



Fakulta stavební  
Katedra konstrukcí pozemních staveb

**Neinvazivní metody stabilizace a zpevňování konstrukcí historických  
a památkově chráněných objektů pomocí nanotechnologie**

Non-invasive methods of stabilization and consolidation of the structures  
of historical and protected buildings by using nanotechnology

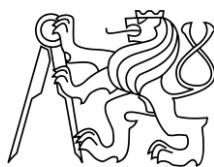
Disertační práce

Doktorský studijní program: Stavební inženýrství  
Studijní obor: Pozemní stavby

Školitel: *prof. Ing. Jiří Witzany, Dr.Sc., dr.h.c.*

**Ing. Markéta Šmidtová Fialová**





Fakulta stavební  
Katedra konstrukcí pozemních staveb

**Prohlašuji, že jsem doktorskou disertační práci vypracovala samostatně pod vedením pouze s použitých pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.**

V Praze 1. 12. 2019

.....  
Ing. Markéta Šmidtová Fialová



**Anotace:**

Práce se zabývá rozsáhlou analýzou současného stavu poznání užití nanomateriálů v památkové péči při obnově, stabilizaci, konzervaci a restaurování historických materiálů, prezentuje dílčí experimentální výsledky (laboratorní a in-situ) použití vybraných nanosystémů aplikovaných na povrchy historických materiálů.

**Klíčová slova:** památková péče, nanotextilie, nanosuspenze, dřevo, omítka, kámen, stabilizace, konzervace, restaurování

**Annotation:**

The work deals with an extensive analysis of the current state of knowledge of the use of nanomaterials in cultural heritage preservation, stabilization, conservation and restoration of historical materials. It presents a partial experimental results (laboratory and in-situ) using selected nanosystems applied on the surfaces of historical materials.

**Keywords:** cultural heritage, nanotextiles, nanosuspension, wood, plaster, stone, stabilization, conservation, restoration

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2. PŘEDMĚT PRÁCE</b> .....	<b>10</b>
<b>3. UŽITÍ NANOMATERIÁLŮ V PAMÁTKOVÉ PÉČI</b> .....	<b>11</b>
<b>4. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>14</b>
<b>5. NANOMATERIÁLY</b> .....	<b>15</b>
<b>5.1. Nanotextilie</b> .....	<b>15</b>
<b>5.2. Nanosuspenze</b> .....	<b>16</b>
<b>5.3. Příklady dosavadních aplikací nanomateriálů</b> .....	<b>17</b>
<b>6. VĚDECKÁ PRÁCE</b> .....	<b>32</b>
<b>6.1. Nanotextilie</b> .....	<b>32</b>
<b>6.1.1. Definice požadavků nanotextilií</b> .....	<b>32</b>
<b>6.1.2. Výroba nanotextilií bez dopantů</b> .....	<b>32</b>
<b>6.1.3. Výroba nanotextilií s nanočásticemi</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1.4. Experimentální výzkum nanotextilií</b> .....	<b>37</b>
<b>6.1.4.1. Teplota skelného přechodu nanotextilií</b> .....	<b>37</b>
<b>6.1.4.2. Stanovení množství Ag a TiO<sub>2</sub> nanočástic ve zvlákněných nanotextilií</b> .....	<b>38</b>
<b>6.1.4.3. Biocidní účinnost nanotextilií</b> .....	<b>39</b>
<b>6.1.5. Ověření přilnavosti nanotextilií na povrchy historických materiálů</b> ....	<b>43</b>
<b>6.1.6. Experimentální zkoušky nanotextilií na povrchu historického dřeva</b> ..	<b>45</b>
<b>6.1.6.1. Přilnavost nanotextilií</b> .....	<b>45</b>
<b>6.1.6.2. Skenovací elektronová mikroskopie</b> .....	<b>51</b>
<b>6.1.6.3. Změna barevnosti po aplikaci nanotextilií</b> .....	<b>54</b>
<b>6.1.6.4. Odstranitelnost nanotextilií</b> .....	<b>57</b>
<b>6.1.6.5. Změna barevnosti po odstranění nanotextilií</b> .....	<b>64</b>
<b>6.1.6.6. Biocidní účinnost</b> .....	<b>65</b>
<b>6.1.6.7. Výsledky experimentálních zkoušek nanotextilií</b> .....	<b>70</b>
<b>6.1.7. Experimentální zkoušky nanotextilií na povrchu historické omítky</b> ....	<b>71</b>
<b>6.1.7.1. Přilnavost nanotextilií</b> .....	<b>71</b>
<b>6.1.7.2. Skenovací elektronová mikroskopie</b> .....	<b>77</b>
<b>6.1.7.3. Změna barevnosti po aplikaci nanotextilií</b> .....	<b>80</b>

