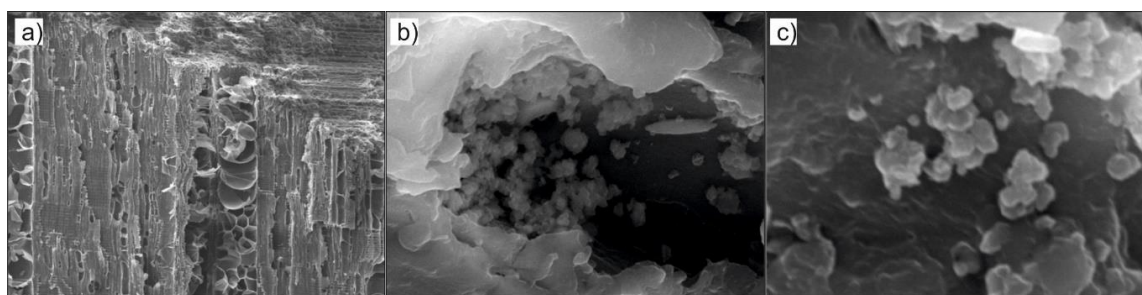
Nanočástice hydroxidu vápenatého byly rovněž použity pro neutralizaci par kyseliny octové a mravenčí, které se uvolňovaly z dubových skříní historických varhan¹³² a způsobovaly rozsáhlou korozi olovených píšťal. Dubová skříň byla ponořena do alkoholické nanodisperze, čímž byla zajištěna její rovnoměrná distribuce ve dřevě. V důsledku reakce hydroxidu vápenatého se vzdušným oxidem uhličitým, došlo k vytvoření alkalické rezervy uhličitanů (Obr. 54), která zvýšila odolnost dřeva vůči působícím reakcím par kyseliny octové a mravenčí.



Obr. 52 Vzorky dřeva s nanotextiliemi: a) mikroskopický snímek růstu plísně na dřevěném vzorku opatřeném nanotextilií PVA po 32 dnech, b) mikroskopický snímek mycelia hub protkaných v celé struktuře nanovlákněné textilie PVA, c) poškozená nanotextilie PVA s biocidem v infikovaném dřevě



Obr. 53 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie z válečné lodi Vasa: a) nanočástice Ca(OH)_2 zachycené na dřevěných vláknech 15mm pod povrchem materiálu; b) vzniklý síran vápenatý po odkyselení dřeva; c) přeměna síranu vápenatého na uhličitan vápenatý (alkalická rezerva)



Obr. 54 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dubové skříně historických varhan: a) řez dřevem kolmo na ošetřený povrch; b), c) seskupení nanočástic po aplikaci alkoholické nanodisperze na stěnách dřevěných buněk

¹³² GIORGI, R. et al Nanoparticles of calcium hydroxide for wood deacidification: Decreasing the emissions of organic acid vapors in church organ environments. Journal of Cultural Heritage 10(2), 206 – 213 (2009)

8. EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM, TECHNOLOGIE VÝROBY, POUŽITÉ MATERIÁLY A METODY

V rámci výzkumných projektů NAKI „*Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevňování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken*“ a „*Vývoj a výzkum materiálů, postupů a technologií pro restaurování, konzervaci a zpevňování historických zděných konstrukcí a povrchů a systémů preventivní ochrany historických a památkově chráněných objektů ohrožených antropogenními a přírodními riziky*“¹³³ se uskutečňuje rozsáhlý experimentální a teoretický výzkum, jehož cílem je získání nových poznatků a ověření možností aplikace moderních materiálů (např. nanomateriálů, uhlíkových nebo skleněných vláken apod.) při obnově historických objektů a artefaktů. Těžiště výzkumu nanomateriálů je zaměřeno především na stabilizaci, restauraci a konzervaci povrchových úprav historických staveb, popř. historických omítek a povrchových úprav opatřených nástěnnou malbou, částečně narušených degradačními procesy¹³⁴.

Spolehlivá a bezriziková aplikace nanotextilií v rámci obnovy – konzervace a restaurace – historických a zejména památkově chráněných staveb a jejich částí vyžaduje ověření řady otázek v rámci dalšího teoretického a experimentálního výzkumu. Provedený studijní (vyhledávací) výzkum, zahájený již v roce 2012, vycházel z pozitivního předpokladu vhodnosti nanomateriálů pro péči o historické stavby vzhledem k jejich výjimečným, funkcionalizovaným vlastnostem.

Aplikace kompozitních a polymerních materiálů na bázi vláken a nanomateriálů, které splňují požadavek na minimalizaci konsolidačního (stabilizačního) zásahu do konstrukce, reverzibilitu a neinvazivnost, by mohla představovat novou progresivní technologii konzervace a rekonstrukce památek, artefaktů a částí staveb.

Cílem těchto experimentálních a teoretických prací bylo získání nových výchozích poznatků, které by následně umožnily formulovat směřování dalšího výzkumu, na základě jehož výsledků by bylo možné spolehlivé a trvanlivé uplatnění nanomateriálů v péči o stavební památky, zejména jejich povrchových úprav. Základními požadavky, z nichž výzkum vycházel, byly požadavky neinvazivnosti, reverzibility, respektu k dochované materii, zachování všech významných fyzikálně chemických vlastností garantujících trvanlivost a zachování historické hodnoty památkových objektů.

Nedílnou a velmi náročnou součástí výzkumu byla především identifikace a výroba nanomateriálů - nanotextilií a nanosuspenzí - vhodných pro užití v péči o památky, resp. o povrchové úpravy památek, zajištění jejich spolupůsobení s podkladem a definování metodických postupů vhodných pro tuto problematiku.

Experimentální výzkum byl rozdělen do dvou základních okruhů, přičemž každý okruh byl členěn na dílčí části.

¹³³ Experimentální výzkum byl realizován na FSv ČVUT v Praze za podpory projektu NAKI DF12P01OVV37: „Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevňování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken“ (2012 – 2016) a NAKI II DG16P02M005: „Vývoj a výzkum materiálů, postupů a technologií pro restaurování, konzervaci a zpevňování historických zděných konstrukcí a povrchů a systémů preventivní ochrany historických a památkově chráněných objektů ohrožených antropogenními a přírodními riziky“ (2016 – 2022)

¹³⁴ Výzkum také okrajově zahrnoval ochranu historických dřevěných (např. dřevěné stropní a krovové konstrukce) a kamenných konstrukcí (např. svislé nosné konstrukce, klenby apod.).

Prvním základním okruhem byl experimentální výzkum **nanotextilií** jako progresivního materiálu, jehož využití ve stavebnictví, resp. památkové péči, nebylo dosud dostatečně ověřeno¹³⁵. Druhým okruhem byl výzkum zaměřený na **nanosuspenze**, především na bázi hydroxidu vápenatého.

První část každého výzkumného okruhu měla převážně experimentální, laboratorní charakter a soustředila se na identifikaci vhodných nanomateriálů, ověření vzájemné interakce nanomateriálů a původní historické konstrukce, např. vápenné omítky¹³⁶, a podmínek jejich aplikace.

Druhá část výzkumu probíhala jak v prostředí laboratoře, tak in situ (např. v areálu kláštera premonstrátů v Teplé, Obr. 55) a byla rozdělena do dílčích zkoušek, jejichž cílem bylo ověření možností, požadovaných vlastností a chování aplikovaných nanotextilií, resp. nanodisperzí. Cílem zkoušek bylo ověření vlastností nanomateriálů, jako např. odolnost alkalickému prostředí, vlhkosti, UV záření apod.

V rámci výzkumu *nanotextilií* byly provedeny základní experimenty samotných zvlákněných materiálů:

- teploty skelného přechodu,
- stanovení množství Ag a TiO₂ nanočástic,
- možnosti využití nanotextilií pro biocidní ochranu,
- experimenty se zaměřením na aplikovatelnost nanotextilií na povrch historických omítek.

V rámci výzkumu nových *nanosuspenzí* byly provedeny základní experimenty samotných materiálů:

- prášková rentgenová difrakční analýza krystalické struktury,
- dynamický rozptyl světla pro měření distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic Ca(OH)₂,
- sedimentace a pH nanosuspenzí,
- hloubka penetrace nanosuspenzí a míra konsolidace degradované omítky,
- změna barevnosti vyvolaná ošetřením materiálu pomocí nanosuspenzí.



Obr. 55 Klášter premonstrátů v Teplé v západních Čechách (veduta z roku 1736)

¹³⁵ KROFTOVÁ, K.: The Application Of Nanomaterials In Restoring Historic Structures, In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 52-55. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.52>

KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M.: Stabilization, Conservation and Strengthening of Historic Plaster Using Nanofibres, In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 48-51. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.48>

ŠMIDTOVÁ, M., KROFTOVÁ, K.: Možnosti využití nanotextilií při restaurování a konzervování omítek In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2014. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2014, pp. 133-137. ISBN 978-80-01-05512-0.

¹³⁶ KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M.: Potential Applications of Transparent Fabric Based on Nanofibres for the Strengthening of Plasters Decorated with Paintings and Frescoes, The Civil Engineering Journal. 2015, 24(3), 1-6. ISSN 1805-2576.

V této kapitole „Experimentální výzkum, technologie výroby, použité materiály a metody“ jsou shrnuty hlavní výsledky studijního a vyhledávacího výzkumu zaměřeného na výzkum a vývoj materiálů a technologických postupů pro stabilizaci, zpevnění a obnovu historických omítkových souvrství materiály na bázi nanotextilií, resp. nanosuspenzí bez, popř. s dopanty nanočástic Ag a TiO_2 ¹³⁷.

Výsledky provedeného vyhledávacího výzkumu umožňují na základě jejich zhodnocení formulovat předmět a cíle navazujícího výzkumu v oblasti vývoje nanomateriálů vhodných pro přímou aplikaci v památkové péči (např. vývoj vhodných adheziv), z hlediska vyloučení všech rizik, které by mohly být příčinou nevratného poškození původní historické konstrukce a jejích částí.

8.1. PŘÍPRAVA A VÝBĚR NANOTEXTILIÍ PRO EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM A JEJICH APLIKACE NA OMÍTKY HISTORICKÝCH BUDOV

Během posledních 15 let došlo k nárůstu experimentů, jejichž cílem bylo ověření možností užití nanomateriálů ve stavebnictví. Nanotextilie z ultra tenkých vláken, jejichž nadějně vlastnosti, jako je vysoký poměr měrného povrchu k objemu, vysoká porosita a také samotné nanoměřítko, dávají předpoklady pro jejich využití ve stavebnictví obecně.

8.1.1. TECHNOLOGIE VÝROBY NANOTEXTILIÍ

Nanotextilie je netkaná textilie, která vzniká chaotickou pokládkou ultrajemných vláken na rovinnou podložku¹³⁸, popř. přímo na povrch ošetřovaného materiálu. Tento způsob výroby nanotextilií dosud neumožňuje jejich aplikaci ve větším rozsahu v exteriéru (např. na fasádě objektu) i interiéru (např. na nástěnné malby) a současně nezaručuje stejnou hustotu nanovláken po celé ploše nanotextilie a v důsledku toho i shodné vlastnosti po ploše takto vyrobené netkané textilie. (Technologie umožňující organizovanou pokládku nanovláken jsou v současnosti v ČR pouze omezeně dostupné.)

Pro výrobu nanovláken mohou být jako výchozí suroviny teoreticky použity všechny typy kondenzovaných látek, kapalin, roztoků, polymerních látek, skel, keramiky, iontových látek a kovů či gelů¹³⁹ (Obr. 56). Mezi nejvhodnější materiály pro tvorbu nanovláken patří zejména vláknotvorné látky jako jsou polymery.

Proces zvlákňování je ovlivněn mnoha parametry, především:

- molekulovou hmotností a prostorovým uspořádáním molekuly,
- koncentrací roztoku,
- povrchovým napětím polymerního roztoku,
- zvlákňovacím napětím,
- elektrickou vodivostí roztoku,

¹³⁷ KROFTOVÁ, M., ŠMIDTOVÁ, M. Užití nanotextilií s nanočásticemi Ag a TiO_2 v památkové praxi In: AUR14 - Architektura a udržitelný rozvoj. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, pp. 202-205. ISBN 978-80-01-05738-4.

KROFTOVÁ, K. et al. Nanotechnology in the Cultural Heritage – Influence of Nanosuspensions Adopted by Nanoparticles of TiO_2 for Cleaning the Surface of Historical Plasters, The Civil Engineering Journal, 2017, No.3, str. 216-221, dostupné online: <https://doi.org/10.14311/CEJ.2017.03.0019>

¹³⁸ Současné technologie již umožňují vytvořit nanotextilie s organizovanou strukturou, které ale nebyly předmětem výzkumu.

¹³⁹ SODOMKA, L.: Jednoduché teoretické úvahy ke zvlákňování nanovláken, konference Nanocon, 2009, dostupné online: http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/115.pdf

- vzdáleností mezi kolektorem a válečkem,
- rychlostí odpařování rozpouštědla,
- typem a rychlostí pohybu nosné textilie,
- parametry prostředí a dalšími¹⁴⁰.

Podle nastavení jednotlivých parametrů je možné získat různé průměry nanovláken, měrných hmotností nanotextilií a tím také různé vlastnosti materiálů vyrobených zvlákněním.

Nanotextilie se vyrábějí z kapalně formy polymerního roztoku nebo tavenin procesem tzv. electrospinningu (Obr. 57¹⁴¹) nebo forcespinningu.

Elektrostatické zvláknění (tzv. electrospinning) pomocí technologie NANOSPIDER™ (Obr. 58) je jednou z možností výroby nanovláknenných textilií z polymerů, ředitelných rozpouštědly, nebo z tzv. meltů, tj. tavenin polymerů¹⁴². Principem této metody je vytvoření elektrostatického pole mezi zvláknovací tryskou, kterou prochází polymerní roztok, kolektorem a podložkou, kde jsou vzniklá vlákna (po odpaření rozpouštědla nebo vychladnutí taveniny) nahodile ukládána (Obr. 58b). Tato technologie má určité výrobní limity a vyžaduje kontrolu mnoha parametrů během procesu výroby. Významný vliv na úspěšnost zvláknovacího procesu mají vlastnosti použitých polymerů, především jejich vodivost a viskozita.

Druhou možností výroby nanovláknenných textilií je tzv. forcespinning realizovaný pomocí technologie Cyclone, jehož principem je zvláknění polymerních roztoků a tavenin pomocí centrifugických odstředivých sil (Obr. 59). Tato technologie nepotřebuje vytvářet elektrostatické pole a příprava nanotextilií vyžaduje splnění méně parametrů než pomocí electrospinningu. Pomocí této metody je možné relativně snadno připravit různé typy nanotextilí ze širokého spektra polymerních roztoků s požadovanými vlastnostmi.

Vlastnosti nanotextilií je možné dále zlepšovat pomocí přísad, např. některých kovů, a aplikací této kompozitní struktury např. posílit obranyschopnost povrchů historických konstrukcí k agresivním složkám prostředí, zajistit biocidní odolnost bakteriím a plísním apod. Jako příklady je možné uvést zabudování částic Ag, Au, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ nebo také karbonových vláken a dalších¹⁴³.



Obr. 56 Příklad nanotextilie vyrobené zvlákněním PUR, která vykazuje vysokou pružnost (Foto Pardam s.r.o.)



Obr. 57 Tažení vláken během elektrostatického zvláknění polymeru na přístroji NANOSPIDER™

¹⁴⁰ KRŇANSKÝ, J.: Perspektivy využití nanotextilií na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, 2009

¹⁴¹ KLICMANOVÁ, I., RÁCOVÁ, Z. Elektrostatické zvláknění a pasportizace nanotextilií na bázi PVA In. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2012, Sborník konference NaNS 2012, ČVUT v Praze, 2012, str. 13 – 17, ISBN 978-80-01-05132-0

¹⁴² Technologie NANOSPIDER™ byla vyvinuta na Katedře netkaných textilií TU Liberec pod vedením doc.RNDr. Oldřicha Jirsáka, CSc. v roce 2003. Tato technologie jako první na světě umožnila průmyslovou výrobu nanovláknenné textilie.

¹⁴³ GIORGI, R. et al Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. Chemistry a European Journal, 16, 9374-9382 (2010)

K přípravě polymerních nanokompozitů se používají většinou organická plniva, u kterých jsou nanočástice dispergované v matrici těchto polymerů. Vzhledem k velkému specifickému povrchu nano-plniv, která jsou dispergována v matrici polymerů, stačí přídavek jen několika málo procent pro výraznou změnu vlastností použitých polymerů.

Při výrobě se zvlákněné nanotextilie nanášejí na nosnou tkaninu (tzv. spunbond), který umožňuje snadnější manipulaci s nanotextilií.



Obr. 58 a) fotografie zařízení Nanospider; b) pohled do jeho komory během výroby netkané nanotextilie (laboratoře Fakulty stavební ČVUT v Praze (Foto R. Zígler)



Obr. 59 Přístroj Cyclone Fiber Engine FE1.1 od firmy Fiberio technology (firma Pardam s.r.o.)

GRAZIANI, L., ET AL: Evaluation of inhibitory effect of TiO₂ nanocoatings against microalgal growth on clay brick facades under weak UV exposure conditions, Building and Environment, 2013, Vol.64, p.38-45
KOTLÍK, P. Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči, Sborník semináře STOP, 4 – 9 (2012)

VALENTINI, F. et al New cleaning strategies based on carbon nanomaterials applied to the deteriorated marble surfaces: A comparative study with enzyme based treatments, Applied Surface Science, 2012, Vol.258, p.5695-5980

8.1.2. POŽADOVANÉ VLASTNOSTI NANOTEXTILIÍ, VÝBĚR NANOTEXTILIÍ

Před vlastní výrobou a výběrem nanotextilií bylo nutné definovat požadavky na vlastnosti, účinnost a požadovanou interakci s historickým materiálem.

Mezi základní požadované vlastnosti z hlediska uplatnění nanotextilií pro konsolidaci historických omítek a povrchových úprav především patří:

- dostatečná soudržnost, resp. přilnavost k podkladu,
- zpevnění podkladu,
- průhlednost a barevná stálost,
- odolnost vůči UV záření,
- odolnost vůči alkalickému prostředí,
- odolnost vůči solím (zejména chloridům, síranům, dusičnanům, amonným solím),
- odolnost vůči biochemické degradaci,
- odolnost vůči oděru a otěru,
- odolnost vůči vlhkosti a smývatelnosti,
- odolnost vůči prachovým částicím a znečištění,
- odolnost vůči cyklickému zatížení teplotou a vlhkostí,
- odolnost vůči šokovým změnám teploty a vlhkosti,
- odolnost vůči extrémním teplotám (kladným i záporným),
- reverzibilita, resp. retreatabilita,
- inertnost vůči původnímu materiálu,
- zachování barevnosti a struktura podkladu, difuzních vlastností a povrchových vlastností (odrazivost, lesk, drsnost apod.).

Na základě uvedených požadavků byly ve spolupráci¹⁴⁴ s TU Liberec a VŠCHT v Praze vybrány materiály, které v makrorozměrech splňovaly většinu základních výše uvedených požadavků na mechanicko-fyzikální vlastnosti (Tab. 3)¹⁴⁵:

- polymery **PAN** (polyacrylonitrile), **PVDF** (polyvinylidenefluorid), **PVB** (polyvinyl butyral),
- akrylátová pryskyřice **Paraloid B72**¹⁴⁶ na bázi kopolymeru etylmetakrylát – metylakrylát a **Veropal UV40**¹⁴⁷ na bázi akrylátové pryskyřice s polymerně vázaným UV filtrem (tyto dva akryláty jsou běžně užívány při restaurování historických povrchů)¹⁴⁸.

Výzkumné práce byly zaměřeny na nanotextilie bez dopantů, na nanotextilie s dopanty a jejich aplikace na biocidní ochranu nebo čištění historického materiálu. (V případě nanotextilií s dopanty jsou nanotextilie využity jako nosič nanočástic např. stříbra, mědi, oxidu zinečnatého apod., které mohou splňovat požadovanou biocidní účinnost nebo požadavky na čištění povrchů.)

¹⁴⁴ Příprava nanotextilií pro experimentální a výzkumné práce probíhala v těsné spolupráci řešitelského týmu složeného ze zaměstnanců Fakulty stavební ČVUT v Praze (K. Kroftová, M. Šmidtová, I. Loušová a Z. Rácová), Ústavu chemické technologie restaurování VŠCHT v Praze (P. Kotlík, M. Škrdlantová, K. Drábková), Fakulty textilní TU Liberec (D. Lukáš, J. Chvojka, E. Košťáková) a společnosti Pardam s.r.o., Nové Město na Moravě (J. Buk).

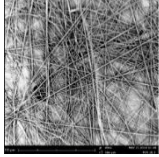
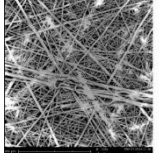
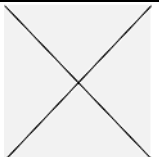
¹⁴⁵ Vhodný polymer PVA (polyvinylalkohol) nebyl do experimentálních zkoušek zařazen vzhledem k tomu, že jeho testování paralelně probíhalo na pracovišti prof. Wasserbauera (FSv ČVUT) na základě jiného výzkumného záměru.

¹⁴⁶ Paraloid B72, Technický list, dostupné online: <http://www.imesta.com/dokumenty/paraloid-b72.pdf>

¹⁴⁷ Veropal UV40, Technický list, dostupné online: http://www.synpo.cz/zakazkova-vyroba/hotove-produkty.htm#tech_listy

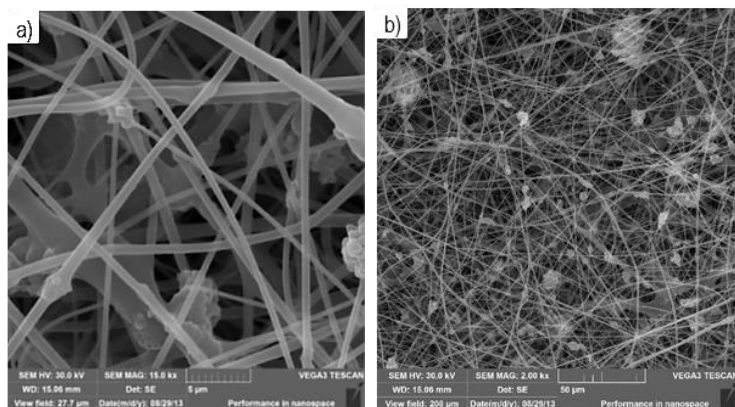
¹⁴⁸ ŠMIDTOVÁ, M.; KROFTOVÁ, K.: Možnosti využití nanotextilií při restaurování a konzervování omítek. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví, 2014, str. 133 – 137

Tab. 3 Vlastnosti vybraných polymerů a akrylátů v makrorozměrech

Název produktu	Vlastnosti produktu	
PAN (polyacrylonitrile)	- odolnost vůči UV záření - povětrnostní odolnost - odolnost proti působení mikroorganismů - pružnost vláken - možnost přidání uhlíkových vláken pro zlepšení vlastností	 nanotextilie PAN zvětšení 500x plošná hmotnost 1,6 g/m²
PVDF (polyvinylidenefluorid)	- odolnost vůči chemickým látkám - odolnost proti stárnutí - zachování tvaru při zvyšujících se teplotách - odolnost vůči UV záření	 nanotextilie PVDF zvětšení 540x plošná hmotnost 4 g/m²
PVB (polyvinyl butyral)	- optická čirost (průhlednost) - houževnatost - pružnost - přilnavost	 nanotextilie PVB zvětšení 490x plošná hmotnost 1,6 g/m²
Paraloid B72	- odolnost vůči UV záření - odolnost proti stárnutí - použití v restaurování - nelepi se a nešpiní se - odolnost vůči kyselému prostředí	 nanotextilie P zvětšení 500x plošná hmotnost 14,5 g/m²
Veropal UV40	- odolnost vůči UV záření - povětrnostní odolnost - použití v restaurování - chemicky vázaný (neextrahovatelný) UV stabilizátor zajišťuje dlouhodobou ochranu podkladu vůči UVA i UVB záření - nelepi se a nešpiní	 Nanotextilii Veropal UV40 se nepodařilo vyrobit

8.1.2.1. PŘÍPRAVA NANOTEXTILIÍ BEZ DOPANTŮ PRO VÝZKUMNÉ PRÁCE

V první části výzkumu (identifikace vhodných nanotextilií a testování způsobu aplikace) proběhlo zvláknění vybraných polymerů. Polymery PAN (polyacrylonitrile), PVDF (polyvinylidenefluorid), PVB (polyvinyl butyral) byly zvlákněny na laboratorním zařízení pro elektrostatické zvláknění



Obr. 60 Snímek struktury nanotextilie elektronovým mikroskopem: a) PAN, rychlost odtahu 20mm/min, zvětšení 2000x; b) nanovláknenné vrstvy PAN, plošná hmotnost 3g/m², zvětšení 1500x. (Foto TU Liberec)

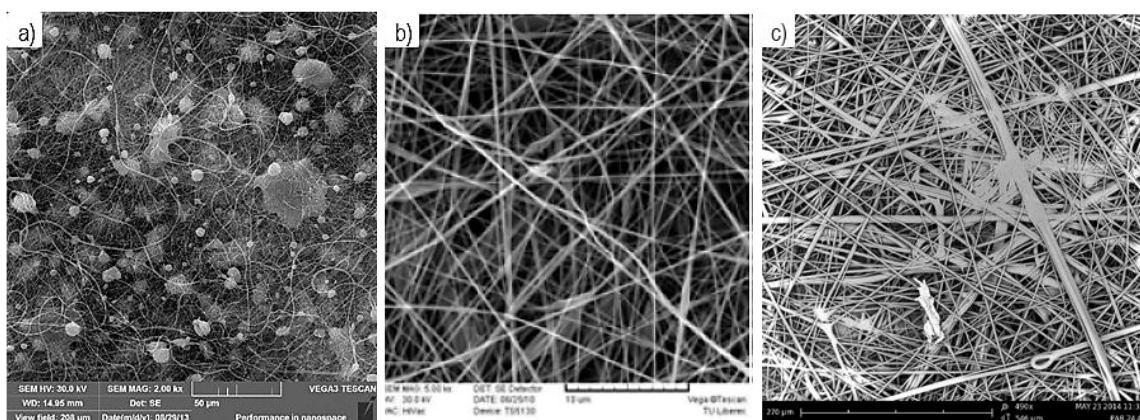
(electrospinning) pomocí stejnosměrných zdrojů (spolupráce s Fakultou textilní, TU Liberec). Zvláknění akrylátů Paraloid B72 a Veropal UV40 proběhlo pomocí technologie forcespinningu (spolupráce s firmou PARDAM, s.r.o.).

Zvláknění polymerů **PAN** (polyakrylonitril, Sigma Aldrich, average Mw 150,000 (Typical)) v DMF – dimethylformamidu; 15hm%, Obr. 60), **PVDF** (polyvinylidenefluorid, roztok ve směsi dimethylacetamidu a

acetonu 8:2, 20 hm%, plošná hmotnost 1,6 g/m², Obr.61a)) a **PVB** (polyvinylbutyral, roztok v ethanolu, 10 hm%, plošná hmotnost 1,6 g/m², Obr.61b)), proběhlo pomocí technologie bezjehlového elektrostatického zvlákňování (struna na stroji NANOSPIDER TM NS 4S1000U), použité napětí bylo - 15,8 kV na kolektor a + 61,2 kV na strunu při rychlosti odtahu 10 mm/min (PVDF), resp. 45 mm/min (PVB), (spolupráce s TU Liberec). Zvlákňování proběhlo při teplotě 22°C a relativní vlhkosti 4%.

Zvlákňování akrylátů **Paraloid B72** (roztok toluen/acetylaceton, 35 hm%, plošná hmotnost 14,5 g/m², Obr.61c)) a **Veropal UV40** (roztok toluen/acetylaceton, 35 hm%) bylo provedeno pomocí forcespinningu na stroji CYCLONE Fibre Engine 1.1. od firmy Fiberio technology (spolupráce s firmou Pardam, s.r.o.). Během procesu zvlákňování Paraloidu B72 byl akrylát odstředivou silou protlačován tryskami do struktury submikronových vláken, které byly následně deponovány pomocí podtlaku v komoře na nosnou textilií. Rychlost otáčení spinnerety byla 6000 ot./ min., rychlost posunu nosné textilie 0.4m/ min., spinnereta byla ve výšce 8cm nad nosnou textilií, tzv. spunbondem, a průtok byl nastaven na 8ml/ min.

Při zvlákňovacím procesu akrylátu Veropal UV40 na přístroji Cyclone F.E.1.1. docházelo k oxidaci spinneretů a jejich ucpávání, které znemožnilo další výrobu těchto nanotextilií pro potřeby laboratorních zkoušek. Z uvedeného důvodu byl akrylát Veropal UV40 z dalšího výzkumu vyloučen.



Obr. 61 Snímky elektronového mikroskopu a) PVDF, rychlost odtahu 20 mm/min, zvětšení 2000x; b) PVB, rychlost odtahu 45 mm/min, zvětšení 5000x; c) nanovláknenné vrstvy Paraloid B72, plošná hmotnost 14 g/m², zvětšení 450x

Pro potřeby druhé části výzkumu nanotextilií (experimentální zkoušky ověření vlastností aplikovaných nanotextilií a jejich účinnosti) byly zvlákňovány polymery vybrané na základě výsledků první části výzkumu (tj. **PVB**, **PVDF** a **Paraloid B72**, včetně nanotextilií s dopanty)¹⁴⁹.

V druhé části výzkumu byly v laboratoři firmy Pardam, s.r.o. připraveny nanovláknenné vrstvy **PVDF** technologií odstředivého zvlákňování polymeru Solef 21216/1001 (kopolymer PVDF/HFP) na přístroji Cyclone F.E.1.1. Vyrobená vrstva nanovláken PVDF měla plošnou hmotnost 4,4 g/m². Pro výrobu vzorků zvlákněného polymeru **PVB** (polyvinylbutyralu) a akrylátu **Paraloid B72** byla použita standardní technologie forcespinningu na výrobní lince na přístroji Cyclone F.E.1.1. Při zvlákňování **Paraloidu B72** se vyskytla řada problémů - např. příliš pomalé vysychání zvlákněné vrstvy, lepení na válce navijecího systému, vysoká křehkost a velké rozdíly v tloušťce vláken. Proces výroby proto musel

¹⁴⁹ ŠMIDTOVÁ, M.; KROFTOVÁ, K.: Stabilization, conversation and strengthening of historic plaster using nanofibres, Advanced Materials Research, 2014, str. 48 – 51

být na základě těchto skutečností upraven, kdy pro vytvoření pevné sloupnutelné vrstvy bylo naneseo 14,5 g/m² nanovláken Paraloidu B72 na textilní podložku.

Nanotextilie PVB je charakteristická pavučinovým vzhledem s patrnou chaotickou skladbou vláken, je bílá, lepivá a elektrostatická. Nanotextilie získaná zvlákněním PVDF má kompaktní charakter, je bílá, hydrofobní, pružná a lepivá. Zvlákněný Paraloid B72 má bílý odstín, nanotextilie působí slitým dojmem a je velmi křehká.

8.1.2.2. PŘÍPRAVA NANOTEXTILIÍ S DOPANTY PRO VÝZKUMNÉ PRÁCE

Mechanismus působení biocidní látky spočívá v narušení buněčné stěny mikroorganismu, vstřebání se do slabých míst buněk a zničení jejich buněčné funkce, čímž dochází k poškození buňky a následně bakterie. Na účinnost biocidní látky mají mimo jiné vliv mineralogické složení materiálu, jeho hodnota pH, porozita a dále koncentrace a složení biocidu. Za účelem zvýšení odolnosti povrchu omítky byly v rámci výzkumu také zkoumány účinnost a biocidní vlastnosti kovových nanočástic stříbra a sloučeniny titanu – oxidu titaničitého¹⁵⁰.

Nanočástice stříbra jsou již běžně používány v biomedicíně, kosmetice, textilním průmyslu nebo např. ve fyzikálních a průmyslových aplikacích. Ionty stříbra mají významné biocidní vlastnosti – ničí DNA, deaktivují enzymy mikrobů, jsou toxické pro řadu mikroorganismů a mohou proto tvořit základ pro boj proti různým bakteriím a plísním. Nanovrstva, např. s nanočásticemi stříbra, může také zvyšovat odolnost povrchových vrstev před tvorbou plísní, mechů a výkvětů, zabraňovat usazování špíny, chránit fasádu před dalšími škodlivými vlivy okolního prostředí - kyselými dešti, posypovými solemi, sazemí, splodinami (SO₂ a NO_x) nebo před ulpíváním hmyzu apod.

Dalším testovaným systémem s předpokládaným biocidním, resp. čistícím účinkem byly **nanotextilie s pevnými částicemi TiO₂**¹⁵¹. Tato látka patří mezi významné spouštěče fotokatalytických dějů, během kterých v důsledku ozařování dochází k rozkladu organických látek pomocí hydroxylových radikálů. Fotokatalytické vlastnosti TiO₂ jsou stimulovány UV zářením a mohou potlačit znečištění povrchových vrstev řasami a lišejníky. Na účinnost TiO₂ má významný vliv intenzita UV záření s maximem pod 385 nm¹⁵² tak, aby došlo ke spuštění fotokatalytické aktivity, která vede ke vzniku reaktivních částic, schopných oxidativně odbourávat znečišťující látky. Oxid titaničitý patří mezi nejrozšířenější fotokatalytické materiály používané nejen ve stavebnictví, ale i v jiných odvětvích průmyslu, např. pro čištění vody, vzduchu a pro své antibakteriální vlastnosti je používán také jako

¹⁵⁰ KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M.: Užití nanotextilií s nanočásticemi Ag a TiO₂ v památkové praxi, In: AUR14 - Architektura a udržitelný rozvoj. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, pp. 202-205. ISBN 978-80-01-05738-4.

¹⁵¹ KROFTOVÁ, M., ŠMIDTOVÁ, M.: Užití nanotextilií s nanočásticemi Ag a TiO₂ v památkové praxi In: AUR14 - Architektura a udržitelný rozvoj. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, pp. 202-205. ISBN 978-80-01-05738-4

¹⁵² QUAGLIARINI, E. et al Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂ based coating on travertine, Journal of Cultural Heritage, 2012, Vol.13, p.204-209

QUAGLIARINI, E. et al Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coating on stone surfaces, Journal of Cultural Heritage, 2013, Vol.14, p.1-7

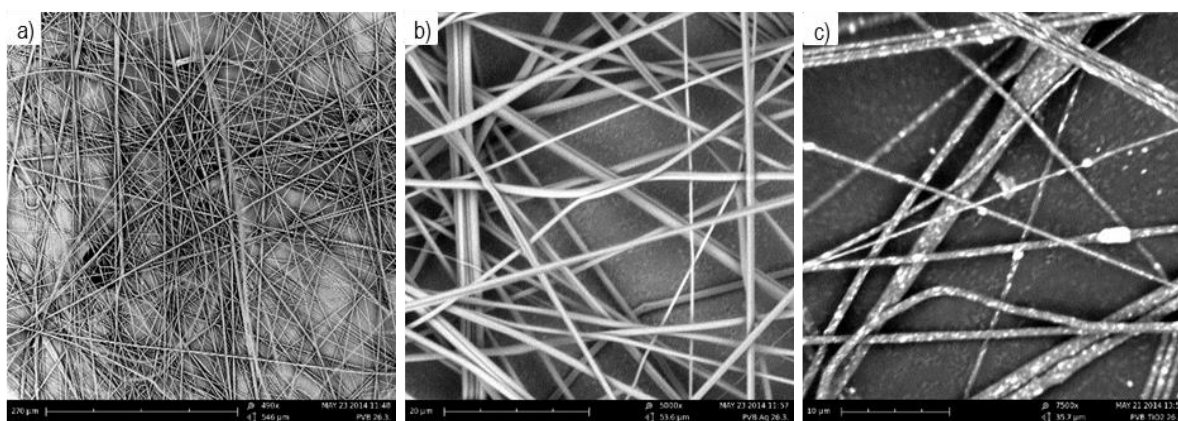
GRAZIANI, L., et al: Evaluation of inhibitory effect of TiO₂ nanocoatings against microalgal growth on clay brick facades under weak UV exposure conditions, Building and Environment, 2013, Vol.64, p.38-45

GRAZIANI, L., et al: Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick facades: Effect of UV exposure and wet & dry cycles, Building and Environment, 2014, Vol.71, p.193-203

přísada např. do dlaždic, PVC apod.¹⁵³. Ze studií je také známo, že nátěr nano – TiO₂ poskytuje vynikající antikorozi ochranu materiálů ponořených v mořské vodě¹⁵⁴.

Pro účely experimentálního ověření biocidní ochrany a samočistící schopnosti byly v laboratořích firmy Pardam, s.r.o. vyrobeny nanotextilie **PVB, PVDF a Paraloid B72 dopované nanočásticemi Ag a TiO₂**.

Ve spolupráci s firmou Nanotrade byl připraven zvlákňovací roztok **PVB** obsahující 100 mh.ppm Ag nanočástic o velikosti 40-50nm, výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 1,6 g/m². Pro výrobu nanovláken s dopantem TiO₂ byl připraven 5% roztok Degussa Aeroxid P25 za použití ultrazvukového dispergátoru Schwego, výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 1,6 g/m² (Obr. 62).



Obr. 62 Snímky elektronového mikroskopu nanovláknenné vrstvy PVB: a) bez dopantu (průměr vláken 300-1000 nm), zvětšení 490x; b) s nanočásticemi Ag (průměr vláken 300-1000 nm), zvětšení 5000x; c) s dobře viditelnými nanočásticemi TiO₂ (průměr vláken 300-1500 nm), zvětšení 7500x.

Nanovláknna „čistého“ **PVDF** nebylo možné připravit na výrobní lince Cyclone F.E.1.1. v důsledku nízké stability zvlákňovacího roztoku a tvorby gelu ve zvlákňovací hlavě výrobního zařízení. Nanovláknenná vrstva byla připravena z kopolymeru PVDF-CTFE od výrobce 3M, který je snáze rozpustný a tvoří stabilnější roztoky při zachování vlastností čistého PVDF (resp. vlastností kopolymeru jsou velmi podobné). Nanovláknenná vrstva byla dodatečně funkcionalizována nanesením disperze nanočástic obsahujících pojivo pro jejich zachycení k povrchu nanovláken. Nanášení bylo provedeno pomocí ručního rozprašovače. V případě nanášení Ag nanočástic byla na plochu 0,5 m² nanovláknenné vrstvy aplikována vodná nanodisperze o střední koncentraci Ag nanočástic odpovídající 550-600ppm Ag vztažené na hmotnost vrstvy nanovláken. Po aplikaci nanodisperze byl povrch fixován vodním sklem. V případě nanášení TiO₂ nanočástic byla na plochu 0.5 m² nanovláknenné vrstvy aplikována

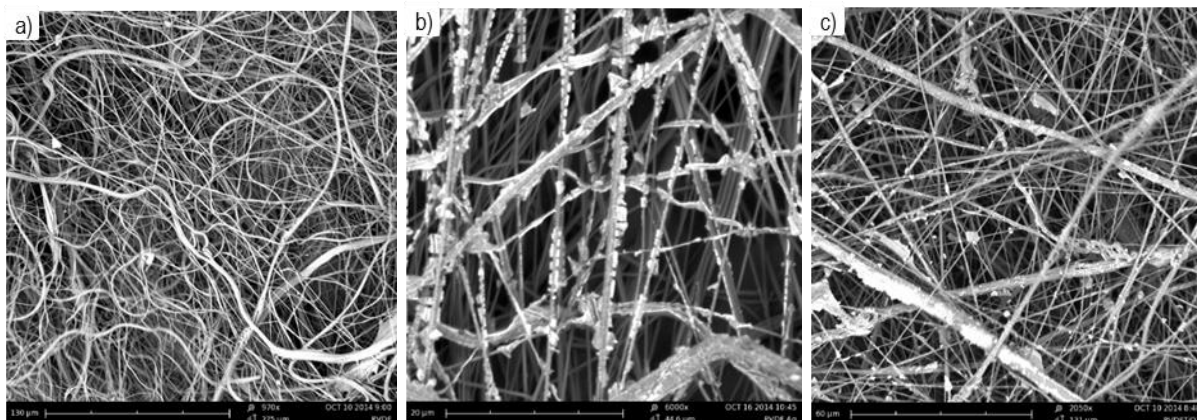
¹⁵³ HU, A., APBLETT, A. et al Nanotechnology for Water Treatment and Purification, Springer Int. Publ., 2014, dostupné online:

https://books.google.cz/books?id=WGz1AwAAQBAJ&pg=PA73&lpg=PA73&dq=nanomaterials+TiO2+filtration&source=bl&ots=JnfYo_M5JL&sig=Zxxd0TMXdcT4XeAWyddiSK3fUZE&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwj9ZrLvKnXAhVPLewKHfjZDsUQ6AEITDAE#v=onepage&q=nanomaterials%20TiO2%20filtration&f=false

HOCHMANNOVÁ, L., VYTRÁSOVÁ, J. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů, Chemické listy 104, 2010, str. 940-944

¹⁵⁴ LIU, T. et al Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 7, 2010, s. 2335–2339

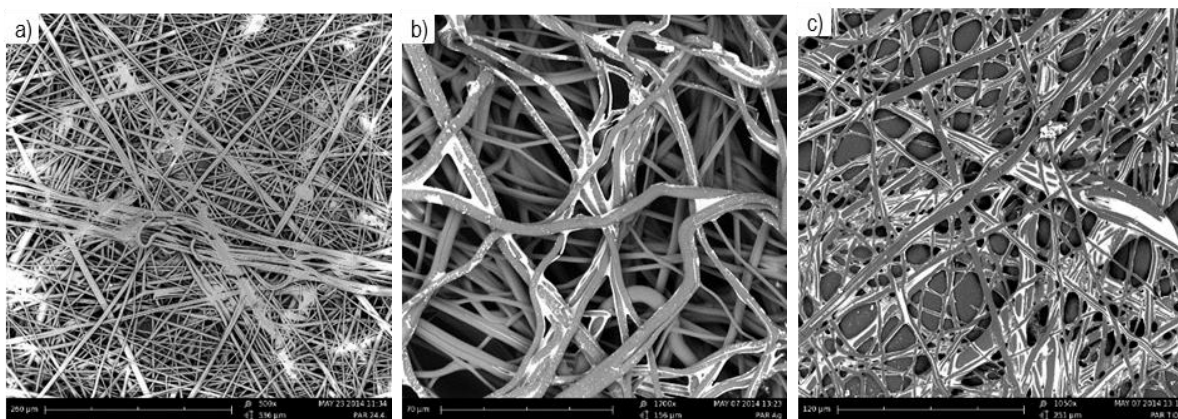
vodná nanodisperze o koncentraci 2 % TiO_2 nanočástic, vztažené na hmotnost polymeru, povrch byl následně fixován pomocí speciálního pojiva Sipurino (Obr. 63).



Obr. 63 Snímky elektronového mikroskopu nanovlákněné vrstvy PVDF: a) bez dopantu (průměr vláken 300-1000 nm), zvětšení 970x; b) s nanočásticemi Ag (průměr vláken 300-1000 nm), zvětšení 6000x; c) s dobře viditelnými nanočásticemi TiO_2 (průměr vláken 300-1500 nm), zvětšení 2050x.

Po smíchání **Paraloidu B72** s disperzními složkami nanočástic Ag a TiO_2 docházelo ke srážení polymeru. Z tohoto důvodu byly dopanty Ag a TiO_2 na nanovlákněné vrstvy Paraloidu B72 nanášeny dodatečně pomocí ručního rozprašovače. V případě nanočástic stříbra bylo na plochu 1,5 m² nanovlákněné vrstvy o plošné hmotnosti 10 g/m² postupně naneseno 200 g disperze o koncentraci 50hm.ppm Ag nanočástic a 1 % pojiva (vodního skla). V případě nanášení nanočástic TiO_2 bylo na plochu 1,5 m² nanovlákněné vrstvy o plošné hmotnosti 10 g/m² postupně naneseno 35 g disperze o koncentraci 0,87 % TiO_2 nanočástic a 0,48 % pojiva (Sipurino, 2 % TiO_2 , Obr. 64).

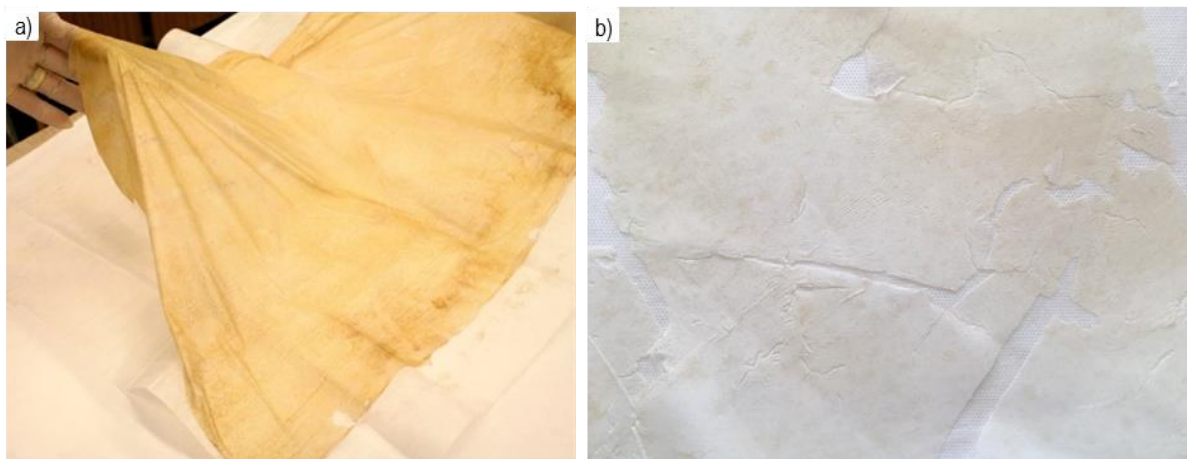
Nanotextilie PVB s dopanty Ag a TiO_2 mají pavučinový vzhled s patrným chaotickým kladem vláken, jsou bílé, lepkavé a elektrostatické.



Obr. 64 Snímky elektronového mikroskopu nanovlákněné vrstvy Paraloid B72: a) bez dopantu (průměr vláken 900-5000 nm), zvětšení 500x; b) s nanočásticemi Ag (průměr vláken 900-5000 nm), zvětšení 1700x; c) s nanočásticemi TiO_2 (průměr vláken 900-5000 nm), zvětšení 1050x.

Nanotextilie získaná zvlákněním PVDF s dopanty Ag má kompaktní pružný charakter, je lepkavá a zbarvená do sytě žlutohněda (Obr. 65a). Nanotextilie PVDF s dopanty TiO_2 je kompaktní, pružná, lepkavá a bílá.

Zvlákněný Paraloid B72 dopovaný Ag má světle nahnědlý odstín a je velmi křehký (Obr. 65b). Nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO_2 má bílý odstín, je nelepkavá, kompaktní, ale křehká.