6.1.7.4. Stanovení difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy .....	83
6.1.7.5. Aplikace nanotextilií in-situ – laboratorní testování .....	87
6.1.7.6. Aplikace nanotextilií in-situ – reálné omítky .....	89
6.1.7.7. Biocidní účinnost nanotextilií na reálných omítkách .....	92
6.1.7.8. Ověření biocidní účinnosti nanotextilií s dopantem TiO <sub>2</sub> po roce ...	95
6.1.7.9. Výsledky experimentálních zkoušek .....	96
6.1.8. Experimentální zkoušky nanotextilií na povrchu historického kamene .....	97
6.1.8.1. Přílnavost nanotextilií .....	97
6.1.8.2. Biocidní účinnost.....	103
6.2. Diskuze o možnosti použití nanotextilií v památkové péči .....	109
6.3. Nanosuspense .....	110
6.3.1. Definice požadavků nanosuspenzí .....	109
6.3.2. Výroba vápenných nanosuspenzí .....	110
6.3.3. Prášková XRD analýza nanosuspenzí .....	112
6.3.4. Skenovací elektronová mikroskopie nanosuspenzí .....	115
6.3.5. DLS analýza – měření velikosti nanočástic nanosuspenzí .....	117
6.3.6. Experimentální laboratorní zkoušky nanosuspenzí .....	119
6.3.6.1. Sedimentace nanodisperzí.....	119
6.3.6.2. Stanovení pH .....	121
6.3.6.3. Hloubka penetrace.....	122
6.3.6.4. Konsolidace omítek v laboratoři .....	125
6.3.6.5. Konsolidace omítek in-situ „Scotch tape“ test .....	129
6.3.6.6. Měření změny barevnosti in-situ .....	132
6.3.6.7. Výsledky experimentálních zkoušek .....	135
6.4. Diskuze o možnosti použití nanosuspenzí v památkové péči .....	136
7. DOSAŽENÍ PLÁNOVANÝCH VÝSLEDKŮ .....	137
8. MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ VÝSLEDKŮ V PAMÁTKOVÉ PÉČI .....	138
9. DOPORUČENÍ .....	139
10. LITERATURA .....	141
11. PUBLIKOVANÉ ODBORNÉ ČLÁNKY A PŘÍSPĚVKY NA KONFERENCÍCH .....	146
12. SEZNAM OBRÁZKŮ .....	147
13. SEZNAM TABULEK .....	156
14. SEZNAM GRAFŮ .....	158





# 1. ÚVOD

Zachování kulturního movitého a nemovitého dědictví je v současnosti stále ještě založeno především na tradičních metodách a použití konvenčních prostředků a materiálů, které často postrádají potřebnou kompatibilitu s původními uměleckými díly a především dlouhodobý výkon v reakci na změny přírodního prostředí a lidské činnosti.

Současný přístup k obnově, restaurování a konzervaci historických a památkově chráněných objektů klade důraz na minimalizaci zásahů a jejich neinvazivnost tak, aby byla zachována autenticita a historická hodnota díla. V rámci požadavku „minimální invaze“ jsou vysoce žádoucí nové, prakticky neviditelné metody, které mohou nejen zastavit, ale také „vrátit“ degrační procesy uměleckých děl, tj. mohou ovlivnit původní vzhled artefaktů. Tento přístup však vyžaduje nejen rozsáhlé znalosti o historické stavbě samotné, ale také klade vysoké nároky na technologie obnovy. Zde se otevírají nové možnosti pro aplikaci kompozitních materiálů a nanomateriálů. Užití nanotechnologií je v současnosti jednou z nejvíce prověřovaných oblastí výzkumu v nejrůznějších technických disciplínách. Mimořádné vlastnosti nanomateriálů umožňují jejich případné užití při obnově památkově chráněných objektů.

*Výsledky výzkumu byly získány v rámci výzkumných projektů NAKI DF12P01OVV037 – Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevnování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken (2012 – 2015, MK0/DF) a NAKI II DG16P02M055 – 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 (2016-2020, MK0/DG).*

## 2. PŘEDMĚT PRÁCE

Předmětem disertační práce byl výzkum, vývoj a aplikace nanomateriálů na bázi nanovláken (nanotextilie) a nanočástic (nanosuspenze) na povrchy vybraných zástupců reprezentující historický materiál (dřevo, omítka a kámen), za účelem ověření jejich chování, jak v laboratorním podmínkách tak in-situ.

Uvedené výsledky práce vycházejí ze současného stavu poznání, z experimentálního (laboratorní a in-situ) výzkumu a z vyhodnocení zkoušek. Těžiště teoretického výzkumu bylo především v rozsáhlém průzkumu domácí a světové literatury a konzultací na specializovaných pracovištích. Experimentální výzkum (laboratorní a in-situ) provedl pracovní tým tvořený Ing. Klárou Kroftovou, Ph.D. a Ing. Markétou Šmidtovou. Výsledky výzkumu byly získány ve spolupráci s Vysokou školou chemicko – technologickou v Praze, Fakultou chemické technologie, Ústavem chemické technologie restaurování památek (VŠCHT), dále pak s firmou Pardam (PARDAM), s Technickou univerzitou v Liberci, Ústavem pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (TUL), s Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně, Fakultou technologickou, Centrem polymerních materiálů (UTB) a v neposlední řadě s laboratoří chemie a mikrobiologie na Českém vysokém učení technickém, Fakulty stavební (FSv ČVUT).

### 3. UŽITÍ NANOMATERIÁLŮ V PAMÁTKOVÉ PÉČI

V péči o kulturní dědictví byly nanomateriály během posledních několika let ve světě ověřovány zejména ve formě nanosuspenzí (suspenze s velikostí částic 50 – 500 nm, kde jsou pevné částice „nerozpustné“ rozptýlené ve spojitém prostředí)<sup>1</sup>, nanodisperzí (disperze s velikostí částic 1 – 1000 nm, kde jsou pevné částice „rozpustné“ rozptýlené ve spojitém prostředí)<sup>2</sup>, resp. nanoemulzí (emulze s velikostí částic 50 – 300 nm, kdy je nemísitelná/omezeně mísitelná kapalina rozptýlená v kapalině)<sup>4</sup> na bázi hydroxidů (vápenatého, barnatého, hořečnatého aj.), uhličitanů a v některých případech také síranů. Užití těchto nanosystémů bylo ověřeno především při deacidifikaci movitých uměleckých děl (např. dřeva nanočásticemi hydroxidu vápenatého dispergovaných v organickém rozpouštědle), čištění povrchů historických monumentů (především nanosuspenze oxidu titaničitého, nanoemulze organických rozpouštědel ve vodě) anebo při konsolidaci pórovitých materiálů (např. omítek nanodisperzí hydroxidu vápenatého)<sup>5</sup>. V případě nanodisperze hydroxidů existují již i komerčně dostupné produkty italské (Nanorestore Plus®) či německé provenience (CaLoSiL®), které jsou určeny převážně pro konsolidaci vápenných omítek. Pro zajímavost uvádím, že porovnání výrobku s nejnižší koncentrací Ca(OH)<sub>2</sub> CaLoSiL®E5 (kde v 1 litru je 5 g Ca(OH)<sub>2</sub>) s dosud u nás používanou a památkáři preferovanou vápennou vodou pro zpevňování historických vápenných omítek, obsahuje vápenná voda pouze 1,6 g Ca(OH)<sub>2</sub> v 1 litru a je tedy nutné její mnohonásobně opakovaná aplikace<sup>6</sup>. Je tedy zřejmé, že „nanovápno“ představuje velmi perspektivní možnosti pro zpevňování nástěnných maleb, malt a omítek.