Obr. 65 Ukázka zvlákněných nanotextilií dopovaných nanočásticemi Ag: a) PVDF - pružná, lepkavá, žlutohnědá; b) Paraloid B72- bílá, nelepkavá, kompaktní a křehká (Foto K. Kroftová)

8.2. EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM VLASTNOSTÍ NANOTEXTILIÍ Z HLEDISKA POŽADAVKŮ PAMÁTKOVÉ PÉČE

V rámci experimentálního výzkumu, prováděného převážně v laboratořích FSv ČVUT v Praze a ve spolupráci s VŠCHT v Praze, byly studijně, pro potřeby vyhledávacího výzkumu, testovány vlastnosti samotných zvlákněných nanotextilií, které mohou indikovat limity užití nanotextilií v praxi. Mezi testované vlastnosti samotných nanotextilií byly zařazeny:

- teplota skelného přechodu nanotextilií,
- stanovení množství Ag a TiO_2 nanočástic ve zvlákněných nanotextiliích a
- stanovení biocidní účinnosti nanotextilií.

Laboratorní a in situ výzkum byl věnován ověření možnosti aplikace nanotextilií na omítky historických budov. V rámci této části výzkumu byly provedeny následující práce:

- výzkum technologie aplikace nanotextilií na povrch historických vnějších a vnitřních omítek,
- ověření adheze vybraných nanotextilií na povrchu historických omítek pomocí skenovací mikroskopie,
- ověření aplikace vybraných nanotextilií in situ na povrch vnější omítky hospodářského objektu kláštera v Teplé.

8.2.1. TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU POLYMERU NANOTEXTILIÍ

Vlastnosti nanotextilií jsou, podobně jako jiných materiálů, závislé na teplotě. V určité oblasti teplot probíhají tyto změny vlastností materiálu rychleji, příp. se mění skokově. Tyto přechodové oblasti jsou charakteristické přechodovými teplotami, mezi které patří také teplota skelného přechodu (ozn. T_g), při níž se skokem mění chování materiálů, kdy přecházejí ze stavu tvrdého nebo relativně křehkého do



Obr. 66 Přístroj DSC Q100 od firmy TA Instruments pro provedení diferenční skenovací kalometrie

stavu viskózního nebo pružného. Překročením této mezní hodnoty teploty dojde ke změně vnitřní struktury, což se projeví především na mechanických vlastnostech materiálů a následné deformaci, příp. destrukci, a ztrátě funkčnosti. Konkrétní hodnota je závislá na velikosti mezimolekulárních sil (čím budou tyto síly větší, tím bude vyšší i teplota zesklenní) a ohebnosti řetězců (čím bude ohebnost větší a mezimolekulární síly menší, tím bude nižší teplota zesklenní).

Měření teploty skelného přechodu T_g zvlákněných polymerů (PVB, Paraloid B72 a PVDF) bylo provedeno pomocí metody diferenční skenovací kalometrie na přístroji DSC Q100 od firmy TA Instruments v rámci spolupráce s VŠCHT (Obr.66). Tento přístroj umožňuje provádět měření v rozsahu teplot od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Užití výkonného kompresorového chlazení umožňuje provádět časově náročné cyklické experimenty (ohřev, chlazení). Součástí přístroje je i modulová DSC jednotka, která umožňuje rozdělit celkový tepelný tok na složku reversibilní a ireversibilní, což je zvláště výhodné v případě stanovení teploty skelného přechodu¹⁵⁵. Rychlost ohřevu byla $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, teplotní interval byl v rozmezí -50 až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ atmosféře dusíku.

Pozn. DSC metoda měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (chlazení) dvou nádob, jedna nádoba je prázdná (referenční) a druhá obsahuje vzorek. Řídící jednotka neustále zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou vzorků po celou dobu experimentu. Vzhledem k tomu, že jedna nádoba je prázdná a druhá obsahuje vzorek, tak se bude lišit tepelný tok do jednotlivých nádob, a to z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku. Měří se rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob¹⁵⁶.

Výsledky laboratorních testů teploty skelného přechodu polymeru nanotextilií

Naměřené hodnoty skelného přechodu T_g všech tří zvlákněných polymerů leží v relativně úzkém rozmezí od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $52\text{ }^{\circ}\text{C}$: PVB $T_g = 40^{\circ}\text{C}$, Paraloidu B72 $T_g = 41^{\circ}\text{C}$ a PVDF $T_g = 52^{\circ}\text{C}$, které je možné z hlediska předpokládané aplikace nanotextilií považovat za vyhovující.

Lepší adhezi k povrchu historického materiálu by pravděpodobně měly měkčí polymery, s nižší hodnotou skelného přechodu T_g . Při běžné teplotě prostředí $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ by byly lepivější a lépe by kopírovaly povrch vzorku, zároveň by měly větší nežádoucí tendenci k zachytávání nečistot (k vyššímu špinění).

Naopak u polymerů s výrazně vyšší hodnotou skelného přechodu T_g lze očekávat nižší tendenci ke špinění (nižší lepivost) při uvedené teplotě, ale vyšší tuhost vláken by zároveň zhoršovala schopnost nanotextilií kopírovat povrch historického materiálu.

Tuhost polymeru (v daném případě charakterizovaná hodnotou skelného přechodu T_g) je možné dočasně snížit např. absorpcí vhodného rozpouštědla, která však může způsobit rozpuštění polymerních vláken a tedy ztrátu charakteru nanotextilie.

¹⁵⁵ KŘENEK, T.: Polymerní materiály, Přednáška, Západočeská univerzita v Plzni, Centrum nových technologií a materiálů, 2010, dostupné online: https://www.opi.zcu.cz/download/Polymery_2010.pdf

¹⁵⁶ <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

8.2.2. STANOVENÍ MNOŽSTVÍ NANOČÁSTIC V NANOTEXTILIÍCH

V rámci experimentálních zkoušek byly také připraveny nanotextilie PVB, Paraloid B72 a PVDF dopované nanočásticemi Ag a TiO_2 , které by měly sloužit k biocidní ochraně (především Ag) a čištění (zejména pro své samočisticí katalytické schopnosti TiO_2) povrchů historických materiálů.

Zjištění množství Ag a TiO_2 nanočástic ve zvlákněných nanotextiliích bylo poněkud problematické. Pro stanovení množství dopantů v nanorozměrech bylo nutné použít dostatečně citlivou metodu měření, tzv. atomová absorpční spektrometrie (AAS, tj. absorpce záření volnými atomy v plynném stavu). Spektrometrická analytická metoda patří mezi postupy umožňující stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku a využívá analytickou vlastnost absorpce záření volnými atomy sledovaného prvku. Atomová absorpční spektrometrie byla provedena na přístroji Agilent Technologies 200 Series AA, 240FS AA (spolupráce s VŠCHT).

Nanotextilie s dopanty Ag byla vyluhována v 5 % kyselině dusičné. Hmotnost vyluhovaného vzorku nanotextilie byla 0,2 g. Pomocí atomové absorpční spektroskopie byla následně stanovena koncentrace Ag ve výluhu (tj. v roztoku HNO_3).

Pozn. "Pro tvorbu (generaci) volných atomů se nejčastěji v AAS používá plamen, který podle druhu paliva a oxidovadla dosahuje teploty 2000–3150 K. Při těchto teplotách se převážná část volných atomů většiny prvků nachází v základním energetickém stavu E_0 a pohlcením fotonu se dostává na některou z vyšších hladin. Metoda AAS je jako řada analytických metod metodou srovnávací, měřenou veličinou je absorbance. Vyhodnocování výsledků provádíme metodou kalibrační křivky sestavené proměřením absorbancí kalibračních roztoků o známé koncentraci nebo metodou standardních přídavek."¹⁵⁷

Výsledky laboratorního stanovení množství nanočástic Ag a TiO_2 v nanotextiliích

Na základě měření provedených pomocí atomové absorpční spektroskopie bylo zjištěno, že v 1g nanotextilií dopovaných nanočásticemi Ag je obsaženo 7,5 hm.ppm Ag^+ , které je možné považovat za dostatečné (z literatury¹⁵⁸ je známo, že již při koncentraci nanočástic 3 ppm AgNO_3 v suspenzi je možné dosáhnout biocidní účinnosti).

Množství nanočástic TiO_2 nebylo touto metodou možné stanovit. Sloučeninu nelze popsáním způsobem rozpustit. Jiná metoda s dostatečnou citlivostí, nevyžadující rozpuštění TiO_2 , nebyla dostupná.

Tab.4 Souhrnné hodnocení výsledků experimentálního výzkumu vybraných vlastností nanotextilií: teploty skelného přechodu a množství nanočástic v nanotextiliích podle zvolených kritérií

	PVB	Paraloid B72	PVDF
Teplota skelného přechodu $T_g \in (40, 52 \text{ }^\circ\text{C})$	3	3	3
Množství nanočást. Ag $\geq 7.5 \text{ hm. ppm. Ag}^+$	3	3	3
Množství nanočást. TiO_2	---	---	---

Legenda:

- 1 – výsledek měření není uspokojivý
- 2 - výsledek měření je méně uspokojivý
- 3 - výsledek měření je uspokojivý
- 4 - výsledek měření je velmi uspokojivý

¹⁵⁷ Dostupné online: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>

¹⁵⁸ ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J. et al Studium biocidních účinků nanočástic stříbra, Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Bratislava, Vol. 23, 1(2015): 05-15, ISSN 1339-9802 (online), dostupné online: <http://tvp.vscht.cz/files/uzel/0010739/C8rMyC9LVEgsLsjPiXdMLkUcM0rC81zsz9NzYs3MjA0JtCtEAA.pdf?redirected>

8.2.3. EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM BIOCIDNÍ ÚČINNOSTI NANOTEXTILIÍ

Za účelem ověření biocidní účinnosti samotných nanotextilií byly zvlákněné nanotextilie PVB, Paraloid B72 a PVDF bez dopantů, resp. s dopanty Ag a TiO_2 , o rozměru cca 5 x 5 cm umístěny v laboratoři FSV ČVUT v Praze do petriho misek na živnou půdu podle Czapka – Doxxe CZ (P-Lab, ČR) a na masopeptonový agar MPA (Roth, ČR), které se užívají ke kultivaci méně náročných mikroorganismů a plísní v laboratorním prostředí. Pro referenční potřeby porovnání účinnosti nanotextilií byla také použita živná půda CZ a MPA bez nanotextilií.

Stěr pro infekci živné půdy byl proveden in-situ na hospodářském objektu v areálu kláštera premonstrátů v Teplé. Vzorky byly v laboratoři umístěny do biologického termostatu BT120 (kultivace při teplotě 24 °C a relativní vlhkosti vzduchu 95 %) a byl sledován růst bakterií a plísní po celkovou dobu tří týdnů v časových intervalech jednoho týdne (Obr. 67 - 70).

Po kultivaci byly bakterie izolovány na jednotlivé kmeny a pomocí barvení Gama identifikovány do skupin a rodů. Vyrostlé plísňe byly přeneseny do vlhkých komůrek a následně byly také mikroskopicky identifikovány do skupin a rodů.

Výsledky laboratorních testů biocidní účinnosti nanotextilií

Na **referenčním agaru MPA** byly identifikovány bakterie *Mycobacterium*, *Bacillus* a *Arthrobacter* a na **referenční kultuře CZ** plísně *Cladrosporium*. Na konci 3. týdne bylo v případě MPA zasaženo 20 % plochy vzorku bakteriemi a v případě živné půdy CZ bylo zasaženo 99 % plochy vzorku plísněmi.

Na vzorcích **nanotextilií bez dopantů** patřily mezi převládající bakterie *Mycobacterium* (vzorky PVB, Paraloid B72 i PVDF), které ve 3. sledovaném týdnu zasáhly plochu agaru v menší míře než na referenčním vzorku (5 – 15 %), (Obr. 68). V případě nanotextilie PVB došlo k rozvoji bakterií až ve 2. sledovaném týdnu, přičemž na konci sledovaného období bylo zasaženo pouze 5 % plochy vzorku.

V případě plísní bylo na všech vzorcích identifikováno *Cladrosporium* od prvního týdne, na konci třetího týdne plíseň zasáhla celou plochu petriho misky (97 %, resp. 98 %), obdobně jako na referenčním agaru CZ.

Z výsledků biocidní účinnosti nanotextilií bez dopantů je zřejmé, že vlivem nanotextilií ve všech případech došlo ke snížení růstu bakterií na povrchu agaru MPA, např. v případě nanotextilie PVB až o 15 %. Ve všech případech aplikovaných nanotextilií nedošlo ke snížení růstu plísní na živné půdě CZ.

Výsledky biocidní účinnosti **nanotextilií s dopanty TiO_2** byly do určité míry odlišné od nanotextilií bez dopantů (Obr. 69). Ve všech sledovaných případech aplikovaných nanotextilií došlo k růstu bakterií a plísní již od prvního týdne. Mezi identifikované bakterie na všech sledovaných vzorcích patřily *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Arthrobacter* a na referenční kultuře neidentifikované *Micrococcus luteus*.

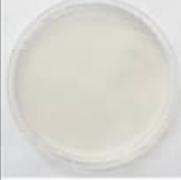
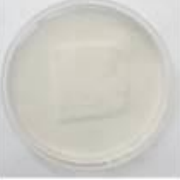
V případě nanotextilie PVB s dopanty TiO_2 došlo k významnějšímu rozvoji bakterií, cca o 15 % v porovnání s rozvojem bakterií na samotné kultuře.

U nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO_2 byly výsledky biocidní účinnosti lepší než u čisté nanotextilie a na referenčním vzorku - rozvoj bakterií byl zaznamenán pouze v 8% zkoumané plochy.

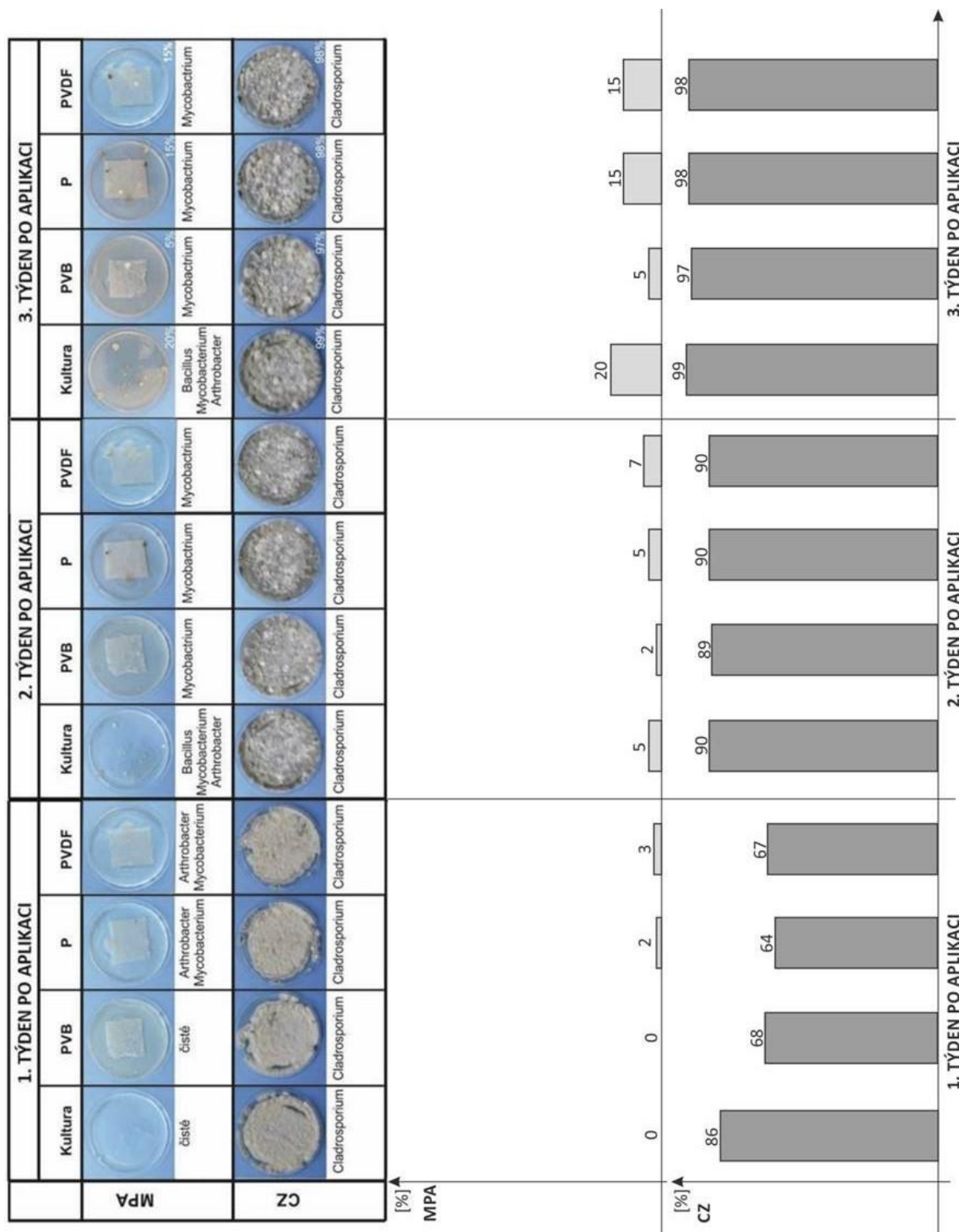
V případě nanotextilií s dopanty TiO_2 nebyl prokázán jejich pozitivní vliv na odolnost proti plísním. Na konci 3. týdne bylo na všech vzorcích identifikováno *Cladrosporium* v masivním rozsahu (99 – 100%).

Z výsledků biocidní účinnosti nanotextilií s nanočásticemi TiO₂ vyplývá, že aplikace nanotextilií významně neovlivňují růst plísní ani bakterií. Pouze v případě nanotextilie Paraloid B72 s nanočásticemi TiO₂ bylo zaznamenáno snížení rozvoje bakterií cca o 12 % ve srovnání s referenční kulturou.

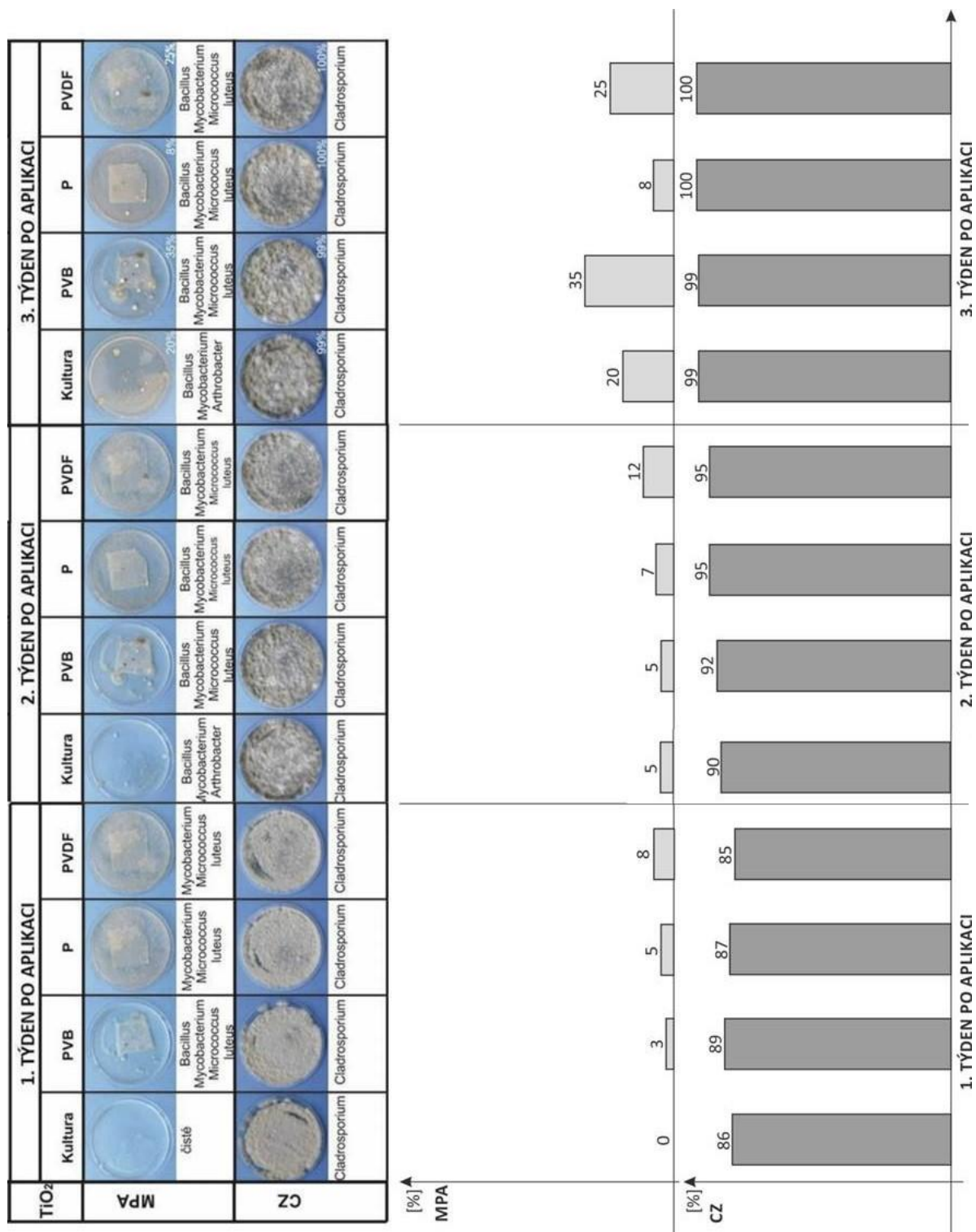
Laboratorní zkouška biocidní účinnosti **nanotextilií s dopanty Ag** prokázala obdobné výsledky jako v případě nanotextilií s dopanty TiO₂ (Obr. 70). Ve všech sledovaných případech došlo k růstu bakterií a plísní již od prvního týdne. Mezi identifikované bakterie na sledovaných vzorcích patřily Mycobacterium, Bacillus, Arthrobacter a na referenční kultuře neidentifikované Micrococcus luteus. Plísně Cladosporium byly na všech vzorcích identifikovány již od prvního týdne po kultivaci a na konci 3. týdne zasáhly 87 – 99 % plochy vzorku.

	PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA	 čisté	 čisté	 čisté	 čisté
CZ	 čisté	 čisté	 čisté	 čisté

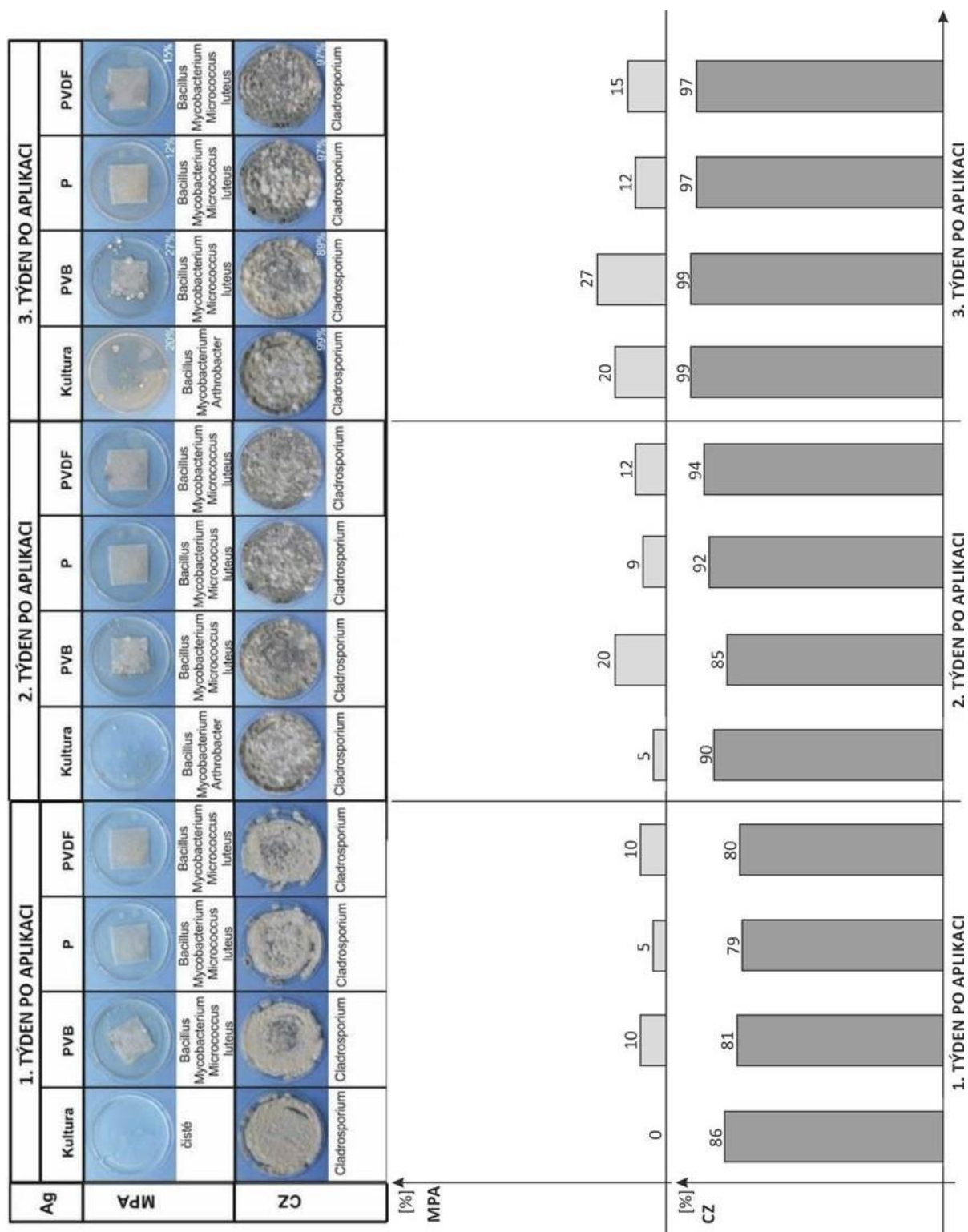
Obr. 68 Připravené petriho misky s živnou půdou podle Czapka – Doxxe CZ (řada ozn. CZ) a masopeptonovým agarem MPA CZ (řada ozn. MPA) s nanotextiliemi PVB, Paraloid B72 a PVDF o rozměrech cca 5 x 5 cm



Obr. 68 Laboratorní ověření biocidní účinnosti nanotextilií PVB, Paraloid B72 (ozn. P) a PVDF bez dopantů: a) fotografická dokumentace výsledků; b) grafické znázornění hodnocení nanotextilií.



Obr. 69 Laboratorní ověření biocidní účinnosti nanotextilií PVB, Paraloid B72 (ozn. P) a PVDF s dopanty TiO₂: a) fotografická dokumentace výsledků; b) grafické znázornění hodnocení nanotextilií.



Obr. 70 Laboratorní ověření biocidní účinnosti nanotextilií PVB, Paraloid B72 (ozn. P) a PVDF s dopanty Ag: a) fotografická dokumentace výsledků; b) grafické znázornění hodnocení nanotextilií.

Biocidní účinnost nanotextilií s nanočásticemi Ag je závislá na množství obsažených nanočástic a jejich stabilitě. Experimentální testy nanotextilií dopovaných nanočásticemi Ag v množství 7,5 hm.ppm Ag⁺ neprokázaly významnější vliv na růst plísní a bakterií (v rozporu s odkazem v článku „*Studium biocidních účinků nanočástic stříbra*“¹⁵⁹). V případě nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag došlo k menšímu rozvoji bakterií než na kultuře MPA, cca o 8%.

Velmi uspokojivých výsledků biocidní účinnosti bylo dosaženo v případě nanotextilie PVB a Paraloid B72 s dopanty TiO₂.

Uvedené hodnocení výsledků bylo omezeno na poměrně malý počet laboratorních testů. Získání plně objektivních výsledků bude vyžadovat rozsáhlý laboratorní výzkum tak, aby jeho výsledky byly statisticky vyhodnotitelné.

Souhrnné hodnocení výsledků biocidní účinnosti nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty na povrch zkušebních vzorků omítek je uvedeno v Tab.5.

Tab. 5 Souhrnné hodnocení výsledků laboratorního výzkumu biocidní účinnosti nanotextilií bez a s nanočásticemi Ag a TiO₂ podle kritérií – rozsah zasažené plochy ve sledovaném časovém úseku

	PVB			Paraloid B72			PVDF		
	Ø	TiO ₂	Ag	Ø	TiO ₂	Ag	Ø	TiO ₂	Ag
CZ plísně	2	2	3	2	1	2	2	1	2
MPA bakterie	4	1	1	3	4	3	3	2	2

Legenda:

1 – biocidní účinnost nanotextilií není uspokojivá

2 - biocidní účinnost nanotextilií je méně uspokojivá

3 - biocidní účinnost nanotextilií je uspokojivá

4 - biocidní účinnost nanotextilií je velmi uspokojivá

8.3. VÝZKUM TECHNOLOGIE APLIKACE NANOTEXTILIÍ NA OMÍTKY HISTORICKÝCH BUDOV

Praktické využití nanotextilií v památkové péči vyžaduje především vyřešení technologie povrchové aplikace nanotextilie na příslušný historický materiál a konstrukci historického objektu. Aplikace nanotextilií na povrch historické konstrukce prostřednictvím adhezního můstku musí splňovat řadu požadavků, především:

- musí být transparentní,
- nesmí narušit povrch historické konstrukce
- nesmí změnit barvu, resp. zvýšit lesk, povrchu,
- nesmí ovlivnit, resp. změnit, chemické složení materiálu
- musí být odstranitelná, resp. umožnit opakování zásahu,
- musí být trvanlivá.

¹⁵⁹ ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J. et al Studium Biocidních účinků nanočástic stříbra, Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Bratislava, Vol. 23, 1(2015): 05-15, ISSN 1339-9802 (online), dostupné online: <http://tvp.vscht.cz/files/uzel/0010739/C8rMyC9LVEgsLsjPiXdMLkIUcM0rC81zsz9NzYs3MjA0JcEAA.pdf?redirected>

8.3.1. TECHNOLOGIE APLIKACE NANOTEXTILÍ – ZAJIŠTĚNÍ PŘILNAVOSTI NANOTEXTILÍ K POVRCHU

Významnou součástí výzkumu bylo řešení problematiky aplikace nanotextilí na povrch historických omítek, jejichž vlastnosti se mohou v závislosti na jejich složení, stáří a vlivu vnějšího prostředí pohybovat v širokém rozmezí. Přilnavost samotných nanotextilí bez použití adheziva k povrchu historického materiálu je velmi nedostatečná, resp. nulová¹⁶⁰. Ve srovnání s čerstvou omítkou, do které je možné nanotextilí vtlačit, bylo nutné, v případě realizovaného výzkumu identifikovat vhodné prostředky umožňující užití nanotextilí při obnově památek, které by zajistili přilnavost nanotextilí k povrchu omítky.

S aplikací nanotextilí je také spojeno omezení související se současnými možnostmi výroby, především ve vztahu k charakteru (složení a vlastnostem) zvláknitelných materiálů a jejich manipulovatelnosti. Dostupné technologie umožňují přípravu nanotextilí pouze v omezených rozměrech podle použitého materiálu a aplikační podložky, tzv. „spunbondu“ (viz. kap. 8.1.1.).

Pozn.: V současné době neexistuje dostupná technologie umožňující přímou aplikaci nanotextilí (resp. nanovláken) na podklad. Dostupné technologie (viz. kap. 8.1.1.) umožňují přípravu nanotextilí v omezených rozměrech s omezenou možností manipulovatelnosti.

Tyto skutečnosti, jak ukázaly provedené laboratorní testy, představují v současnosti nejzávažnější překážku uplatnění nanotextilí při ochraně a obnově povrchů historických staveb a jejich řešení bude vyžadovat další systematický výzkum.

Mezi faktory, které významně ovlivňují úspěšnost aplikace nanotextilí na povrch omítky a následnou účinnost, patří mimo jiné mineralogické složení zpevňovaného materiálu, charakter pórového systému (velikost a tvar otevřených pórů), charakter povrchu omítky (vč. rozsahu a charakteru znečištění), typ použitého prostředku k vytvoření adhezního můstku, hustota použité nanotextilie a teplotně vlhkostní podmínky při aplikaci.

Těžištěm výzkumných prací bylo ověření vybraných prostředků pro zajištění přilnavosti (resp. vytvoření adhezního můstku) pro nanosení nanotextilí a zajištění jejich spolupůsobení s podkladovou omítkou¹⁶¹.

Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilí bylo testováno celkem 8 prostředků: **ethanol, aceton, H₂O, vápenná voda, dimethylformamid, xylem, polyvinylacetátová disperze a Veropal UV40** (Tab. 6). Výběr vhodných prostředků byl proveden s přihlédnutím k vlastnostem vyrobených nanotextilí, jejich chemickému složení a požadavkům památkové péče (spolupráce s laboratoří VŠCHT)¹⁶².

Uvedené výsledky výzkumu zahrnují experimentální ověření aplikací a míry přilnavosti nanotextilí (PVB PVDF a Paraloid B72) na připravené zkušební vzorky omítek.

Pozn.: Složení maltové směsi pro výrobu vzorků bylo stanoveno na základě původní receptury, která byla zjištěna rozбором omítky odebrané z barokní historické stavby s následujícím složením: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 12,5 kg

¹⁶⁰ KROFTOVÁ, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 52-55. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.52>

¹⁶¹ V rámci experimentálních zkoušek byla také ověřována adheze nanotextilí na povrchy dřeva a kamene. Odborný text ke státní závěrečné zkoušce: ŠMIDTOVÁ, M. Neinvazivní metody stabilizace a zpevňování konstrukcí historických a památkově chráněných objektů pomocí nanotechnologie, 2016

¹⁶² KROFTOVÁ, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 52-55. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.52>

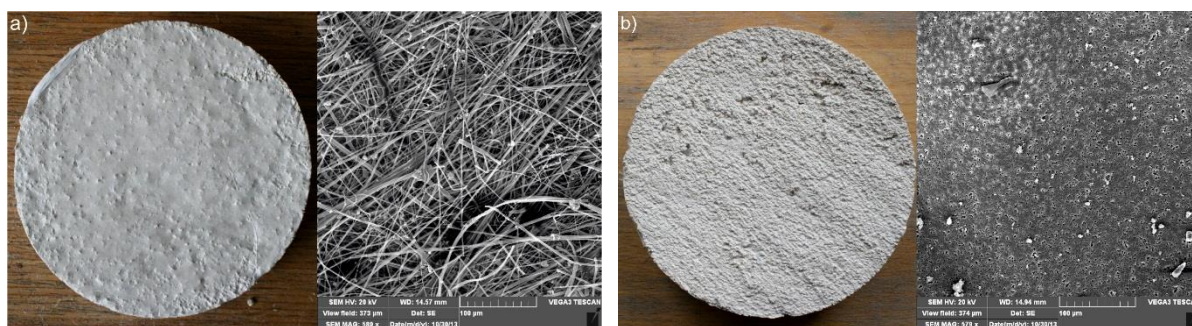
říčního písku (frakce 0-2 mm), 3,5 l vody. Pro experimentální zkoušky ověření způsobu nanášení nanotextilie a určení míry adheze nanotextilií byly připraveny vzorky o průměru 10 cm, tloušťce 1,5 cm.

Tab. 6 Vlastnosti vybraných prostředků pro zajištění přilnavosti nanotextilie k podkladu v makrořezměrech

Prostředek	Vlastnosti
Ethanol	- Ethanolum 60%, bezbarvá kapalina, používá se k výrobě alkoholických nápojů, jako rozpouštědlo (např. jódu), na extrakci nebo čištění léčivých látek, při výrobě čistících prostředků apod.
Aceton	- Propan -2-on, bezbarvá kapalina specifického zápachu, hořlavá, s vodou neomezeně mísitelná, používá se jako rozpouštědlo organických látek.
Vápenná voda	- Vodný roztok hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 , - Vápenná voda se mléčně zakaluje průchodem oxidu uhličitého, protože se sráží vznikající uhličitán vápenatý, - Používá se ke konsolidaci historických omítek
Dimethylformamid	- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, bezbarvá kapalina, v minulosti používaná především jako biocid na ochranu spotřebního zboží (nábytek, obuv apod.) před moly během přepravy a skladování
Xylen	- označuje směs tří izomerů aromatického uhlovodíku (<i>dimethylbenzenu</i>) používaného jako rozpouštědlo v polygrafii, lakýrnictví a v gumárenství a kožedělném průmyslu. - je to čirá, bezbarvá kapalina nasládlého zápachu, hořlavá.
Polyvinylacetátová disperze	- PVAc, patří mezi nejmodernější dřevařská lepidla, která se používají hlavně pro montážní účely, - lepidlo jednosložkové, smetanově bílé barvy a konzistence
Veropal UV40	- roztok akrylátového kopolymery v organickém rozpouštědle, - chemicky vázaný (neextrahovatelný) UV stabilizátor dává tomuto materiálu dobrou odolnost vůči UV záření, používá se pro zpevnění nebo povrchovou úpravu porézních i neporézních materiálů, kde nevadí přítomnost rozpouštědla

Testování nanotextilií proběhlo za laboratorních podmínek při teplotě 23°C a vlhkosti 52%.

Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilie na omítku, byl povrch horní hrubozrnné strany zkušebních vzorků opatřen pomocí štětečku příslušným rozpouštědlem a následně na takto připravený povrch byla nanášena, a houbičkou vtlačena, nanotextilie (Obr. 71).



Obr. 71 Zkušební vzorky s aplikovanou nanotextilií získanou zvlákněním akrylátu Paraloid B72 se snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 při 570x zvětšení: a) Paraloid B72 aplikovaný pomocí vápenné vody, kde je na povrchu vzorku patrná napnutá, nepřilnutá nanotextilie; b) Paraloid B72 aplikovaný pomocí ethanolu, kde došlo k rozpuštění nanotextilie a na snímku SEM nejsou patrná nanovláknna

Po provedení adhezního můstku byla na povrch zkušební vzorku nanášena nanotextilie a po zaschnutí rozpouštědla byly ověřovány přilnavost nanotextilií k povrchu historické omítky. Subjektivní hodnocení efektivity nanosení nanotextilií na omítky bylo propedeno formou vizuálního posouzení a zkouškou vrypem. Vizuální posouzení vzorku hodnotilo optické změny povrchu omítky po aplikaci nanotextilie (optická čírost vzorku, smršťování nanotextilie atd.). Zkouška vrypem spočívala v subjektivním zhodnocení míry zpevnění a byla založena na porovnání drobnosti zpevněné omítky s nezpevněnou omítkou. Vryp byl prováděn pomocí skalpelu.

Výsledky aplikace nanotextilií na povrch historických omítek z hlediska přilnavosti

Při použití organických prostředků (adheziv), tj. acetonu a ethanolu, došlo po aplikaci nanotextilií bez dopantů k narušení, resp. rozpuštění vláken. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti vzorků (Obr. 72, 73, 74).

V případě aplikace nanotextilií bez dopantů prostřednictvím vápenné vody, nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury omítky, nanotextilie zůstaly na povrchu vzorku omítky (např. došlo k destrukci nanotextilie Paraloid B72 nanášené vápennou vodou, Obr. 75).

Aplikace nanotextilií pomocí vody, dimethylformamidu, xylenu, polyvinylacetátové disperze a Veropal UV40 byla ve všech aplikovaných případech neúspěšná, nanotextilie k povrchu zkušební vzorku nepřilnuly a jejich další testování bylo z dalšího výzkumu vyřazeno.

Souhrnné hodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů pomocí vybraných prostředků na zkušební vzorky omítky je uvedeno v Tab. 7.

Tab. 7 Souhrnné hodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů na povrch zkušební vzorku omítky pomocí vybraných prostředků podle kritérií – změna barevnosti vzorku (ad A), přilnutí (ad B).

	Aceton		Ethanol		Váp.voda		Voda		Dimethyl- formamid		Xylen		Polyvinyl Acetátová disperze		Veropal UV40	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
PVB	1	5	1	5	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Paraloid B72	1	5	1	5	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PVDF	1	5	2	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Legenda ad A: hodnocení změny barevnosti vlivem aplikace nanotextilie na povrch omítky

0 – změnu barevnosti vlivem aplikace nanotextilie nelze hodnotit

1 – nedošlo ke změně barevnosti vlivem aplikace nanotextilie

2 – došlo k mírné změně barevnosti vlivem aplikace nanotextilie

3 – došlo k výrazné změně barevnosti vlivem aplikace nanotextilie

Legenda ad B: hodnocení přilnutí nanotextilie k povrchu omítky

0 – nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nězměněném stavu

1 – došlo k částečnému rozpuštění nanotextilie, bez přilnutí na zkušební vzorek

2 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, došlo k jejímu naleptání / sražení / popř. jejímu poškození

3 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná nanotextilní vrstva

4 – došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku, povrch je lehce bělavý (okrový)

5 – došlo k celoplošnému přilnutí (zprůhlednění) nanotextilie do struktury vzorku, nanotextilie rozpuštěna

Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty TiO₂ a Ag při použití organických adheziv a prostřednictvím vápenné vody byly obdobné jako v případě nanotextilií bez dopantů (Obr. 72 - 83).

Při použití **acetonu** došlo u nanotextilií PVB, Paraloid B72 a PVDF s dopanty TiO₂ a Ag k rozpuštění nanotextilií do struktury omítky (Obr. 75 - 83). Vizually nedošlo ke změně barevnosti u vzorků nanotextilií PVB a Paraloid B72 s dopanty TiO₂ a Ag, s výjimkou nanotextilie PVDF s dopanty Ag, kdy byl povrch omítky zbarvený do žlutohněda (Obr. 83).

V případě nanotextilií PVB, Paraloid B72 a PVDF s dopanty TiO₂ s **ethanolem** došlo k rozpuštění nanotextilie do struktury omítky. Vizually nedošlo ke změně barevnosti vzorků.

Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty Ag s ethanolem jsou rozdílné. V případě nanotextilie PVB s dopanty Ag zůstala nanotextilie na povrchu omítky viditelná. Nanotextilie Paraloid B72 byla rozpuštěna do struktury omítky a na povrchu omítky není viditelná. U nanotextilie PVDF s dopanty Ag nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nezměněném stavu a povrch vzorků byl zakryt světle okrovou nanotextilií.

Vápenná voda se v testovaných případech aplikace nanotextilií ukázala jako nevhodné adhezivo. Nanotextilie s dopanty TiO₂ byly přeneseny na zkušební vzorky historických omítek, ale nedošlo k jejich celoplošnému přilnutí. Nanotextilie s dopanty Ag se na povrch omítek nepodařilo aplikovat. V případě nanotextilie Paraloid B72 s vápennou vodou dokonce došlo k destrukci nanotextilie.

Celkové shrnutí výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty na povrch zkušebních vzorků omítek je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 8 Souhrnné hodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů a s dopanty TiO₂ a Ag na povrch zkušebních vzorků omítky s vybranými prostředky pro zajištění přilnavosti (aceton, ethanol a vápenná voda) podle kritérií – z hlediska přidržitosti, resp. míry přilnutí nanotextilie k povrchu

	Ø			TiO ₂			Ag		
	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda
PVB	5	5	3	5	5	3	5	3	3
Paraloid B72	5	5	3	5	5	3	5	5	0
PVDF	5	3	3	5	5	3	5	0	0

Legenda:

0 – nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nezměněném stavu

1 – došlo k částečnému rozpuštění nanotextilie, bez přilnutí na zkušební vzorek

2 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, došlo k jejímu naleptání / sražení / popř. jejímu poškození

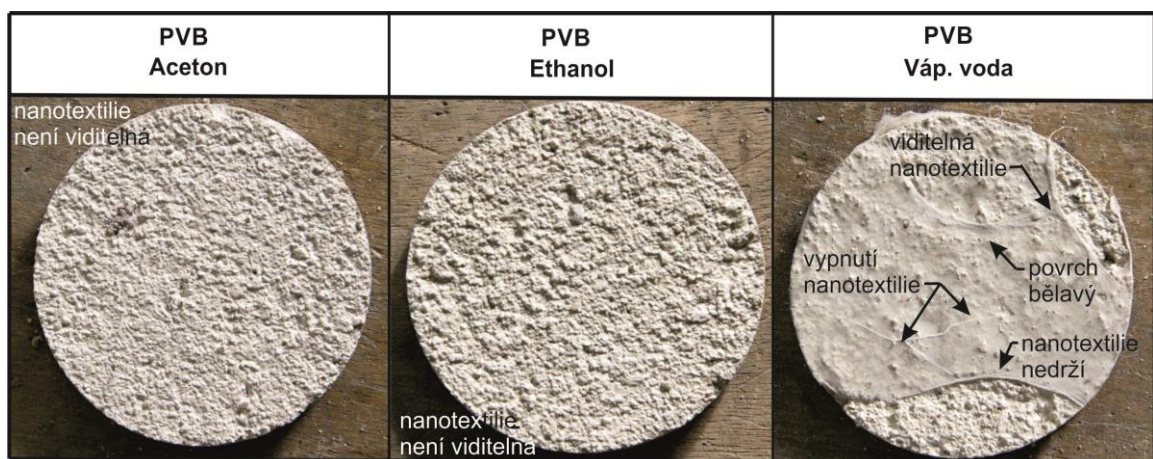
3 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná nanotextilní vrstva

4 – došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku, povrch je lehce bělavý (okrový)

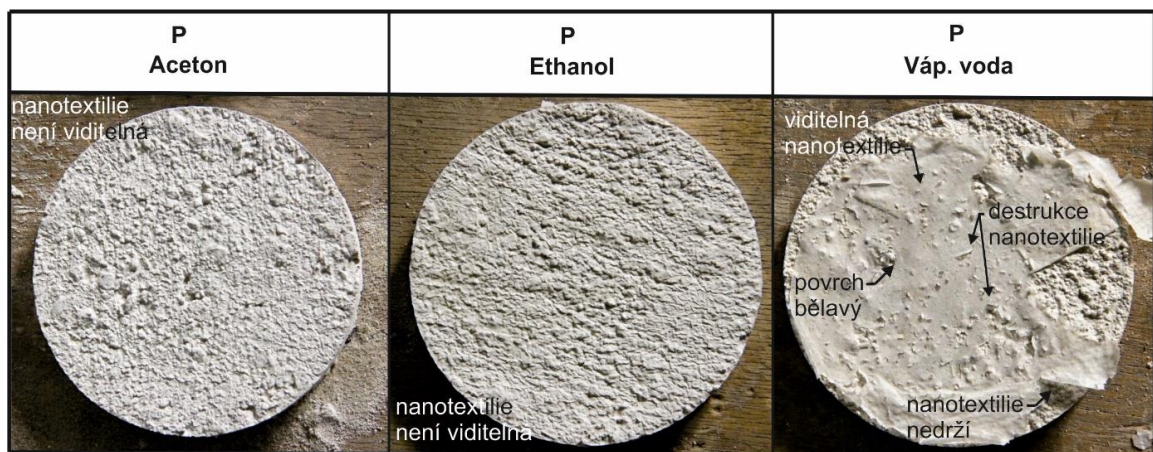
5 – došlo k celoplošnému přilnutí (zprůhlednění) nanotextilie do struktury vzorku, nanotextilie rozpuštěna

Mezi výsledky aplikace vybraných nanotextilií na povrch zkušebních vzorků převládají především tři míry adheze, z nichž ani jedna nepředstavuje zcela úspěšný výsledek:

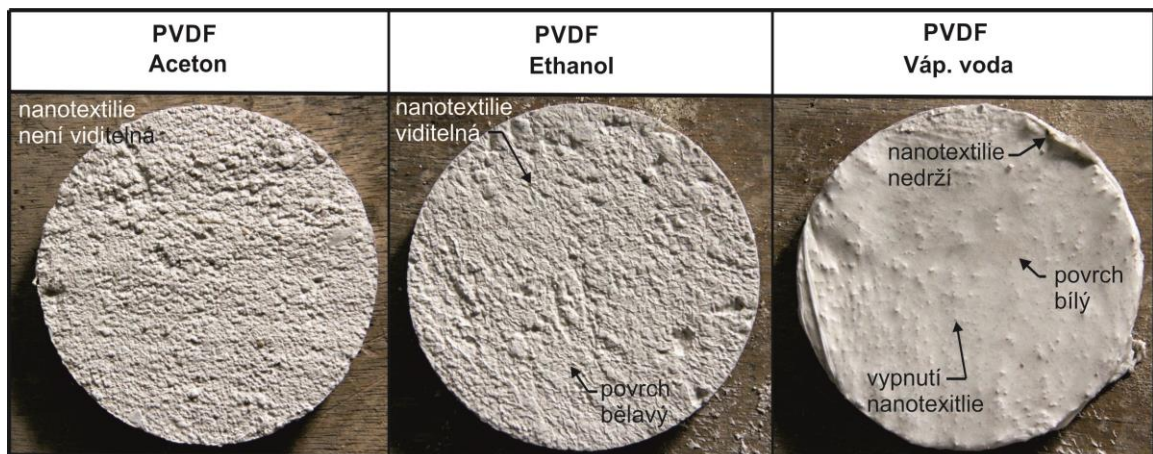
- došlo k rozpuštění nanotextilie (zejména při aplikaci pomocí prostředků aceton a ethanol),
- nanotextilie zůstala viditelná, vypnutá na povrchu vzorku, aniž by došlo k výraznému kopírování jeho morfologie (zejména při aplikaci pomocí vápenné vody, v některých případech pomocí ethanolu),
- nanotextilii se nepodařilo přenést na povrch zkušební vzorku.