Nanosystémy s pevnými částicemi (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO aj.) dávají rovněž možnost definovat prostředky, které po aplikaci vykazují velmi silné hydrofobní nebo naopak hydrofilní vlastnosti. Nanočástice oxidu křemičitého jsou například používány pro přípravu nanokompozitu na bázi epoxidové pryskyřice, kde přidané nanočástice slouží jako zpevňující anorganická vlákna.

---

<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> Rathouský, J.: Nanovápno pro konsolidaci porézních materiálů – principy, mechanismy, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 28 – 31 (2012)

<sup>4</sup> 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)

<sup>5</sup> Doležal, J., Nevyhoštěný, S., Tregler, M.: Využití nanovláken (přednáška), Liberec, KNT FT TUL (2011)

<sup>6</sup> 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)

Pomocí některých kovů (Ag, Cu, Au) je možné zlepšovat obranyschopnost vůči agresivním složkám prostředí (bakterie, řasy a další živé organismy), např. komerčně dostupný prostředek Asanex obsahující nanočástice stříbra je určený k odstranění plísní z povrchu zdiva i dřeva. Zkušenosti s těmito prostředky obsahující dopanty kovů jsou však zatím pouze krátkodobé<sup>7</sup>.

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 Stonecore<sup>8</sup>. Náplní tohoto projektu byl vývoj a využití nanomateriálů pro konzervování a zpevňování přírodního a umělého kamene a omítkovin. Dalším zahraničním projektem byl projekt Nanoforart<sup>9</sup>, 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-Cathedral<sup>10</sup>. V rámci tohoto projektu bylo vytipováno šest reprezentativních památkově chráněných budov (Pisa – Duomo di Pisa, Vitoria Gasteiz – Santa Maria, Cologne – Saint Peter and Mary, Vienna – Saint Stephen,

---

<sup>7</sup> Kotlík, P.: Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči, Sborník semináře STOP, 4 – 9 (2012)

<sup>8</sup> 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).

<sup>9</sup> 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), Nationalmuseet (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 Musees de France (Francie), Chevalier Aurelia (Francie), SIT Transportes Internacionales S.L. (Španělsko), Gema Art Group AS (ČR), Morana RTD DOO (Slovinsko), Universita Ca'Forcari Venezia (Itálie).

<sup>10</sup> NANO-CATHEDRAL „Inovation 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 Attivita Culturali E Del Turismo (Itálie), Colorobbia Consulting SRL (Itálie), Chem-Spec SRL (Itálie), Metropolitankapitel Der Hohen Domkirche Koln Dombauverwaltung (Německo), Otto.Friendrich.Universitaet Bamberg (Německo), Karlsruhe 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 Modeniseringsdepartementet (Norsko).

Ghent – Saint Baaf, Oslo – Oslo Opera House. Cílem tohoto projektu je konsolidace a čištění různých typů vápenců v rozdílných podnebních oblastech (Itálie, Španělsko, Německo, Rakousko, Belgie a Norska) pomocí nově vyrobených nanosuspenzí.

V České republice jsou nanomateriály v oblasti historických a památkově chráněných konstrukcí využívány ojediněle. Aplikace nanomateriálů v památkové péči byla převážně řešena v rámci rozsáhlého domácího programu NAKI, který byl finančně podporován prostředky ministerstva kultury ČR. V rámci tohoto programu byly financovány tři rozsáhlé výzkumné projekty NAKI<sup>11,12,13</sup>, jejichž cílem byl vývoj nových materiálů a technologií pro uchování hodnot hmotného kulturního dědictví v ČR.

## Shrnutí

Z hlediska památkové péče je užití nanomateriálů v České republice ať už ve formě nanosuspenzí, nanodisperzí či nanoemulzí stále velmi ojedinělé. Chybí dostatečné znalosti a zkušenosti pro jejich spolehlivou a trvanlivou aplikaci. Aplikace těchto nových materiálů např. na povrchy nebo do přípovrchových vrstev materiálu však vyžadují ověřené znalosti o jejich dlouhodobém chování. I přestože je však možné předpokládat, že jejich mimořádné vlastnosti umožní jejich úspěšné užití i při obnově památkově chráněných objektů.

Mezi perspektivní a dosud neověřené způsoby sanace rozrušených historických materiálů, především omítek, ale také kamene a dřeva, se jeví užití nanotextilií<sup>14</sup>. Právě nanotextilie by mohly sehrát důležitou roli v péči o kulturní dědictví, zejména pro dočasnou fixaci degradovaných povrchových vrstev historických nástěnných maleb či polychromovaných dřevěných trámových stropů. Tato metoda však doposud nebyla podrobněji zkoumána ani testována a nelze tedy zhodnotit její pozitivní či negativní přínos.

---

<sup>11</sup> NAKI „Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevňování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken č. DF12P01OVV037, financovaný v letech 2012 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

<sup>12</sup> NAKI „Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči č. DF11P01OVV012, financovaný v letech 2011 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým projektu byl složen ze 2 partnerských institucí: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. (koordinátor projektu), Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakultou chemické technologie a Fakultou technologie ochrany prostředí.

<sup>13</sup> NAKI „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 č.DG16P0M055, financovaný v letech 2016-2020 č. z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

<sup>14</sup> Krňanský, J: Perspektivy využití nanotextilií na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, ČVUT v Praze, Fakulta stavební (2009).

## 4. CÍL PRÁCE

Cílem práce byl návrh nové metody pro obnovu, stabilizaci, konzervaci a zpevňování vybraných historických materiálů, která splní veškeré požadavky jak po stránce stavebnětechnické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Způsob provedení a výběr vhodnosti použitého materiálu musel vycházet z respektování dochovaného stavu, zároveň ze zachování materiálových vlastností a v neposlední řadě z prodloužení doby jejich životnosti.

### **Hlavní cíle této disertační práce lze shrnout do tří kategorií:**

#### 1) Teoretický výzkum:

- shromáždění a prostudování vybrané relevantní literatury k vytvoření přehledu o stavu poznání dosavadní aplikace nanomateriálů v památkové péči,
- konstatování základních poznatků, východisek a získání inspirace pro experimentální výzkum,
- definice jednotlivých pojmů,

#### 2) Výzkum zaměřený na aplikaci nanotextilií na povrchy historického materiálu (dřevo, omítka, kámen):

- stanovení základních požadavků nanotextilií, na jejichž základě budou vybrány materiály vhodné pro zvláknění/výrobu,
- testování aplikace vybraných nanotextilií na vyvrále povrchy historického materiálu a zajištění jejich přilnavosti,
- experimentální výzkum nanotextilií v laboratorních a in-situ podmínkách,
- vyhodnocení experimentálních výsledků,

#### 3) Výzkum zaměřený na aplikaci nanosuspenzí v památkové péči (omítka):

- výroba vápenných nanosuspenzí,
- laboratorní testování vyrobených nanosuspenzí s komerčními prostředky,
- experimentální a laboratorní výzkum nanosuspenzí na povrch historické omítky,
- vyhodnocení experimentálních výsledků.