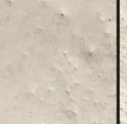
Obr. 72 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB



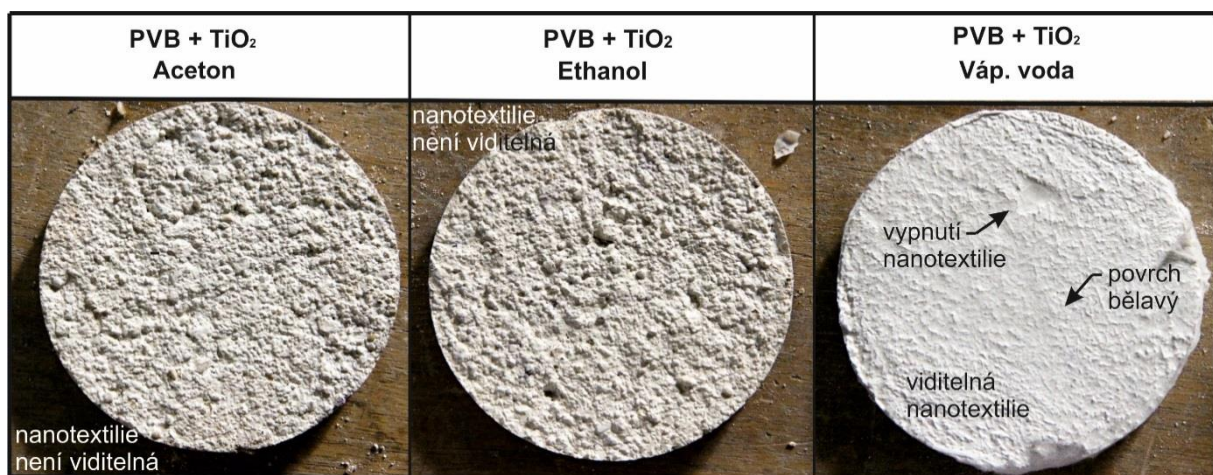
Obr. 73 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72



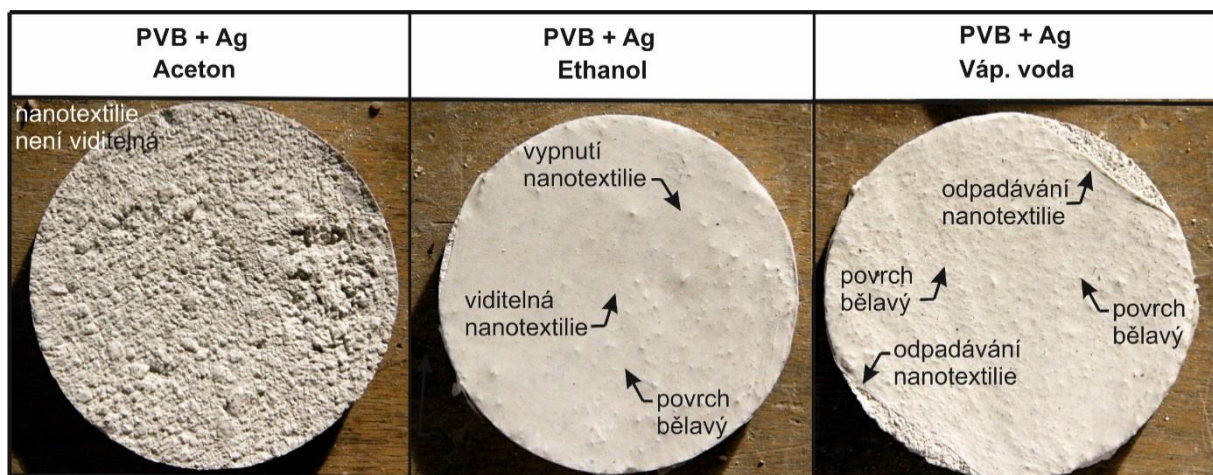
Obr. 74 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF

PVB			PVB + TiO ₂			PVB + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
referenční vzorek č.28	referenční vzorek č.29	referenční vzorek č.30	referenční vzorek č.37	referenční vzorek č.38	referenční vzorek č.39	referenční vzorek č.40	referenční vzorek č.41	referenční vzorek č.42
								
není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý, nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	není viditelná, povrch světle okrový	nerozpuštěná, povrch bělavý	nerozpuštěná, povrch bělavý

Obr. 75 Fotografická dokumentace zkušebních vzorků omítek s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y TiO₂ a Ag a shrnutí výsledků aplikace pomocí acetonu, ethanolu a vápenné vody



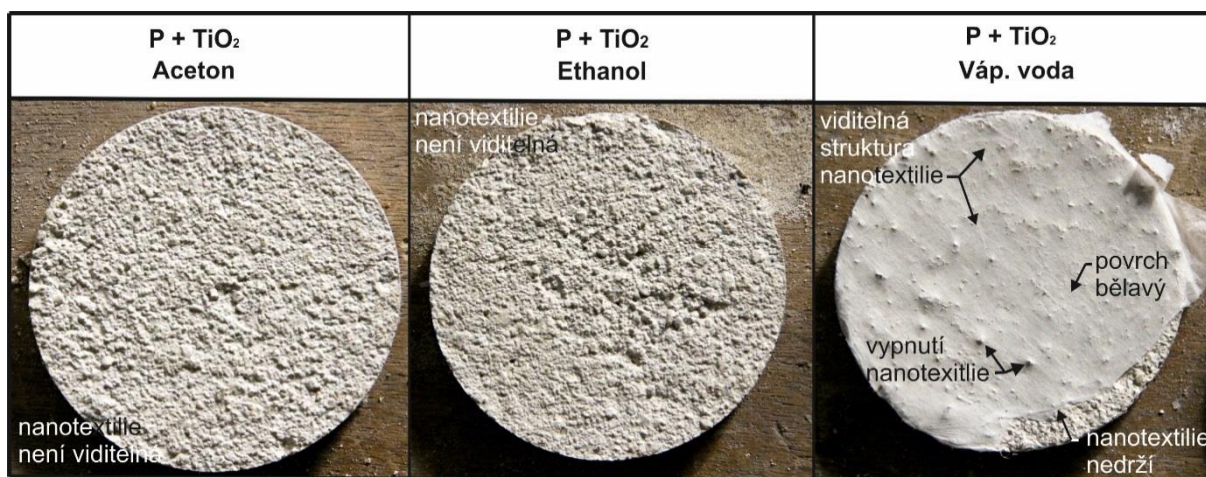
Obr. 76 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopantem TiO₂



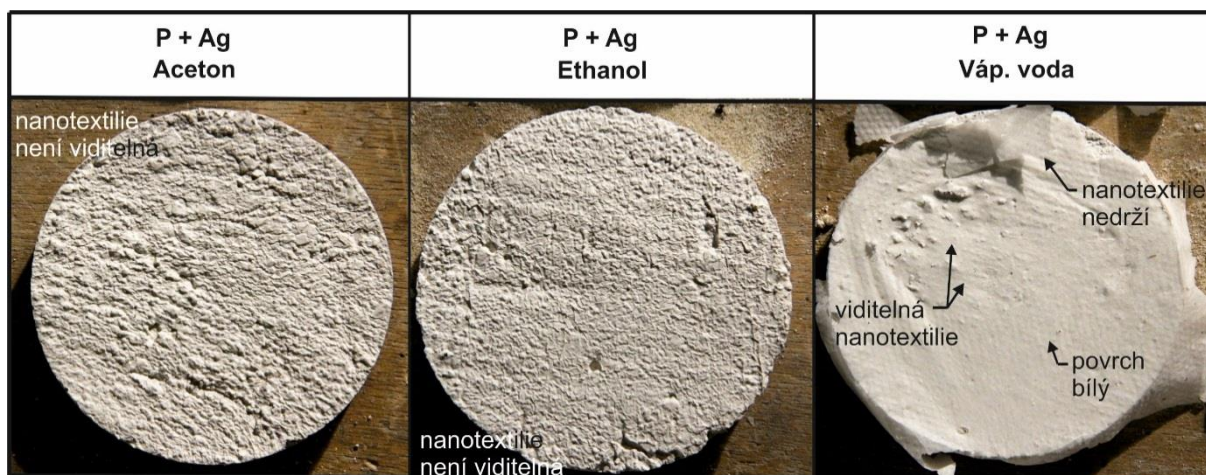
Obr. 77 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopantem Ag

P			P + TiO ₂			P + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
referenční vzorek č.32	referenční vzorek č.33	referenční vzorek č.34	referenční vzorek č.43	referenční vzorek č.44	referenční vzorek č.45	referenční vzorek č.46	referenční vzorek č.47	referenční vzorek č.48
								
není viditelná	není viditelná	viditelná, křehká, nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bílý, nedrží

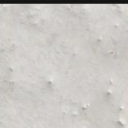
Obr. 78 Fotografická dokumentace zkušebních vzorků omítek s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO₂ a Ag a shrnutí výsledků aplikace pomocí acetonu, ethanolu a vápenné vody



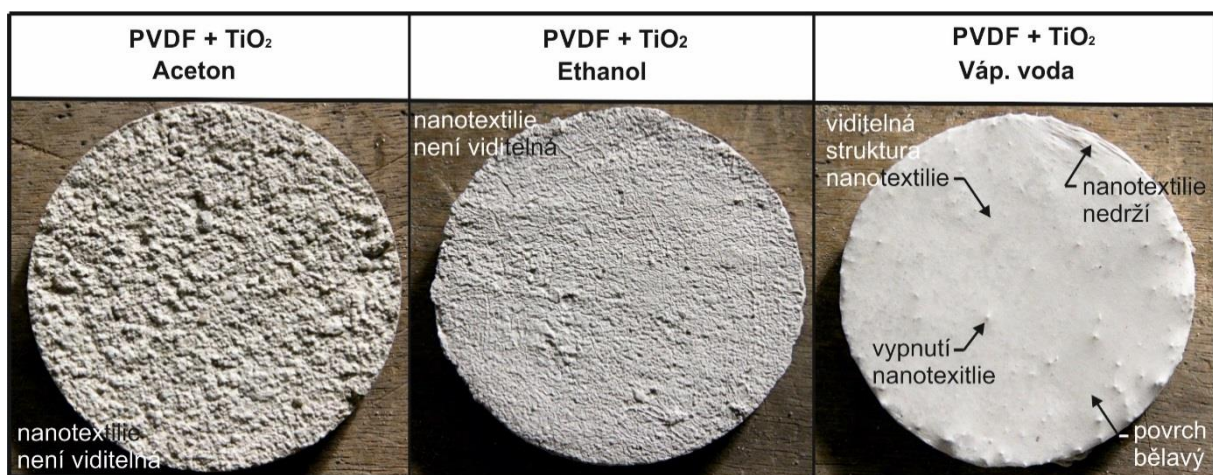
Obr. 79 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO₂



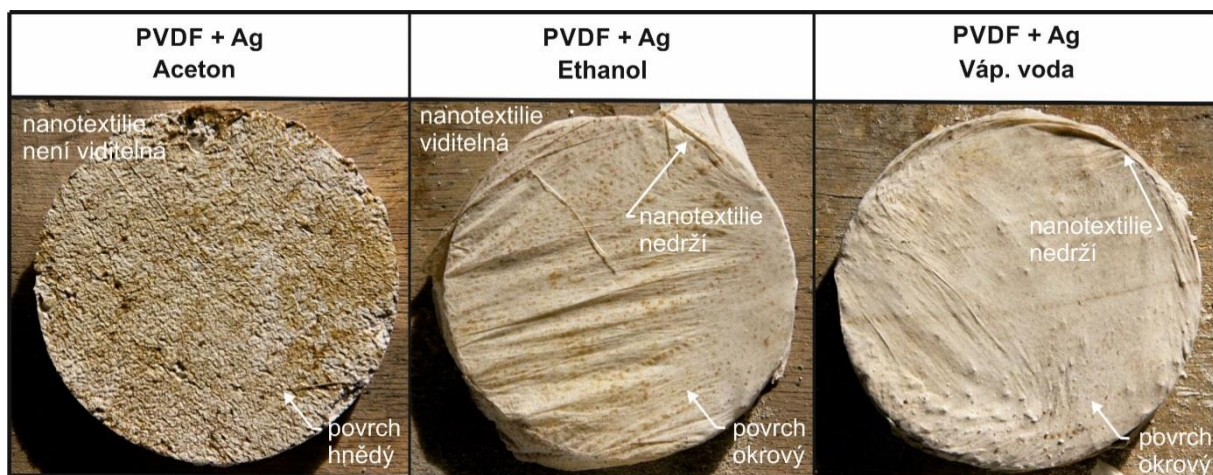
Obr. 80 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag

PVDF			PVDF + TiO ₂			PVDF + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
referenční vzorek č.34	referenční vzorek č.35	referenční vzorek č.36	referenční vzorek č.49	referenční vzorek č.50	referenční vzorek č.51	referenční vzorek č.52	referenční vzorek č.53	referenční vzorek č.54
								
není viditelná	viditelná, povrch bělavý	viditelná, povrch bílý, nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý, nedrží	není viditelná, povrch hnědý	viditelná, povrch okrový, nedrží	viditelná, povrch okrový, nedrží

Obr. 81 Fotografická dokumentace zkušebních vzorků omítek s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů TiO₂ a Ag a shrnutí výsledků aplikace pomocí acetonu, ethanolu a vápenné vody



Obr. 82 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO₂



Obr. 83 Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag

Výsledky provedeného laboratorního výzkumu aplikace (přilnavosti) nanotextilií PVB, Paraloid B72 a PVDF s vybranými prostředky (adhezivy) - aceton, ethanol, vápenná voda - lze klasifikovat jako neuspokojivé a nevyhovující. Tyto výsledky neumožňují aplikaci nanotextilií na vyzrálé povrchy vnitřních, resp. vnějších omítek.

8.3.2. OVĚŘENÍ MÍRY ADHEZE VYBRANÝCH NANOTEXTILIÍ NA POVRCH HISTORICKÝCH OMÍTEK POMOCÍ SKENOVACÍ MIKROSKOPIE

Cílem provedených zkoušek bylo ověření míry adheze vybraných nanotextilií na povrch vzorků omítky a vyhodnocení vlivu při aplikaci nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty Ag a TiO_2 . Pro všechny zkoušené varianty byly in situ odebrány vzorky vhodné pro skenovací elektronovou mikroskopii za účelem objektivního hodnocení a míry adheze nanotextilie na vzorku.

Ověření aplikovatelnosti vybraných nanotextilií na povrch vzorků historických omítek proběhlo v laboratoři FSv ČVUT v Praze při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 52 %. Přilnavost nanotextilií byla testována na vzorcích historické omítky (19. století) odebraných in – situ na hospodářském objektu kláštera premonstrátů v Teplé. Odebrané vzorky měly velikost cca 2 cm a nanotextilie na ně byly aplikovány shodným postupem pomocí prostředků vybraných na základě výsledků předchozí zkoušky (viz. kap. 8.3.1.), tj. acetonu, ethanolu a vápenné vody.

Pozn.: V laboratoři FSv ČVUT v Praze byl proveden rozbor historické omítky odebrané na hospodářském objektě v Teplé pomocí rentgenfluorescenčního spektrometru SPECTRO XEPOS. Chemické složení odebraného vzorku bylo zpracováno a vyhodnoceno pomocí softwaru, který je součástí měřicího přístroje. Ze stanovených procentuálních koncentrací vyplývá, že největší zastoupení má v omítce oxid křemičitý (SiO_2 , 42.47%), dalšími důležitými složkami jsou oxid vápennatý (CaO , 14.58%) a oxid železitý (Fe_2O_3 , 1.75%), dále v malých množstvích oxid sírový, oxid hlinitý a chlorid a oxid strontnatý (ostatní látky jsou v omítce zastoupeny ve stopových množstvích).

Struktura nanotextilií byla následně zkoumána skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Vega 3 (Oxford Instruments) při zvětšení 570x (spolupráce s laboratoří VŠCHT). Vzorky byly před měřením nazlaceny.

Výsledky ověření míry přilnavosti vybraných nanotextilií na povrch historických omítek pomocí skenovací mikroskopie

Ze snímků elektronové mikroskopie je patrné, že na přilnavost nanotextilií nemá vliv absence, resp. přítomnost dopantů (Obr. 84 – 90).

V případě užití organických rozpouštědel (aceton, ethanol) dochází převážně k rozrušení vlákně struktury nanotextilií a k rozpuštění nanotextilie do struktury omítky.

V případě aplikace nanotextilií pomocí vápenné vody byl povrch omítky bělavý, nanotextilie byla viditelná a nedošlo k nepřilnutí.

Výsledky skenovací elektronové mikroskopie vzorků historických omítek opatřených nanotextiliemi PVB, Paraloid B72 a PVDF s dopanty TiO_2 a Ag s acetonem prokázaly rozrušení vlákně struktury nanotextilií (Obr. 85 -90).

Obdobných výsledků, tj. rozrušení, popř. rozpuštění vlákně struktury nanotextilií, došlo i v případě aplikace nanotextilií s dopanty pomocí ethanolu, konkrétně u nanotextilií PVB s dopanty TiO_2 , Paraloid B72 s dopanty TiO_2 a Ag.

Výjimkou byla nanotextilie PVDF s dopanty TiO_2 s ethanolem, kde na snímcích SEM jsou jasně čitelná vlákna nanotextilie, přestože nanotextilie nebyla na povrchu vzorku opticky viditelná.

V ostatních případech nanotextilií, tj. nanotextilie PVB s dopanty Ag s ethanolem a nanotextilie PVDF s dopanty Ag s ethanolem, byla skenovací elektronovou mikroskopií prokázána méně výrazná struktura nanotextilií na povrchu historické omítky.

V případě nanotextilií PVB, Paraloid B72 a PVDF s dopanty TiO₂ a Ag aplikovaných pomocí vápenné vody, ukazují snímky SEM strukturu nanotextilie, ale neprokazují zapojení nanotextilie do struktury omítky.

V případě nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag při použití vápenné vody došlo k odpadnutí nanotextilie z povrchu zkušební vzorku historické omítky. Z uvedeného důvodu nebylo možné provést elektronovou mikroskopií vzorku.

Souhrnné vyhodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty na vzorky omítek odebrané z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé pomocí skenovací elektronové mikroskopie je uvedeno v Tab. 9.

Tab. 9 Hodnocení výsledků aplikace nanotextilií s vybranými adhezivy (aceton, ethanol a vápenná voda) na vzorky omítek odebraných z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé podle kritérií – z hlediska stupně narušení nanotextilie a kvality jejího přilnutí

	Ø			TiO ₂			Ag		
	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda
PVB	5	5	3	5	5	3	4	3	3
Paraloid B72	5	5	3	5	5	3	5	5	0
PVDF	5	3	3	5	5	3	4	4	3

Legenda:

0 – nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nězměněném stavu

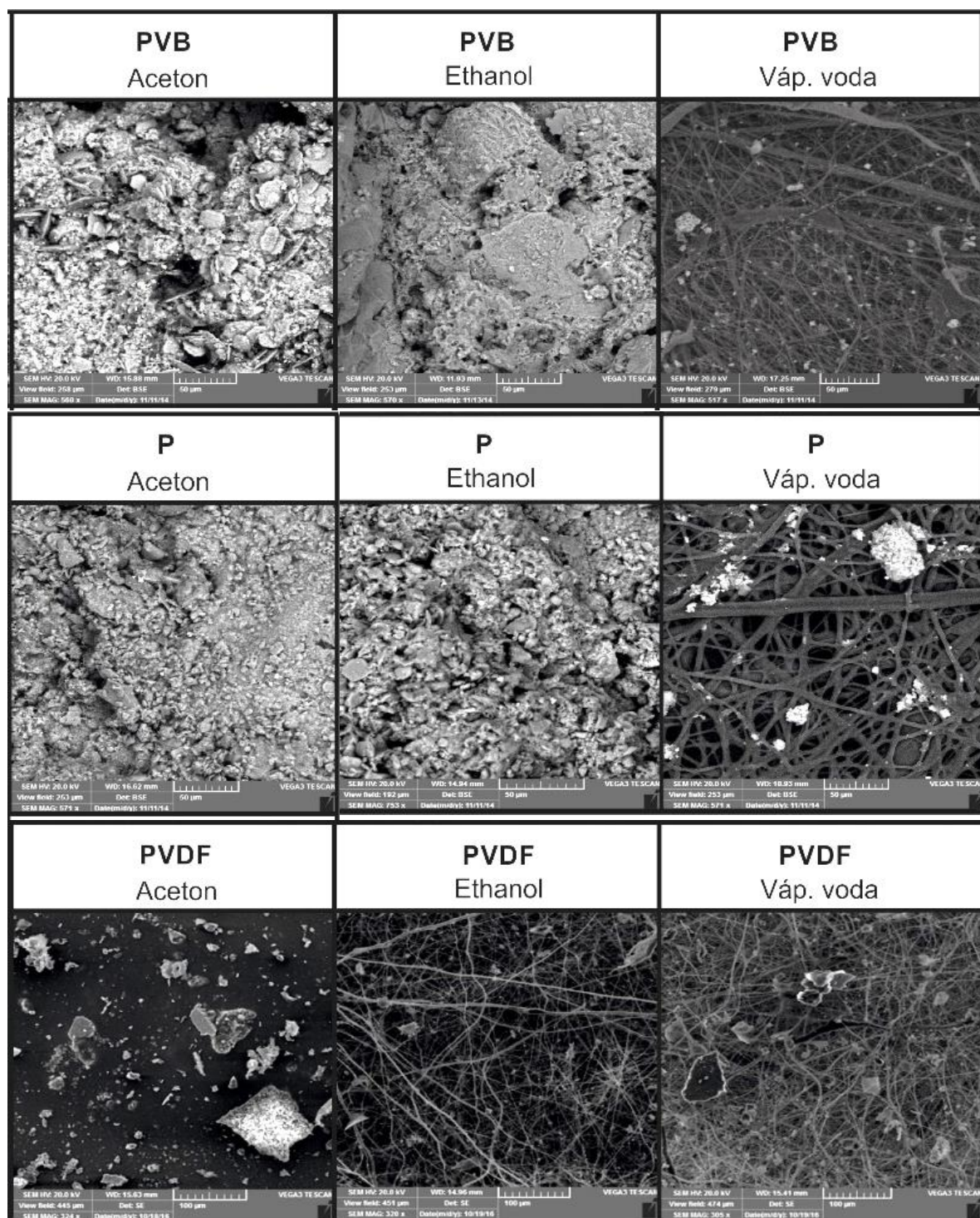
1 – došlo k částečnému rozpuštění nanotextilie, bez přilnutí na zkušební vzorek

2 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, došlo k jejímu naleptání / sražení / popř. jejímu poškození

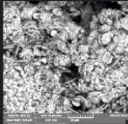
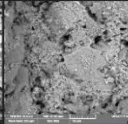
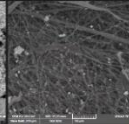
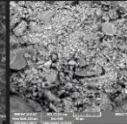
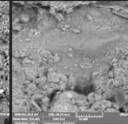
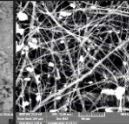
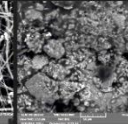
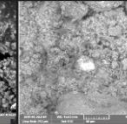
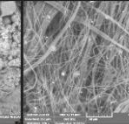
3 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná nanotextilní vrstva

4 – došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku, povrch je lehce bělavý (okrový)

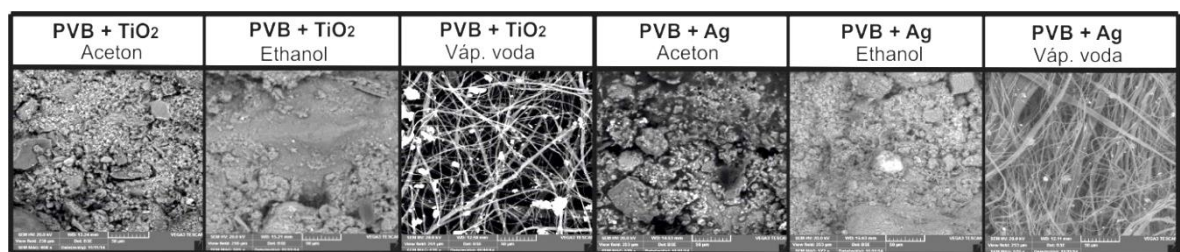
5 – došlo k celoplošnému přilnutí (zprůhlednění) nanotextilie do struktury vzorku, nanotextilie rozpuštěna



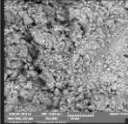
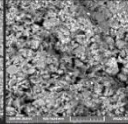
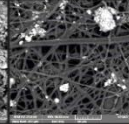
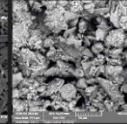
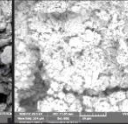
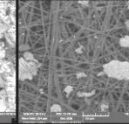
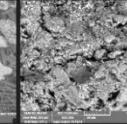
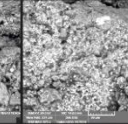
Obr. 84 Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB, Paraloid B72 (ozn. P) a PVDF (spolupráce s laboratoří VŠČHT)

PVB			PVB + TiO ₂			PVB + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý, neдрží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	není viditelná, povrch světle okrový	nerozpuštěná, povrch bělavý	nerozpuštěná, povrch bělavý

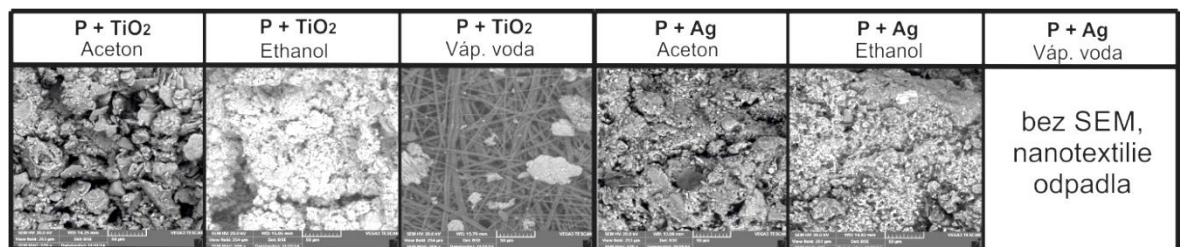
Obr. 85 SEM nanotextilií PVB bez dopantů, resp. s dopanty na zkušebních vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupráce s laboratoří VŠCHT)



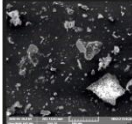
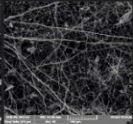
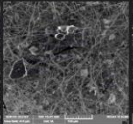
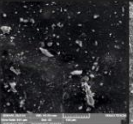
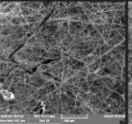
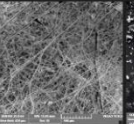
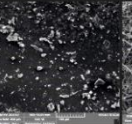
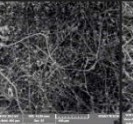
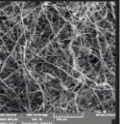
Obr. 86 Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií PVB s dopanty TiO₂ a Ag (spolupráce s laboratoří VŠCHT)

P			P + TiO ₂			P + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
není viditelná	není viditelná	viditelná, křehká, neдрží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	není viditelná	není viditelná	bez SEM, nanotextilie odpadla
								viditelná, povrch bílý, neдрží

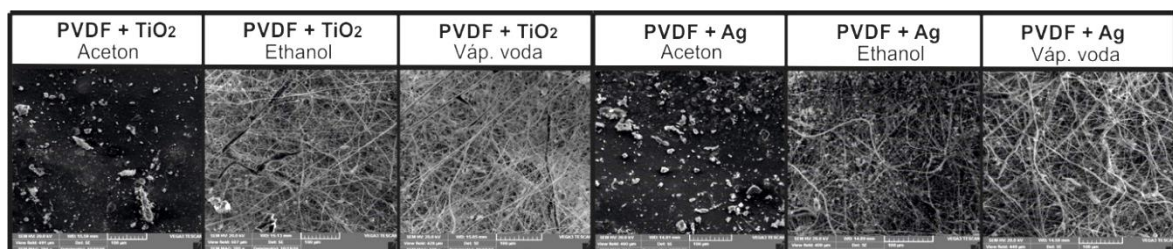
Obr. 87 SEM nanotextilií Paraloid B72 bez dopantů, resp. s dopanty na zkušebních vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupráce s laboratoří VŠCHT)



Obr. 88 Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií Paraloid B72 s dopanty TiO₂ a Ag (spolupráce s laboratoří VŠCHT)

PVDF			PVDF + TiO ₂			PVDF + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
není viditelná	viditelná, povrch bělavý	viditelná, povrch bílý, nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý, nedrží	není viditelná, povrch hnědý	viditelná, povrch okrový, nedrží	viditelná, povrch okrový, nedrží

Obr. 89 SEM nanotextilií PVDF bez dopantů, resp. s dopanty na zkušebních vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupráce s laboratoří VŠCHT)



Obr. 90 Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií PVDF s dopanty TiO₂ a Ag (spolupráce s laboratoří VŠCHT)

V případě nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag při použití vápenné vody došlo k odpadnutí nanotextilie z povrchu zkušebního vzorku historické omítky.

Souhrnné vyhodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty na vzorky omítek odebrané z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé pomocí skenovací elektronové mikroskopie je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 8 Hodnocení výsledků aplikace nanotextilií s vybranými adhezivy (aceton, ethanol a vápenná voda) na vzorky omítek odebraných z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé podle kritérií – z hlediska stupně narušení nanotextilie a kvality jejího přilnutí

	Ø			TiO ₂			Ag		
	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda
PVB	5	5	3	5	5	3	4	3	3
Paraloid B72	5	5	3	5	5	3	5	5	3
PVDF	5	3	3	5	5	3	4	4	3

Legenda:

0 – nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nězměněném stavu

1 – došlo k částečnému rozpuštění nanotextilie, bez přilnutí na zkušební vzorek

2 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, došlo k jejímu naleptání / sražení / popř. jejímu poškození

3 – nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná nanotextilní vrstva

4 – došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku, povrch je lehce bělavý (okrový)

5 – došlo k celoplošnému přilnutí (zprůhlednění) nanotextilie do struktury vzorku, nanotextilie rozpuštěna

8.3.3. APLIKACE NANOTEXTILÍ IN-SITU: KLÁŠTER PREMONSTRÁTŮ V TEPLÉ¹⁶³

Předmětem této fáze výzkumu bylo ověření přilnavosti a míry zachování původní struktury materiálu.

Ověření aplikovatelnosti vybraných nanotextilí bez dopantů a nanotextilí s nanočásticemi Ag a TiO₂ bylo také provedeno na povrch historický omítky in-situ na hospodářském objektu v areálu kláštera premonstrátů v Teplé (Obr. 91)^{164, 165}.

Na historickou omítku hospodářského objektu v areálu kláštera v Teplé, která byla identifikována jako vápenná, byla provedena aplikace vzorků nanotextilí PVB, PVDF a Paraloid B72 o rozměrech 10x10 cm pomocí acetonu, ethanolu a vápenné vody při povrchové teplotě 15°C, vlhkosti omítek 15% a pH 7.5 (Obr. 92).



Obr. 91 Klášter premonstrátů v Teplé: a) detail degradované omítky na hospodářském objektu; b) letecký pohled na areál kláštera (<http://www.strukturalni-fondy.cz>); c) Hospodářský objekt, na kterém byla provedena aplikace nanotextilí in-situ

Před nanesením nanotextilie bylo na povrch omítky nanесeno příslušné množství aplikačního prostředku a poté byly na povrch omítky aplikovány jednotlivé nanotextilie (PVB bez nanočástic,

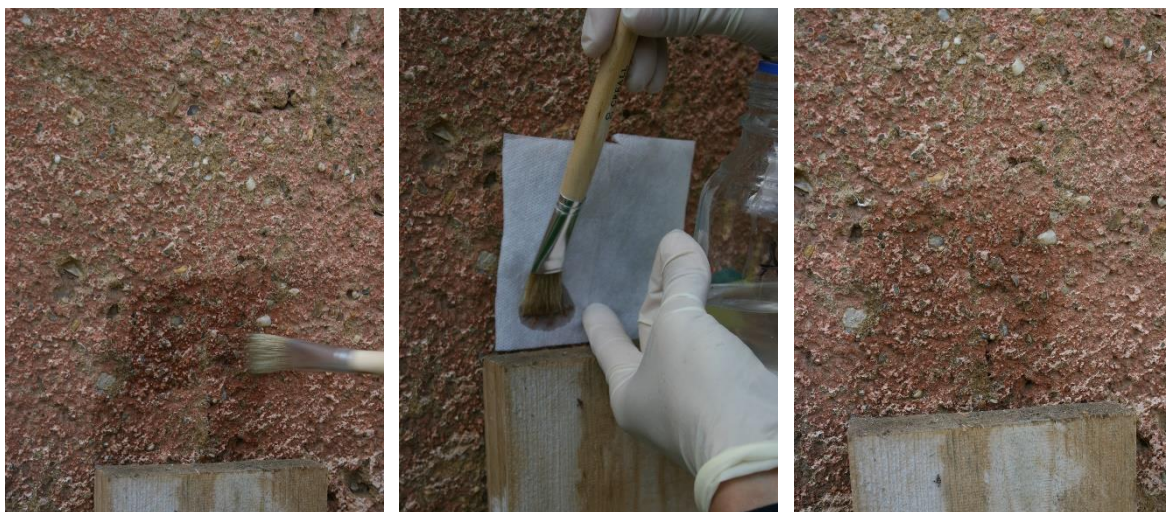
¹⁶³ ŠMIDTOVÁ, M., KROFTOVÁ, K. : Applicability of selected nanotextiles on surfaces of historic plaster in-situ, In: Sanace a rekonstrukce staveb 2014 a CRRB -16th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Buildings. Praha: Vědeckotechnická společnost pro sanace staveb a péči o památky WTA CZ, 2014, pp. 172. ISBN 978-80-02-02539-9.

ŠMIDTOVÁ, M., KROFTOVÁ, K. : In Situ Applicability of Selected Nanotextiles on Surfaces of Historic Plasters, In: Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings (CRRB 2014). Pfaffikon: Trans Tech Publications Inc., 2015, pp. 44-48. Advanced Materials Research Vol. 1122. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-506-9. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.1122.44>

¹⁶⁴ Klášter premonstrátů v Teplé byl založen ve 2. polovině 12. století. Současná podoba areálu je výsledkem rozsáhlé barokní přestavby podle plánů K.I.Dientzenhofera na počátku 18. století. Během 2. poloviny 20. století došlo v důsledku nevhodných stavebních úprav a zanedbáním průběžné údržby k rozvinutí degradačních procesů a zchátrání celého areálu. Neudržované povrchy venkovních fasád hospodářských objektů, které byly dlouhodobě vystaveny působením cyklických změn vlhkosti a teploty a škodlivých látek obsažených v ovzduší přispěly k významnému degradačnímu poškození historických omítek.

¹⁶⁵ KROFTOVÁ, K., et al: The application of nanotextiles in conservation of the Premonstratensian monastery In: REHAB 2015 - Proceedings of the 2nd International Conference on Preservation, Maintenance and Rehabilitation of Historic Buildings and Structures. Barcelos: Green Lines Institute for Sustainable Development, 2015, pp. 165-171. ISBN 978-989-8734-10-5.

s nanočásticemi TiO_2 , s nanočásticemi Ag, Paraloid B72 bez nanočástic, s nanočásticemi TiO_2 a s nanočásticemi Ag, PVDF bez nanočástic, s nanočásticemi TiO_2 a s nanočásticemi Ag, tj celkem bylo testováno 27 vzorků, Obr. 93). Nanotextilie byly aplikovány na omítku na nosné textlii, ošetřeny příslušným prostředkem a houbičkou vtlačeny do omítky (Obr. 93). Nosná textilie byla po aplikaci na povrch historické omítky jednoduše odstraněna.



Obr. 92 Postup aplikace nanotextilií v in-situ (zleva: a - povrch omítky opatřen aplikačním prostředkem, b - nanesení nanotextilie na spunbondu, přetření aplikačním prostředkem, sejmutí spunbondu, c - povrch po aplikaci nanotextilie)

Výsledky hodnocení výzkumu aplikace nanotextilií in situ

Vlastní zapojení nanotextilií do struktury historické omítky bylo v některých případech nevyhovující.

V případech, kdy byla použita vápenná voda jako adhezivum zůstává nanotextilie na povrchu omítky nerozpuštěná, špatně přilnutá, bez adheze, odpadáva a povrch omítky je bělavý. V případech PVB a Paraloid B72 bez dopantů, s dopanty TiO_2 i s dopanty Ag nanášených pomocí vápenné vody se nepodařilo nanotextilie aplikovat.

Nanotextilie, zejména v případě aplikace pomocí acetonu a ethanolu, nejsou na povrchu omítek viditelné, došlo k jejich rozpuštění a povrch omítky zůstává nezměněn.

Mezi uspokojivé výsledky aplikace nanotextilií na povrch vnější omítky je možné zařadit nanotextilie PVB bez dopantů i s dopanty aplikované pomocí acetonu a ethanolu. U těchto nanotextilií došlo k částečnému zapojení do struktury omítky a nedošlo ke změně barevnosti (Obr. 94).

Nanotextilie PVDF se ve většině případů nepodařilo úspěšně aplikovat na povrch historické degradované omítky (viz Obr. 93), nanotextilie odpadávala, příp. zůstala na povrchu nepřilnutá, deformovaná.

	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
PVB									
	rozpuštěno	rozpuštěno	nepřilnuto	zbytky nerozpuštěné	není viditelná	houbičkou vtlačena nedrží	není viditelná	není viditelná	přilnutá po zaschnutí odpadá
P									
	rozpuštěno	rozpuštěno	houbičkou vtlačena	zbytky nerozpuštěné	není viditelná	houbičkou vtlačena nedrží	zbytky špatně přilnutá (křehká)	povrch bělavý místy viditelná	přilnutá po zaschnutí viditelná
PVDF									
	rozpuštěno	přilnutá po zaschnutí odpadá	nepřilnuto	rozpuštěno	přilnutá po zaschnutí odpadá	přilnutá po zaschnutí odpadá	nepřilnuto	nepřilnuto	přilnutá po zaschnutí odpadá
				TiO ₂			Ag		

Obr. 93 Fotografická dokumentace a shrnutí výsledků aplikace vzorků nanotextilií na vápennou omítku hospodářského objektu v areálu kláštera v Teplé.

PVB	⊖	TiO ₂	Ag	P	⊖	TiO ₂	Ag
Po aplikaci				Po aplikaci			
Po 2 týdnech				Po 2 týdnech			

Obr. 94 Detaily poškozených nanotextilií PVB a Paraloid B72 (ozn. P) aplikovaných s vápennou vodou po nanesení a po dvou týdnech (šipky ukazují na kritická místa aplikace nanotextilií)

Ve srovnání s laboratorním výzkumem (viz. kap. 8.3.2) byly dosaženy rozdílné výsledky. Méně příznivé výsledky aplikace nanotextilií in-situ potvrzují vliv některých faktorů jako např. znečištění, narušení povrchové struktury a relativní vlhkosti a teploty prostředí, popř. podkladního materiálu (omítky). Z výsledků provedené zkoušky je zřejmé, že s klesající teplotou a relativní vlhkostí se snižuje úspěšnost aplikace nanotextilií. Nejvýznamnější rozdíl v úspěšnosti aplikace byl zaznamenán v případě nanotextilie PVDF (nanotextilií se pomocí ethanolu a vápenné vody nepodařilo aplikovat).

Provedený experiment ukázal na význam struktury povrchu, kdy na povrchu s méně výraznou strukturou a menší zrnitostí je adheze nanotextilií úspěšnější než na drsném, hrubozrnném povrchu.

Souhrnné hodnocení výsledků aplikace nanotextilií bez dopantů, resp. s dopanty na vzorky omítek odebrané z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé je uveden v Tab. 10.

Tab.10 Hodnocení výsledků aplikace nanotextilií s vybranými adhezivy (aceton, ethanol a vápenná voda) na vzorky omítek odebraných z hospodářského objektu kláštera premonstrátů v Teplé podle kritérií – ověření přilnavosti a míry zachování původní struktury materiálu

	Ø			TiO ₂			Ag		
	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda	Aceton	Ethanol	Váp.voda
PVB	5	5	3	5	5	3	4	3	3
Paraloid B72	5	5	3	5	5	3	5	5	3
PVDF	5	1	1	5	1	1	1	1	1

Legenda:

0 – nedošlo k přilnutí nanotextilie ani k její reakci s rozpouštědlem, nanotextilie zůstala v nězměněném stavu

1 – došlo k částečnému rozpuštění nanotextilie, bez přilnutí na povrch omítky

2 – nanotextilie byla přenesena na povrch omítky, došlo k jejímu naleptání / sražení / popř. jejímu poškození

3 – nanotextilie byla přenesena na povrch omítky, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná nanotextilní vrstva

4 – došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury omítky, povrch je lehce bělavý (okrový)

5 – došlo k celoplošnému přilnutí (zprůhlednění) nanotextilie do struktury omítky, nanotextilie rozpuštěna

8.3.4. EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM ZMĚNY BAREVNOSTI VLIVEM APLIKACE NANOTEXTILIÍ NA POVRCH OMÍTKY

Předmětem těchto laboratorních zkoušek bylo ověření vlivu vybraných nanotextilií na barevnost povrchu historických omítek (resp. přírodních kamenů a dřeva¹⁶⁶), zejména odolnost a barevná stálost vzhledem k účinkům a vlivům vnějšího prostředí. Vliv samotných nanotextilií na změnu barevnosti je ovlivněn jejich charakterem a hustotou vláken. Aplikace nanotextilií může vyvolat bělavou až zažloutlou změnu barevnosti povrchu omítek.

Barvu je možné charakterizovat pomocí tří parametrů: odstín (barevný tón), sytost (čistota barvy) a jas (množství světla odraženého vzorkem) a jejím grafickým znázorněním je barevný prostor *CieLab* L^*a^*b . Barevný prostor *CieLab* L^*a^*b popisuje všechny barvy a odstíny, které je lidský zrak schopen vnímat – tj. „to, co jsme schopni vidět my – lidé“ (Obr. 95).

V rámci experimentálních zkoušek byla provedena série laboratorních testů, které měly ověřit změnu barevnosti zkušebních vzorků vyvolanou aplikací nanotextilií. Pro tyto experimentální zkoušky byly použity nanotextilie získané zvlákněním polymerů PVB, Paraloidu B72 a PVDF.

Pozn.: Pro účely měření míry barevných změn omítek po aplikaci vybraných nanotextilií byly v laboratořích Fakulty stavební ČVUT v Praze připraveny zkušební vzorky se složením maltové směsi: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 12,5 kg říčního písku (frakce 0-2 mm), 3,5 l vody, které odpovídá původní receptuře barokní omítky stanovené na základě rozboru omítky odebrané z historické stavby. Pro experimentální zkoušky byly použity vzorky o průměru cca 10 cm, tloušťce cca 1,5 cm. Povrch omítky byl v plastové skruži vyrovnán dřevěným hladítkem a ponechán 28 dní zrát při průběžném vlhčení.

Změna barevnosti byla měřena na referenčním vzorku omítky bez aplikace nanotextilií, na vzorcích omítek s aplikovanými nanotextiliemi a následně po vystavení vzorků omítek umělému stárnutí denním světlem. Testované vzorky omítek byly vystaveny ozáření v rovině vzorku 18 W/m² po dobu 240 hodin, teplota 29±1 °C a RV 27±3 %. Barevnost vzorků byla měřena spektrofotometrem Datacolor Merkur 2000 (přenosný přístroj pro měření barevných změn povrchů) v barevném prostoru *CieLab*

¹⁶⁶ V rámci experimentálních zkoušek byl také ověřován vliv nanotextilií na povrchy dřeva a kamene.

Odborný text ke státní závěrečné zkoušce: ŠMIDTOVÁ, M. Neinvazivní metody stabilizace a zpevňování konstrukcí historických a památkově chráněných objektů pomocí nanotechnologie, 2016

L^*a^*b na pracovišti Ústavu chemické technologie restaurování památek VŠCHT v Praze¹⁶⁷. Z naměřených hodnot byla vypočítána celková změna barevnosti po expozici vzorků UV záření a hodnoty byly porovnány s hodnotou celkové barevné difference neošetřené referenční omítky. Pro hodnocení změn barevnosti byla použita stanovená stupnice v intervalu $<0 ; 12>$ (do 0,2 zanedbatelná; 0,2 – 0,5 velmi malá; 0,5 – 1,5 malá; 1,5 – 3,0 významná; 3,0 – 6,0 velmi významná; 6,0 – 12,0 silná; $>12,0$ velmi silná).

Pozn.¹⁶⁸: Barevná difference byla vyjádřena pomocí odchylky ΔE , která je definována na základě rozdílů mezi jednotlivými souřadnicemi (osy L^* , a^* , b^*) porovnávaných parametrů (Obr.96). Barevná diferenciace ΔE tedy číselně popisuje

rozdíl dvou barev a je vyjádřena matematickým vzorcem:

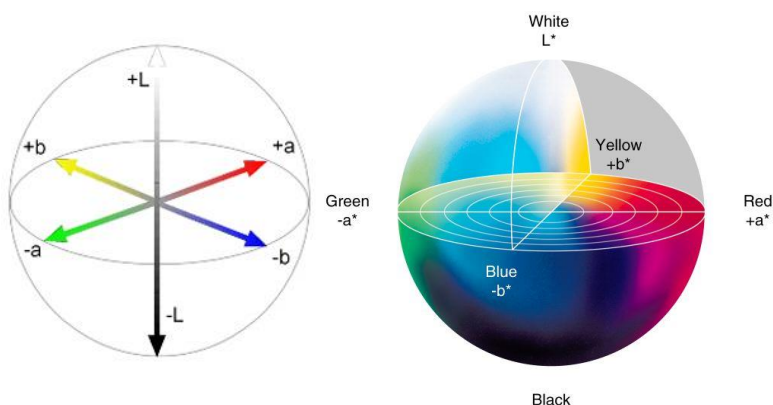
$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2},$$

kde ΔE je odchylka barevné diferenciace,

ΔL^* je jasová odchylka,

Δa^* , Δb^* jsou odchylky chromatických souřadnic,

je-li jasová odchylka $\Delta L^* > 0$, vzorek je světlejší (a naopak jsou-li hodnoty jasové odchylky záporné, je vzorek tmavší), jsou-li odchylky chromatických souřadnic $\Delta a^* > 0$ vzorek je červenější (a naopak $\Delta a^* \leq 0$ je vzorek zelenější), $\Delta b^* > 0$ vzorek je žlutější (a naopak modřejší) a celkově, pokud je objektivní odchylka barevné diferenciace ΔE (rozdíl barev) menší než 1, je barevná změna zanedbatelná.



Obr. 95 Pravoúhlý souřadnicový systém barevného prostoru CieLab L^*a^*b (navržen Mezinárodní komisí pro osvětlení v roce 1976). Pravoúhlý souřadnicový systém je tvořen třemi osami: osou nepestrosti (osa jasu) s označením L^* a dále dvěma osami: zelenočervenou (označení a^*) a modrožlutou (označení b^*).

Výsledky výzkumu změny barevnosti vlivem aplikace nanotextilií na povrch omítky¹⁶⁹

Naměřené experimentální výsledky ukázaly, že nanotextilie PVB bez dopantů, resp. s dopanty TiO_2 aplikované organickými rozpouštědly (acetone a ethanolem) neovlivnily barevnost historické omítky, tj. naměřené hodnoty byly v intervalu $<0; 0,2>$.

V případě nanotextilie PVB bez dopantů a vápenné vody jako adheziva byla podle stupnice naměřená hodnota barevné změny velmi významná ($\Delta E = 4,67$). V ostatních případech nanotextilií PVB s dopanty TiO_2 ($\Delta E = 8,26$) a Ag ($\Delta E = 9,97$) aplikované pomocí vápenné vody, PVB s dopanty Ag s ethanolem ($\Delta E = 9,73$) a acetone ($\Delta E = 11,42$) byly barevné změny silné (Obr. 96).

¹⁶⁷ Charakterizace vybraných povrchových vlastností materiálů, dostupné online:

http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjdlzXuvDXAhUEaRQKHWWwAhcQFgg nMAA&url=http%3A%2F%2Fuat.vscht.cz%2Fdownload.php%3Ff%3D25%26n%3D9_charakterizace_vybranych_povrchovy_ch_vlastnosti_materialu.pdf&usg=AOvVaw10olvskY7qFTZpOhKRt409

¹⁶⁸ Dostupné online: http://www.fch.vut.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf

<http://cmp.felk.cvut.cz/~hlavac/TeachPresCz/11DigZprObr/04ColorImagCz.pdf>

http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjdlzXuvDXAhUEaRQKHWWwAhcQFgg nMAA&url=http%3A%2F%2Fuat.vscht.cz%2Fdownload.php%3Ff%3D25%26n%3D9_charakterizace_vybranych_povrchovy_ch_vlastnosti_materialu.pdf&usg=AOvVaw10olvskY7qFTZpOhKRt409

¹⁶⁹ KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M.: Determination of properties of selected nanotextiles - resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness, In: Structural Faults and Repair - 2014. Edinburgh: Engineering Technics Press Edinburgh, 2014, ISBN 0-947644-75-X. Available from: <http://www.structuralfaultsandrepair.com/>

Vzorky historických omítek opatřených nanotextiliemi Paraloid B72 vykazovaly lepší výsledky, než bylo dosaženo u vzorků opatřených nanotextilií PVB.

V případě aplikace nanotextilií Paraloid B72 bez dopantů, příp. s dopanty Ag a TiO₂ pomocí organických rozpouštědel (aceton, ethanol) nedošlo k žádné změně barevnosti, tj. naměřené hodnoty byly podle stupnice zanedbatelné.

V případě aplikace nanotextilií Paraloid B72 vápennou vodou jako adhezivem byly výsledky obdobné jako u nanotextilií PVB, kdy měření prokázalo silné barevné změny, tj. v intervalu 6,0 – 12,0. Nejnižší změna barevnosti byla naměřena u nanotextilie Paraloid B72 bez dopantů, kdy hodnota ΔE dosahovala 7,35. U nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO₂ byla dosažena celková míra změny barevnosti $\Delta E = 8,89$. Nejhorších výsledků, tj. $\Delta E = 10,24$ bylo naměřeno u nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag (Obr. 97).

Celková změna barevnosti	Vyhodnocení
zanedbatelná (<0,2)	PVB A PVB E PVB TiO ₂ A PVB TiO ₂ E P A PE P TiO ₂ A P TiO ₂ E P Ag A P Ag E PVDF A PVDF TiO ₂ A PVDF TiO ₂ E
velmi malá (<0,2 - 0,5>)	PVDF E (0,4)
malá (<0,5 - 1,5>)	
významná (<1,5 - 3,0>)	
velmi významná (<3,0 - 6,0>)	PVB VV (4,67)
silná (<6,0 - 12,0>)	P VV (7,35) PVDF TiO ₂ VV (7,51) PVB TiO ₂ VV (8,26) PVDF VV (8,67) P TiO ₂ VV (8,89) PVB Ag E (9,73) PVB Ag VV (9,97) P Ag VV (10,24) PVB Ag A (11,42)
velmi silná (>12,0)	PVDF Ag VV (12,21) PVDF Ag E (12,97) PVDF Ag A (14,03)

Tab. 11 Vyhodnocení celkové změny barevnosti

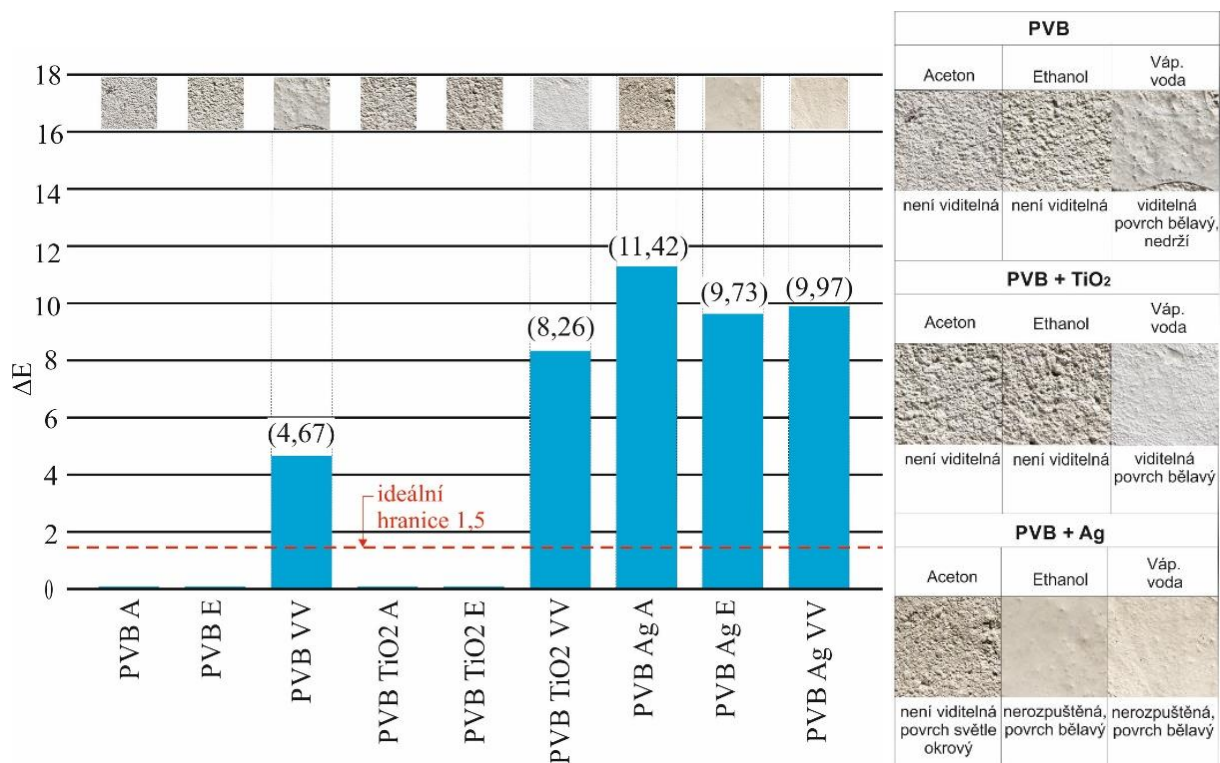
Nejhorších výsledků bylo dosaženo u nanotextilie PVDF. Pouze u tří vzorků nedošlo ke změně barevnosti historické omítky: nanotextilie PVDF bez dopantů aplikovaná pomocí acetonu a nanotextilie PVDF s dopanty TiO₂ aplikovaná pomocí acetonu a ethanolu (Obr. 98).

Nejmenší naměřená hodnota barevné změny, tj. velmi malá barevná změna <0,2 – 0,5>, byla naměřena u nanotextilie PVDF bez dopantů aplikované pomocí ethanolu ($\Delta E = 0,4$). V případě nanotextilie PVDF s dopanty TiO₂ aplikované vápennou vodou byly naměřené hodnoty změn barevnosti silné <6,0 – 12,0>. Nejhorší výsledky, tj. velmi silná změna barevnosti, byly naměřeny u nanotextilií PVDF s dopanty Ag, kdy naměřené změny barevnosti přesáhly hodnotu 12,0.

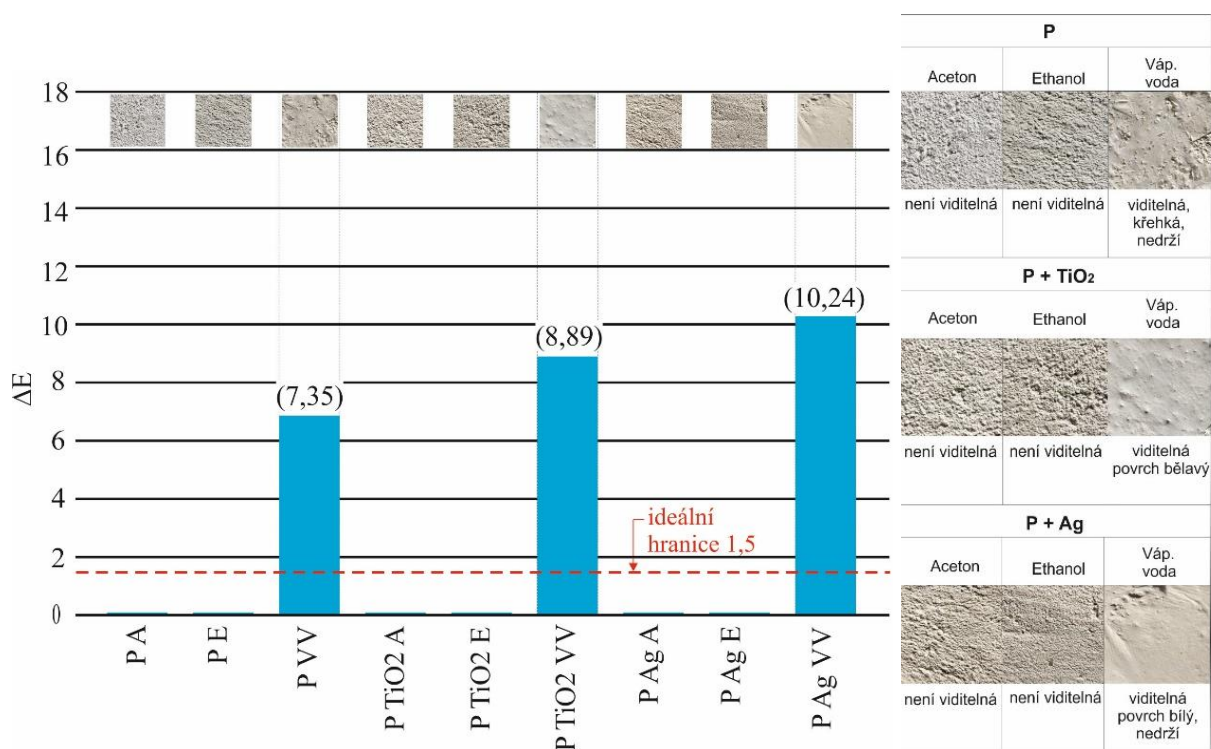
Celkový přehled naměřených výsledků změn barevnosti je uveden na Obr. 96 - 98 a v Tab. 11.

Pro použití nanotextilií v konzervátorsko-restaurátorské

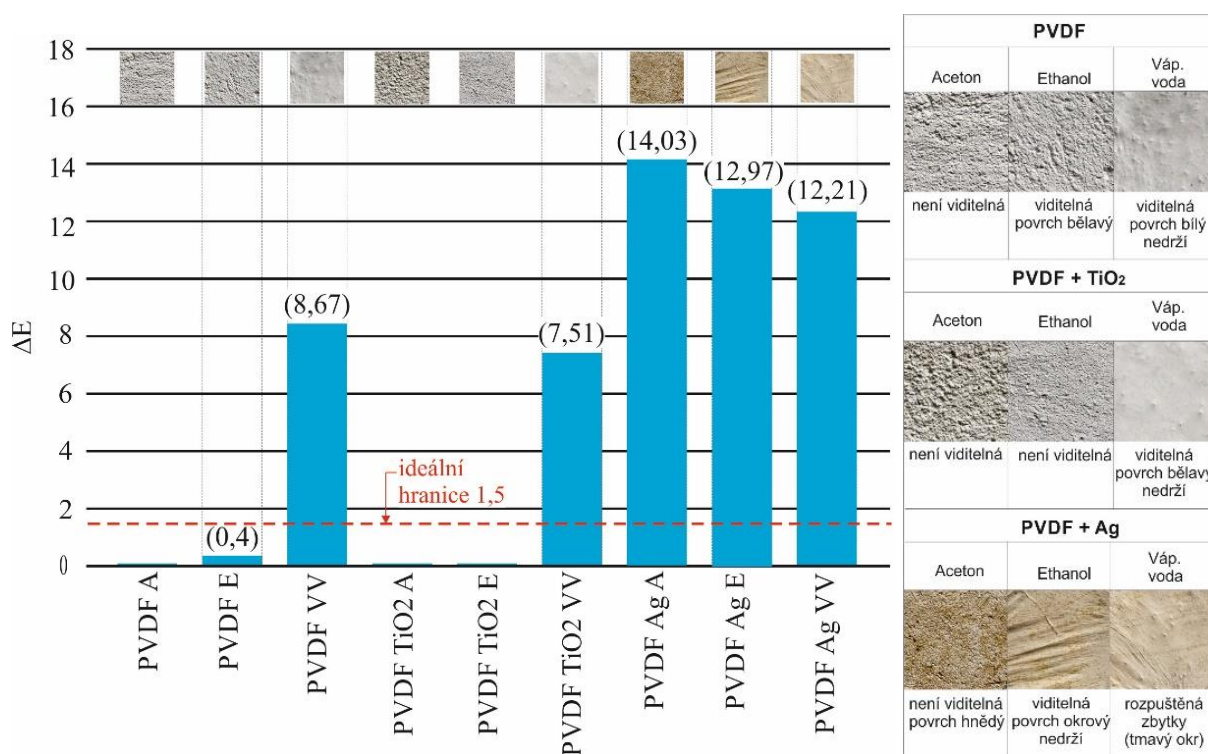
praxi by z hlediska zachování původní barevnosti bylo možné použít pouze varianty nanotextilií, u kterých došlo k zanedbatelné až velmi malé změně barevnosti (viz Tab. 11).



Obr. 96 Závislost změny barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVB (spolupráce s laboratoří VŠCHT), Legenda: A – aplikace acetonem, E – aplikace ethanolem, VV – aplikace vápennou vodou



Obr. 97 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií Paraloid B72 (spolupráce s laboratoří VŠCHT), Legenda: A – aplikace acetonem, E – aplikace ethanolem, VV – aplikace vápennou vodou



Obr. 98 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVDF (spolupráce s laboratoří VŠCHT),
Legenda: A – aplikace acetonem, E – aplikace ethanolem, VV – aplikace vápennou vodou

Vzhledem k dříve uvedeným problémům spojeným s aplikací nanotextilií na povrch omítek (nedostatečnou přilnavostí nanotextilií, popř. rozpuštění nanovláken) je nutné výsledky laboratorních zkoušek změny barevnosti vlivem aplikace nanotextilií na povrch omítky hodnotit jako informativní.

8.3.5. STANOVENÍ DIFÚZNÍHO EKVIVALENTU TLOUŠTKY VZDUCHOVÉ VRSTVY HISTORICKÝCH OMÍTEK OPATŘENÝCH NANOTEXTILIÍ

Laboratorní zkoušky byly zaměřeny na porovnání difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy (s_d) u vápenných omítek, které byly opatřeny vybranými nanotextiliemi (PVB, PVDF a Paraloid B72). Cílem experimentu bylo porovnání změn prostupu vodní páry – difúzního odporu - omítek bez nanotextilií s omítkami opatřenými nanotextiliemi tak, aby byly zachovány charakteristické materiálové vlastnosti omítek a co nejvíce se prodloužila jejich živostnost.

Pozn.: Vlhkostní vlastnosti stavebních hmot představují velmi důležité parametry, které mohou být při nesprávném použití materiálů v konstrukcích zdrojem poruch, které ve svém důsledku sníží trvanlivost a životnost stavební konstrukce a negativně ovlivní jejich funkčnost. Difuze je samovolný proces, během kterého jsou částice jedné látky rozptýlovány v rozpouštědle. Vodní pára se samovolně šíří difúzními pochody z míst o vyšším tlaku vodní páry do míst s nižším tlakem. Pro všechny samovolné děje v přírodě je typické, že vždy směřují k vyrovnávání tlaků, koncentrací a teplot. Rychlost šíření částic je ovlivněna velikostí částic, teplotou i vlastnostmi prostředí. Povrchové úpravy vnějšího zdiva hrají významnou roli při výměně vodní páry mezi podkladem a vnější atmosférou, zároveň odolávají změnám rozdílů teplot a povětrnostním vlivům. Součinitel difúze vodní páry se ve stavební praxi používá k obecnému vyjádření difúzní propustnosti stavebních materiálů pro vodní páru.¹⁷⁰

Experimentální zkoušky stanovení difuze vodní páry byly provedeny podle normy ČSN EN ISO 7783 – 2 Nátěrové hmoty – Povlakové materiály a povlakové systémy pro vnější zdivo a beton – Část 2: Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru (ISO 7783/2:1999). Tato evropská norma blíže

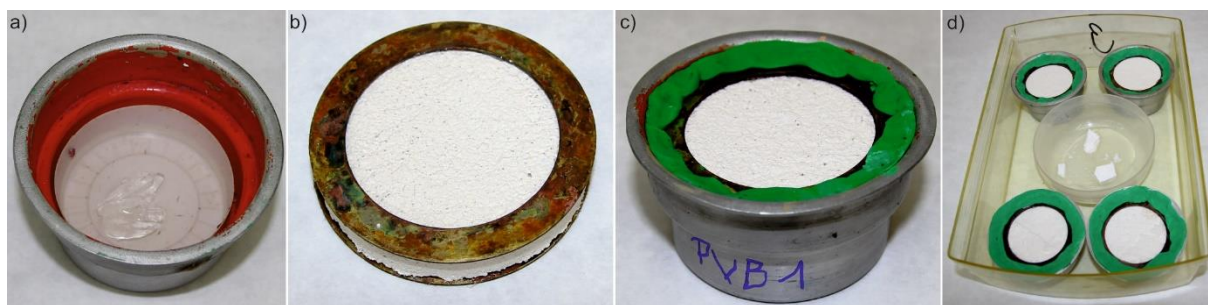
¹⁷⁰ VEVEŘKA, J. a kol.: Stavební tepelná technika a energetika budov, 1. vydání. Brno: Vutium, 2006

specifikuje metody pro stanovení stupně propustnosti vodní páry pro povlakové materiály a povlakové systémy na porézních podkladech (zdivo, omítky aj.).

Laboratorní měření bylo provedeno na 8 zkušebních vzorcích vápenných omítek kruhového průřezu o průměru 60 mm, tloušťce cca 6 mm, pomocí metody wet cup.

Pozn: Zkušební vzorky byly vyrobeny v laboratořích Fakulty stavební ČVUT v Praze a složení maltové směsi bylo následující: 5kg suchého vápenného hydrátu, 12,5kg říčního písku (frakce 0-2mm), 3,5l vody. Povrch omítky byl v plastové skruži vyrovnán dřevěným hladítkem a ponechán 28 dní zrát při průběžném vlhčení.

Zkušební vzorky byly pečlivě pečlivě zatěsněny a umístěny do hliníkových misek obsahujících nasycený roztok dihydrogenfosforečnanu amonného, který vytvořil atmosféru o relativní vlhkosti 95%. Z druhé strany byly uzavřeny zkušebním filmem s vytvořenou relativní vlhkostí 50%. Vnější strana zkušební vzorku opatřena nanotextilií byla umístěna směrem do prostředí s nižší relativní vlhkostí (Obr.100). Zatěsněné misky se zkušebními vzorky byly umístěny do zkušebního zařízení se stálým prostředím – konstantní teplotou 23°C a vlhkostí 95%, resp. z vnější strany 50%, a podle úbytku hmotnosti v čase byly stanoveny difúzní vlastnosti zkoušeného materiálu.



Obr. 99 Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru: a) Hliníková miska obsahující nasycený roztok dihydrogenfosforečnanu amonného; b) Referenční vzorek omítky umístěný do skruži pro zajištění dostatečného utěsnění; c) Zkušební vzorek vsazený do hliníkové misky; d) Uzavřený zkušební systém se stabilní teplotou a relativní vlhkostí

Ve stanovených časových intervalech (± 24 h) byly vzorky omítky (vždy dva vzorky od jedné omítky) váženy s přesností na 0,001 g.

Celková doba trvání zkoušky a postupný úbytek hmotnosti zkušebních vzorků jsou zaznamenány v tabulce (viz Tab. 12).

Laboratorní testy byly ukončeny po naměření tří po sobě jdoucích hodnot, které tvořily přímku. Výsledky laboratorních testů byly zaznamenány graficky jako změna (úbytku) hmotnosti v závislosti na čase. Pro výpočet byla vzata do úvahy pouze přímková část grafu (Obr. 100, 101).

Pro každý zkušební vzorek byla vypočítána z celkového rozdílu hmotnosti pro každý časový interval míra propustnosti Δm_i [g/h] (viz Tab. 12) podle vztahu:

$$\Delta m_i = (m_1 - m_2) / (t_2 - t_1)$$

kde: m_1 , m_2 je celková hmotnost [g],

t_1 , t_2 je čas [h].

Prostupnost pro vodní páru V [g/m².den] byla vypočítána pro každý vzorek z Δm_i (viz Tab.12) podle vztahu:

$$V = 24 \times \Delta m_i / A_i$$

kde: Δm_i je míra propustnosti [g/h];

A_i je plocha zkušební vzorku [mm²].

Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy s_d [m] (viz Tab. 12) byl vypočítán podle vztahu:

$$s_d = 21 / V$$

kde: V je propustnost pro vodní páru [g/m²].

Tab.12 Úbytek hmotnosti zkušebních vzorků

Úbytek hmotnosti zkušebních vzorků (g)												
		M1/T1 11.10. 10:50	M2/T2 14.10. 11:00	M3/T3 15.10. 11:00	M4/T4 16.10. 11:00	M5/T5 17.10. 10:55	M6/T6 18.10. 11:00	M7/T7 19.10. 11:07	M8/T8 20.10. 11:13	M9/T9 21.10. 11:07	M10/T10 22.10. 11:03	M11/T11 23.10. 10:58
Ref	1	121,419	120,968	120,755	120,547	120,340	120,093	119,852	119,631	119,406	119,405	119,405
	2	120,196	119,690	119,455	119,224	119,016	118,771	118,533	118,303	118,085	118,084	118,084
PVB	1	122,440	122,016	121,791	121,579	121,381	121,169	120,962	120,750	120,543	120,543	120,542
	2	127,392	126,98	126,766	126,565	126,353	126,149	125,943	125,747	125,551	125,550	125,550
P	1	113,351	112,901	112,675	112,468	112,267	112,021	111,779	111,545	111,326	111,326	111,326
	2	111,998	111,510	111,285	111,067	110,866	110,629	110,399	110,185	109,972	109,972	109,971
PVDF	1	111,715	111,291	111,070	110,861	110,671	110,448	110,234	110,031	109,829	109,829	109,828
	2	129,911	129,504	129,278	129,064	128,844	128,629	128,401	128,189	127,995	127,995	127,995

Legenda: R – referenční vzorek, samotná omítka bez nanotextilie; Paraloid B72 – omítka opatřena nanotextilií Paraloid B72; PVDF – omítka opatřena nanotextilií PVDF; PVB – omítka opatřena nanotextilií PVB

Výsledky laboratorního výzkumu difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy historických omítek opatřených nanotextilií

Výsledky vyhodnocení jsou shrnuty v Tab.13, kde jsou uvedeny míra propustnosti Δm_i , prostupnost pro vodní páru V a difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy s_d . Vždy se jedná o průměrný výsledek ze dvou měření.

Z výsledků je patrné největší ovlivnění propustnosti u vzorku opatřeného nanotextilií PVB (104,3 g/m². den), naopak nejmenší u nanotextilie Paraloid B72 (111,4 g/m². den). Tomu odpovídají hodnoty difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy: nejvyšší hodnoty dosáhlo PVB (0,2013 m) a nejnižší naopak Paraloid B72 (0,1885 m).

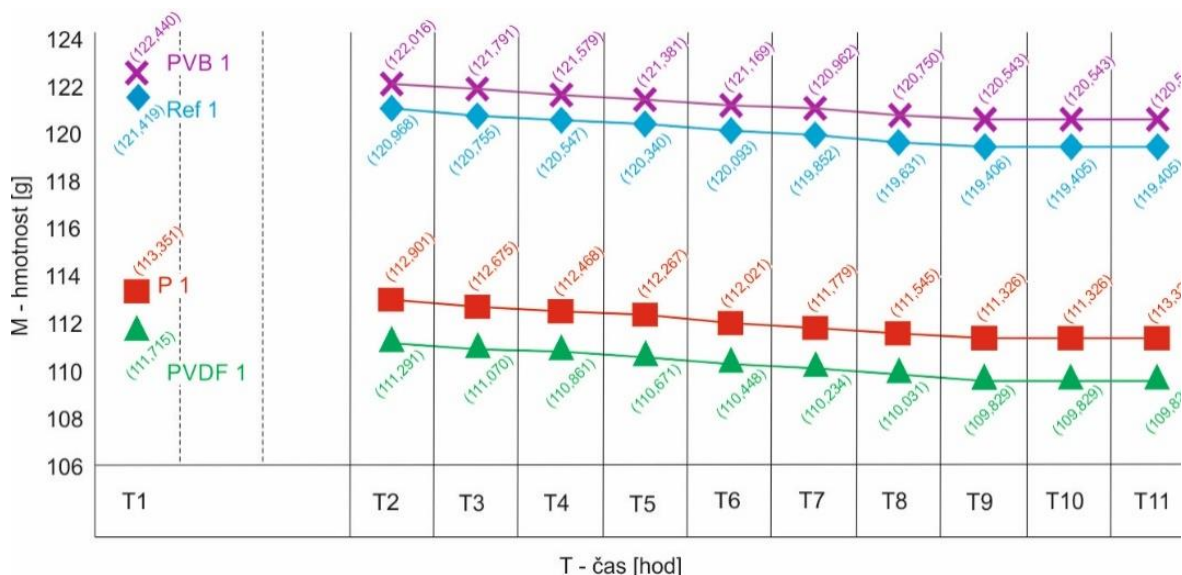
Tab. 13 Shrnutí hodnot propustnosti pro vodní páru a difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy

	Průměr úbytku hmotnosti [g]	Propustnost pro vodní páru V [g/m ² . den]	Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy s_d [m]
REFERENČNÍ VZOREK	0,0095	116,4	0,1804
PVB	0,0085	104,3	0,2013
PARALOID B72	0,0091	111,4	0,1885
PVDF	0,0088	107,1	0,1961

Experimentálně stanovené výsledky ukazují, že aplikace vybraných nanotextilií na povrchy vápenných omítek významně neovlivňuje paropropustnost omítek a výsledky zkoušek je tedy možné považovat za uspokojivé: hodnoty difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy s_d se pohybují

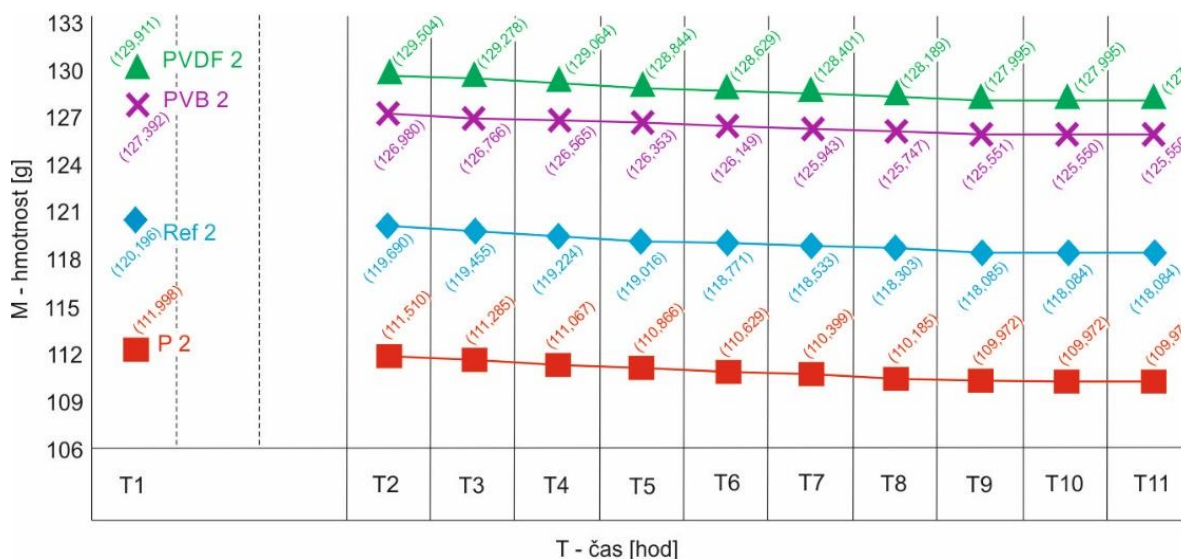
v rozmezí od 104,5 % do 111,5 % v porovnání s hodnotou difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy s_d referenčního vzorku (100 %).

Vzhledem k dříve uvedeným problémům spojeným s aplikací nanotextilií na povrch omítek (nedostatečnou přilnavostí nanotextilií, resp. rozpuštěním nanovláken) je nutné výsledky laboratorních zkoušek difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy omítek opatřených nanotextilií hodnotit pouze jako informativní.



Obr.100 Grafické vyhodnocení změny (úbytku) 1. sady zkušebních vzorků

Legenda: Ref – samotná vápenná omítka bez nanotextilie; PVB1 – omítka opatřena nanotextilií s PVB; P1 – omítka opatřena nanotextilií s Paraloidem B72; PVDF1 – omítka opatřena nanotextilií s PVDF



Obr.101 Grafické vyhodnocení změny (úbytku) hmotnosti 2. sady zkušebních vzorků

Legenda: Ref – samotná vápenná omítka bez nanotextilie; PVB2 – omítka opatřena nanotextilií s PVB; P2 – omítka opatřena nanotextilií s Paraloidem B72; PVDF2 – omítka opatřena nanotextilií s PVDF

8.4. SHRUTÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO A TEORETICKÉHO OVĚŘENÍ MOŽNOSTÍ APLIKACE NANOTEXTILÍ PŘI OBNOVĚ A OCHRANĚ POVRCHŮ PAMÁTEK

V rámci experimentálního a teoretického výzkumu, jehož cílem bylo ověření spolehlivosti a bezkolizní aplikace nanotextilí na bázi polymerů pro konsolidaci a ochranu povrchových úprav historických a památkově chráněných objektů, byl proveden experimentální, laboratorní a in situ výzkum, který zahrnoval ověření vlastností samotných nanotextilí:

- teplota skelného přechodu nanotextilí,
- stanovení množství Ag a TiO₂ nanočástic ve zvlákněných nanotextilích a
- stanovení biocidní účinnosti nanotextilí.

Rozsáhlý laboratorní a in situ výzkum byl dále zaměřen na ověření možnosti aplikace nanotextilí na omítky historických budov:

- výzkum technologie aplikace nanotextilí na povrch historických vnějších a vnitřních omítek,
- ověření adheze vybraných nanotextilí na povrchu historických omítek pomocí skenovací mikroskopie (laboratorní výzkum),
- ověření aplikace vybraných nanotextilí in situ na povrch vnější omítky hospodářského objektu kláštera v Teplé (in situ výzkum),
- experimentální výzkum změny barevnosti omítky vlivem povrchové aplikace nanotextilie (laboratorní výzkum),
- stanovení difúzní prostupnosti historických omítek opatřených nanotextilí (laboratorní výzkum).

Experimentální výzkum, který se uskutečnil v laboratořích FSv ČVUT v Praze, VŠCHT a in situ zahrnoval následující nanotextilie bez, popř. s dopanty nanočástic:

- nanotextilie PVB
- nanotextilie PVB s dopanty Ag
- nanotextilie PVB s dopanty TiO₂
- nanotextilie PVDF
- nanotextilie PVDF s dopanty Ag
- nanotextilie PVDF s dopanty TiO₂
- nanotextilie Paraloid B72
- nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag
- nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO₂.

Pozn.: V rámci vyhodnocení byla použita subjektivní třístupňová hodnotící škála (výsledky velmi uspokojivé, uspokojivé, neuspokojivé), kde hlavním kritériem byla míra naplnění sledovaných parametrů (vlastností) shodná nebo rozdílná od referenčního vzorku, popř. od rámcově formulovaných požadavků památkové péče.

Výsledky jednotlivých experimentálních zkoušek a testů nanotextilí bez a s dopanty lze shrnout následovně:

- **Teplota skelného přechodu polymeru nanotextilí**

Naměřené hodnoty skelného přechodu T_g všech tří zvlákněných polymerů leží v relativně úzkém rozmezí od 40 °C do 52 °C: PVB T_g = 40°C, Paraloid B72 T_g = 41°C a PVDF T_g = 52°C, které je možné z hlediska předpokládané aplikace nanotextilí hodnotit jako vyhovující.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu teploty skelného přechodu polymeru všech nanotextilií lze hodnotit jako uspokojivé.

- **Stanovení množství Ag a TiO₂ nanočástic ve zvlákněných nanotextiliích**

Metoda atomové absorpční spektroskopie (AAS) prokázala přítomnost nanočástic stříbra v nanotextiliích v množství 7.5 hm.ppm. Ag+.

Množství nanočástic TiO₂ nebylo možné touto metodou stanovit.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu ověření množství nanočástic stříbra v nanotextiliích metodou AAS je možné hodnotit jako uspokojivé.

- **Stanovení biocidní účinnosti nanotextilií**

Výsledky testů na vzorcích **nanotextilií bez dopantů** prokázaly určitou míru snížení růstu bakterií na povrchu agaru MPA, např. v případě nanotextilie PVB až o 15%. Z hlediska biocidní účinnosti proti plísním nedošlo ani v jednom případě aplikovaných nanotextilií ke snížení růstu plísní na živné půdě CZ.

Výsledky biocidní účinnosti **nanotextilií s dopanty TiO₂** byly do určité míry odlišné od nanotextilií bez dopantů. Ve všech sledovaných případech aplikovaných nanotextilií došlo k růstu bakterií a plísní v prvním týdnu. Výsledky biocidní účinnosti **nanotextilií s dopanty Ag** byly obdobné jako v případě nanotextilií s dopanty TiO₂. Ve všech sledovaných případech došlo k růstu bakterií a plísní již v prvním týdnu.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu biocidní účinnosti nanotextilií bez a s nanočásticemi Ag a TiO₂ lze v případě nanotextilie PVB s nanočásticemi Ag hodnotit z hlediska ochrany proti plísním jako uspokojivé. V případě nanotextilie Paraloidu B72 s nanočásticemi TiO₂ hodnotit z hlediska ochrany proti bakteriím jako velmi uspokojivé, a nanotextilie Paraloid B72 s nanočásticemi Ag hodnotit z hlediska ochrany proti bakteriím jako uspokojivé.

Provedený laboratorní a in situ výzkum byl zaměřen na ověření vybraných prostředků (adheziv) pro zajištění přilnavosti nanotextilií k podkladu omítek. Bylo testováno celkem 8 prostředků: **ethanol, aceton, H₂O, vápenná voda, dimethylformamid, xylén, polyvinylacetátová disperze a Veropal UV40.**

Výsledky jednotlivých experimentálních zkoušek a testů aplikací nanotextilií bez a s dopanty na povrch (historických) omítek lze shrnout následovně.

- **Výzkum technologie aplikace nanotextilií na povrch vzorků omítek**

V případě aplikace nanotextilií bez dopantů prostřednictvím organických prostředků, tj. acetonu a ethanolu, došlo po aplikaci nanotextilií k částečnému až úplnému rozpuštění vláken nanotextilií. V případě aplikace prostřednictvím vápenné vody nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury omítky.

V případě aplikace nanotextilií s dopanty TiO₂ a Ag při použití organických prostředků a prostřednictvím vápenné vody byly výsledky obdobné jako v případě nanotextilií bez dopantů.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu a testů aplikace nanotextilií na vzorcích omítek, které jsou charakteristické úplným nebo převažujícím rozpuštěním nanotextilie v prostředí určeném k zajištění přilnutí (aceton, ethanol) lze hodnotit jako neuspokojivé,

- **Ověření adheze vybraných nanotextilií na vzorcích historických omítek odebraných in situ pomocí elektronové skenovací mikroskopie**

Výsledky skenovací elektronové mikroskopie vzorků historických omítek opatřených nanotextiliemi PVB, Paraloid B72 a PVDF bez a s dopanty Ag a TiO_2 v případě užití organických prostředků (aceton a ethanol) prokázaly částečné až úplné rozrušení vlákně struktury nanotextilií.

V případě nanotextilie PVDF s dopanty TiO_2 a adhezivem tvořeným ethanolem snímky SEM prokázaly jasně čitelná vlákna nanotextilie.

V ostatních případech nanotextilií aplikovaných pomocí ethanolu, tj. nanotextilie PVB s dopanty Ag a nanotextilie PVDF s dopanty Ag, byla skenovací elektronovou mikroskopií prokázána méně výrazná struktura nanotextilií na povrchu historické omítky.

V případě nanotextilií PVB, Paraloid B72 a PVDF s dopanty Ag a TiO_2 aplikovaných pomocí vápenné vody, ukazují snímky SEM strukturu nanotextilie, ale neprokazují zapojení nanotextilie do struktury omítky.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu aplikace nanotextilií na vzorcích omítek pomocí skenovací elektronové mikroskopie prokázaly v případě nanotextilií aplikovaných prostřednictvím organických prostředků částečně uspokojivé až neuspokojivé výsledky (rozrušování a rozpouštění) a v případě aplikací pomocí vápenné vody prokázaly snímky SEM, že nedochází k zapojení nanotextilie do struktury omítky.

- **Ověření aplikace vybraných nanotextilií in situ na povrch vnější omítky hospodářského objektu kláštera v Teplé**

Při aplikaci nanotextilií PVB a Paraloid B72 bez a s dopanty na povrch vápenné omítky hospodářského objektu kláštera v Teplé (18. století) prostřednictvím acetonu a ethanolu došlo k jejich rozpuštění a povrch omítky zůstal nezměněn.

Při aplikaci pomocí vápenné vody se nanotextilie nepodařilo aplikovat. Nanotextilie PVDF se ve většině případů nepodařilo úspěšně aplikovat na povrch historické omítky, nanotextilie odpadávala, příp. zůstala na povrchu nepřilnutá, deformovaná.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu aplikace nanotextilií na povrch vnější vápenné omítky hospodářského objektu kláštera v Teplé lze z hlediska přilnavosti nanotextilií k povrchu omítky hodnotit jako neuspokojivé.

- **Experimentální výzkum změny barevnosti omítky vlivem povrchové aplikace nanotextilie**

Experimentální výzkum změny barevnosti omítky vlivem povrchové aplikace nanotextilií prokázal možnost použití nanotextilií PVB a PVDF bez, popř. s dopanty na povrch historické omítky (zanedbatelná až velmi malá změna barevnosti) z hlediska požadavku zachování původní barevnosti. Ve všech jmenovaných případech došlo k velmi malé až zanedbatelné změně barevnosti.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu změny barevnosti omítky vlivem povrchové aplikace nanotextilií prokázaly možnost použití vybraných variant nanotextilií v restaurátorské konzervátorské praxi ty varianty nanotextilií, u kterých došlo k zanedbatelné až velmi malé změně barevnosti (viz Tab. 11).

- **Stanovení difúzní prostupnosti historických omítek opatřených nanotextilií**

Experimentální výzkum prokázal v případě nanotextilie Paraloid B72 nejmenší vliv na difúzní prostupnost a naopak v případě nanotextilie PVB nejvyšší hodnoty změny difúzní prostupnosti.

Dosažené výsledky experimentálního výzkumu aplikace vybraných nanotextilií prokázaly, že při aplikaci nanotextilií na povrch omítky nedochází k závažné změny difúzní difúzní prostupnosti (Paraloid B72) a získané výsledky je možné klasifikovat jako uspokojivé hodnoty difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy s_d , které se pohybují v rozmezí od 104,5 % do 111,5 % v porovnání s hodnotou difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy s_d referenčního vzorku (100 %).

Vzhledem k dříve uvedeným problémům spojeným s aplikací nanotextilií na povrch omítek (nedostatečnou přilnavostí a rozpoštěním nanotextilií) je nutné výsledky laboratorních zkoušek biocidní účinnosti, změny barevnosti a difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy omítek opatřených nanotextilií hodnotit pouze jako informativní.

8.4.1. ZÁVĚR

Předmětem provedeného rozsáhlého studijního (vyhledávacího) výzkumu bylo ověření možnosti aplikace nanotextilií na povrch omítek historických a památkově chráněných objektů, která by splňovala základní požadavky památkové péče, tj. kompatibilitu a reverzibilitu (resp. retreatabilitu) zásahu.

Aplikace nanotextilií na povrch historických a památkově chráněných omítek by mohla např. plnit funkci „zpevňující“ transparentní vrstvy, zachovávající strukturu a barevnost, pro dočasnou fixaci (krátkodobé přelepy) postupně se uvolňujících mikročastic a narušujícího se povrchu omítky, nástěnné malby apod. Obdobně by bylo výhodné, pokud by aplikace nanotextilie zvýšila ochranu historických omítek před biokorozí, nežádoucími vlivy a účinky vnějšího prostředí (změny vlhkosti, teploty, UV záření) a současně zachovala prostupnost, barevnost a další významné vlastnosti historický objektů a jejich povrchů.

Dosud provedený výzkum a dílčí aplikace naznačil určité možnosti užití nanotextilií v památkové péči. Dosažené výsledky provedeného studijního výzkumu neprokázaly v požadované míře a v plném rozsahu splnění požadavků památkové péče. Laboratorní testy a ověření užití nanotextilií na bázi polymerů in situ se nezabývaly problémem trvanlivosti a spolehlivosti, které by vyžadovaly široce založený výzkum umožňující objektivní hodnocení výsledků. Za velmi závažnou skutečnost lze považovat neuspokojivé výsledky výzkumu z hlediska samotné aplikace nanotextilií na povrch historických omítek prostřednictvím organických prostředků. Analýza výsledků naznačuje určité cesty, jak příslušným požadavkům při aplikaci nanotextilií vyhovět. Současně rozpuštění nanotextilií je možné, např. v případě jejich užití jako dočasných přelepů, hodnotit pozitivně, vzhledem k tomu, že tímto procesem nedochází ke ztrátě cenné historické materie.

Studium, zejména zahraniční literatury (viz kap. 7), i výsledky vlastního výzkumu (viz kap. 8), prokázaly, že problematika spolehlivé a trvanlivé aplikace nanotextilií na povrch historických konstrukcí není dosud v dostatečné rozsahu uspokojivě řešena. Tato skutečnost představuje závažnou překážku pro praktické aplikace nanotextilií na povrch historických omítek, historických omítek opatřených nástěnnou malbou, ale také na další části historického objektu, např. dřevěné prvky stropních a krovových konstrukcí apod.

Souhrnné hodnocení aplikace nanotextilií a dosažených výsledků experimentálního a laboratorního výzkumu testovaných nanotextilií jsou uvedeny v Tab. 14 a Tab. 15 a na Obr. 102 a Obr. 103.

Výsledky výzkumu, obsažené v habilitační práci, umožňují formulovat další výzkum zaměřený na užití nanotextilií v památkové péči tak, aby dosažené výsledky garantovaly splnění základních požadavků památkové péče.