## 5. NANOMATERIÁLY

Mezi moderní technologie, které se pomalu prosazují i ve stavebnictví, patří užití nanomateriálů. Nanomateriály jsou tvořeny shlukem několika tisíc atomů a vykazují vlastnosti, které jsou jakýmsi průsečíkem mezi vlastnostmi na úrovni molekul a hmoty<sup>15, 7</sup>. Tato charakteristika je dána velkým povrchem jejich shluků, který významně ovlivňuje fyzikálně-mechanické vlastnosti těchto systémů. Mezi výhody získané nanostrukturou materiálu mohou patřit např. vysoká chemická výkonnost, vynikající plastické, konsolidační a difuzní vlastnosti, nízká teplota slinutí, čistící schopnosti a další. Je proto snadné pochopit, že tyto inovativní materiály jsou hlavním předmětem vědeckého zájmu.

### 5.1. Nanotextilie

Nanotextilie představují zpravidla „netkaný“ materiál složený z velmi jemných neuspořádaných polymerních vláken, která jsou chaoticky ukládána na nosnou podložku tzv. spunbond. Vyrábějí se z kapalné formy polymerního roztoku či tavenin. Způsoby přípravy nanovláken jsou založené na několika metodách. Prvním příkladem je laboratorní tažení polymeru či taveniny z kapek, kdy je možné zjistit nové experimentální skutečnosti a vlastnosti jednotlivých nanovláken. Dalšími metodami přípravy nanovláken jsou protlačování zvlákňovacími tryskami a tvorba sdružováním malých molekul. Velmi produktivní pro výrobu nanovláken jsou metody rozfukování taveniny a pro polymery elektrostatické zvlákňování<sup>16</sup>.

Pro experimentální zkoušky byly vyrobeny nanovlákněné textilie metodou elektrostatického zvlákňování (Electrospinning) pomocí technologie Nanospider™ NS41000U (*Obr. 1a*) (*spolupr. TUL*) a metodou centrifugických odstředivých sil (Forcespinning) pomocí technologie Cyclone F.E.1.1 (*spolupr. PARDAM*). Principem elektrostatického zvlákňování je vytvoření elektrostatického pole mezi zvlákňovací tryskou, kterou prochází polymerní roztok (či tavenina), kolektorem a podložkou, kde jsou vzniklá vlákna (po odpaření rozpouštědla nebo vychladnutí taveniny) nahodile ukládána.

Druhá použitá technologie pro výrobu nanovlákněných textilií byla Technologie Cyclone F.E.1.1 (Forcespinning) (*Obr. 1b*). Tato metoda je postavena na zvlákňování polymerních roztoků a tavenin pomocí centrifugických odstředivých sil (*spolupr. PARDAM*)<sup>17</sup>. Roztok pro

---

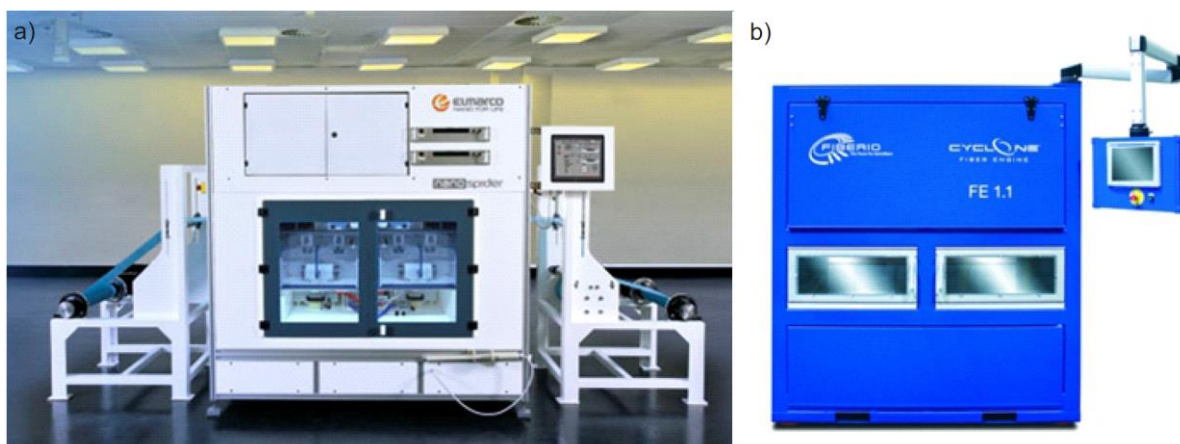
<sup>15</sup> Baglioni, P.; Giorgi, R.; Dei L.: Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage. *Science Direct* 12, 61 – 69 (2009)