Tab. 14 Souhrnné hodnocení aplikace testovaných nanotextilií na povrch omítek v laboratoři, in situ hospodářská budova kláštera premonstrát v Teplé, 18. století) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie

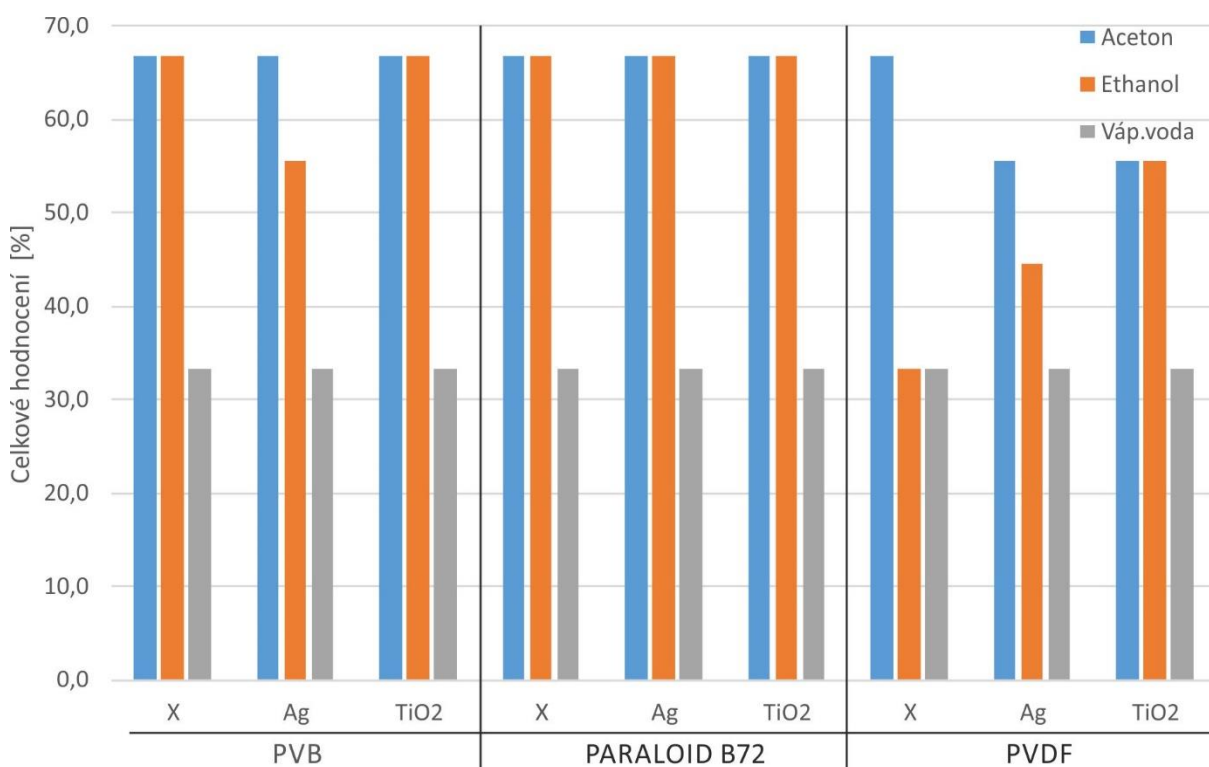
	Adhezivo	PVB			PARALOID B72			PVDF		
		X	Ag	TiO ₂	X	Ag	TiO ₂	X	Ag	TiO ₂
Technologie aplikace nanotextilií v laboratorním prostředí	Aceton	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Ethanol	2	2	2	2	2	2	1	1	2
	Váp.voda	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ověření adheze nanotextilií pomocí SEM	Aceton	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Ethanol	2	1	2	2	2	2	1	2	2
	Váp.voda	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ověření aplikace nanotextilií in situ (klášter v Teplé)	Aceton	2	2	2	2	2	2	2	1	1
	Ethanol	2	2	2	2	2	2	1	1	1
	Váp.voda	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Legenda:

1 – výsledky experimentálního testování aplikace nanotextilií na povrch omítky nejsou uspokojivé

2 - výsledky experimentálního testování aplikace nanotextilií na povrch omítky jsou uspokojivé

3 - výsledky experimentálního testování aplikace nanotextilií na povrch omítky jsou velmi uspokojivé



Obr. 102 Grafické znázornění celkového hodnocení nanotextilií bez a s dopanty Ag a TiO₂ a přípravků pro zajištění přilnavosti k podkladu (100% ... velmi uspokojivé hodnocení u všech kritérií)

Tab. 15 Souhrnné hodnocení dosažených výsledků experimentálního a laboratorního výzkumu testovaných nanotextilií

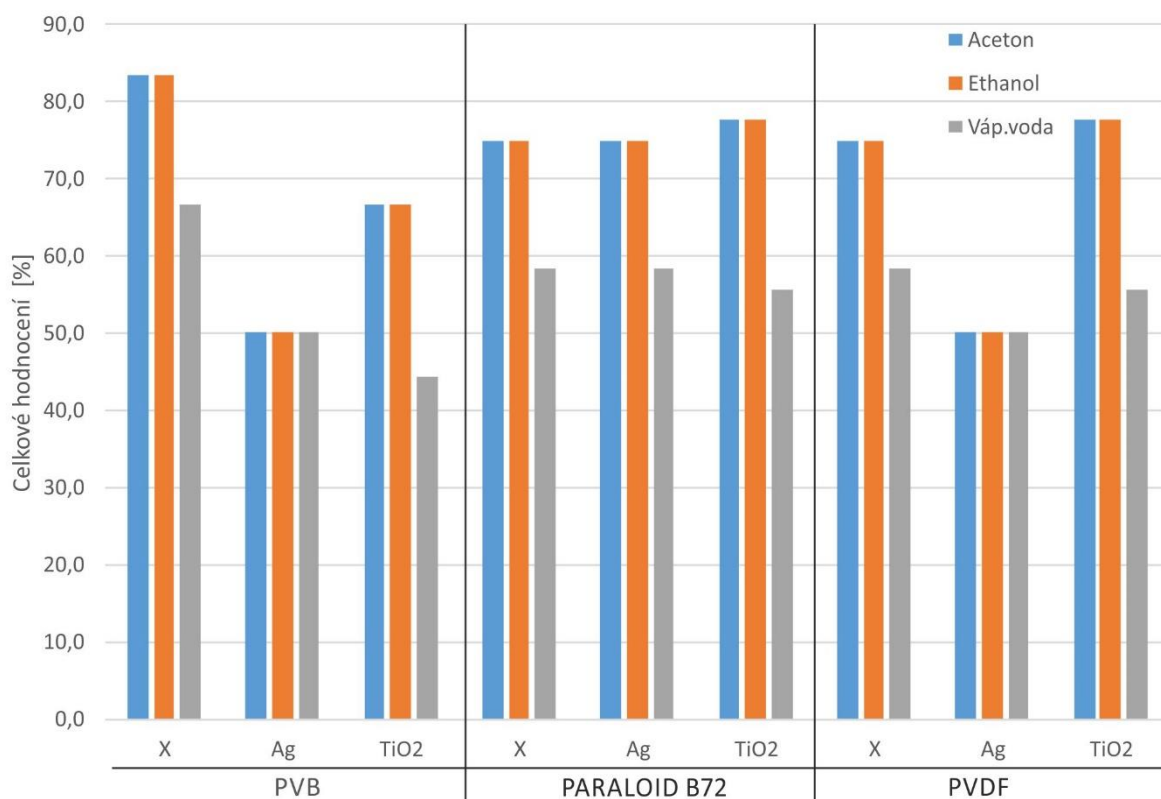
		PVB			PARALOID B72			PVDF		
		X	Ag	TiO ₂	X	Ag	TiO ₂	X	Ag	TiO ₂
Teplota skelného přechodu		2	---	---	2	---	---	2	---	---
Množství Ag nanočástic		---	2	---	---	2	---	---	2	---
Množství TiO ₂ nanočástic		---	---	---	---	---	---	---	---	---
Biocidní účinnost nanotextilií – plísně (agar CZ)		2	2	2	2	1	2	2	1	2
Biocidní účinnost nanotextilií – bakterie (agar MPA)		3	1	1	2	3	2	2	2	2
Změna barevnosti omítky vlivem povrchové aplikace nanotextilií	Aceton	3	1	3	3	3	3	3	1	3
	Ethanol	3	1	3	3	3	3	3	1	3
	Váp.voda	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Legenda:

1 – výsledky experimentálního testování nanotextilií nejsou uspokojivé

2 - výsledky experimentálního testování nanotextilií jsou uspokojivé

3 - výsledky experimentálního testování nanotextilií jsou velmi uspokojivé



Obr. 103 Grafické znázornění celkového hodnocení nanotextilií bez a s dopanty Ag a TiO₂ z hlediska zkoumaných vlastností (kritérií) (100% ... velmi uspokojivé hodnocení u všech kritérií)

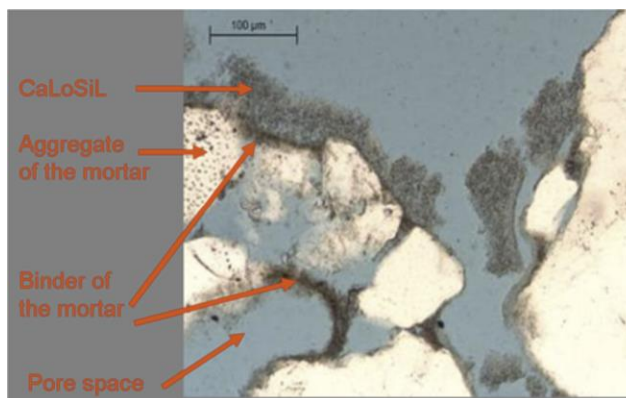
8.5 PŘÍPRAVA A VÝBĚR NANOSUSPENZÍ PRO EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM, JEJICH APLIKACE NA HISTORICKÉ OBJEKTY A JEJICH ČÁSTI

Mezi užívané a částečně ověřené technologie pro zpevňování omítek patří především nanosuspenze obsahující nanočástice hydroxidu vápenatého a nanomateriály na bázi hydroxidu hořečnatého a barnatého, popř. síranů¹⁷¹. Vápennou nanosuspenzi tvoří nanočástice hydroxidu vápenatého, které jsou rozptýlené v alkoholovém prostředí, jednotlivé druhy se od sebe liší koncentrací a druhem alkoholu. Při vytvrzování tohoto materiálu dochází, stejně jako u čerstvé omítky, k karbonataci, kdy hydroxid vápenatý reaguje s atmosférickým oxidem uhličitým a vzniká tak uhličitán vápenatý. V důsledku depozice uhličitanu vápenatého v narušeném materiálu, dochází k opětovnému posílení vazeb a jeho zpevnění.

8.5.1. TECHNOLOGIE VÝROBY NANOSUSPENZÍ

Mezi v současnosti komerčně dostupné materiály na vápenné bázi patří již zmíněné nanosuspenze s obchodním názvem „CaLoSiL®“ (v Německu), resp. „Nanorestore®“ (v Itálii), které se používají především pro konsolidaci materiálů obsahujících uhličitán vápenatý (např. opuka, vápenec, vápenné omítky, Obr. 104)¹⁷². Nespornou výhodou konsolidace omítek pomocí nanosuspenze hydroxidu vápenatého je výrazné snížení počtu impregnačních cyklů – již několik aplikací nanosuspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zajišťuje v případě narušených povrchových úprav zpevnění, které se při užití vápenné vody získá až po desítkách cyklů. Disperze účinných látek v alkoholech je přínosná také z technologického hlediska, kdy jednak nedochází k opakovanému máčení povrchů vodou a jednak není omezena jejich aplikovatelnost ve vztahu k nebezpečí jejich zamrznutí.

Úspěšnost konsolidačního procesu pomocí nanomateriálů je ovlivněna mineralogickým a chemickým složením ošetřovaného materiálu, vlastnostmi pórového systému, strukturou povrchu,



Obr. 104 Mikroskopický snímek vzorku omítky obsahující dolomitické vápno po ošetření vápennou suspenzí CaLoSiL® autor: Thomas Köberle (Daehne, A., Herm, CH., 2013)

¹⁷¹ CHELAZZI, D., et al., Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials, Journal of Colloid Interface Science, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>

¹⁷² BAGLIONI, P., CHELAZZI, D., GIORGI, R. et al Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art, Applied Physics A, March 2014, Volume 114, Issue 3, pp 723–732

BAGLIONI, P., CHELAZZI, D., GIORGI, R. Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage: A compendium of materials and techniques, Dordrecht, Springer Science+Business Media, 2015

DAEHNE, A., HERM, CH.: Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE, Heritage Science 2013, 2013, dostupné online: <http://www.heritagesciencejournal.com/content/1/1/11>

DRDÁČKÝ M., SLÍŽKOVÁ Z. Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone, 2008, dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/313064616>

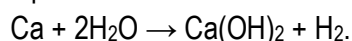
MACHAČKO, L., et. al., Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL. Zpráva památkové péče, 2012, roč. 72, č. 2, str. 122-128

rozsahem narušení a degradace materiálu před ošetřením, vlastnostmi účinné látky zpevňovacího prostředku (velikost iontů a částic, chemické složení, koncentrace, rychlost vysychání a tvrdnutí apod.) a v neposlední řadě také teplotně vlhkostními podmínkami při aplikaci. Při dostatečně nízkém povrchovém napětí vápenné nanosuspenze je zajištěno optimální smáčení, které je zodpovědné za hlubokou penetraci disperzí v porézní struktuře omítek¹⁷³.

Až do nedávné minulosti se nanočástice hydroxidu vápenatého získávaly buď hydrolyzou hydridu vápenatého (CaH_2) za specifických experimentálních podmínek nebo reakcí oxidu vápenatého CaO , popř. hydridu vápenatého CaH_2 s vodou v organickém prostředí za přítomnosti povrchově aktivních látek¹⁷⁴.

Novější možností, jak syntetizovat krystalické nanočástice hydroxidu vápenatého, je reakce hydroxidu sodného NaOH a chloridu vápenatého CaCl_2 . Chlorid vápenatý CaCl_2 je po kapkách přidáván do vodného roztoku při teplotě 90°C . Reakcí vzniká hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a chlorid sodný NaCl , který je ze suspenze následně odstraněn. V poslední fázi výroby jsou částice vápna rozbity v kulovém mlýně na částice o velikosti několika μm až nm , vzniklé shluky částic jsou následně rozseparovány (odděleny) pomocí ultrazvuku¹⁷⁵.

Jiný známý výrobní proces zahrnuje reakci kovového vápníku s vodou v alkoholovém mediu¹⁷⁶. Reakce probíhá dle rovnice:



Dalším možným postupem je metoda, která je založena na iontové výměně mezi pryskyřicí (aniont) a vodným roztokem chloridu vápenatého, která probíhá při teplotě $20\text{--}25^\circ\text{C}$ (tj. při pokojové teplotě). Čistou suspenzi s nanočásticemi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lze rychle získat po oddělení pryskyřice od suspenze, aniž by bylo nutné čištění. Vyčerpané pryskyřice mohou být regenerovány a znovu použity pro opakovanou výrobu nanovápna¹⁷⁷.

Je poměrně obtížné přesně vytvořit požadovanou koncentraci suspenze, přičemž rozdílů v koncentraci se dosahuje odpařením rozpouštědla při výrobě. Stabilita suspenze je přímo úměrně závislá na velikosti částic - čím menší částice, tím nižší stabilita. Kineticky stabilní disperze mohou být získány s alifatickými alkoholy s krátkým řetězcem. Výhodou těchto alkoholů je, že se rychle odpařují (možnost rychlého opakování cyklů) a ve srovnání s jinými rozpouštědly mají nízkou toxicitu.

Velikost nanočástic se u vápenných nanosuspenzí většinou pohybuje v rozmezí $150\text{--}300\text{ nm}$ (např. v nanosuspenzi CaLoSiL° se velikost částice hydroxidu vápenatého pohybuje v rozmezí $50\text{--}200\text{ nm}$), což vytváří omezení ve vztahu k velikosti pórů ošetřovaného materiálu. V suspenzi jsou

¹⁷³ MACHAČKO, L., et. al., Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL . Zpráva památkové péče, 2012, roč. 72, č. 2, str. 122-128

¹⁷⁴ KOCIÁNOVÁ, I., Restaurování centrálního výjevu na klenbě kaple sv. Isidora v Křenově, Litomyšl, 2013. Diplomová práce. s. 22, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Obor Restaurování a konzervace děl nástěnné malby, sochařských děl a povrchů architektury Vedoucí práce Vojtěchovský, J.

¹⁷⁵ DEI, L., GIORGI, R., AMBROSI, M., NETO, Ch., BAGLIONI, P. Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via, Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2001.

VOJTĚCHOVSKÝ J., SLOUKOVÁ, L. Konsolidační účinky vápenných nanosuspenzí a jejich směsí s estery kyseliny křemičité při zpevňování nástěnné malby, Zpráva k projektu realizovaného v rámci SGS Univerzity Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl, 2015

¹⁷⁶ DUNAJSKÁ, J., Tests on sustainability of consolidation treatments with CaLoSiL° nanosuspensions on plaster reference samples, Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice, Litomyšl, 2012, , Diplomová práce, Vedoucí práce Tišlová R.

¹⁷⁷ TAGLIERI, G., DANIELA, V., DEL RE, G. et al A New and Original Method to Produce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles by Using an Anion Exchange Resin Advances in Nanoparticles, 2015, 4, 17-24, 2015, dostupné online https://file.scirp.org/pdf/ANP_2015040214021952.pdf

zastoupeny i větší částice, které však nejčastěji vznikají nežádoucím shlukem primárních částic při výrobě nebo následným skladováním. Pro porovnání, velikost iontů vápníku ve vápenné vodě je podstatně menší, cca 0,1 nm¹⁷⁸. Viskozita a barva suspenze se liší podle koncentrace - koncentrovanější směs je více viskózní a většinou bělejší (popř. může mít světle okrovou či šedou, podle použitého zdrojového materiálu a způsobu výroby).

Ověření účinnosti a vlastností navrhovaných konsolidačních prostředků patří mezi nelehké úkoly a postihnout všechny charakteristické hodnoty je ve většině případů nereálné. S ohledem na problematiku je většina testů provedena v laboratorním prostředí, bez zásahu do reálných historických konstrukcí. Pouze v omezených případech nedestruktivních zkoušek bylo přistoupeno k ověření účinnosti při aplikaci in-situ. I přes tyto komplikace je snahou předkládané práce poskytnout hodnocení navrhovaných konsolidantů z hlediska jejich možného dopadu na skutečné historické materiály.

8.5.2. TESTOVANÉ NANOSUPSENZE

V této části výzkumného projektu byly nejčastěji užívaným postupem syntézy Ca(OH)₂ navrženy a vyrobeny nanosuspenze, které byly následně modifikovány a obohacovány dalšími složkami, u kterých se předpokládal pozitivní potenciál pro užití v památkové péči. Výroba nanosuspenzí se uskutečnila v těsné spolupráci s Centrem polymerních systémů UTB ve Zlíně.

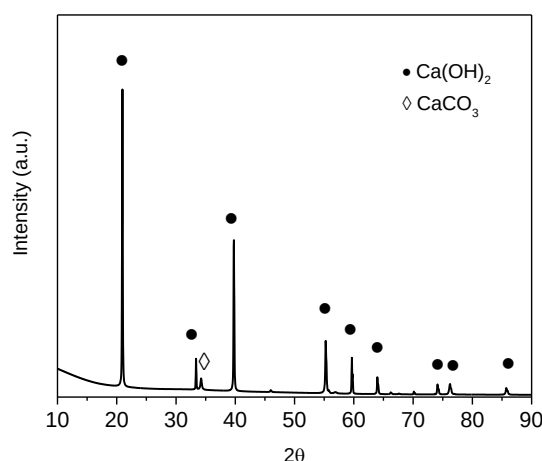
Celkem bylo v CPS UTB Zlín provedeno 6 syntéz hydroxidu vápenatého, který byl použit pro přípravu nanovápenných suspenzí v isopropyl alkoholu při využití postupu výroby pomocí mikrovlnné syntézy¹⁷⁹.

Pro první reakci byl zvolen systém CaCl₂ + benzyl alkohol, který byl podroben mikrovlnnému záření (vzorek CA1, podrobnější postup výroby a hodnocení viz níže). Pozorování ukázalo, že v tomto systému k rozkladu CaCl₂ nedochází a bylo tedy nutné reakci posunout ve prospěch produktů přidávkou NaOH:

$\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{NaCl}$, kdy již došlo k tvorbě sraženiny Ca(OH)₂.

Vzorek CA1 byl vyroben z navážky CaCl₂ (2,08 g; 18,7 mmol), která byla smíchána s 200 ml benzyl alkoholu. Reakční směs byla poté umístěna do mikrovlnného reaktoru a vystavena po dobu 5 minut mikrovlnnému záření. Během této doby došlo k zahřátí reakční směsi na bod varu (205 °C). Při tomto experimentu k rozkladu CaCl₂ v benzyl alkoholu nedošlo.

Pozn.: Po 24 hodinách byl do suspenze CaCl₂ v benzyl alkoholu za stálého míchání přidán roztok 1,16 g NaOH (29,0 mmol) ve 100 ml destilované vody. Po přidání se vytvořila jemná bílá suspenze. Reakční směs byla poté přivedena k varu a pod



Obr. 105 XRD difraktogram produktu CA1 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem Ca(OH)₂. (Foto CPS UTB Zlín)

¹⁷⁸ DRDÁČKÝ M., SLÍŽKOVÁ Z. Nanomateriály v péči o památky, 2012, dostupné online: <http://abicko.avcr.cz/2012/10/06/>

¹⁷⁹ SALVADORI, B.; DEI, L. Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols, Langmuir 2001, 17 (8), 2371–2374

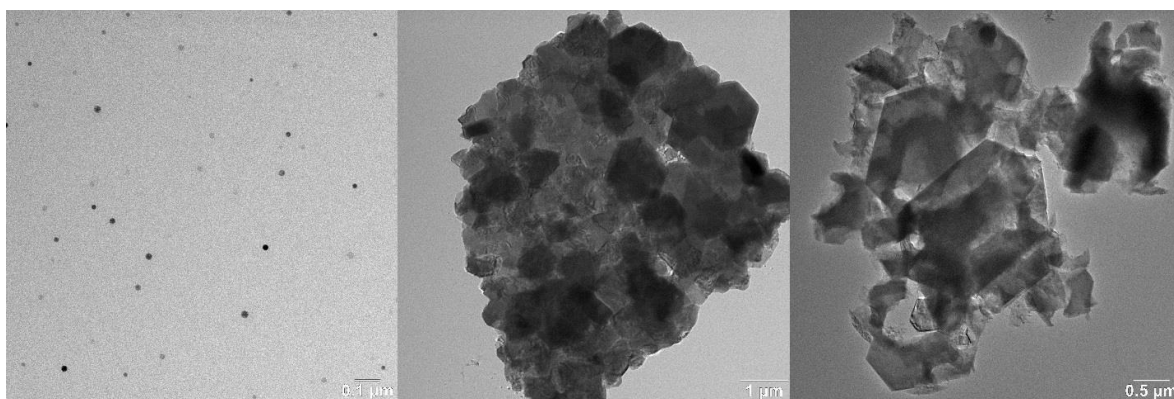
BILECKA, I., NIEDERBERGER, M.: Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, Nanoscale, Issue 8, 2010

zpětným chladičem ponechána 3 hodiny. Po ochlazení byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou. Produkt byl umístěn do sušárny a sušen hodinu při teplotě 70 °C. Výtěžek produktu vážil 0,755 g.

Nanovápená suspenze byla připravena rozdispergováním 0,50 g produktu CA1 v 200 ml isopropyl alkoholu. Pro zvýšení homogenity výsledné disperze byla suspenze umístěna na 10 minut do ultrazvukové lázně.

Pro zjištění krystalické struktury vzorku CA1 byla použita prášková XRD analýza. Difraktogram produktu se shoduje s knihovní kartou pro hexagonální krystalickou fázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Obr. 105)

Snímky z TEM mikroskopu (Obr. 106) ukazují hexagonální krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s velkou distribucí velikostí. Na snímcích byly pozorovány i velice malé nanočástice, což může být způsobeno víceetapovou syntézou, kdy je možné, že v prvním kroku již malá část $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanočástic vznikla rozkladem CaCl_2 .



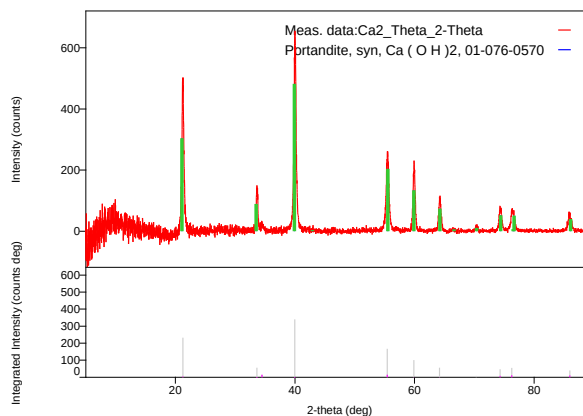
Obr. 106 TEM snímky vzorku CA1 ukazují hexagonální krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Foto CPS UTB Zlín)

V případě druhého vzorku byla použita pouze reakce CaCl_2 s vodným roztokem NaOH v isopropyl alkoholu. **Vzorek CA2** byl vyroben z navážky CaCl_2 (5,98 g; mmol), která byla smíchána s 200 ml isopropyl alkoholu a 0,50 g PVA.

Pozn.: Suspenze byla umístěna na 5 minut do ultrazvukové lázně a následně na magnetickou míchačku zahřátou na cca 80°C. Tímto způsobem byl CaCl_2 rozpuštěn. Do roztoku CaCl_2 v isopropyl alkoholu bylo poté přidáno 200 ml vodného roztoku NaOH (3,90 g; mmol), kdy byla ihned pozorována tvorba jemné bílé sraženiny. Reakční směs byla poté 2,5 hodiny míchána při laboratorní teplotě 22°C, následně přivedena k varu a ponechána 10 minut vařit pod zpětným chladičem. Po ochlazení byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou. Produkt byl umístěn do sušárny a sušen hodinu při teplotě 70°C. Výtěžek produktu vážil 2,759 g.

Postup přípravy nanovápené suspenze byl stejný jako u vzorku CA1, ale v tomto případě nedošlo k rozdispergování pevného produktu v roztoku. Příčinou může být přítomnost PVA nebo jiných amorfních vedlejších produktů na povrchu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanočástic, což může snižovat rozpustnost.

Pro zjištění krystalické struktury produktu byla použita prášková XRD analýza (Obr. 107). Pozorované difrakce se opět shodují s JCPDS kartou pro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (87-0674; 76-0570). Difrakční linie jsou širší než v případě vzorku CA1, lze tedy předpokládat menší velikost částic.



Obr. 107 XRD difraktogram produktu CA2 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Foto CPS UTB Zlín)

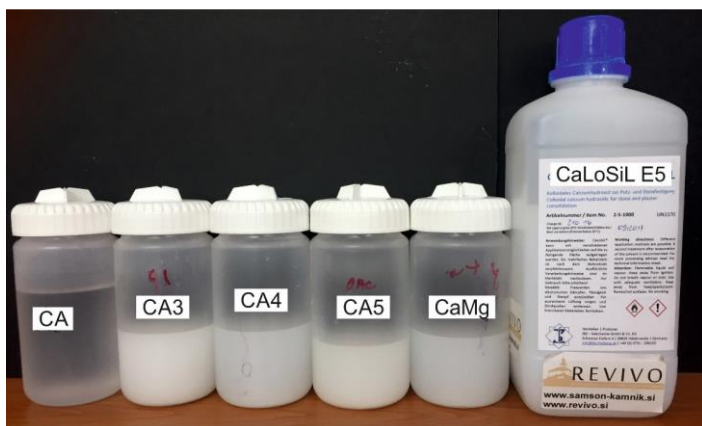
Vzorky CA1 a CA2 byly z dalších experimentálních zkoušek vyřazeny z důvodu příliš široké distribuce velikostí částic (vzorek CA1), resp. z důvodu nerozdispergování pevného produktu v isopropyl alkoholu (vzorek CA2).

V ostatních případech byla zvolena buď reakce neutralizační ($\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{NaOH}$, $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$) ve vodném prostředí s finálním promytím v alkoholu nebo reakce hydrolytická ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$). Pro laboratorní zkoušky byl také připraven směsný materiál $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$, kde byla základem reakce octanu vápenatého a hořečnatého s NaOH ve vodném prostředí.

Pro účely dalších experimentálních zkoušek byly vybrány a následně připraveny ve spolupráci s Centrem polymerních systému UTB ve Zlíně 4 vápenné nanosuspenze (CA3, CA4, CA5 a CA-Mg)¹⁸⁰. Postup výroby jednotlivých vzorků probíhal následovně:

- **Vzorek CA3** byl vyroben z navážky CaCl_2 (5,02 g; 45,2 mmol), který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Poté bylo do čirého roztoku přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH (3,03 g, 75,7 mmol), což způsobilo tvorbu bílé sraženiny. Reakční směs byla míchána 1 hodinu při laboratorní teplotě 22 °C. Po ochlazení byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou (130 ml) a isopropylalkoholem (130 ml). Finální výtěžek produktu vážil 1,66 g (59 %) (Tab 16).
- **Vzorek CA4** byl vyroben z navážky methoxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ (2,92 g; 28,5 mmol), který byl rozpuštěn v 50 ml destilované vody. Reakční směs byla míchána 1 hodinu na magnetické míchačce zahřáté na 50 °C. Po hodině byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou (130 ml) a isopropylalkoholem (130 ml). Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Výtěžek 1,39 g (66 %) (Tab 16).
- **Vzorek CA5** byl vyroben z navážky octanu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$, H_2O (5,04 g; 28,6 mmol), který byl rozpuštěn v 100 ml destilované vody. Do roztoku CaCl_2 ve vodě bylo poté přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH (2,60 g; 65,0 mmol), což způsobilo tvorbu bílé sraženiny. Reakční směs byla míchána 45 minut při laboratorní teplotě 22 °C. Po této době byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou (130 ml) a isopropylalkoholem (130 ml). Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Výtěžek 1,52 g (72 %) (Tab 16).
- **Vzorek CA-Mg** byl vyroben z navážky octanu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$, H_2O (3,53 g; 20,0 mmol) a octanu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,12 g; 9,9 mmol), který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Do roztoku CaCl_2 ve vodě bylo poté přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH (2,62 g; 65,5 mmol), což způsobilo tvorbu bílé sraženiny. Reakční směs byla míchána 45 minut při laboratorní teplotě 22 °C. Po této době byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou (130 ml) a isopropylalkoholem (130 ml). Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Výtěžek 1,46 g (69 %) (Tab 16).

¹⁸⁰ KROFTOVÁ, K., KUŘITKA, I., ŠKODA, D., ŠMIDTOVÁ, M., MASAR, M. Synthesis nanolime suspension and their potential use in cultural heritage preservation In. EASEC 15 – The Fifteenth East Asia – Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, 2017



Obr. 108 Fotografie vyrobených a testovaných nanosuspenzí (Foto M. Šmidtová)

Jednotlivé nanovápenné suspenze byly připraveny rozdispergováním 0,75 g produktů (CA3, CA4, CA5 a CA-Mg, Obr. 108) v 250 ml isopropyl alkoholu. Pro zvýšení homogenity výsledné disperze byla suspenze umístěna na 1 hodinu do ultrazvukové lázně.

Reakce společně s použitými prekurzory a navážkami jsou uvedené v Tab. 15. Naměřená data se shodují s referenčními daty pro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (<http://ruff.info/Portlandite>) a lze tedy

předpokládat vysokou čistotu připravených vzorků.

Za účelem porovnání jednotlivých výsledků zkoušek a účinnosti nově připravených nanosuspenzí byla také připravena **vápenná voda (vzorek CA)** a použit **CaLoSiL®E5**.

Vápenná voda je nasycený roztok hydroxidu vápenatého ve vodě, která je prezentovaná jako tradiční konsolidační omítková směs.

Pozn.: Výroba vápenné vody probíhala následovně: do skleněné kádinky bylo nejprve nalito 250 ml vody, do které bylo posléze přidáno 100 g vzdušného vápna, směs (vápenné mléko) byla důkladně rozmíchána a ponechána 24 hodin odstát. Po usazení částic vápna na dně nádoby a vytvoření tenké sraženiny kalcitu na hladině, byla injekční stříkačkou odebrána čirá vápenná voda.

CaLoSiL® (firma IBZ-Freiberg) obsahuje stabilní nanočástice hydroxidu vápenatého rozptýlené v rozličných alkoholech, nejčastěji v ethanolu a isopropanolu. Pro experimentální zkoušky byl z důvodu srovnatelnosti s koncentracemi připravených nanosuspenzí použit CaLoSiL® s částicemi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispergovanými v ethanolu v koncentraci 5 g/l, tj. CaLoSiL® E5. Krystaly CaLoSiL® jsou dobře vyvinuté, velikost částic se pohybuje v rozmezí 50-250 nm. Lokálně může dojít k tvorbě shluků – částic s větší velikostí.

Finální hodnoty výtěžků a prekurzorů není možné pro vápennou vodu (ozn.CA) a CaLoSiL®E5 určit.

Tab.16 Reakce, prekurzory, navážky a získané výtěžky porovnávaných vzorků vápenné vody a nanosuspenzí CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL® E5

vzorek	prekurzor	m prekurzor (g)	n (mmol)	m NaOH (g)	n NaOH (mmol)	výtěžek (g)
Ca1	CaCl_2	2,08	18,7	1,16	29,0	0,76
Ca2	CaCl_2	5,98	53,8	3,90	97,5	2,76
CA3	CaCl_2	5,02	45,2	3,30	75,7	1,66
CA4	$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$	2,92	28,5	-	-	1,39
CA5	$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,04	28,6	2,60	65,0	1,52
CA-Mg	$\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,53	20,0	2,62	65,5	1,46
	$\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,12	9,90			

Pozn.: V následující části jsou uvedeny výsledky laboratorního výzkumu prováděného ve spolupráci s CPS UTB Zlín. Výzkumné práce vyžadovaly speciální přístrojové vybavení, které není v současnosti v laboratoři FSv ČVUT v Praze dostupné.

8.6. EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ VLASTNOSTÍ TESTOVANÝCH NANOSUSPENZÍ PŘIPRAVENÝCH SYNTÉZOU $\text{Ca}(\text{OH})_2$

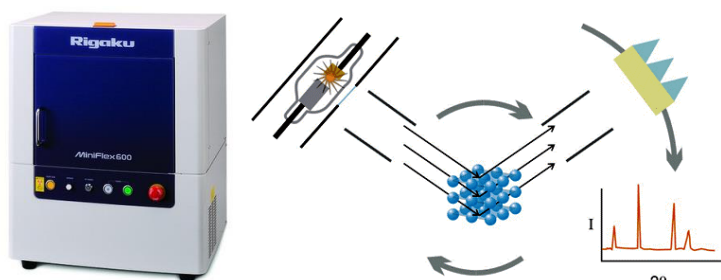
V rámci laboratorního výzkumu byly provedeny náročné experimenty s cílem ověřit a zpřesnit vlastnosti testovaných nanosuspenzí s ohledem na jejich předpokládané užití jako konsolidantů omítkových souvrství, které vyžadovaly specifické diagnostické přístroje a zařízení. Mezi provedené laboratorní zkoušky patřily:

- prášková rentgenová difrakční analýza krystalické struktury,
- skenovací elektronová mikroskopie pro zjištění morfologie nanočástic a
- DLS distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- míra sedimentace,
- stanovení pH,
- hloubka penetrace testovaných nanosuspenzí.

Rozsáhlý laboratorní a in situ výzkum byl věnován ověření možnosti konsolidace omítky pomocí testovaných nanosuspenzí. V rámci této části výzkumu byly provedeny následující experimentální zkoušky:

- ověření míry depozice konsolidačních prostředků pomocí skenovací mikroskopie,
- odtrhová zkouška („scotch tape test“),
- změna barevnosti povrchu (měření spektrofotometrem).

8.6.1. PRÁŠKOVÁ RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD ANALÝZA) KRYSTALICKÉ STRUKTURY TESTOVANÝCH NANOSUPENZÍ



Obr.109 a) Difraktometr Rigaku MiniFlex 600; b) princip difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce

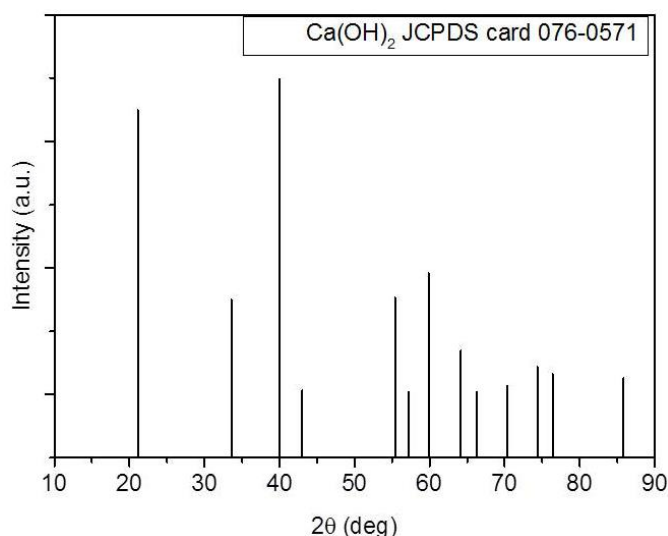
Pro zjištění krystalické struktury testovaných produktů (CA, CA3, CA4, CA5, CA-Mg, CaLoSiL® E5) byla použita prášková XRD analýza (Obr. 109, Obr. 110), která byla provedena na víceúčelovém analytickém difraktometru Rigaku MiniFlex 600 vybaveného katodou $\text{Co}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$, 40 kV, 15 mA, Obr. 109).

Pozn.: Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných krystalických látek, kdy každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Metoda je založená na srovnatelných rozměrech krystalické mřížky a vlnové délky rentgenového záření. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptýlu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu.

Difraktometr Rigaku MiniFlex 600 je víceúčelový analytický nástroj, který může určit: fázovou identifikaci a kvantifikaci, procentuální (%) krystalinitu, velikost a deformaci krystalů, zpřesnit parametry mřížky, zpřesnit tzv. Rietveldovu

kvantitativní fázovou analýzu a molekulární strukturu. Tento přístroj je široce používán ve výzkumu, obzvláště v materiálové vědě a chemii, stejně jako v průmyslu pro výzkum a kontrolu kvality.

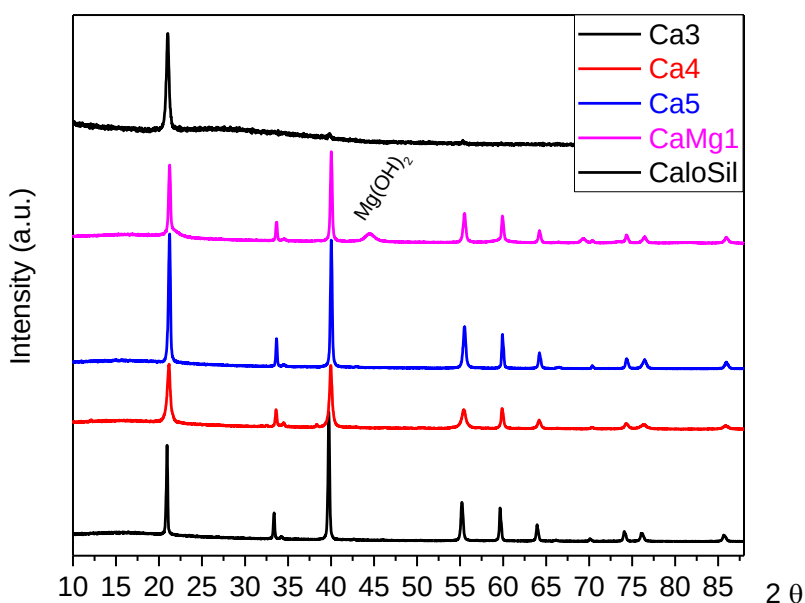
Pro pozorované difrakce vzorků CA3, CA4, byla použita JCPDS karta pro Ca(OH)_2 (87-0674; 76-0570) a pro difrakce vzorků CA5, CA-Mg byla použita JCPDS karta pro Ca(OH)_2 (87-0674; 76-0571, Obr. 110).



Obr. 110 Knihovní XRD difraktogram produktu Ca(OH)_2 - JCPDS karta pro Ca(OH)_2 č. 076-0571

Výsledky experimentálního ověření práškové rentgenové difrakční analýzy krystalické struktury testovaných nanosuspenzí

Srovnání XRD difraktogramů vzorků CA3, CA4, CA5 a CA-Mg, CA a CaLoSiL® E5 umožňuje posoudit rozdíly mezi jednotlivými vzorky (Obr. 111). Je patrné, že šířky difrakčních linií jednotlivých vzorků se mění.



Obr. 111 Srovnání práškových XRD difraktogramů produktů CA3, CA4, CA5, CA-Mg, CA a CaLoSiL® E5s knihovním difraktogramem Ca(OH)_2

Nejužší linie, charakterizující větší krystaly, jsou vidět v případě vzorku CA3, který byl syntetizován z prekursoru CaCl_2 . Naopak nejširší difrakční linie byly zaznamenány v případě vzorku CA4 připraveného hydrolyzou methoxidu vápenatého. Je také patrné, že v případě směsného materiálu CA-Mg je difrakce $\text{Mg}(\text{OH})_2$ široká, což opět značí malou velikost nanočástic. Vrcholy zobrazených difrakčních křivek testovaných nanosuspenzí korespondují s referenčními difraktogramy $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

8.6.2. SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE PRO ZJIŠTĚNÍ MORFOLOGIE NANOČÁSTIC TESTOVANÝCH NANOSUSPENZÍ

Pro pořízení snímků skenovací elektronovou mikroskopií byl použit mikroskop SEM Nova NanoSEM (FEI) (napětí elektronového zdroje 5kV, TLD detektor). Snímky ze SEM mikroskopu jednotlivých vzorků ukazují morfologii nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. SEM snímky odhalují, že výsledné vlastnosti krystalických nanočástic a jejich morfologie jsou velkou měrou závislé na použitých prekurzorech.

Pozn.: Pro skenovací mikroskopii byly připraveny zkušební vzorky o průměru 2 cm z rozdrčené omítkové směsi (získané rozdrčením 24 měsíců starých omítkových vzorků se složením: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 12,5 kg říčního písku (frakce 0-2 mm), 3,5 l vody). Omítková drť, promíchaná s příslušným konsolidantem, byla umístěna do plastové skruže, následně proběhla v pěti cyklech opakovaná aplikace konsolidantů pomocí kapátka vždy do úplného provlhčení vzorku. Po aplikaci konsolidantů byly zkušební vzorky ponechány 28 dní v klidu za průběžného vlhčení jemným postřikem destilovanou vodou, aby mohla proběhnout karbonatace hydroxidu vápenatého.

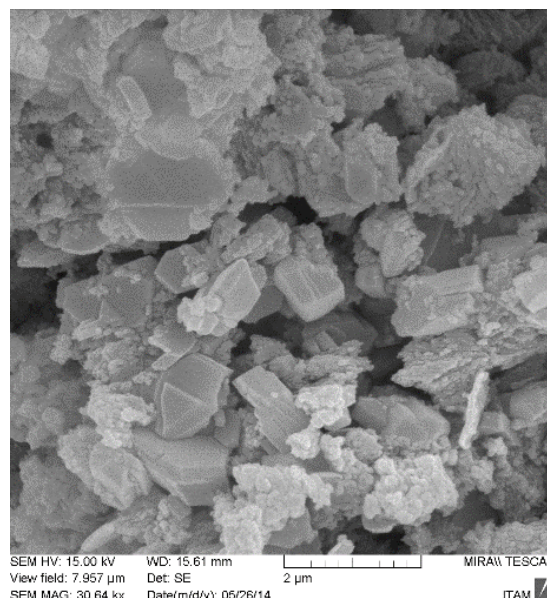
Takto připravené zkušební vzorky byly umístěny na držáčky opatřené uhlíkovou páskou.

Vzhledem k tomu, že se jedná o nevodivý materiál, nebylo možné dosáhnout většího rozlišení snímků.

Výsledky skenovací elektronové mikroskopie pro zjištění morfologie nanočástic testovaných nanosuspenzí

U zkušebních vzorků konsolidovaných testovanými nanomateriály jsou patrné drobné krystality, které mohou odpovídat krystalům $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo CaCO_3 vneseným do materiálů prostřednictvím nanosuspenzí. Ve srovnání s referenčním vzorkem (konsolidovaným vápennou vodou) je dobře patrná odlišná morfologie vzorků ošetřených nanosuspensími.

Na snímku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je patrné, že krystaly jsou jednoznačně definované a mají tvar hexagonálních krystalů. Převažující velikost částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se pohybuje v rozmezí 1-20 μm , ale jsou patrné i menší částice (Obr. 112¹⁸¹).



Obr.112 Snímek z elektronového mikroskopu ukazující morfologii částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vápenné kaše (vápenec Vitošov, 2 roky zrání v jámě) (převzato, dostupné online: http://www.calcarius.cz/technologie/Vapenna_Kase_Calcarius.pdf)

¹⁸¹ VÁLEK, J. et al, Vápenné technologie historických staveb, Katalog k výstavě „Calcarius čili vápeník“, Národní technické muzeum, Praha 2015, ISBN 978-80-7037-256-2

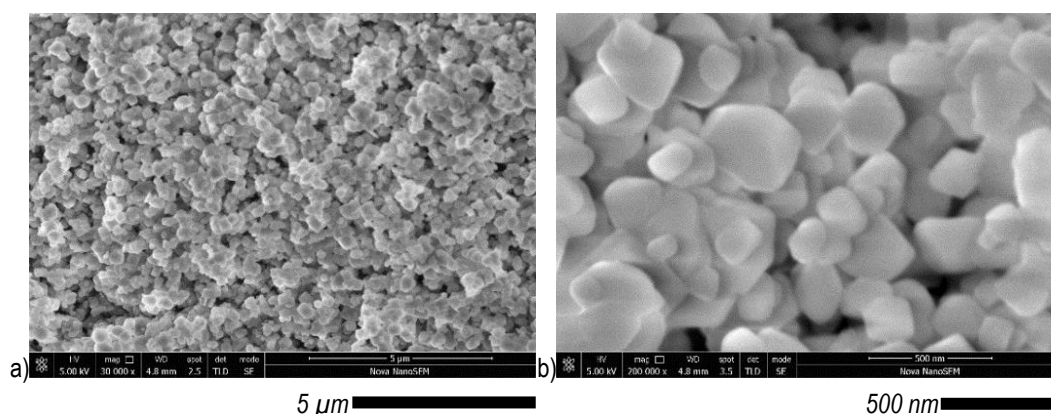
Na snímcích vzorku CA3 je patrné, že krystaly jsou precizně definované a mají spíše tvar oktaedru než hexagonálních krystalů. Převažující velikost nanočástic je cca 400-500 nm, ale jsou viditelné i menší nanočástice (Obr. 113).

Ve srovnání se vzorkem CA3 jsou krystaly nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vzorku CA4 hexagonální a navíc velice tenké (cca 50 nm). Na snímku s větším zvětšením jsou tyto hexagonální destičky zřetelně vykresleny. Velikost nanočástic je oproti vzorku CA3 celkově menší, ale distribuční rozdělení velikostí je širší (Obr. 114).

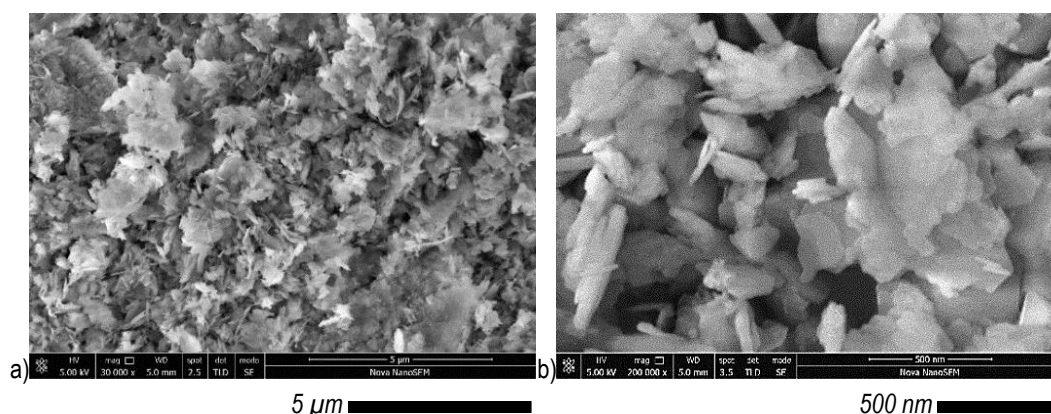
Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CA5 ukazují velmi dobře definované hexagonální krystaly nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Obr. 115). Oproti vzorku CA4 nejsou krystaly tak tenké a mají tloušťku cca 100 nm. Na snímku s větším zvětšením jsou tyto hexagonální destičky výborně vykresleny. Velikost nanočástic je větší než v případech CA3 a CA4.

V případě snímku ze SEM mikroskopu vzorku CA-Mg jsou pozorovatelné hexagonální krystaly $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které jsou pokryty velice tenkými jehlicovitými krystalky $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Obr. 116). Velikost krystalů $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je ve srovnání s krystaly ostatních vzorků celkově menší s širší distribucí jejich velikostí.

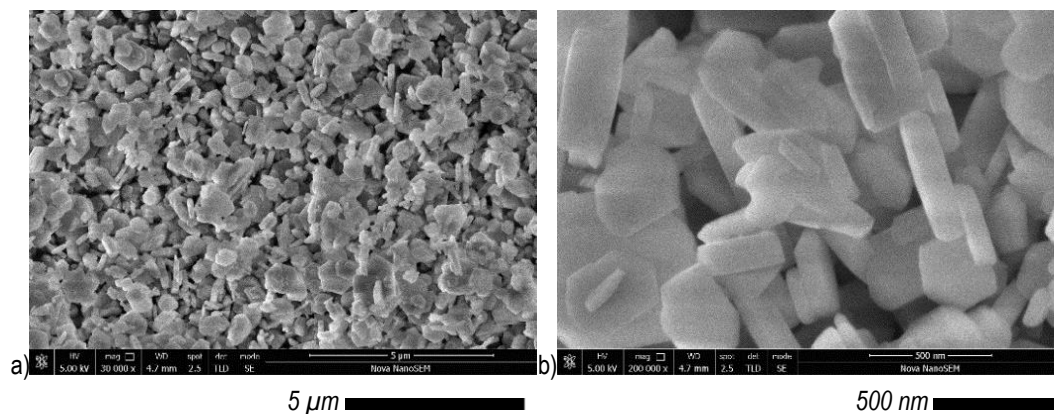
Na snímcích vzorku *CaLoSiL*® E5 je patrné, že krystaly jsou dobře vyvinuté, mají převážně hexagonální tvar a jsou velmi tenké. Převažující velikost nanočástic je cca 50 - 250 nm, ale jsou viditelné i větší shluky nanočástic (Obr. 117).



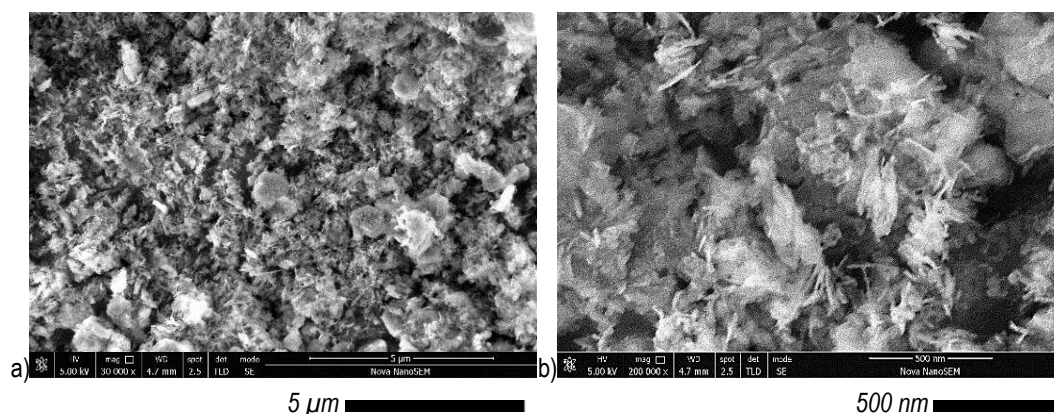
Obr. 113 SEM snímky produktu CA3 - prekurzor CaCl_2 (Foto CPS UTB Zlín)



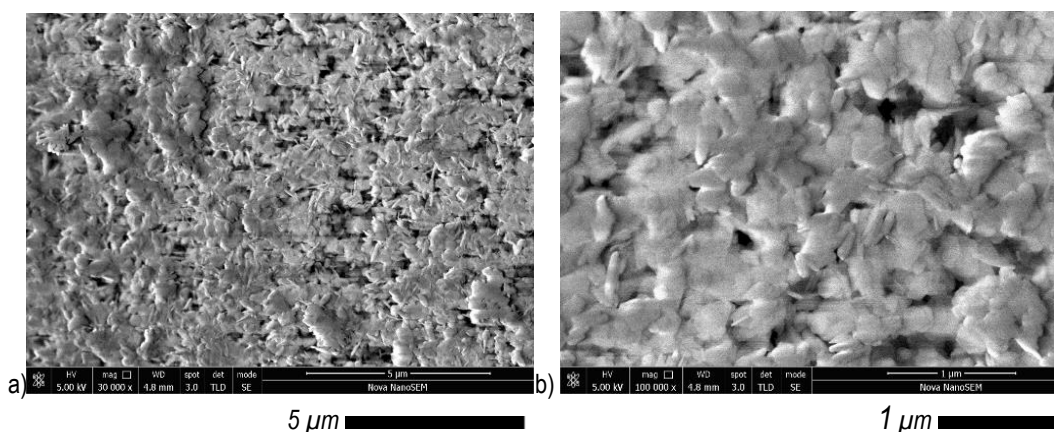
Obr. 114 SEM snímky produktu CA4 - prekurzor $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ (Foto CPS UTB Zlín)



Obr. 115 SEM snímky produktu CA5 – prekurzor $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Foto CPS UTB Zlín)



Obr. 116 SEM snímky produktu CA-Mg – prekurzor $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Foto CPS UTB Zlín)



Obr. 117 SEM snímky produktu CaLoSiL® E5 (Foto CPS UTB Zlín)

8.6.3. DLS DISTRIBUCE VELIKOSTI HYDRODYNAMICKÉHO PRŮMĚRU ČÁSTIC $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Pro měření velikosti hydrodynamického průměru nanočástic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v testovaných nanovápenných suspenzích byla použita metoda dynamického rozptylu světla (DLS).

Pozn.: „Dynamický rozptyl světla (DLS), rovněž nazývaný jako kvazielastický rozptyl světla (QELS) nebo fotonová korelační spektroskopie (PCS), je metoda vhodná pro měření velikostí částic v submikronové oblasti. Základem této neinvazivní techniky je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje okolo její průměrné hodnoty. Tyto fluktuace souvisí s interferenčním zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na nestacionárních částicích disperzní fáze, podléhajících Brownovu pohybu. Čím rychleji se částice pohybují, tím rychleji se intenzita rozptýleného světla mění. Rychlost těchto změn je tudíž přímo závislá na pohybu molekuly.“¹⁸²

Tab. 17 Výsledky DLS měření

vzorek	průměr		Pdl
	Z-Ave (nm)	Peak1 (nm)	
CA	758	1119	0,645
CA3	429	415	0,223
CA4	298	275	0,269
CA5	1804	1507	0,297
CA-Mg	320	435	0,280
CaLoSiL®E5	146	176	0,172

(Legenda: Z-Ave : průměrná hodnota průměru nanočástic, Peak1 : vrchol peaku, Pdl (index polydisperzity): udává kolik možných distribucí velikostí je obsaženo ve vzorku)

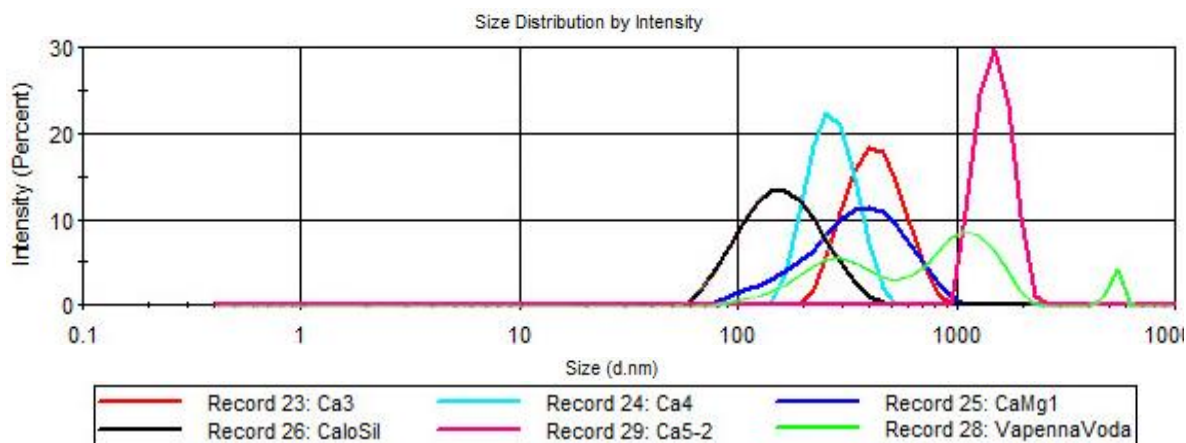
Měření probíhalo na přístroji Malvern Zetasizer ZS. Vzorek pro toto měření byl připraven následujícím způsobem: 0,2 g práškového vzorku bylo smícháno s 20 ml isopropyl alkoholu, tato suspenze byla následně umístěna na 20 minut do ultrazvukové lázně. Výsledky jsou uvedeny v Tab.17, kde ale Z-Ave (průměrná hodnota průměru částic) nemusí nutně udávat hydrodynamický průměr jedné částice, ale může se jednat o aglomeráty, a index polydisperzity, Pdl, se u monodisperzních systémů pohybuje v rozmezí cca 0 - 0,2.

Výsledky experimentálního ověření DLS distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Z naměřených výsledků je patrné, že nejmenší hodnoty, tj. nejmenší velikosti nanočástic, byly u testovaných nanosuspenzí naměřeny u vzorku CA4 (Z-Ave = 298 nm), který byl připraven hydrolyzou methoxidu vápenatého. Tyto hodnoty jsou však téměř jednou tak vyšší než hodnoty nanosuspenze CaLoSiL®E5 (Z-Ave = 146 nm). Naopak největší hodnoty částic byly zjištěny u vzorku CA5 (Z-Ave = 1804 nm) připraveného z navážky octanu vápenatého. Tento vzorek současně vykazuje více jak dvojnásobně vyšší hodnoty Z-Ave než vápenná voda (Z-Ave váp. vody = 758 nm). Vzorek CA-Mg obsahuje dvě fáze ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Mg}(\text{OH})_2$), což je zřetelné na tvaru peaku v Obr. 118. Distribuční křivky vzorků CA3, CA4 a CA5 (viz Obr. 111) jsou dobře vykresleny a jejich tvar společně s Pdl napovídá, že výsledné suspenze jsou homogenní a blíží se monodisperzním systémům.

Naměřená data opakovaně potvrdila (viz kap.8.6.1), že výběr prekurzoru, významně ovlivňuje výsledné vlastnosti produktů. Hydrolyza methoxidu vápenatého (vzorek CA4) se jeví jako efektivní metoda pro přípravu nanostrukturovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$, přičemž v tomto případě není potřeba do reakce přidávat hydroxid sodný, což je možné hodnotit pozitivně.

¹⁸² ŠEVČÍKOVÁ, P., KAŠPÁRKOVÁ, V., KREJČÍ, J., VLTAVSKÁ, P.: Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů, Chemické Listy, č. 108, str. 479 - 482, 2014, dostupné online: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf



Obr.118 Srovnání distribučních křivek vzorků vápenné vody, CA3, CA4, CA5, CA-Mg a

8.6.4. SEDIMENTACE NANODISPERZÍ

Míra sedimentace dispergovaných částic patří mezi důležitá kritéria při hodnocení funkčnosti nanosuspenzí. Má-li být suspenze funkční, „musí být schopná suspendovat disperzní fázi po dobu existence výrobku a/nebo ji snadno dispergovat, pokud by došlo k sedimentaci. Ke stabilitě dispergované fáze přispívá řada faktorů a ty mohou být termodynamického nebo kinetického původu“¹⁸³.

Pozn.: Sedimentací se rozumí pohyb dispergovaných částic disperzní soustavy, který je v tomto případě vyvolán působením gravitačních sil¹⁸⁴. Gravitační síla působí kolmo k povrchu země a vede k usazování (sedimentaci) částic na dně nádoby. Rychlost a charakter sedimentace jsou ovlivněny především velikostí a tvarem částic, viskozitou disperzního prostředí, poměrem hustot částic a disperzního prostředí a dalšími.

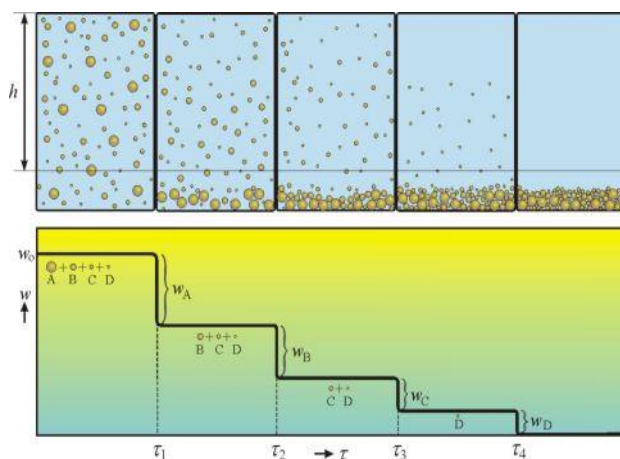
Pro určení rozměrů disperzních částic a charakteru jejich distribuce se potřebná data získávají měřením sedimentační rychlosti v gravitačním poli (Obr. 119), přičemž pro suspenze s velikostí částic menší než 1 mikrometr je obvykle pro udržení částic v disperzní fázi podstatný Brownův pohyb. Rychlost usazování je dána Stokesovým vzorcem:

$$u_{sed} = \frac{h}{\tau} = \frac{2(\rho - \rho_o)}{\eta_o} * g * r^2 = k * r^2$$

kde

h je změna výšky sloupce sedimentující disperze za dobu τ ,

k je konstanta, zahrnující rozdíl hustot sedimentující částice a disperzního prostředí $(\rho - \rho_o)$,



Obr. 119 Příklad časové závislosti hmotnostní koncentrace w pro systém o čtyřech úzkých frakcích s poloměry $r_A > r_B > r_C > r_D$ v koncentracích w_A, w_B, w_C, w_D . V rozmíchané disperzi je na počátku stejná koncentrace w_0 ve všech místech. U monodisperzního systému padají všechny částice stejnou rychlostí; touto rychlostí se pohybuje také hranice vyčerpání. V čase τ , v němž hranice vyčerpání dosáhne hloubky h , poklesne koncentrace disperze na nulu a poloměr částic je dán rovnicí (1). (Dostupné online: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-

¹⁸³ Sedimentační analýza, dostupné online: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_analyza.html

¹⁸⁴ Sedimentace může být také docílena působením odstředivé síly při radiálním pohybu. Např. sedimentace koloidních částic vlivem gravitační síly je prakticky zanedbatelná, usazování koloidních částic je možné dosáhnout v ultracentrifugách.

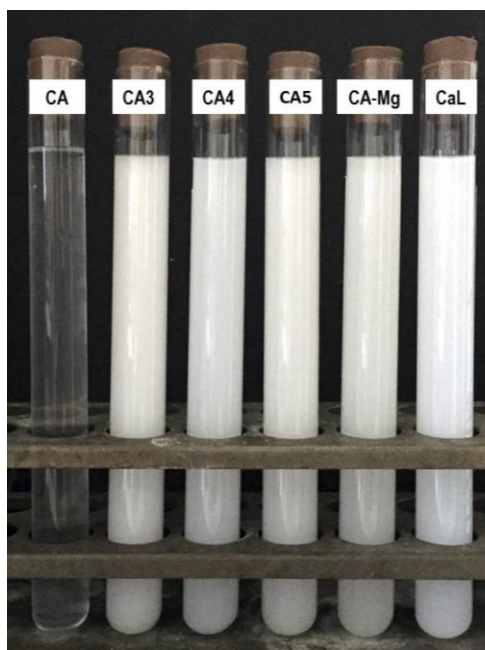
η_0 viskozita disperzního prostředí,
 g tíhové zrychlení,

r je poloměr kulovité částice nebo efektivní poloměr (tj. poloměr koule z daného materiálu, která by v prostředí stejné hustoty a viskozity sedimentovala stejnou rychlostí) v případě systémů s anizometrickými částicemi¹⁸⁵.

„Sedimentací dojde k nerovnoměrnému rozložení koncentrace, které má za následek difúzi disperzních částic. Difuze disperzních částic bude usilovat o vyrovnání koncentrace, bude tedy působit opačným směrem než sedimentace, tedy směrem od zemského povrchu. Difuze a sedimentace působí opačným směrem a dochází k vytvoření sedimentační rovnováhy, kdy v každém bodu soustavy je rychlost sedimentace rovna rychlosti difuze.“¹⁸⁶

U všech srovnávaných prostředků (vápenné vody CA a nanosuspenzí CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5) byla sledována míra a rychlost usazování pevné složky ve směsi s cílem stanovit a porovnat míru stability vápenné směsi.

Pozn.: V laboratořích FSV ČVUT v Praze byly připravené vápenné nanosuspence v koncentraci 5g / litr v isopropyl alkoholu bez stabilizátorů (viz kap. 5.5.2) o objemu 20 ml umístěny do zkumavek (Obr. 120). Stejně množství, tj. 20 ml, čisté vápenné vody (zkumavka označená CA) a CaLoSiL®E5 (zkumavka označená CaL) bylo umístěno do referenčních zkumavek. Zkumavky, naplněné shodným množstvím disperzní látky byly ponechány v laboratorním prostředí při teplotě 24°C. Průběh sedimentace byl průběžně sledován, po 12 hodinách zaznamenáván a fotograficky dokumentován (Obr. 121).



Obr. 120 Zkumavky obsahující zkoumané vápenné nanosuspence (zkumavky se vorky CA3, CA4, CA5 a CA-Mg), CaLoSiL®E5 (zkumavka označená CaL) a referenční zkumavka s čistou vápennou vodou (zkumavka označená CA). (Foto K. Kroftová)

(Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5)

Výsledky experimentálního ověření sedimentace nanosuspenzí¹⁸⁷

Rychlost sedimentace je zobrazena ve sloupcovém a srovnávacím grafu (Obr.122, Obr.123) a v Tab.18 je uvedeno souhrnné vyhodnocení rychlosti sedimentace jednotlivých nanosuspenzí.

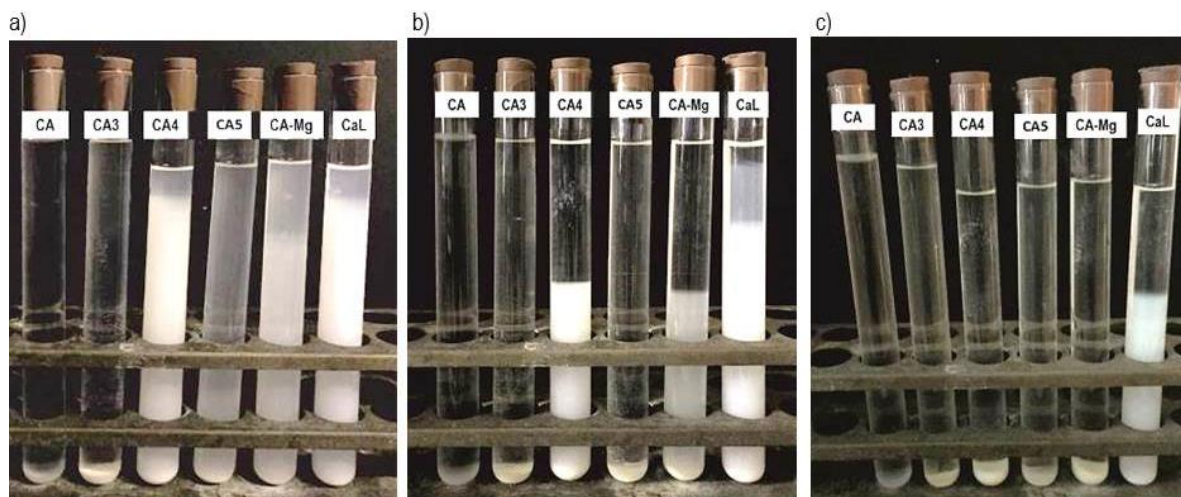
V případě vzorků CA, CA3, CA5 a CA-Mg bylo možné pozorovat sedimentování částic téměř okamžitě po jejich odlití do zkumavek. V případě vzorků CA4 a CaLoSiL®E5 došlo k zahájení usazování částic až po 5-ti dnech sledování.

Nejrychlejší sedimentace proběhla v případě vzorku vápenné vody CA, kdy k jejímu ukončení došlo po 12ti hodinách. Sloupec sedimentovaných částic dosahoval výšky 5 mm.

¹⁸⁵ Sedimentační analýza, dostupné online: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_analyza.html

¹⁸⁶ Sedimentační analýza, dostupné online: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_analyza.html

¹⁸⁷ KROFTOVÁ, K., KUŘITKA, I., ŠKODA, D., ŠMIDTOVÁ, M. Comparison of Selected Physical Properties of the Tested Nanosuspensions – The Results of the Experimental Research of the Degree of Sedimentation and the Depth of Penetration in the Reference Materials in laboratory Conditions, The Civil Engineering Journal, 2017, No.3, str. 296-302, dostupné online: <https://doi.org/10.14311/CEJ.2017.03.0025>



Obr. 121 Fotografická dokumentace sedimentace nanosuspenzí: zkumavky obsahující zkoumané vápenné nanosuspenze (zkumavky se vorky CA3, CA4, CA5 a CA-Mg), CaLoSiL®E5 (zkumavka označená CaL) a referenční zkumavka s čistou vápennou vodou (zkumavka označená CA).

Dokumentace zachycuje stav sedimentace: a) po 24 hodinách, b) po 14 dnech, c) po 4 týdnech
(Foto K. Kroftová, M. Šmidtová)

(Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5)

Druhá nejrychlejší sedimentace byla zaznamenána u vzorku vápenné nanosuspenze CA3, kdy sloupec sedimentovaných částic dosahoval po 3 dnech výšky 4 mm.

S dlouhým časovým odstupem – tj. za 17 dní, byla ukončena sedimentace nanosuspenze CA5, kdy sedimentační sloupec dosahoval výšky 4 mm.

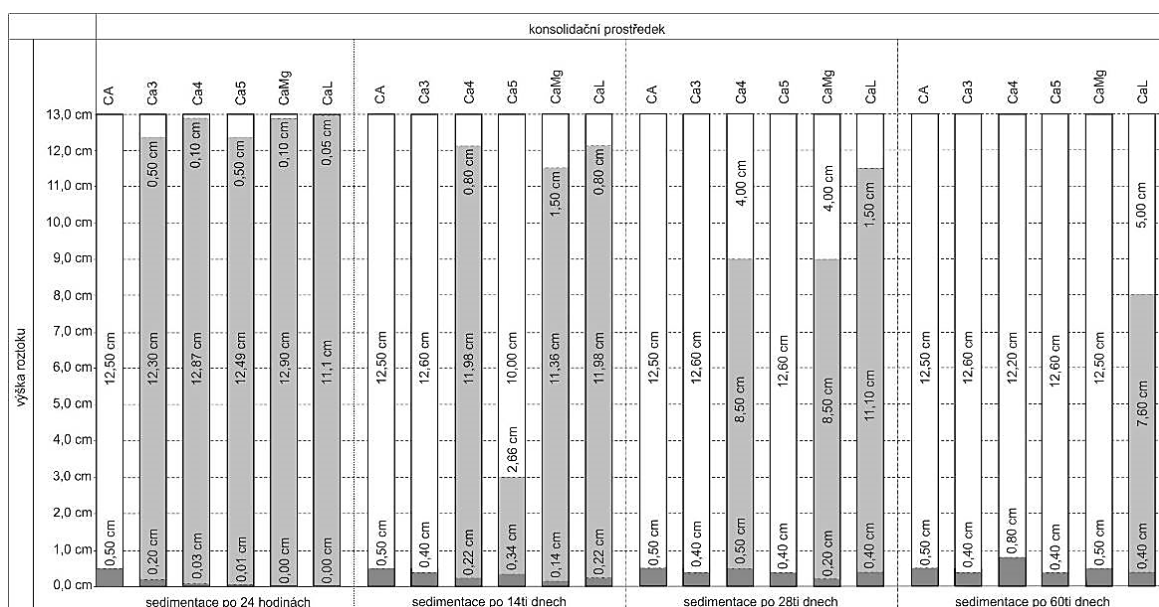
Vzorek CA-Mg ukončil sedimentaci po 38 dnech, výška sedimentačního sloupce dosáhla výšky 5 mm.

Nejpomalejší sedimentace testovaných nanosuspenzí, tj. 43 dní, byla zaznamenána u vzorku CA4. Z hlediska množství usazených částic byly výsledky nejhorší, výška sedimentačního sloupce dosahovala 8 mm.

Nejlepších výsledků z hlediska rychlosti usazování pevných částic nanosuspenzí bylo dosaženo v případě nanosuspenzí CA-Mg (38 dnů) a CA4 (43 dnů) a z hlediska výšky sedimentačního sloupce vykazala nejlepší výsledek, tj. 4 mm (tj. nejmenší výšku sedimentačního sloupce), nanosuspenze CA3 a CA5.

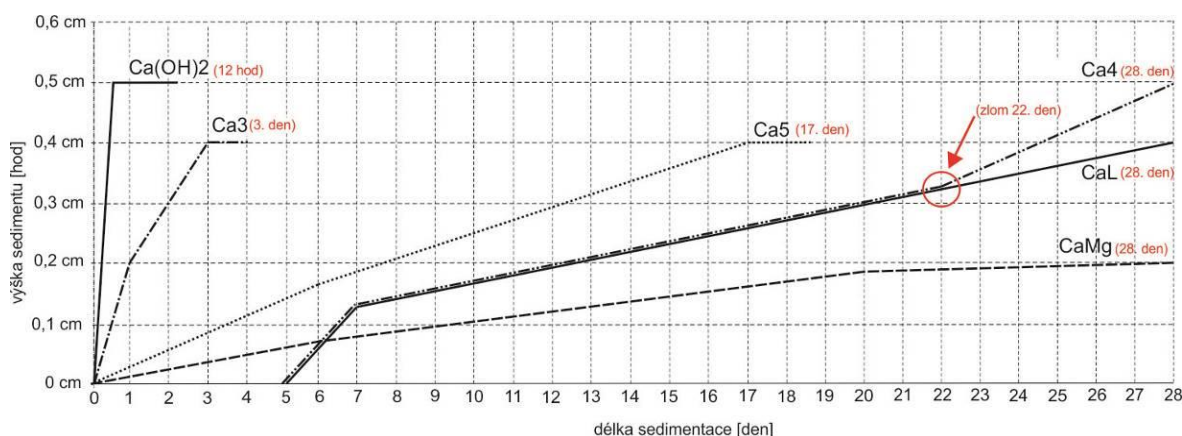
Komerčně dostupná nanosuspenze CaLoSiL®E5 neukončila sedimentaci ani po 60ti dnech, výška sedimentačního sloupce k 60tému dni dosahovala 4 mm. Tento pozitivní výsledek je pravděpodobně ovlivněn jednak stabilizátory, které suspenze obsahuje, a jednak tvarem nanočástic vápna (hexagonální, velmi tenké částice).

V případě nanosuspenze CA4 je nutné zvážit pozitivní odklad počátku sedimentace o 5 dní a shodný průběh sedimentace s komerční nanosuspenzí CaLoSiL®E5 (až do 22. dne), který potvrzuje přibližně stejnou distribuci částic v rozmezí 50 – 250 nm.



Obr. 122 Průběh sedimentace vzorků CA, CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5

Dokumentace zachycuje stav sedimentace: zleva po 24 hodinách, po 14ti dnech, po 28 dnech a po 60ti dnech (Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5)



Obr. 123 Srovnání sedimentačních křivek vzorků CA, CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5

(Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5)

Tab. 18 Shrnutí rychlosti sedimentace jednotlivých nanosuspenzí: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5

CA	CA3	CA4	CA5	CaMg	CaL
1	1	3	2	4	4

Legenda:

1 – míra sedimentace není uspokojivá (tj. rychlá)

2 - míra sedimentace nanosuspence je méně uspokojivá

3 - míra sedimentace nanosuspence je uspokojivá

4 - míra sedimentace nanosuspence je velmi uspokojivá (tj. pomalá)

8.6.5. STANOVENÍ pH TESTOVANÝCH NANOSUSPENZÍ

Hodnota pH patří mezi důležité charakteristiky z hlediska průběhu chemických a zejména biochemických dějů. Pomůckou pro určování pH soustavy jsou tzv. acidobazické indikátory, které jsou tvořeny některými slabými kyselinami nebo zásadami (např. fenolftalein (interval přechodu pH 8 – 9,8), fenolová červeň (interval přechodu pH 6,4 – 8,2), methylovaný (interval přechodu pH 3,1 – 4,4) a další). Tyto látky pak mění své zabarvení v závislosti na pH prostředí. Jednotlivé indikátory se liší funkční oblastí barevného přechodu, kde střed barevného přechodu vždy odpovídá pH rovnému pK_a indikátoru. Zjednodušeně je možné říci, že jde o barviva, která v určitém rozmezí reagují na změnu pH změnou barvy.

Pro potřeby ověření zásaditosti testovaných nanosuspenzí a vlivu omítkové směsi na výsledky měření, způsobené přítomností částic vápna, byl proveden dvoukrokový test pH faktoru s využitím lakmusových indikačních papírků a fenolftaleinového indikátoru.

Jednotlivé vzorky suspenzí (CA, CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5) byly umístěny do petriho misek v množství 5 ml. Pomocí lakmusového papírku namočeného v suspenzích na základě srovnání s referenční stupnicí byly určeny jejich hodnoty pH (*Obr. 124*)¹⁸⁸. Pro potvrzení závěrů měření byl následně do jednotlivých vzorků kapátkem přidán fenolftalein (1% roztok v etylalkoholu), který v zásaditém prostředí mění barvu z bezbarvé na fialovou a má pH barevného přechodu 8,2–10,0 (viz *Obr. 124*)

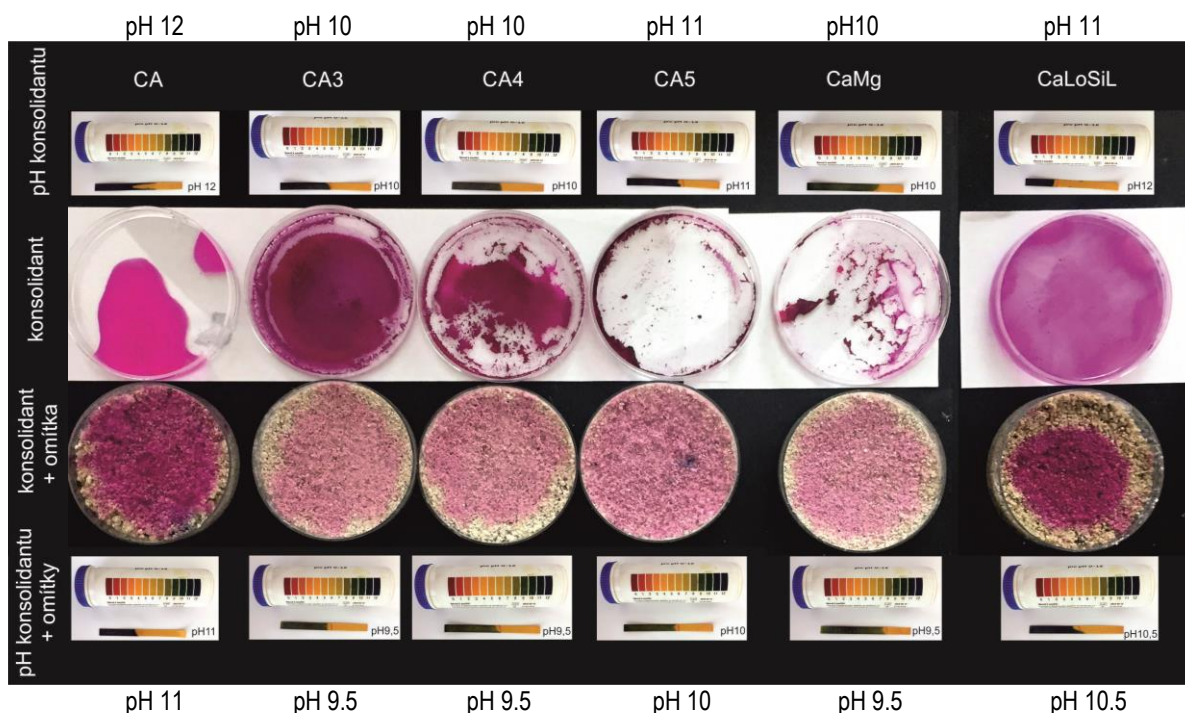
V druhém kroku bylo do připravených rozemletých omítkových směsí v petriho miskách (stáří směsi před rozemletím 24 měsíců) přidáno 20 ml jednotlivých konsolidačních suspenzí. Po zavlhčení celého vzorku a krátké časové prodlevě byl na povrch vzorku přitlačen lakmusový papírek a odečtena hodnota pH. Poté byl do vzorků omítkových směsí s konsolidanty kapátkem přidán fenolftalein a porovnány barevné změny (viz *Obr. 124*).

Výsledky laboratorních testů stanovení pH testovaných nanosuspenzí

Srovnáním výsledků je patrné, že samotné testované nanosuspense mají pH v rozmezí 9,5 – 10, CaLoSiL®E5 má pH 11 a nejvyšší pH má vápenná voda – pH 12. Tyto hodnoty pH potvrzují přítomnost vápna v suspenzi a dávají možnost ověřit jeho přítomnost ve vzorku po aplikaci nanosuspense pomocí fenolftaleinového indikátoru.

V důsledku aplikace nanosuspenzí na rozemletou omítkovou směs došlo k mírnému snížení pH o půl stupně. Tento výsledek dokládá vliv rozemleté omítkové směsi s ukončeným procesem karbonatace. Současně vede toto snížení pH ke světlejšímu zbarvení acidobazického indikátoru v případě testovaných nanosuspenzí CA3, CA4, CA5, CA-Mg.

¹⁸⁸ Pro potřeby prováděného výzkumu nebylo nutné získat hodnotu pH s přesností na desetiny, dostačující byla informace o zásaditosti roztoku.



Obr. 124 Srovnání pH testovaných nanosuspenzí (CA, CA3, CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5) a vody použitých pro konsolidaci rozemleté směsi vápenné omítky

8.7. HLOUBKA PENETRACE NANOSUPENZÍ

Schopnost omítky absorbovat konsolidační látku, a s tím spojená hloubka její penetrace, patří mezi základní hodnotící parametry při hodnocení předpokladu úspěšnosti zpevnění. Průměrné hodnoty hloubky penetrace konsolidačních prostředků se pohybují v rozmezí několika milimetrů až několika centimetrů v závislosti na velikosti a charakteru pórového systému a velikosti částic zpevňovací látky¹⁸⁹.

Pro experimentální zkoušky ověření hloubky penetrace navržených konsolidantů (testované nanosuspenze vzorky CA3-CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5 a vápenná voda) byla použita zkušební tělíska o velikosti 4 x 4 x 9 cm.

Pozn.: Zkušební tělesa byla vyrobena v laboratořích Fakulty stavební ČVUT v Praze a složení maltové směsi bylo stanoveno na základě původní receptury, která byla zjištěna rozбором odebrané omítky z barokní historické stavby: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 12,5 kg říčního písku (frakce 0-2 mm), 3,5 l vody. Aplikace konsolidantů na zkušební vzorky proběhla 24 měsíců po přípravě vzorků.

Vzorky uvedených rozměrů byly vloženy do petriho misek na filtrační papír (Obr. 125) a poté byly



Obr. 125 Aplikace konsolidantů pro zjištění hloubky penetrace

¹⁸⁹ DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z., VALACH, J.: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s. 244

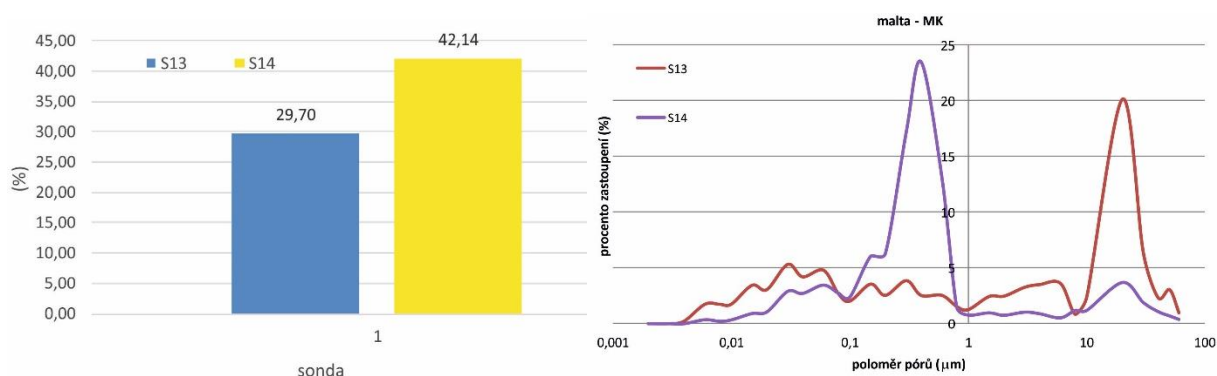
na tyto vzorky omítek aplikovány pomocí kapátka jednotlivé konsolidační roztoky o objemu 20 ml. Aplikace konsolidantů probíhala průběžně pouze ze středu horní plochy vzorku, přičemž každá další aplikace byla provedena po absorbování předchozí a pouze do takové míry, aby nedocházelo ke stékání roztoků po stěnách vzorků. Největší rychlost absorpce byla zaznamenána při aplikaci vápenné vody a poté konsolidačních suspenzí v pořadí CA5, CA3, CA-Mg, CA4 a CaLoSiL®E5, kdy aplikace suspenzí byla celkově ukončena za přibližně stejnou dobu 65 minut.

Po aplikaci konsolidantů byly vzorky rozděleny po výšce na polovinu a na celou plochu řezu byl štětcem nanesen fenolftaleinový indikátor (1 % roztok v ethanolu), který v zásaditém prostředí mění barvu z bezbarvé na fialovou a má pH barevného přechodu 8,2–10,0. Pro zjištění hloubky penetrace byla následně na řezu vzorku sledována změna zabarvení způsobená fenolftaleinovým indikátorem, kdy změna zabarvení (intenzivní červenofialová) detekovala nezkarbonatovaný hydroxid vápenatý, tedy hloubku průniku vápenných suspenzí.

Mezi významné faktory ovlivňující hloubku penetrace patří zejména porozita a vlhkost (resp. nasycenost pórů vodou) konsolidovaného materiálu. Naměřená vlhkost vzorků w_{hm} v laboratorním prostředí dosahovala pouze 3-4%, což umožňuje dostatečnou penetraci (nenaplněný pórový systém).

Z provedené rtuťové porozimetrie vyplývá významná nesourodost materiálu a velký rozptyl distribuce pórů. Ze zkušebních hranolků byly náhodně odebrány dva vzorky omítky (ozn. S13, S14), na kterých byla provedena rtuťová porozimetrie. V případě vzorku ozn. S13 bylo zjištěno nejvyšší procento zastoupení pórů o velikosti 10-100 μm , zatímco u vzorku ozn. S14 odpovídá nejvyšší procento zastoupení pórům o velikosti 0,01-0,05 μm (Obr. 126). Zjištěná odlišnost výsledků rtuťové porozimetrie ukazuje příčinu rozdílnosti dosažených výsledků penetrace konsolidačního materiálu.

Pozn.: Charakter pórového systému (množství a distribuce pórů) ovlivňuje řadu vlastností omítek, mimo jiné také nasákavost, odolnost vůči krystalizaci solí, pevnost. Pro doplnění informací o pórézní struktuře materiálů se užívají různé metody zaměřené na stanovení objemového zastoupení pórů dané velikosti. Standardní postupem stanovení množství pórů v materiálech je tzv. rtuťová porozimetrie, která spočívá ve sledování (záznamu) dynamické změny (zvyšování) tlaku rtuť v závislosti na množství úbytku objemu rtuť v nádobce na tlak. Měřením se získá závislost tlaku na objemu rtuť vtažené do vzorku. Obecně platí, že čím je tlak vyšší, tím se rtuť dostane do menších pórů, tzn. při použití vyšších tlaků (0,13–400 MPa) je tato metoda schopna detekovat póry o poloměru 3 nm–4 μm a při použití nižších tlaků (0,003–0,13 MPa) detekuje tato metoda otevřené póry o poloměru 4 μm – 100 μm . Pro stanovení množství póru s menším poloměrem je třeba použít jiné metody měření jako např. absorpci plynů (dusíku).



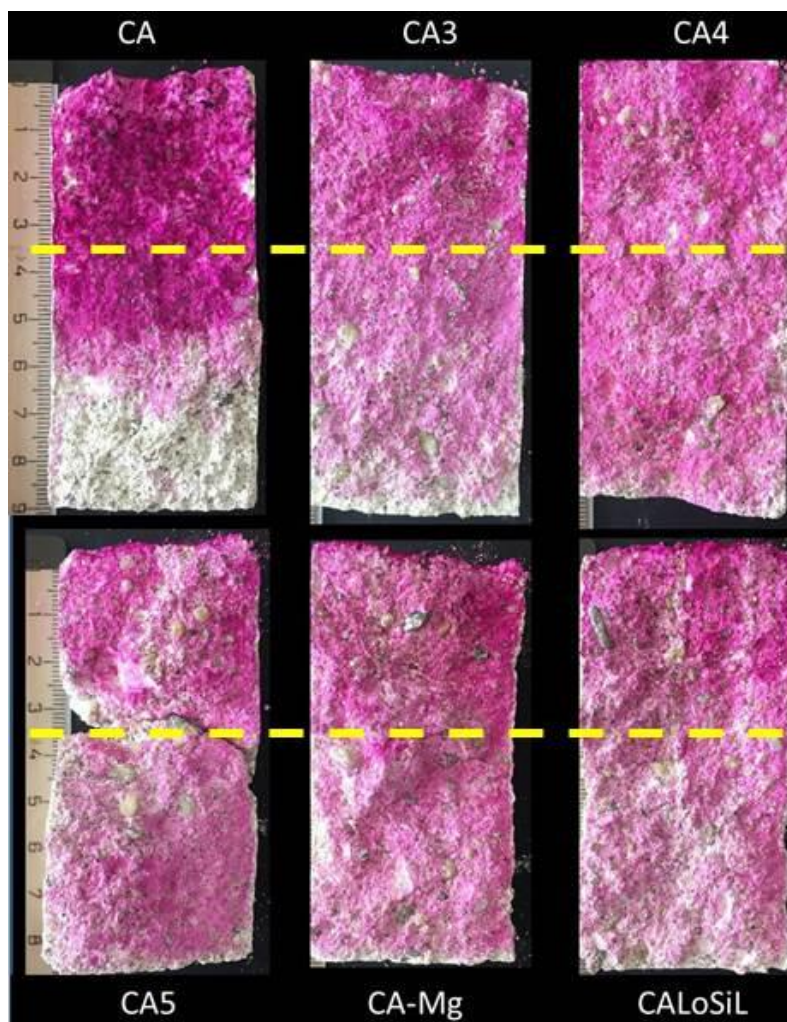
Obr. 126 Výsledky měření porozimetrie u dvou vzorků omítek odebraných in-situ: a) celková pórovitost; b) distribuční křivky. (S13, S14: označení odebraných vzorků omítky)

Výsledky experimentálního testování hloubky penetrace nanosuspenzí¹⁹⁰

Výsledky ověření hloubky penetrace konsolidačních prostředků pomocí fenolftaleinového indikátoru jsou zobrazeny na Obr. 127 a v Tab.19.

Nejmenší dosažená hloubka penetrace byla změřena v případě vápenné vody CA, která dosahovala cca 52 mm. Probarvení vykazuje rovnoměrnou sytost v celé penetrované ploše, hranice mezi penetrovaným a nepenetrovaným materiálem je úzká (šířka 10 mm) a jasně vymezuje hloubku proniku konsolidantu.

Fenolftaleinový indikátor aplikovaný na vzorek s nanosuspenzí CA3 zbarvil řez do hloubky cca 75 mm, přičemž intenzita zabarvení klesá po překročení hranice cca 35 mm. Pod hranicí 35 mm je patrné mírné zesvětlení indikátoru, které naznačuje pronik menšího množství vápenných nanočástic do větší hloubky.



Obr. 127 Snímky řezů vzorků historických omítek zobrazující hloubku penetrace konsolidačního prostředku pomocí zabarvení vyvolaného aplikací fenolftaleinového indikátoru (žlutou čárkovanou čarou je zobrazena hranice 35 mm)

¹⁹⁰ KROFTOVÁ, K., KUŘITKA, I., ŠKODA, D., ŠMIDTOVÁ, M. Comparison of Selected Physical Properties of the Tested Nanosuspensions – The Results of the Experimental Research of the Degree of Sedimentation and the Depth of Penetration in the Reference Materials in laboratory Conditions, The Civil Engineering Journal, 2017, No. 3, str. 296-302, dostupné online: <https://doi.org/10.14311/CEJ.2017.03.0025>

Nejintenzivnější zabarvení vzorku v celé ploše řezu po aplikaci indikátoru bylo pozorováno v případě nanosuspenze CA4.

Vizuální vyhodnocení zbarvení horní plochy zkušebních vzorků po aplikaci nanosuspenzí indikuje depozice částic vápna a nežádoucí vznik bělavého zabarvení omítky (významné zejména v případě aplikací nanosuspenzí CA4, CA-Mg a CaLoSiL®E5). Možnost odstranění zabarvení pomocí aplikace H₂O nebyla součástí prováděné laboratorní zkoušky z důvodu, aby nedošlo k ovlivnění hloubky penetrace nanosuspenzí.

Z výše uvedených výsledků měření hloubky penetrace je patrná vysoká míra proniku nanosuspenzí do omítky. Nejlepších výsledků bylo dosaženo aplikací nanosuspenze CA4, velmi dobrých (uspokojivých) výsledků bylo dosaženo aplikací nanosuspenze CA5 a CA-Mg. Srovnatelný, tj. uspokojivý výsledek byly dosaženy v případě komerčně dostupné nanosuspenze CaLoSiL®E5.

Tab. 19 Shrnutí hloubky penetrace jednotlivých nanosuspenzí: CA = Ca(OH)₂, CA3 = CaCl₂, CA4 = Ca(OCH₃)₂, CA5 = Ca(OCOCH₃)₂.H₂O, CA-Mg = Mg(OCOCH₃)₂.4H₂O a CaLoSiL®E5

CA	CA3	CA4	CA5	CaMg	CaL
1	2	4	3	3	3

Legenda:

1 – hloubka penetrace nanosuspenze není uspokojivá

2 - hloubka penetrace nanosuspenze je méně uspokojivá

3 - hloubka penetrace nanosuspenze je uspokojivá

4 - hloubka penetrace nanosuspenze je velmi uspokojivá

8.8. EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ MÍRY KONSOLIDACE OMÍTEK NANOSUSPENZEMI

Omítky patří do skupiny nejexponovanějších částí historických a památkově chráněných staveb, často s vysokým stupněm degradace a narušení způsobených jejich trvalou expozicí vnějšímu prostředí (v exteriéru i interiéru). Základním cílem konsolidace je zlepšení mechanických vlastností materiálů, zpevnění podpovrchové a povrchové vrstvy a návrat ke stavu blízkému původním vlastnostem ošetřovaného materiálu. Dosažení tohoto cíle patří mezi nejnáročnější úlohy při obnově památek. Plná obnova omítek je založena na doplnění zvětralého a degradovaného pojiva do struktury ošetřovaného materiálu. Úlohou konsolidantu je stabilizovat narušený omítkový systém nebo nahradit „vyloužený“ původní pojivový materiál, v ideálním případě materiálem shodných vlastností. Mezi důležité předpoklady pro plošnou a hloubkovou konsolidaci narušeného omítkového materiálu patří otevřené, kapilárně aktivní póry, do nichž může pronikat konsolidant v kapalně formě.

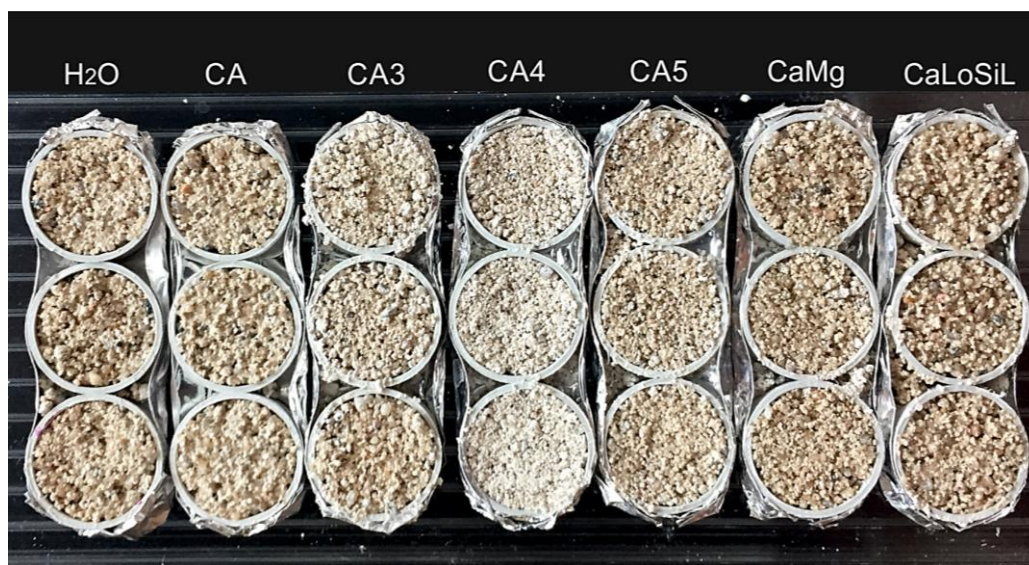
Ověření účinnosti konsolidace se provádí formou hodnocení nejkritičnějších efektů a většinou zahrnuje měření mechanických a fyzikálních charakteristik, které by měly být konsolidací ovlivněny¹⁹¹. Mezi prováděné zkoušky, vhodné pro omítané povrchy, patří zjišťování pevnosti v tlaku prováděné na laboratorních přístrojích a odtrhový „scotch tape“ test (viz kap. 8.8.2), který je možné provést in situ. Nepřímou metodou ověření míry konsolidace je skenovací elektronová mikroskopie, která vyžaduje odebrání vzorku a patří mezi invazivní metody průzkumu a poskytuje informaci o míře depozitu zpevňovacích prostředků (tj. vápna) v pórovém systému degradované omítky (viz kap. 8.8.1).

¹⁹¹ DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z., VALACH, J.: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s.243

8.8.1. OVĚŘENÍ MÍRY DEPOZICE KONSOLIDAČNÍCH PROSTŘEDKŮ POMOCÍ SKENOVACÍ MIKROSKOPIE

Konsolidace omítek byla ověřována na zkušebních vzorcích připravených rozdrcením 24 měsíců starých omítkových vzorků (složení: 5kg suchého vápenného hydrátu, 12,5kg říčního písku (frakce 0-2mm), 3,5l vody). V rámci provedeného laboratorního výzkumu v laboratořích FSv ČVUT v Praze bylo testováno celkem 6 konsolidantů: 4 připravené vápenné nanosuspenze (CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), vápenná voda (ozn. CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$) a CaLoSiL®E5.

Omítková drť, promíchaná s příslušným konsolidantem, byla umístěna do plastové skruže o průměru 2 cm, přičemž pro každý konsolidační prostředek byly vyrobeny 3 zkušební vzorky (Obr. 128). Následně proběhla v pěti cyklech opakovaná aplikace konsolidantů pomocí kapátka vždy do úplného provlhčení vzorku. Po aplikaci konsolidantů byly zkušební vzorky umístěny do uzavřené skleněné nádoby s dvojitým dnem a roztokem dusičnanu amonného a ponechány 28 dní v klidu, aby mohla proběhnout karbonatace hydroxidu vápenatého. Po celou dobu zrání byly vzorky průběžně vlhčeny jemným postřikem destilovanou vodou. Aplikace konsolidantů a zrání proběhlo za laboratorních podmínek 24 °C a relativní vlhkosti vzduchu 48 %.



Obr. 128 Zkušební vzorky omítek po provedení pěti konsolidačních cyklů, kde H_2O = referenční vzorek, CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5

Pro porovnání míry povrchového a hloubkového zpevnění byl stejným postupem připraven referenční vzorek omítky smíchaný s vodou (ozn. H_2O).

Ověření míry konsolidace bylo provedeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie na přístroji SEM Nova NanoSEM (FEI) (napětí elektronového zdroje 5kV, TLD detektor).

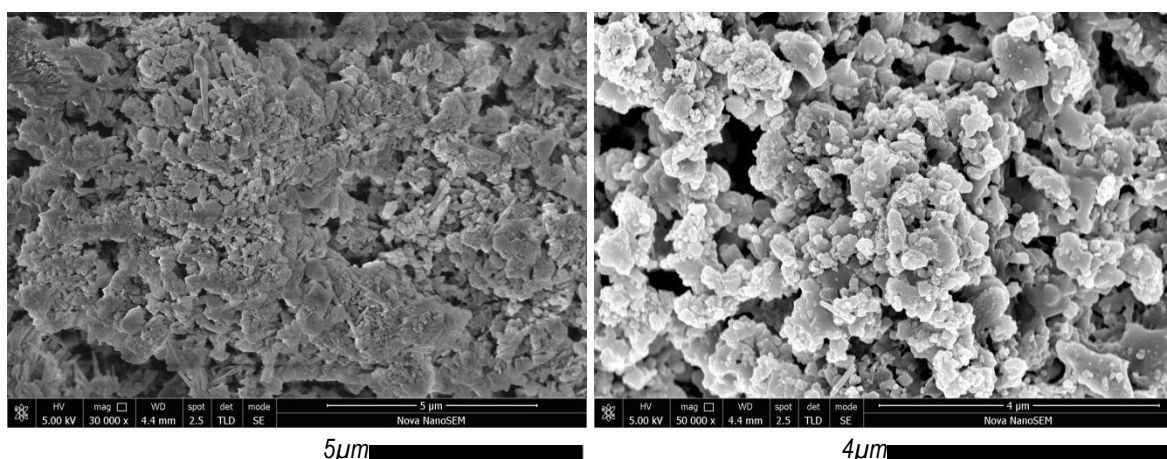
Před provedením elektronové mikroskopie byly vzorky zality epoxidovou pryskyřicí a následně pozlaceny.

Výsledky experimentálního ověření míry konsolidace omítek nanosuspensemi

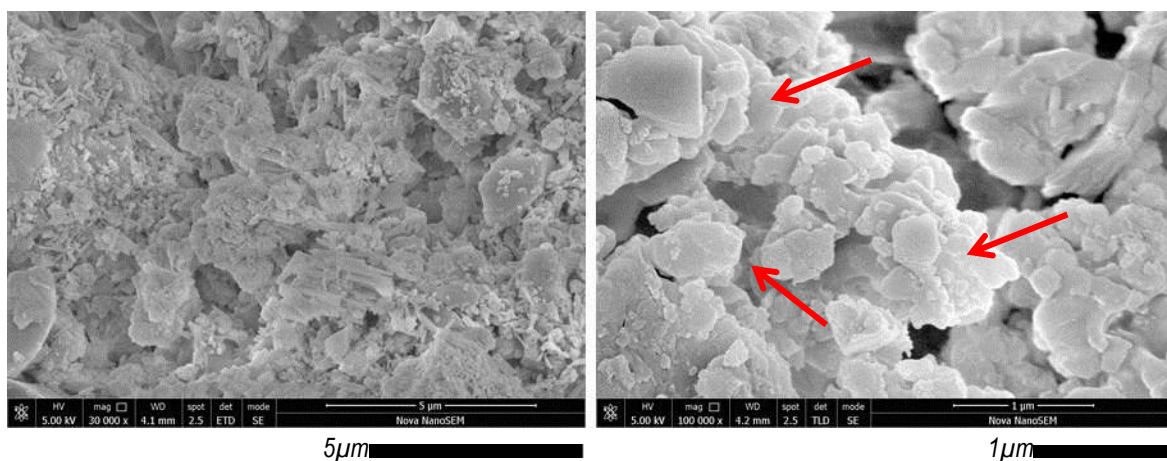
Na snímcích ze SEM mikroskopu jednotlivých vzorků je možné vysledovat míru depozice uhličitanu vápenatého v pórovém systému vzorku, vytvoření nových vazeb (můstků) mezi jednotlivými zrny plniva a posouzen vzniklý konsolidovaný materiál, tj. především krystalický stav..

Vzorek zpevněný vodou byl použit jako referenční a jeho míra zpevnění odpovídá 100%. Ze snímků SEM je patrné, že největší depozice krystalů uhličitanu vápenatého byly vytvořeny v případě aplikace nanosuspenze CA4 ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) a lze tedy očekávat dostatečné zpevnění sypké omítkové směsi. Naopak nejmenší míru konsolidace vykazuje vzorek CA5, kde bylo identifikováno velmi malé množství nově vytvořených krystalů odpovídajících CaCO_3 .

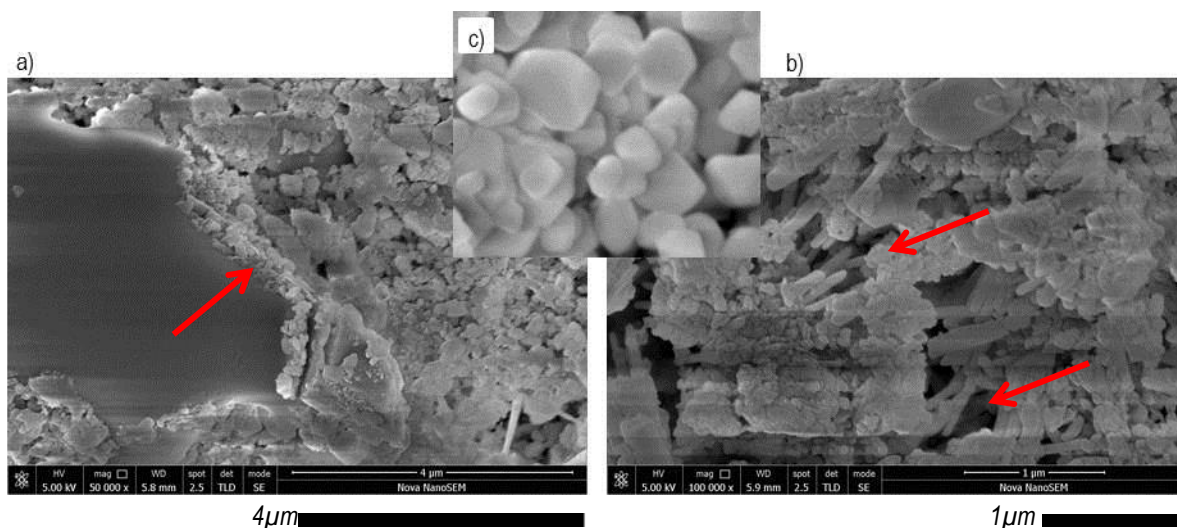
Výsledky ověření míry konsolidace vzorků omítek nanosuspensemi pomocí elektronové mikroskopie jsou zobrazeny na Obr. 129 až Obr. 135.



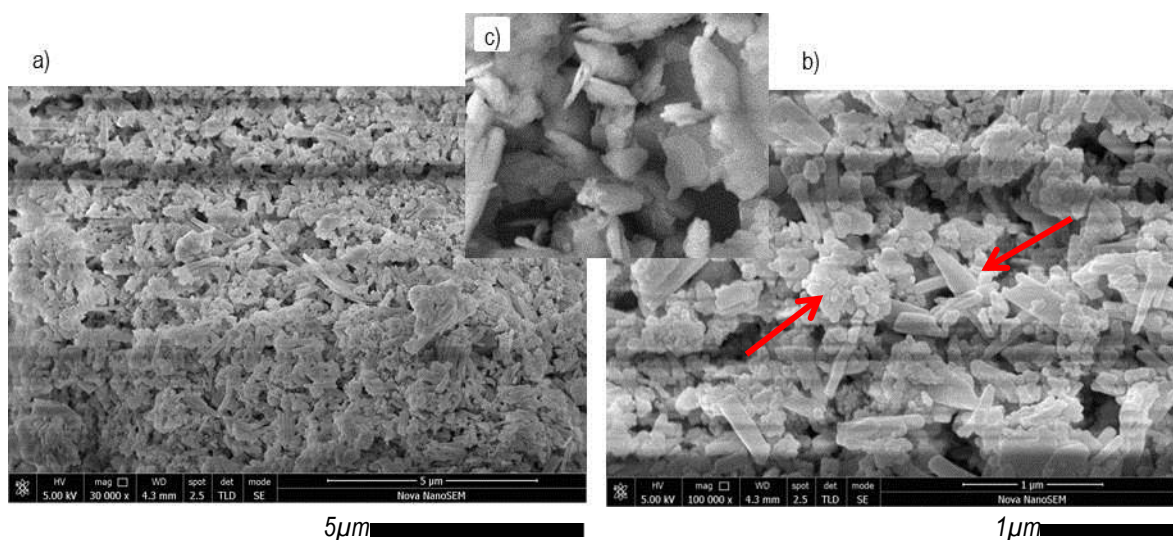
Obr. 129 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky připravené ze směsi staré rozdrčené omítky rozmíchané s vodou: a) zvětšení 30 000x; b) zvětšení 50 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín) testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)



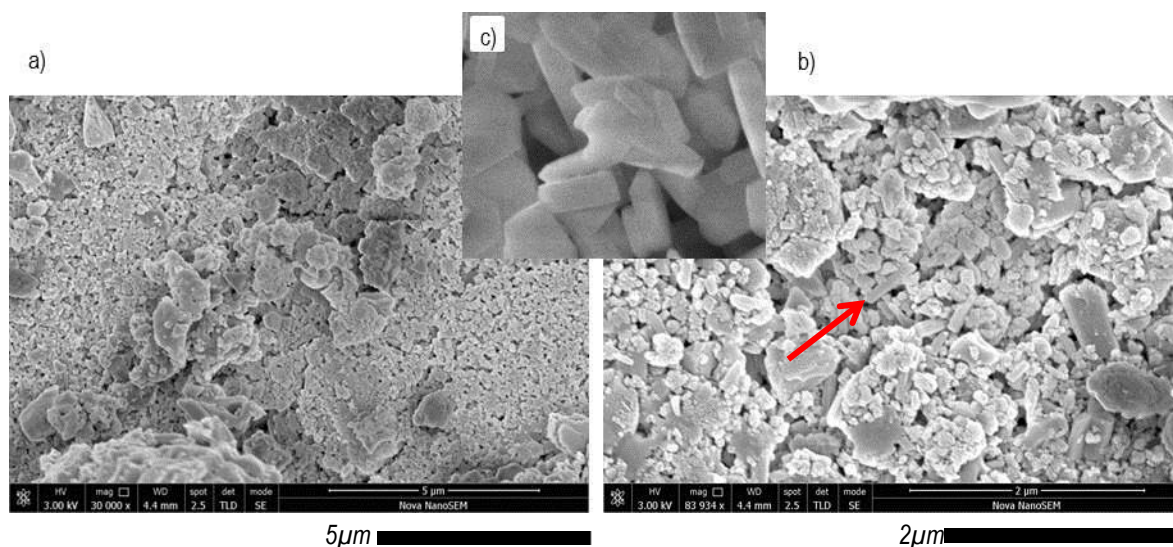
Obr. 130 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidované pomocí nanosuspenze CA: a) zvětšení 30 000x; b) zvětšení 100 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín) (Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)



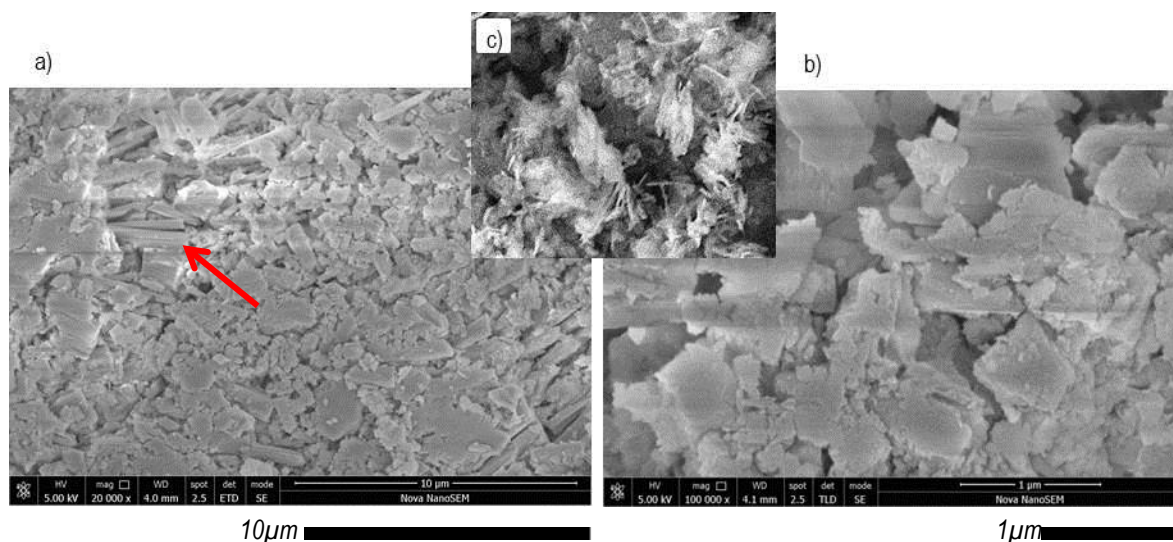
Obr. 131 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidovaném pomocí nanosuspenze CA3: a) zvětšení 50 000x; b) zvětšení 100 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)
(Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)



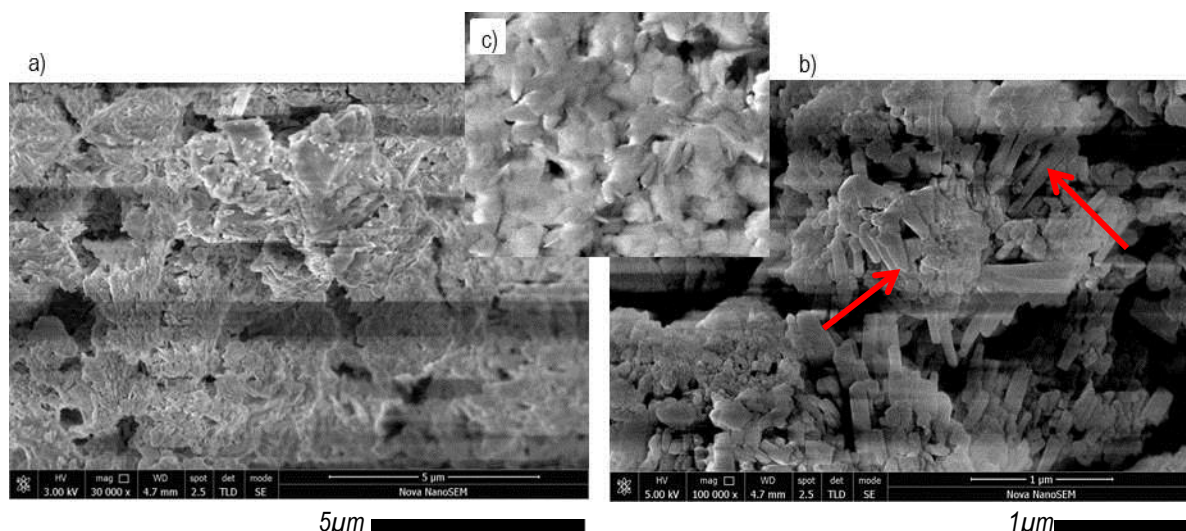
Obr. 132 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidovaném pomocí nanosuspenze CA4: a) zvětšení 30 000x; b) zvětšení 100 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)
(Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)



Obr. 133 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidovaném pomocí nanosuspenze CA5: a) zvětšení 30 000x; b) zvětšení 100 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)
(Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)



Obr. 134 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidovaném pomocí nanosuspenze CA-Mg: a) zvětšení 10 000x; b) zvětšení 100 000x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)
(Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)



Obr. 135 Snímky z elektronové mikroskopie vzorku omítky konsolidované pomocí nanosuspenze CaLoSiL®E5: a) zvětšení 30 000x; b) zvětšení 125 902x; c) výřez snímku SEM ukazující morfologii nanočástic testované nanosuspenze, zvětšení 20 000x (Foto CPS UTB Zlín)
(Pozn. Červené šipky ukazují na místa s depozity krystalů CaCO_3)

Důležitým faktorem, který ovlivňuje konečnou efektivitu konsolidace je velikost částic. Velikost nanočástic byla stanovena měřením dynamického rozptylu světla a získané výsledky jsou uvedeny v Tab.16. Měřením dynamického rozptylu byla v případě vzorku CA4 prokázána průměrná velikost nanočástic přibližně 298 nm, což je nejmenší hodnota ze všech testovaných vzorků. Na základě tohoto výsledku lze konstatovat, že vzorek CA4 má prospěšné vlastnosti z hlediska konsolidační techniky. V případě vzorku CA5 je velikost částic podstatně větší, a proto tato nanodisperze nevykazuje optimální vlastnosti pro konsolidaci.



Obr. 136 Omítaná kamenná zeď s degradovanou omítkou
(Pozn. Červenou čárkovanou čarou je označeno místo aplikace nanosuspenzí)

8.8.2. ODRHOVÝ „SCOTCH TAPE“ TEST

Posouzení podpovrchové soudržnosti omítky (koheze, tahové pevnosti) patří mezi velmi důležité charakteristiky stavu historického materiálu – před i po konsolidaci, z hlediska efektivnosti a kvality konsolidačního zásahu na degradovaném omítkovém povrchu. Pro ověření podpovrchové soudržnosti historických stavebních materiálů in situ nejsou dostupné dostatečně exaktní nedestruktivní zkušební metody, jedinou v současné době užívanou a uznávanou metodou pro posouzení míry zpevnění podpovrchových vrstev je tzv. odtrhový „Scotch Tape“ test, nebo také „peeling test“. Metodika „Scotch Tape“ testu byla původně zpracována pro ověření soudržnosti nátěrových vrstev s podkladem, ale její princip je možné aplikovat také na zpevněné omítkové povrchy¹⁹².

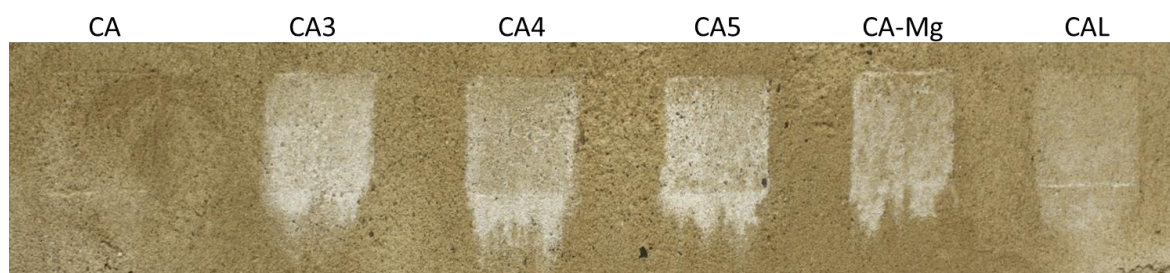
¹⁹² DRDÁČKÝ, M. Měření podpovrchové soudržnosti historických materiálů In: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s.50 – 60

Odrhový „Scotch Tape“ test poskytuje spolehlivý odhad povrchového a mělce podpovrchového zpevnění po aplikaci konsolidačních prostředků a čitelně prezentuje rozdíly mezi jednotlivými druhy ošetření, resp. prostředky. Jedná se však o měření soudržnosti bez vazby na korelační vztahy k pevnostním charakteristikám, kdy výsledkem zkoušek je konstatování „zpevněno – nezpevněno“.

Měření koheze podpovrchových vrstev bylo provedeno in situ na omítané kamenné (opukové) zdi v Praze, jejíž omítka sprašuje a v přízemních partiích vlivem vlhkosti odpadává (Obr. 136). Testovaná omítka vykazuje malý rozptyl zrnitosti a neobsahuje ostré výčnělky jednotlivých zrn.

Na místě chráněném před intenzivním slunečním svitem byla vybrána plocha cca 10 x 85 cm, která byla rozdělena na 6 čtverců o velikosti 10 x 10 cm (Obr. 136). Na plochu jednotlivých čtverců byly postupně pomocí rozprašovače aplikovány vápenná voda (ozn. CA), CaLoSiL®E5 (ozn. CAL) a testované nanosuspenze (ozn. CA3, CA4, CA5, CA-Mg). Aplikace konsolidačních prostředků o celkovém objemu 20 ml proběhla opakovaně rozprašovačem, kdy jednotlivé aplikace po sobě následovaly po vsáknutí aplikovaného prostředku a omítka byla schopna konsolidant absorbovat bez jeho významného stékání po povrchu.

Konsolidovaná testovací pole byla ponechána 28 dní zrát, při průběžné kontrole a záznamu barevných změn (Obr.137). Testovaná pole nebyla v průběhu zrání vlhčena ani jinak regulována, pouze vystavena přirozeným podmínkám vnějšího prostředí.



Obr. 137 Testovaná pole 10 x 10 cm po aplikaci konsolidačních prostředků.

(Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A CAL - CaLoSiL®E5)

Po 28 dnech zrání byl proveden odrhový „Scotch Tape“ test pomocí oboustranné lepicí pásky Lux - Tools š. 50 mm s vysokou adhezí kapacitou a měkkostí. Při výběru lepicí pásky byly zohledněny především dobrá přilnavost, snadná manipulovatelnost a schopnost dobře kopírovat omítkový povrch. Pro odrhový „Scotch Tape“ test byly připraveny testovací proužky š. 20 mm a celkové váze 0,2514 g. Odrhový test byl v každém konsolidovaném poli prováděn na dvou místech, vždy 10 krát na jedné odrhové ploše (Obr. 138) a po zvážení množství odtrženého materiálu byl spočítán vážený průměr. Pro získání referenčních hodnot byl vždy vedle testovaného pole proveden na dvou plochách 10 krát opakovaný odrhový test na nekonsolidované omítce a následně spočítán vážený průměr (Tab.20).

Opakování odrhového testu snižuje míru zkreslení výsledků způsobenou vlivem nerovnoměrné vlhkosti materiálu, působením povětrnosti, drsností povrchu a způsobem provádění (mírou přitlačení a rychlostí a úhlem odtrhu). Během opakování testu docházelo k vyrovnání, resp. snížení odtrženého množství omítky a tím k vyrovnání odchylky měření.

Vlastní postup odběru vzorků probíhal následně: označená lepicí páska byla prstem přitlačena k testovanému povrchu a přibližně po 60 vteřinách byla plynulým pohybem kolmo k povrchu odlepena a následně uložena do transportního obalu (Obr. 139)¹⁹³. Odběr vzorků byl proveden při teplotě 24.5 °C a relativní vlhkosti vzduchu 49 %.



Obr. 138 Provádění „Scotch Tape“ testu in-situ – (zleva) předem připravené a označené lepicí pásky jsou přitlačeny k povrchu materiálu a poté opatrně sejmuty (kolmý úhel odtrhu) a umístěny do transportního sáčku

Výsledky experimentálního měření podpovrchové soudržnosti pomocí odtrhového „Scotsch tape“ testu

Po aplikaci konsolidačního prostředku bylo dosaženo následujících výsledků:

- nejvíce materiálu bylo odtrženo z povrchu omítky zejména v případě vzorku CA3 – 0,4627 g,
- nejméně materiálu z povrchu omítky bylo odtrženo po aplikaci testované nanosuspenze Ca-Mg – 0,2923 g.

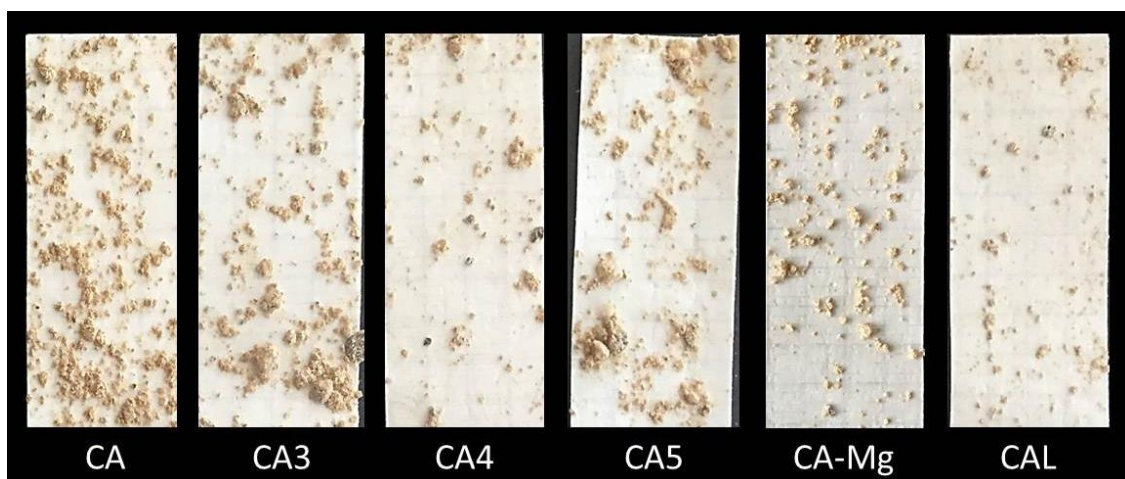
V případě srovnávacího pole ošetřeného pomocí CaLoSiL®E5 bylo naměřeno nejmenší množství odtrženého materiálu - 0,2646 g.

U vápenné vody $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bylo odtrženo 0,3858 g materiálu z povrchu omítky, což představuje druhý nejhorší výsledek konsolidace ošetřované plochy (Obr. 139).

Na základě porovnání výsledků odtrhového testu konsolidovaných a referenčních nezpevněných polí je možné posoudit, zda a v jaké míře došlo ke zpevnění materiálu:

- ke zpevnění omítky došlo v případě testovaných nanosuspenzí CA4, CA5, CA-Mg a CaLoSiL®E5, přičemž nejvyšší míra zpevnění byla dosažena v příp. CA-Mg (32,91 %), dále CaLoSiL®E5 (19,50 %). Nejmenší míra zpevnění byla vyhodnocena v případě nanosuspenze CA4 (0,59 %),
- ke zpevnění omítky nedošlo v případě testované nanosuspenze CA3 (-22,23 %) a vápenné vody CA (-15,14 %). Tento výsledek indikuje nedostatečnou účinnost nanosuspenze CA3 (CaCl_2) a vápenné vody.

¹⁹³ DRDÁČKÝ, M. Měření podpovrchové soudržnosti historických materiálů In: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s.50 - 60



Obr. 139 Fotodokumentace odtrhového „Scotch Tape“ testu: srovnání množství odtrženého materiálu při pátém opakování testu

Výsledky měření odtrhového „Scotch Tape“ testu jsou souhrnně zpracovány v Tab. 19. Množství odloučeného materiálu má orientační význam a slouží pouze k porovnání hodnot před a po konsolidaci. Souhrnné vyhodnocení míry konsolidace omítkových vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie a schotch tape testu jsou uvedeny v Tab. 21.

Výsledky měření vykazují určitý rozptyl naměřených hodnot a tím také výsledných charakteristik, což je pravděpodobně způsobené jistou odchylkou vlastností omítky v jednotlivých odběrných místech, lokální vlhkostí materiálu, nestejnorodostí omítky, drsností, resp. mírou degradace povrchu a způsobem provádění, především přitlačením a rychlostí a úhlem odtrhu.

Tab. 20 Výsledky jednotlivých měření hmotností odloučeného materiálu pomocí odtrhové zkoušky v nekonsolidovaném a na konsolidovaném místě. (váhové údaje vč.odtrhového pásku)

(Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A CAL - CaLoSiL®E5)

VZOREK	1.PRŮMĚR m_{p1}	2.PRŮMĚR m_{p2}	PRŮMĚR m_p	NEKONS. OMÍTKA m_k	ROZDÍL $\Delta(m_k - m_p)$	ROZDÍL [%]	POŘADÍ KONSOL.
CA	0,42179	0,34992	0,3858	0,3351	-0,0507	-15,14	5.
CA3	0,44767	0,47779	0,4627	0,3786	-0,0842	-22,23	6.
CA4	0,33788	0,46107	0,3994	0,4018	+0,0024	+0,59	4.
CA5	0,41858	0,31779	0,3681	0,4449	+0,0767	+17,24	2.
CaMg	0,31335	0,27122	0,2923	0,4356	+0,1433	+32,91	1.
CAL	0,26461	0,2646	0,2646	0,3287	0,0641	+19,50	3.

Tab. 21 Souhrnné hodnocení míry zpevnění omítkové směsi pomocí jednotlivých nanosuspenzí: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5 na základě vyhodnocení snímků z elektronové mikroskopie (ozn.SEM) a „Scotch tape“ testu

	CA	CA3	CA4	CA5	CaMg	CaL
SEM	1	1	4	2	3	3
Scotch tape test	1	1	1	3	4	3

Legenda:

1 – míra zpevnění (resp. depozice $\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanosuspenze není uspokojivá

2 - míra zpevnění (resp. depozice $\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanosuspenze je méně uspokojivá

3 - míra zpevnění (resp. depozice $\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanosuspenze je uspokojivá

4 - míra zpevnění (resp. depozice $\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanosuspenze je velmi uspokojivá

8.9. ZMĚNA BAREVNOSTI POVRCHU OMÍTEK – MĚŘENÍ SPEKTROFOTOMETREM

Hodnota barevné difference (ΔE) zpevněné a nezpevněné barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze byly měřena v místě testovacích ploch pro měření koheze podpovrchových vrstev 2,5 měsíce po provedení aplikace nanosuspenzí. Hodnota barevné difference byla stanovena objektivní metodou pomocí přenosného spektrofotometru *HunterLab MiniScan EZ 4000S*, který umožňuje zaznamenání hodnot barevného prostoru v systému Cielab. Z naměřených hodnot byla vypočítána celková změna barevnosti po aplikaci testovaných nanosuspenzí, resp. referenční vápenné vody, která udává míru / odchylku ztmavnutí, resp. vytvoření bílého zákalu.

Měření změny barevnosti bylo provedeno in situ na konsolidovaných testovacích plochách na omítané kamenné (opukové) zdi v Praze (viz kap. 8.8.2).

Pozn.: Barevná difference je vyjádřena pomocí odchylky ΔE , která je definována na základě rozdílů mezi jednotlivými souřadnicemi (osy L^* , a^* , b^*) porovnávaných parametrů (viz kap.7.3.4)¹⁹⁴. Pokud je odchylka ΔE menší než 1, je barevná změna zanedbatelná. Hodnota ΔL je jasová odchylka (přechod černá – bílá), hodnoty Δa a Δb představují rozdíly pozic v kolorimetrickém diagramu CIEL*a*b (kde a^* : zelená – červená, b^* : modrá – žlutá).

Hodnota souřadnic prostoru CIEL*a*b pro každé měření byla získána automatickým průměrováním dvou po sobě jdoucích měření (Tab. 21). Porovnáním hodnocení míry optických změn podle celkové barevné difference a jasové odchylky vůči výsledkům vizuálního posouzení se potvrdily nepříznivé hodnoty jasové odchylky ΔL^* . Číselné hodnoty jasové odchylky menší než 0, tedy záporné, odpovídají míře tmavnutí, naopak plusové hodnoty se zvyšují úměrně s hustotou bílého zákalu.

V některých případech, kdy došlo zároveň k tmavnutí i k tvorbě bílého zákalu na povrchu vzorku, se hodnota odchylky vyrovnala a její výsledná hodnota tedy neodpovídá míře změny barevnosti. Z těchto důvodů bylo provedeno také vizuální vyhodnocení změny barevnosti a následné porovnání s hodnotami naměřenými spektrofotometrem.

Naměřené hodnoty změn barevnosti omítky po aplikaci nanosuspenzí jsou uvedeny v Tab. 22.

¹⁹⁴ Dostupné online: http://www.fch.vut.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf

<http://cmp.felk.cvut.cz/~hlavac/TeachPresCz/11DigZprObr/04ColorImagCz.pdf>

http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjdlzXuvDXAhUEaRQKHWWwAhcQFgg nMAA&url=http%3A%2F%2Fuat.vscht.cz%2Fdownload.php%3Fd%3D25%26n%3D9_charakterizace_vybranych_povrchovy ch_vlastnosti_materialu.pdf&usg=AOvVaw10olvskY7qFTZpOhKRt409

Tab. 22 Naměřené hodnoty změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze

Vzorek	1. měření			2. měření		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
REF Standard	57,52	7,15	23,39	55,23	6,59	21,95
CA	58,23	5,64	20,57	58,97	6,68	23,15
CA3	68,02	3,58	11,2	68,28	4,1	12,94
CA4	65,87	3,96	13,2	65,42	4,17	13,71
CA5	69,41	3,42	10,01	66,15	4,34	14,32
CA-Mg	65,12	3,96	13,03	61,73	4,94	16,82
CAL	59,63	5,51	18,65	58,74	5,24	18,42

Legenda: CA = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a CAL - CaLoSiL®E5,

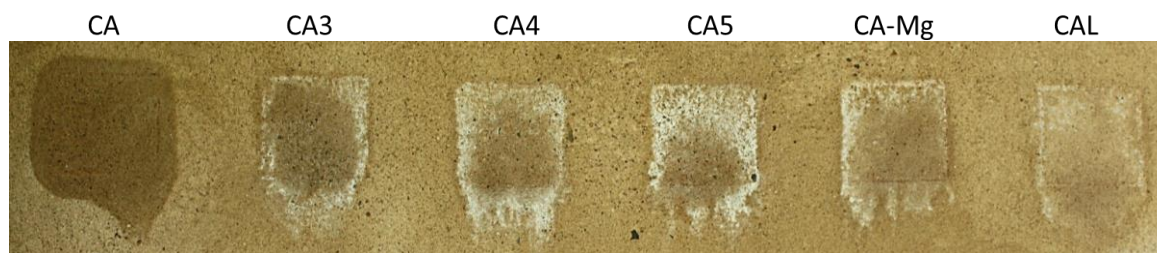
ΔL^* je jasová odchylka,

Δa^* , Δb^* jsou odchylky chromatických souřadnic,

je-li jasová odchylka $\Delta L^* > 0$, vzorek je světlejší (a naopak jsou-li hodnoty jasové odchylky záporné, je vzorek tmavší), jsou-li odchylky chromatických souřadnic $\Delta a^* > 0$ vzorek je červenější (a naopak $\Delta a^* \leq 0$ je vzorek zelenější), $\Delta b^* > 0$ vzorek je žlutější (a naopak modřejší) a celkově, pokud je objektivní odchylka barevné diferenciaci ΔE (rozdíl barev) menší než 1, je barevná změna zanedbatelná.

Výsledky experimentálního ověření změny barevnosti povrchu omítek – měření spektrofotometrem

Již krátce po skončení aplikace byly na povrchu omítky zaznamenány bílé mapy, zejména v případě CA3 a CA5, nejméně pak u konsolidačního prostředku CaLoSiL®E5, žádná barevná změna nebyla pozorována po aplikaci vápenné vody (Obr. 140).



Obr. 140 Dokumentace bílých vysychacích map, které byly na povrchu omítky patrné již krátce po skončení aplikace

Pro hodnocení změn barevnosti byla použita stanovená stupnice v intervalu $<0 ; 12>$ (do 0,2 zanedbatelná; 0,2 – 0,5 velmi malá; 0,5 – 1,5 malá; 1,5 – 3,0 významná; 3,0 – 6,0 velmi významná; 6,0 – 12,0 silná; $>12,0$ velmi silná), Tab. 23.

Velmi silná celková změna barevnosti omítky po aplikaci nanodisperzí byla naměřena zejména v případě nanodisperze CA3 – odchylka $\Delta E = 16,130$. K velmi silné změně barevnosti došlo i v případě nanodisperzí CA5 - odchylka $\Delta E = 15,791$, CA4 - odchylka $\Delta E = 13,368$ a silné změně barevnosti v případě nanodisperzí CaMg - odchylka $\Delta E = 10,490$.

Po aplikaci vápenné vody $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (odchylka $\Delta E = 2,472$) došlo k významné změně barevnosti a v případě nanosuspenze CaLoSiL®E5 (odchylka $\Delta E = 5,218$) k velmi významné změně barevnosti zkušebních vzorků.

Vyhodnocení výsledků měření barevných změn na povrchu omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze ukazuje (Tab.23, Obr.141), že barevné změny po aplikaci konsolidantů CA3, CA4, CA5 a CaMg jsou silné až velmi silné. Z hlediska památkové péče lze tyto výsledky hodnotit jako neuspokojivé.

Tyto naměřené výsledky změn barevnosti povrchu omítek jsou mimo jiné ovlivněny usazováním nevsáknutých částic Ca(OH)_2 do pórového systému omítky, které vede k vytváření bílého zákalu. Podle publikovaných výsledků výzkumu¹⁹⁵ je možné snížit tvorbu bílého zákalu aplikací vody okamžitě po skončení konsolidačního zásahu. Tento postup nebyl během experimentálního měření změn barevnosti na omítané kamenné zdi aplikován z důvodu získání nezkreslených výsledků vlivu nanosuspenzí na změnu barevnosti povrchu omítek.

Tab. 23 Výpočet a celkové vyhodnocení změny barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze vyvolané aplikací testovaných nanosuspenzí

Vzorek	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	Hodnocení
CA	2,225	-0,71	-0,81	2,472	4
CA3	11,775	-3,03	-10,6	16,130	1
CA4	9,27	-2,805	-9,215	13,368	1
CA5	11,405	-2,99	-10,505	15,791	1
CaMg	7,05	-2,42	-7,745	10,749	1
CAL	2,81	-1,495	-4,135	5,218	3

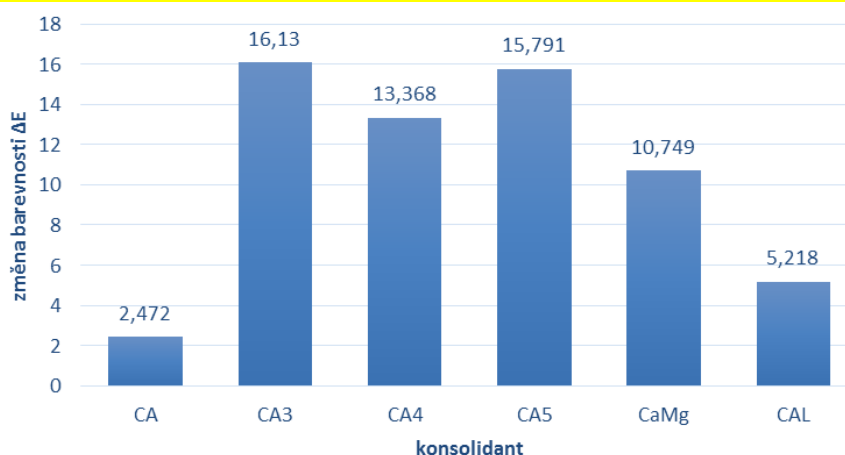
Legenda: CA = Ca(OH)_2 , CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca(OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca(OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CAL - CaLoSiL®E5

1 – celková barevná změna vyvolaná aplikací nanosusnze není uspokojivá

2 - celková barevná změna vyvolaná aplikací nanosuspenze je méně uspokojivá

3 - celková barevná změna vyvolaná aplikací nanosuspenze je uspokojivá

4 - celková barevná změna vyvolaná aplikací nanosuspenze je velmi uspokojivá



Obr. 141 Celková změna barevnosti omítky po aplikaci nanosuspenzí, kde CA = Ca(OH)_2 , CA3 = CaCl_2 , CA4 = $\text{Ca(OCH}_3)_2$, CA5 = $\text{Ca(OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA-Mg = $\text{Mg(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a CaLoSiL®E5

¹⁹⁵ DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z., VALACH, J.: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s.244

DUNAJSKÁ, J., Tests on sustainability of consolidation treatments with CaLoSil® nanosuspensions on plaster reference samples, Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice, Litomyšl, 2012, , Diplomová práce, Vedoucí práce Tišlová R.

VOJTĚCHOVSKÝM J., SLOUKOVÁ, L. Konsolidační účinky vápenných nanosuspenzí a jejich směsí s estery kyseliny křemičité při zpevňování nástěnné malby, Zpráva k projektu realizovaného v rámci SGS Univerzity Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl, 2015

8.10. SHRnutí VÝSLEDKŮ TEORETICKÉHO A EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUMU NANOSUSPENZÍ

Cílem experimentálního a teoretického výzkumu bylo získání nových poznatků o možnosti bezkolizní aplikace nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci a ochranu povrchových úprav historických a památkově chráněných objektů. Provedený laboratorní a in situ výzkum, který měl charakter vyhledávacího a studijního výzkumu, zahrnoval ověření vlastností 6 vápenných nanosuspenzí navržených a vyvinutých ve spolupráci s Centrem polymerních systémů UTB Zlín:

- **Nanosuspenze CA1** připravené z navážky CaCl_2 (2,08 g; 18,7 mmol) v benzyl alkoholu
- **Nanosuspenze CA2** připravené z navážky CaCl_2 (5,98 g; 110,98 g/mol) v reakci s vodným roztokem NaOH v isopropyl alkoholu
- **Nanosuspenze CA3** připravené z navážky CaCl_2 (5,02 g; 45,2 mmol), který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody a následně přidáno do 50 ml vodného roztoku NaOH (3,03 g, 75,7 mmol)
- **Nanosuspenze CA4** připravené z navážky methoxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ (2,92 g; 28,5 mmol), který byl rozpuštěn v 50 ml destilované vody
- **Nanosuspenze CA5** připravené z navážky octanu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,04 g; 28,6 mmol), který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Do roztoku CaCl_2 ve vodě bylo poté přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH
- **Nanosuspenze CA-Mg** připravené z navážky octanu vápenatého $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,53 g; 20,0 mmol) a octanu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,12 g; 9,9 mmol), který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Do roztoku CaCl_2 ve vodě bylo poté přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH

Vzorky CA1 a CA2 byly z dalších experimentálních zkoušek vyřazeny z důvodu příliš široké distribuce velikostí částic (vzorek CA1), resp. z důvodu nerozdispergování pevného produktu v isopropyl alkoholu (vzorek CA2).

Jako referenční nanosuspenze byly dále testovány:

- **vápenná voda** (ozn. CA),
- komerčně dostupná nanosuspenze **CaLoSiL®E5**

Pozn. Souhrnné údaje o testovaných nanosusopenzích, viz Tab.16.

Experimentální ověření vlastností testovaných nanosuspenzí zahrnovalo dále uvedené laboratorní zkoušky:

- prášková rentgenová difrakční analýza krystalické struktury,
- skenovací elektronová mikroskopie pro zjištění morfologie nanočástic,
- DLS distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- míra sedimentace,
- stanovení pH testovaných nanosuspenzí.

Rozsáhlý laboratorní a in situ výzkum byl věnován ověření možnosti konsolidace omítky pomocí testovaných nanosuspenzí. V rámci této části výzkumu byly provedeny následující experimentální zkoušky (testy):

- ověření míry depozice konsolidačních prostředků pomocí skenovací mikroskopie,
- odtrhová zkouška („scotch tape test“),

- změna barevnosti povrchu (měření spektrofotometrem).

A) Výsledky experimentálního ověření fyzikálních vlastností nanosuspenzí navržených v rámci tohoto výzkumu lze shrnout následně:

• **Prášková rentgenová difrakční analýza krystalické struktury testovaných nanosuspenzí**

Testování prokázalo rozdílné šířky difrakčních linií jednotlivých vzorků CA3, CA4, CA5 a CA-Mg, CA a CaLoSiL® E5. Nejuzší linie, charakterizující větší krystaly, byly prokázány v případě vzorku CA3 a naopak nejširší difrakční linie byly zaznamenány v případě vzorku CA4. V případě směsného materiálu CA-Mg je difrakce $\text{Mg}(\text{OH})_2$ široká, což značí malou velikost nanočástic.

Vrcholy zobrazených difrakčních křivek testovaných nanosuspenzí CA3, CA4, CA5 a CA-Mg, CA a CaLoSiL® E5 korespondují s referenčními difraktogramy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (viz Obr. 111).

Výsledky experimentálního ověření práškové rentgenové difrakční analýzy krystalické struktury testovaných nanosuspenzí lze z hlediska požadavků památkové péče klasifikovat jako uspokojivé.

• **Skenovací elektronová mikroskopie pro zjištění morfologie nanočástic testovaných nanosuspenzí**

U zkušebních vzorků konsolidovaných testovanými nanomateriály jsou patrné drobné krystality, které mohou odpovídat krystalům $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo CaCO_3 vneseným do materiálů prostřednictvím nanosuspenzí. Ve srovnání s referenčním vzorkem (konsolidovaným vápennou vodou) je dobře patrná odlišná morfologie vzorků ošetřených nanosuspenzemi.

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$: jednoznačně definované hexagonální krystaly velikosti 1-20 μm ,
- CA3: oktaedrické až hexagonální krystaly velikosti 400-500 nm,
- CA4: hexagonální, velmi tenké krystaly velikosti cca 50 nm,
- CA5: dobře definované hexagonální krystaly o tloušťce cca 100 nm
- CA-Mg: hexagonální krystaly, které jsou pokryty velmi tenkými jehlicovitými krystalky $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- CaLoSiL® E5: dobře vyvinuté tenké hexagonální krystaly s převládající velikostí 50 - 250 nm.

Výsledky experimentálního ověření morfologie krystalické struktury testovaných nanosuspenzí, provedené pomocí skenovací elektronové mikroskopie, lze z hlediska požadavků památkové péče klasifikovat jako uspokojivé.

• **DLS distribuce velikosti hydrodynamického průměru částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Nejmenší velikosti nanočástic byly naměřeny u vzorku CA4 (Z-Ave = 298 nm), které byly dvojnásobné ve srovnání s nanočásticemi referenční nanosuspenze CaLoSiL®E5 (Z-Ave = 146 nm). Největší hodnoty částic byly zjištěny u vzorku CA5 (Z-Ave = 1804 nm). Hodnota Z-Ave vápenné vody dosáhla 758 nm.

Naměřená data potvrdila, že výběr prekurzoru, významně ovlivňuje výsledné vlastnosti produktů. Hydrolyza methoxidu vápenatého (vzorek CA4) se jeví jako efektivní metoda pro přípravu nanostrukturovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Výsledky experimentálního ověření DLS distribuce velikosti částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lze z hlediska požadavků památkové péče klasifikovat jako uspokojivé.

• Míra sedimentace dispergovaných částic v testovaných nanosuspenzích

Nejlepších výsledků z hlediska rychlosti usazování pevných částic nanosuspenzí bylo dosaženo v případě nanosuspenzí CA-Mg (38 dnů) a CA4 (43 dnů) a z hlediska výšky sedimentačního sloupce vykázala nejlepší výsledek, tj. 4 mm, nanosuspenze CA3 a CA5, nejpomalejší sedimentace byla zaznamenána u vzorku CA4, u něhož výška sedimentačního sloupce dosahovala 8mm.

Výsledky experimentálního ověření rychlosti sedimentace připravených nanosuspenzí lze v porovnání s referenčními hodnotami (vápenná voda a CaLoSiL® E5) z hlediska požadavků památkové péče hodnotit jako uspokojivé.

• Stanovení pH testovaných nanosuspenzí

Testované nanosuspenze mají pH v rozmezí 9.5 – 10, CaLoSiL®E5 má pH 11 a nejvyšší pH má vápenná voda – pH12. Tyto hodnoty pH potvrzují přítomnost vápna v suspenzi a dávají možnost ověřit jeho přítomnost ve vzorku omítky po aplikaci nanosuspenze pomocí fenolftaleinového indikátoru.

• Hloubka penetrace testovaných nanosuspenzí

Nejmenší dosažená hloubka penetrace byla naměřena v případě vápenné vody, která dosahovala 52 mm. Probarvení vykazuje rovnoměrnou sytost v celé penetrované ploše, hranice mezi penetrovaným a nepenetrovaným materiálem je úzká (šířka 10 mm) a jasně vymezuje hloubku proniku konsolidantu. Nejintenzivnější zabarvení vzorku v celé ploše řezu po aplikaci indikátoru bylo pozorováno v případě nanosuspenze CA4. Testy prokázaly vysokou míru penetrace nanosuspenzí do omítky.

Výsledky experimentálního ověření hloubky penetrace testovaných nanosuspenzí lze z hlediska jejich užití v péči o památky hodnotit jako uspokojivé.

B) Výsledky experimentálního ověření a testů aplikací nanosuspenzí pro konsolidaci historických omítek lze shrnout následovně:

• Ověření míry konsolidace omítky pomocí testovaných nanosuspenzí

Ověření míry konsolidace bylo provedeno pomocí SEM. Největší depozice krystalů uhličitanu vápenatého byly vytvořeny v případě aplikace nanosuspenze CA4 ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), v tomto případě je možné očekávat dostatečné zpevnění zvětralé omítkové směsi. Naopak nejmenší míru konsolidace vykazuje vzorek CA5, kde bylo identifikováno velmi malé množství nově vytvořených krystalů odpovídajících CaCO_3 .

Souhrnně lze výsledky měření konsolidace omítek z hlediska jejich užití v péči o památky klasifikovat jako částečně uspokojivé až uspokojivé.

• Odtrhová zkouška, tzv. „scotch tape test“

Měření koheze povrchových a mělce podpovrchových vrstev bylo provedeno in situ (vápenná omítka na opukové zdi). Nejvyšší míra zpevnění byla dosažena v příp. CA-Mg (32,91%), dále CaLoSiL®E5 (19,50%). Nejmenší míra zpevnění byla vyhodnocena v případě nanosuspenze CA4 (0,59%). V případě testované nanosuspenze CA3 (-22,23%) a referenční vápenné vody CA (-15,14%) nedošlo ke zpevnění omítky.

Souhrnně lze výsledky měření odtrhového testu z hlediska požadavků památkové péče klasifikovat jako částečně uspokojivé až uspokojivé.

• **Změna barevnosti povrchu (měření spektrofotometrem).**

Velmi silná celková změna barevnosti omítky (stanovená podle stupnice viz Tab. 11, str. 117) byla naměřena zejména po aplikaci nanosuspenze CA3 a nanosuspenze CA5. Významná změna barevnosti byla také naměřena po aplikaci nanosuspenzí CA4 a CaMg. Po aplikaci vápenné vody $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaLoSiL®E5 došlo k významné, resp. velmi významné změně barevnosti zkušebních vzorků.

Výsledky testů aplikace nanosuspenzí na povrch omítky in situ z hlediska změny barevnosti omítky lze klasifikovat jako neuspokojivé. Vzhledem k závažnosti tohoto kritéria z hlediska požadavků památkové péče vyžaduje tato problematika provedení dalších rozšiřujících testů – jak z hlediska rozdílnosti povrchů historických omítek a přípravy povrchu omítky (např. čištění a zvlhčení povrchu), tak i z hlediska optimalizace množství a velikosti částic vápna v nanosuspenzích.

V případě použití na objekty, na které nejsou uplatňovány přísné požadavky památkové péče, je možné z hlediska změny barevnosti povrchu omítek hodnotit aplikaci testovaných nanosuspenzí jako částečně uspokojivé.

8.10.1. ZÁVĚR

Výsledky provedeného experimentálního ověření a laboratorních a in situ testů aplikace nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého navržených v rámci výzkumu a zaměřeného na problematiku konsolidace a stabilizace (zpevnění povrchových a mělce podpovrchových vrstev), lze hodnotit z hlediska požadavků památkové péče jako převážně uspokojivé. Z hlediska aplikace na objekty, které nepodléhají přísným památkovým kritériím jako uspokojivé až velmi uspokojivé.

Souhrnné hodnocení dosažených výsledků laboratorního a in situ výzkumu nanosuspenzí je uvedeno v Tab.24 a na Obr. 142.

Tab. 24 Souhrnné hodnocení dosažených výsledků experimentálního a laboratorního výzkumu testovaných nanosuspenzí

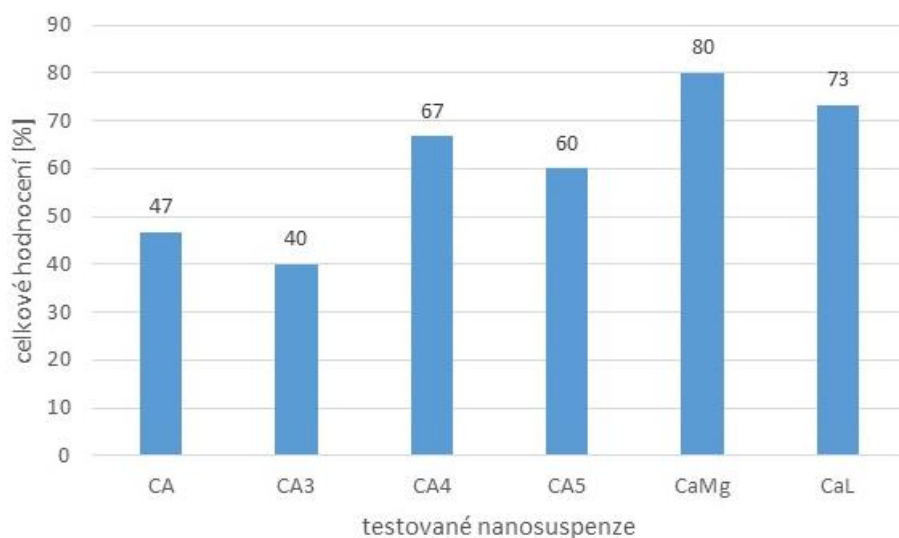
	CA	CA3	CA4	CA5	CaMg	CaL
Rychlost sedimentace dispergovaných částic	1	1	2	2	3	3
Hloubka penetrace testovaných nanosuspenzí	1	2	3	2	2	2
Ověření míry konsolidace omítky pomocí elektronové skenovací mikroskopie	1	1	3	2	2	2
Odrhová zkouška, tzv. „scotch tape test“	1	1	1	2	3	2
Změna barevnosti povrchu (měření spektrofotometrem)	1	1	1	1	1	1

Legenda:

1 – výsledky experimentálního testování nanosuspenzí nejsou uspokojivé

2 - výsledky experimentálního testování nanosuspenzí jsou uspokojivé

3 - výsledky experimentálního testování nanosuspenzí jsou velmi uspokojivé



Obr. 142 Grafické znázornění celkového hodnocení nanosuspenzí navržených v rámci výzkumného úkolu a porovnání komerčních nanosuspenzí (100% ... velmi uspokojivé hodnocení u všech kritérií)

Výsledky provedených testů představují východisko pro formulování dalšího výzkumu v této oblasti zaměřeného na využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého v praxi při obnově povrchových úprav historických, popř. i památkově chráněných objektů.

V tomto směru bude nutné zabývat se požadavky spolehlivosti, trvanlivosti a dlouhodobé životnosti. Zvýšenou pozornost bude také nutné věnovat problematice související se zachováním původní barevnosti omítek, vč. specifických požadavků souvisejících s aplikací nanosuspenzí na povrchy omítek opatřených nástěnnými, popř. nástropnými malbami.

9. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO A TEORETICKÉHO VÝZKUMU Z HLEDISKA PLÁNOVANÝCH CÍLŮ

V souladu s plánovanými cíli výzkumu aplikace **nanotextilií** při obnově historických konstrukcí a v památkové péči bylo provedeno:

- zhodnocení současných požadavků památkové péče s přihlédnutím ke specifickým požadavkům povrchových úprav a omítek,
- zhodnocení současného stavu – materiálů a technologií – poznání z hlediska obnovy povrchových úprav a omítek,
- vyhledávací studie a zhodnocení možností aplikace materiálů na bázi nanovláken, resp. nanomateriálů, při obnově specifických částí historických staveb a jejich částí,
- návrh polymerů vhodných pro přípravu nanotextilií, zajištění výroby nanotextilií a návrh přípravků pro zajištění přilnavosti (adheze) nanotextilie k povrchu historické omítky,
- vývoj, experimentální výzkum a laboratorní a in situ ověření, vyhodnocení experimentálních výsledků testů základních fyzikálně mechanických vlastností nanotextilií na bázi vybraných nanovláken,
- na základě zhodnocení výsledků výzkumu formulace závěru a rámcový návrh navazujícího výzkumu.

V souladu s plánovanými cíli výzkumu aplikace **nanodisperzí** na bázi hydroxidu vápenatého při obnově historických konstrukcí a v památkové péči bylo provedeno:

- studie a zhodnocení současných technologií a materiálů na bázi vápenných nanodisperzí pro stabilizaci, sanaci a obnovu historických omítek,
- návrh a vývoj nanodisperzí pro stabilizaci, sanaci a obnovu historických omítek,
- experimentální ověření a testy laboratorní vlastností nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého,
- experimentální ověření a testy laboratorní a in situ funkčnosti nanodisperzí při jejich aplikaci na historické omítky.

Na základě porovnání výše uvedených experimentálních prací a testů lze konstatovat, že z hlediska rozsahu a zaměření bylo dosaženo plánovaných cílů.

9.1. FORMULACE CÍLŮ A ZAMĚŘENÍ DALŠÍHO VÝZKUMU

Na základě souhrnného vyhodnocení výsledků provedeného vyhledávacího a studijního výzkumu lze rámcově formulovat cíle a zaměření dalšího výzkumu aplikace nanomateriálů v rámci obnovy, stabilizace, konsolidace a restaurace povrchových úprav a omítek historických a památkově chráněných objektů.

Výsledky laboratorního a in situ výzkumu prokázaly nutnost dalšího široce založeného výzkumu, na základě jehož výsledků by bylo možné vyloučit riziko selhání a vzniku škod, zejména na památkově chráněných objektech. V tomto směru bude nutné, vedle ověření případně dalších modifikovaných nanomateriálů s funkcionalizovanými vlastnostmi, zabývat se požadavky trvanlivosti, dlouhodobé spolehlivosti a v neposlední řadě tak požadavky reverzibility. Zvýšenou pozornost bude také nutné věnovat řadě dalších specifických požadavků souvisejících s aplikací nanomateriálů na povrchy omítek

opatřených nástěnnými, popř. nástropnými malbami. Splnění komplexních požadavků památkové péče souvisejících se spolehlivou a trvanlivou aplikací nanomateriálů na povrchové úpravy a omítky historických budov vyžaduje experimentální ověření jejich aplikace na různé druhy historických omítek s rozdílným složením, provedením, stupněm a rozsahem degradace a zvětrání. Teprve na základě výsledků takto rozsáhlého výzkumu bude možné přistoupit k praktickým aplikacím nanotextilií a nanodispersí v rámci ochrany a obnovy historických a památkově chráněných objektů, popř. jejich částí.

K hlavním cílům výzkumu zaměřeného na využití **nanotextilií** při obnově, konsolidaci a restauraci povrchových úprav a omítek patří:

- ověření technologie přímé aplikace netkaných nanotextilií na povrchové úpravy a omítky historických objektů,
- ověření technologie přímé aplikace nanotextilie tvořené modifikovanými nanovláknny zajišťujícími přilnavost přímo nanášené nanotextilie k povrchu podkladu (omítky),
- ověření technologie aplikace nanotextilií prostřednictvím adhezního mikromůstku,
- ověření optimálního množství a technologii aplikace účinných nanočástic (dopantů) na zvlákněnou nanotextilii zajišťujících biocidní (cíleně zaměřenou) účinnost (plísně, bakterie, UV záření apod.),
- ověření aplikace nanotextilií na povrchové úpravy a omítky s funkcionalizovanými vlastnostmi zajišťujícími požadované fyzikálně mechanické vlastnosti (difuzní prostupnost, hydrofobiditu, elektrostatické vlastnosti, zpevnění povrchové vrstvy, inertnost, reversibilitu).

K hlavním cílům výzkumu zaměřeného na využití **nanodispersí** při obnově, konsolidaci a restauraci povrchových úprav a omítek patří:

- na základě výsledků dosud provedeného výzkumu a testů navrhnout a ověřit upravené a modifikované nanodisperse na bázi hydroxidu vápenatého,
- na základě zhodnocení výsledků provedených laboratorních a in situ zkoušek a testů (viz. Tab. 24) provést doplňkový výzkum nanodispersí na bázi hydroxidu vápenatého (sedimentace, penetrace, konsolidace, zlepšení adheze omítkové vrstvy a podkladu, odtrhová zkouška, zachování barevnosti),
- ověření aplikace nově navržených nanodispersí na bázi hydroxidu vápenatého v rozsahu umožňujícím spolehlivé a trvanlivé aplikace na různé druhy historických omítek s rozdílně degradovaným povrchem.

Aplikace nanomateriálů provedené na základě výsledků výše uvedeného výzkumu bude vyžadovat monitoring a důsledné vyhodnocení tak, aby bylo dosaženo spolehlivých a trvanlivých výsledků.

10. ZÁVĚR

Předmětem habilitační práce bylo získání nových poznatků o možnostech spolehlivého a trvanlivého uplatnění nanomateriálů v péči o stavební památky. Těžiště výzkumu nanomateriálů (nanotextilií a nanosuspenzí) bylo zaměřeno především na stabilizaci, restauraci a konzervaci historických povrchových úprav, povrchových úprav opatřených nástěnnou malbou, popř. povrchových úprav částečně narušených degradačními procesy. Základními požadavky, z nichž výzkum vycházel, byly požadavky neinvazivnosti, respektu k dochované materii a minimalizace vizuálních změn, které garantují zachování historické hodnoty památkových objektů.

Provedené testy nanotextilií prokázaly potřebu dalšího výzkumu souvisejícího především s aplikací na vyzrálé povrchové úpravy staveb.

V případě nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého navržených v rámci prováděného výzkumu je možné dosažené výsledky hodnotit jako převážně uspokojivé z hlediska jejich užití při péči o historické omítky.

Výsledky provedených testů nanomateriálů představují východisko pro formulování dalšího výzkumu v této oblasti zaměřeného na využití nanotextilií a nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého v praxi při obnově povrchových úprav historických, popř. i památkově chráněných objektů.

V tomto směru bude nutné zabývat se požadavky spolehlivosti, trvanlivosti a dlouhodobé životnosti. Zvýšenou pozornost bude také nutné věnovat problematice související se zachováním původní barevnosti omítek, vč. specifických požadavků souvisejících s aplikací nanosuspenzí na povrchy omítek opatřených nástěnnými, popř. nástropními malbami.

Vzhledem k rozsáhlosti této problematiky nebylo možné zabývat se v požadovaném rozsahu otázkami ve vztahu k některým významným vlastnostem konsolidovaných historických omítek, zejména z hlediska struktury, distribuce a velikosti pórů, případných chemických změn, vzájemnou inertností nanosuspenzí a původního materiálu a v neposlední řadě možností reverzibilního zásahu při následné obnově v čase.

11. LITERATURA

- BAGLIONI, P., BAGLIONI, M., BERTI, D., CARRETTI, L., DEI, L., GIORGI, R., Microemulsions and micellar solution for the cleaning of wall paintings. *Studies in Conservation* 50(2), 128 – 136 (2005)
- BAGLIONI, P., BERTI, D., BONINI, M., CARRETTI, E., DEI, L.; FRATINI, E.; GIORGI, R., Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of Cultural Heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*. 205, 361-371 (2014)
- BAGLIONI, P., GIORGI, R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, *Soft Matter*, 2006, Vol.2, p.293-303
- BAGLIONI, P., GIORGI, R., DEI, L. Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage, *C.R.Chimie*, 2012, Vol.12, p.61-69
- BAGLIONI, P., CHELAZZI, D., GIORGI, R. et al Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art, *Applied Physics A*, March 2014, Volume 114, Issue 3, pp 723–732
- BAGLIONI, P., VARGAS, R.C. et al The Maya site of Calakmul: In situ preservation of wall paintings and limestone using nanotechnology, *Studies in Conservation* 51, pp. 162 -169, 2006, dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/300367143>
- BÁRTA, J., RATHOUSKÝ, J. Z historie českých organokřemičitých konzervantů, *Sborník konference: Organokřemičitany v české památkové péči*, NPÚ Praha, 2008, str. 21-27
- BERTOLINI, C. C., INVERNIZZI, S., MARZI, T., TULLIANI, J. M. The reinforcement of ancient timber-joints with carbon nano-composites, *Micro or nano mechanics* 48, 1925 – 1935 (2013)
- BILECKA, I., NIEDERBERGER, M.: Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale*, Issue 8, 2010
- CARRETTI, E., GIORGI, R. et al Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: Two case studies, *Langmuir*, vol. 23, pp. 6396 – 6403, 2007, dostupné online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la700487s>
- ČERNOTOVÁ, L. Stanovení vlastností vápenných malt a omítek na bázi vápenných kaší připravených hašením různých pálených vápen, Pardubice, 2008, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Vedoucí práce L. Machačko
- DANIELE, V., TAGLIERI, G., QUARESIMA, R.: The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, Vol.9, p.294-301
- DAEHNE, A., HERM, CH.: Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE, *Heritage Science* 2013, 2013, dostupné online: <http://www.heritagesciencejournal.com/content/1/1/11>
- DE FILPO, G., PALERMO, A. M., RACHIELE, F. et al.: Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85 (11), 217 – 222 (2013)
- DEI, L., GIORGI, R., AMBROSI, M., NETO, Ch., BAGLIONI, P. Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via, Gino Capponi, 9, 50121 Florence, Italy, 2001.
- DEI, L., SALVADORI, B.: Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaking lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of Cultural Heritage*, 2006, Vol.7, p.110-113
- DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z.: Nanomateriály v péči o památky, *Akademický bulletin*, č.10, 2012, s.10-11
- DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z. Zpevňování omítek vápennou vodou. In: DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z. Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek: Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i., Praha, 2015, str. 171-186)
- DVOŘÁK, M. Katechismus památkové péče. Praha: Národní památkový ústav, 2004
- DRDÁČKÝ M., SLÍŽKOVÁ Z. Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone, 2008, dostupné online: <https://www.researchgate.net/publication/313064616>
- DRDÁČKÝ, M., LESÁK, J., RESCIC, S., SLÍŽKOVÁ, Z., TIANO, P., VALACH, J. Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Mater Struct.* 2012; 45(4): 505–520. Published online 2011 Sep 9. doi: 10.1617/s11527-011-9778-x, dostupné online: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5012354/>
- DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z., VALACH, J.: Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek, ÚTAM AV ČR, Praha, 2015, e-ISBN 978-80-86246-49-9, s.244
- DUNAJSKÁ, J., Tests on sustainability of consolidation treatments with CaLoSil® nanosuspensions on plaster reference samples, Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice, Litomyšl, 2012, , Diplomová práce, Vedoucí práce Tišlová R.

- FAVARO, M.; TOMASIN, P.; OSSOLA, F.; VIGATO, P. A. A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, *Applied Organometallic Chemistry* 2008, 22 (12), 698–704
- GAVENDA, M.: Restaurátorský záměr na restaurování omítkových vrstev a iluzivních maleb stropu bankovního sálu na Státním zámku Uherčice, Praha 2012
- GAVENDA, M. HOŠEK, J.: Consolidación y restauración de revocos esgrafiados en la iglesia parroquial de Nuestra Señora de la Asunción de Traiguera, *Loggia Restoration*, 2005, Año VIII, No.18, p.64-69
- GIORGI, R., AMBROSI, M., TOCCAFONDI, N., BAGLIONI, P. Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, *Chemistry and European Journal* 16 (2008) 9374-9382, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2008.06.012>
- GIORGI, R., CHELAZZI, D., BAGLIONI, P. Nanoparticles of Calcium hydroxide for wood conservation: The Deacidification of the Vase Warship. *Langmuir* 21, 10743 – 10748 (2005)
- GIORGI, R., BOZZI, C., DEI, L., GABBIANI, Ch., NINHAM, B.W., BAGLIONI, P. Nanoparticles of $Mg(OH)_2$: Synthesis and Application to Paper Conservation, *Langmuir*, 21, pp. 8495-8501, 2005
- GIORGI, R., CHELAZZI, D., FRATINI, E., LANGER, S., NIKLASSON, A., RÅDEMAR, M., SVENSSON, J.E., BAGLIONI, P. Nanoparticles of calcium hydroxide for wood deacidification: Decreasing the emissions of organic acid vapors in church organ environments. *Journal of Cultural Heritage* 10(2), 206 – 213 (2009)
- GIRSA, V., MICHONOVÁ, D. Tradiční vápenné omítky: Poznání a praktické postupy, Informační centrum ČKAIT, Praha, 2015, ISBN: 978-80-87438-72-5
- GIRSA, V., HANZL, M., MICHONOVÁ, D. S odstupem ke konzervaci severního průčelí hradu Pernštejn, *Zprávy památkové péče*, roč. 69, 2009 / 1, str. 19-31
- GIRSA, V., HANZL, M., MICHONOVÁ, D. Restaurování jižního průčelí Horního hradu SHZ v Českém Krumlově, *Zprávy památkové péče*, roč. 66, 2006 / 3, str. 199-211
- GIRSA, V., HANZL, M., Typologie obnovy, České vysoké učení technické v Praze, 2011. 157 s., il. ISBN:978-80-01-04770-5
- GIRSA, V., Obnova a konzervace velké věže hradu Bezděz, *Zprávy památkové péče*, 1997/57, č. 910, str. 246–254
- GIRSA, V., Obnova dvorních průčelí purkrabského paláce státního hradu Bezděz – konkrétní příspěvek k diskusi o konzervaci památek, *Zprávy památkové péče*, 1994/54, str. 109–116
- GIRSA, V., HANZL, M., MICHONOVÁ, D., Informace o stabilizaci interiérů královského paláce hradu Bezděz, *Zprávy památkové péče*, roč. 67, 2007 / 1, str. 11-23
- GIRSA, V., HANZL, M., K barevnosti památek na počátku 21. století, *Zprávy památkové péče*, roč. 65, 2005 / 3, str. 216-230
- GIRSA, V., HANZL, M., Rehabilitace další části interiérů hradu Grabštejn, *Zprávy památkové péče* 2003/63, č. 1, str. 3–9
- GIRSA, V., JERIE, P., MICHONOVÁ, D., Konzervace dvorního průčelí jižního paláce hradu Švihova. Příspěvek k tématu restaurování sgrafit, *Zprávy památkové péče*, 2003/63, č. 6, str. 404–417
- GIRSA, V., MICHONOVÁ, D., Prosazujeme v praxi konzervaci omítek vápennou vodou (druhá památkářská dílna), *Zprávy památkové péče*, 2002/62, č. 7, str. 209–211
- GIRSA, V., THIMOVA, D., Dům Radniční čp. 29 v Českém Krumlově (příspěvek k tématu restaurování architektury), *Zprávy památkové péče*, 2002/62, č. 8, str. 213–221
- GRASSI, S., CARRETTI, E., PECORELLI, P., IACOPINI, F., BAGLIONI, P., DEI, L.: The conservation of the Vecchieta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, *Journal of Cultural Heritage*, 2007, Vol.8, p.119-125
- GRAZIANI, L., et al. Evaluation of inhibitory effect of TiO_2 nanocoatings against microalgal growth on clay brick facades under weak UV exposure conditions, *Building and Environment*, 2013, Vol.64, p.38-45
- GRAZIANI, L., et al. Durability of self-cleaning TiO_2 coatings on fired clay brick facades: Effect of UV exposure and wet & dry cycles, *Building and Environment*, 2014, Vol.71, p.193-203
- HOCHMANNOVÁ, L., VYTRÁSOVÁ, J. Vliv nanočástic TiO_2 a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů, *Chemické listy* 104, 2010, str. 940-944
- HOŠEK, J., MUK, J. Omítky historických staveb, 1989, ISBN 80-04-23349-x
- HOŠEK, J., LOSOS, L. Historické omítky – Průzkumy, sanace, typologie, Grada Publishing a.s., Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1395-3
- HOŠEK, J. Sanace omítek s využitím nanotechnologie, technologický popis, 1-3 (2012)
- CHELAZZI, D., POGGI, G., JAIDAR, Y., TOCCAFONDI, N., GIORGI, R., BAGLIONI, P., Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of Colloid Interface Science*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>
- KAIGL, J. a kol.. *Příručka vlastníka kulturní památky*. Praha : Jalta, 2004.

- KLICMANOVÁ, I., RÁCOVÁ, Z. Elektrostatické zvlákňování a pasportizace nanotextilií na bázi PVA In. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2012, Sborník konference NaNS 2012, ČVUT v Praze, 2012, str. 13 – 17, ISBN 978-80-01-05132-0
- KOCIÁNOVÁ, I., Restaurování centrálního výjevu na klenbě kaple sv. Isidora v Křenově, Litomyšl, 2013. Diplomová práce. s. 22, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Obor Restaurování a konzervace děl nástěnné malby, sochařských děl a povrchů architektury Vedoucí práce Vojtěchovský, J.
- Kolektiv autorů: Péče o architektonické dědictví II. Vybrané kapitoly k tématu péče o stavební a umělecké památky, IdeaServis, Praha, 2008, ISBN: 9788085970623
- KOTLÍK, P.: Možnosti využití nanomateriálů v památkové praxi, Sborník semináře Nanomateriály v památkové péči, STOP, 2012, str.4-9
- KOTLÍK, P. Stavební materiály historických objektů, VŠCHT v Praze, Praha, 2011
- KOTLÍK, P. Konsolidanty kamene – historie a současnost, In. Interdisciplinarita v péči o kulturní dědictví, Sborník z konference, Univerzita Pardubice, 2013
- KOŠŤÁLOVÁ, E. Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie, úvod do textilních nanomateriálů (přednáška), Liberec, KNT FT TUL (2011)
- KRŇANSKÝ, J.: Perspektivy využití nanotextilií na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, 2009
- KŘENEK, T.: Polymerní materiály, Přednáška, Západočeská univerzita v Plzni, Centrum nových technologií a materiálů , 2010, dostupné online: https://www.opi.zcu.cz/download/Polymery_2010.pdf
- KUBÍNEK, R., STRÁNSKÁ, V. Stránská, V.: Úvod do problematiky nanotechnologií, online: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf> (2011)
- LIU, T.; ZHANG, F.; XUE, CH.; LI, L.; YIN, Y.: Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 7, 2010, s. 2335–2339
- MACEK, P., Barevnost fasád – Průzkum, dokumentace, vyhodnocení a obnova exteriéru historických staveb, NPÚ, Praha 2009, ISBN 978-80-87104-48-4
- MACHAČKO, L., KOLINKEOVÁ, B., MACOUNOVÁ, D., BAYER, K. Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL. Zpráva památkové péče, 2012, roč.72, č.2, str.122-128
- MACHAČKO, L., DUNAJSKÁ, J., MACOUNOVÁ, D., BAYER, K. Testování „nanosuspenzí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 32 – 36 (2012)
- MANOUDI, P.N., KARAPANAGIOTIS, I., TSAKOLOF, A., ZUBURTUKUDIS, I., KOLINKEOVA, B., PANAYIOTOU, C. Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets, Applied Physics A, 2009
- MARYNIAK-PIASZCZYNSKI, E., EGLOFFSTEIN, P., ZIEGENBALG, G. The portal in Tholey - unconventional method for the preservation of scaling and shelled sandstone (Rotliegend-sandstone), 11th international congress on deterioration and conservation of stone : proceedings, 2008, P. 1247-1256
- MICHOINOVÁ, D. Příprava vápenných malt v péči o stavební památky, Informační centrum ČKAIT, Praha 2014, ISBN: 978-80-87438-57-2
- MICHOINOVÁ, D. Vápno a vápenné technológie pri obnove pamiatok, dostupné online: <http://previous.npu.cz/download/1345107980/Bansk%C3%A1+%C5%A0tiavnica+2005.pdf>
- MOMENIAN, H. R.; GHOLAMREZAEI, S.; SALAVATI-NIASARI, M.; PEDRAM, B.; MOZAFFAR, F.; GHANBARI, D. Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Metal Hydroxide and Carbonate (M:Mg, Ca, Sr or Ba) Nanoparticles, Journal of Cluster Science, 2013, 24 (4), 1031–1042
- NESVADBIKOVÁ, J.: K Vývoji památkové péče na území Československa. Přehled právních dokumentů a nástin vývoje 1749-1958. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1983
- DE PAIVA, R., DE MORAES, M., DE GODOI, F. BEPPU, M. Multilayer biopolymer membranes containing copper for antibacterial applications, Journal of Applied Polymer Science, 2012, dostupné online: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.36666/abstract>
- QUAGLIARINI, E., BONDIOLI, F., GOFFREDO, G.B., LICCIULLI, A., MUNAFO, P.: Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂ based coating on travertine, Journal of Cultural Heritage, 2012, Vol.13, p.204-209
- QUAGLIARINI, E., BONDIOLI, F., GOFFREDO, G.B., LICCIULLI, A., MUNAFO, P.: Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coating on stone surfaces, Journal of Cultural Heritage, 2013, Vol.14, p.1-7

- RATHOUSKÝ, J. Nanovápno pro konsolidaci poréznych materiálů – principy, mechanismy, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 28 – 31 (2012)
- RIEGL, A. Moderní památková péče, Praha: Národní památkový ústav, 2003, ISBN 80-86234-34-7
- ROVNANÍKOVÁ, P.: Současný stav výzkumu a praxe v oblasti tradičních způsobů přípravy vápenných malt, Sborník textů: Problematika využití vápenné malty v prostředí torzální architektury, 2014
- ROVNANÍKOVÁ, P.: Omítky historických staveb: Složení, analýzy, obnova, přednáška na konferenci KALSEM v Luhačovicích, 2016
- ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky. Chemické a technologické vlastnosti*. Praha: STOP, 2002
- ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J., ČIHÁKOVÁ, P., ŠKOPOVÁ, V. Studium Biocidních účinků nanočástic stříbra, *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, Bratislava, Vol. 23, 1(2015): 05-15, ISSN 1339-9802 (online), dostupné online: <http://tvp.vscht.cz/files/uzel/0010739/C8rMyC9LVEgsLsjPiXdMLklUcM0rC81zsz9NzYs3MjA0jTcEAA.pdf?redirected>
- SALVADORI, B.; DEL, L. Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles from Diols, *Langmuir* 2001, 17 (8), 2371–2374
- SLÍŽKOVÁ, Z., FRANKEOVÁ, D. Zpevnění vápenných stavebních materiálů vápennou nanodisperzí. In. DRDÁČKÝ, M., SLÍŽKOVÁ, Z. Příspěvek technických věd k záchraně a restaurování památek: kap., Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i., Praha, 2015, str. 187-198
- SODOMKA, L.: Jednoduché teoretické úvahy ke zvláknování nanovláken, konference Nanocon, 2009
- ŠEVČÍKOVÁ, P., KAŠPÁRKOVÁ, V., KREJČÍ, J., VLTAVSKÁ, P.: Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů, *Chemické Listy*, č. 108, str. 479 - 482, 2014, dostupné online: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf
- ŠKABRADA, J., Konstrukce historických staveb, Argo, 2003, ISBN 80-7203-548-7
- ŠKRDLANTOVÁ, M., FIALOVÁ, A., DRÁBKOVÁ, K., KOTLÍK, P. Laboratorní použití micelárních roztoků a mikroemulzí při čištění historických materiálů. Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 18 – 22 (2012)
- ŠTORM, B. Základy péče o stavební památky, SÚPPOP, Praha, 1965
- TAGLIERI, G., DANIELA, V., DEL RE, G. et al A New and Original Method to Produce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles by Using an Anion Exchange Resin *Advances in Nanoparticles*, 2015, 4, 17-24, 2015, dostupné online https://file.scirp.org/pdf/ANP_2015040214021952.pdf
- TICHÝ, M.: Zpevňování omítek vápennou vodou – metoda a související aspekty, příspěvek do diskuse o staronové metodě, konference Studio Axis Obnova Památek 2004 – Omítky historických budov, 2004
- VÁLEK, J. et al, Vápenné technologie historických staveb, Katalog k výstavě „Calcarius čili vápeník“, Národní technické muzeum, Praha 2015, ISBN 978-80-7037-256-2
- VÁLEK, J., Vápenné technologie historických staveb, ÚTAM AV ČR, Praha 2015, ISBN 978-8086246-52-9
- VALENTINI, F., DIAMANTI, A., CARBONE, M., BAUER, E.M., PALLESCI, G.: New cleaning strategie based on karbon nanomaterials applied to the deteriorated marble surfaces: A komparative study with enzyme based treatments, *Applied Surfaře Science*, 2012, Vol.258, p.5695-5980
- VEVERKA, J. a kol.: Stavební tepelná technika a energetika budov, 1. vydání. Brno: Vutium, 2006
- VINTER, V. Úvod do dějin a teorie památkové péče I. Nástin vývoje a základní ideové otázky památkové péče. Praha: Státní pedagogické nakladatelství. Praha, 1983.
- VITRUVIUS, P.M. Deset knih o architektuře, Nakladatelství TeMi, 2010, ISBN 9788086410586
- VOJTĚCHOVSKÝM J., SLOUKOVÁ, L. Konsolidační účinky vápenných nanosuspenzí a jejich směsí s estery kyseliny křemičité při zpevňování nástěnné malby, Zpráva k projektu realizovaného v rámci SGS Univerzity Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl, 2015
- WAGNER, V.: Umělecké dílo minulosti a jeho ochrana, NPÚ, Praha 2005,
- WAGNER, V. Na původní kámen očistiti, ZPP 1937, roč. 1, č. 6
- WITZANY, J. et al. Poruchy a rekonstrukce staveb 60, 1. a 2. díl, Praha: České vysoké učení technické, 1994, ISBN 80-01-01144-5
- WITZANY, J. et al. PDR - poruchy, degradace a rekonstrukce, Praha: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04488-9.
- ZIEGENBALG, G. Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Lukaszewicz, J. a P. Niemcewicz (eds.). *Proceedings of the 11th International Congress on deterioration and conservation of stone*. Torun: Nicolaus Copernicus University Press, 2008, 1109-1115

11.1. PUBLIKOVANÉ ODBORNÉ ČLÁNKY A PŘÍSPĚVKY NA KONFERENCÍCH

- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M., ŠKODA, D., KUŘITKA, I., WITZANY, J. Comparison of the degree of consolidation of historic plaster layers by means of lime hydrate nanosuspensions In: 11th International Conference on Structural Analysis of Historical Constructions, 2018
- WITZANY, J., ZIGLER, R., ČEJKA, T., POSPÍŠIL, P., HOLICKÝ, M., KUBÁT, J., MAROUŠKOVÁ, A., **KROFTOVÁ, K.**, Physical and Mechanical Characteristics of Building Materials of Historic Buildings, The Civil Engineering Journal, 2017, No. 4, str. 343-360, dostupné online: http://www.civilengineeringjournal.cz/archive/issues/2017/2017_4/4-2017-0029.pdf
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M., KUŘITKA, I., ŠKODA, D. Nanotechnology in the Cultural Heritage – Influence of Nanosuspensions Adopted by Nanoparticles of TiO₂ for Cleaning the Surface of Historical Plasters, The Civil Engineering Journal, 2017, No. 3, str. 216-221, dostupné online: <https://doi.org/10.14311/CEJ.2017.03.0019>
- KROFTOVÁ, K.**, KUŘITKA, I., ŠKODA, D., ŠMIDTOVÁ, M. Comparison of Selected Physical Properties of the Tested Nanosuspensions – The Results of the Experimental Research of the Degree of Sedimentation and the Depth of Penetration in the Reference Materials in laboratory Conditions, The Civil Engineering Journal, 2017, No.3, str. 296-302, dostupné online: <https://doi.org/10.14311/CEJ.2017.03.0025>
- KROFTOVÁ, K.**, KUŘITKA, I., ŠKODA, D., ŠMIDTOVÁ, M., MASAR, M. Synthesis nanolime suspension and their potential use in cultural heritage preservation In: EASEC 15 – The Fifteenth East Asia – Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, 2017
- WITZANY, J., ČEJKA, T., **KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M. The effect of degradation processes on the serviceability of building materials of historic buildings, The Civil Engineering Journal. 2016,(3), ISSN 1805-2576.
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M. The current state of knowledge in the field of the use of selected nanosystems in heritage preservation - Nanotextiles as biocidal protection of historic wood, Wood Research. 2016, 61(4), 531-543. ISSN 1336-4561.
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M. Užití nanotextilií s nanočásticemi Ag a TiO₂ v památkové praxi In: AUR14 - Architektura a udržitelný rozvoj. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, pp. 202-205. ISBN 978-80-01-05738-4.
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M., WITZANY, J. The application of nanotextiles in conservation of the Premonstratense monastery, In: REHAB 2015 - Proceedings of the 2nd International Conference on Preservation, Maintenance and Rehabilitation of Historic Buildings and Structures. Barcelos: Green Lines Institute for Sustainable Development, 2015, pp. 165-171. ISBN 978-989-8734-10-5.
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M. Potential Applications of Transparent Fabric Based on Nanofibres for the Strengthening of Plasters Decorated with Paintings and Frescoes, The Civil Engineering Journal. 2015, 24(3), 1-6. ISSN 1805-2576.
- ŠMIDTOVÁ, M., **KROFTOVÁ, K.** Nanotechnologie jako nová metoda ochrany a konzervace dřevěných historických konstrukcí In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Praha: vydavatelství ČVUT v Praze, 2015, pp. 73-78. ISBN 978-80-01-05767-4.
- ŠMIDTOVÁ, M., **KROFTOVÁ, K.** Applicability of selected nanotextiles on surfaces of historic plaster in-situ In: Sanace a rekonstrukce staveb 2014 a CRRB -16th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Buildings. Praha: Vědeckotechnická společnost pro sanace staveb a péči o památky WTA CZ, 2014, pp. 172. ISBN 978-80-02-02539-9.
- ŠMIDTOVÁ, M., **KROFTOVÁ, K.** Aplikovatelnost vybraných nanotextilií na povrchy historických omítek in-situ In: Sanace a rekonstrukce staveb 2014 a CRRB -16th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Buildings. Praha: Vědeckotechnická společnost pro sanace staveb a péči o památky WTA CZ, 2014, pp. 31-35. ISBN 978-80-02-02539-9.
- ŠMIDTOVÁ, M., **KROFTOVÁ, K.** In Situ Applicability of Selected Nanotextiles on Surfaces of Historic Plasters In: Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings (CRRB 2014). Pfaffikon: Trans Tech Publications Inc., 2015, pp. 44-48. Advanced Materials Research Vol. 1122. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-506-9. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.1122.44>
- KROFTOVÁ, K.**, ŠMIDTOVÁ, M. Using nanofibres in the restoration of historic coatings - resistance to salt crystallization, In: Sustainable Solutions in Structural Engineering and Construction. Fargo: ISEC Press, 2014, pp. 351-356. ISBN 978-0-9960437-0-0.
- KROFTOVÁ, K.** The Application Of Nanomaterials In Restoring Historic Structures In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 52-55. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and

Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.52>

KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M. Stabilization, Conservation and Strengthening of Historic Plaster Using Nanofibres In: Advanced Materials Research. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2014, pp. 48-51. Proceedings of the Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings CRRB 2013. ISSN 1022-6680. ISBN 978-3-03835-083-5. Available from: <http://www.scientific.net/AMR.923.48>

KROFTOVÁ, K., ŠMIDTOVÁ, M. Determination of properties of selected nanotextiles - resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness In: Structural Faults and Repair - 2014. Edinburgh: Engineering Technics Press Edinburgh, 2014, ISBN 0-947644-75-X. Available from: <http://www.structuralfaultsandrepair.com/>

ŠMIDTOVÁ, M., **KROFTOVÁ, K.** Možnosti využití nanotextilií při restaurování a konzervování omítek In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2014. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2014, pp. 133-137. ISBN 978-80-01-05512-0.

KROFTOVÁ, K., ČEJKA, T., ZIGLER, R. Restoration, stabilization and strengthening of protected buildings with nanofibers and high-strength fibers based materials In: Proceedings of the 1st Annual International Conference on Architecture and Civil Engineering. Singapore: Global Science & Technology Forum (GSTF), 2013, pp. 392-397. ISSN 2301-394X. Available from: <http://dl4.globalstf.org/?wpsc-product=restoration-stabilization-and-strengthening-of-heritage-buildings-with-nano-fibre-and-highstrength-fibre-based-materials>