<sup>7</sup> Kotlík, P.: Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči, *Sborník semináře STOP*, 4 – 9 (2012)

<sup>16</sup> Doležal, J., Nevyhoštěný, S., Tregler, M.: Využití nanovláken (přednáška), Liberec, KNT FT TUL (2011)

<sup>17</sup> Kroftová, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, 52 – 55 (2014)

výrobu nanovláken je přiváděn do zvlákňovací hlavy, která se otáčí vysokými otáčkami. Působením odstředivé síly materiál miniaturními tryskami „tryská“ ven a v podobě nanovláken je opět deponován na nosnou textilii umístěnou pod zvlákňovací hlavou.



Obr. 1 Technologie výroby nanotextilií a) Nanospider<sup>TM</sup> NS 4S1000U; b) Cyclone F.E.1.1

## 5.2. Nanosuspenze

Vápenné nanosuspenze jsou jedním z nejmladších materiálů používaných v oblasti konzervace. Z pravidla jde o nanočástice hydroxidu vápenatého (popř. hořečnatého) o velikosti 50 - 500 nm, které jsou rozptýlené v krátkém řetězci alifatických alkoholů. Liší se od sebe koncentrací a typem alkoholu, které se po ošetření odpaří beze zbytku. Při vytvrzování dochází ke karbonataci, kdy hydroxid vápenatý reaguje s atmosférickým oxidem uhličitým a vzniká tak uhličitán vápenatý  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Nanosuspenze jsou čisté, obvykle bez jakýkoliv přísad nebo sloučenin. Při výrobě nejsou použita stabilizační činidla, takže stabilita takových zpevňovačů je nižší ve srovnání s obvyklými disperzemi. Nanosloučeniny jsou syntetizovány pomocí homogenní a heterogenní fáze. Podle procesu syntézy získávají charakteristickou velikost částic a morfologii krystalů. Hlavní cíle výroby zahrnují syntézu spíše krystalických než amorfních produktů. Reakce může probíhat ve vodě, ale také v nevodných rozpouštědlech. Až do nedávné minulosti bylo možné získat nanočástice buď to reakcí oxidu vápenatého CaO, nebo hydridu vápenatého CaH<sub>2</sub> s vodou v organickém prostředí za přítomnosti povrchově aktivních látek<sup>18</sup>. Novější možností, jak syntetizovat krystalické částice nanovápna, je výroba z roztoku hydroxidu sodného NaOH a chloridu vápenatého CaCl<sub>2</sub>. Hydroxid sodný je po kapkách přidán do vodného roztoku při teplotě 90 °C. Reakcí vzniká hydroxid vápenatý a chlorid sodný, který je ze suspenze následně

<sup>18</sup> Kociánová, I. Restaurování centrálního výjevu na klenbě kaple sv. Isidora v Křenově. Litomyšl, 2013. Diplomová práce. s. 22



odstraněn  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ . V poslední fázi výroby jsou částice vápna rozbity v kulovém mlýně na částice o velikosti několika  $\mu\text{m}$  až nm. Shluky nanočástic jsou odděleny pomocí ultrazvuku<sup>19</sup>. Všechna tato výše popsaná zkoumání však nedospěla k uceleným výsledkům a nepodařilo se vyvinout konsolidant, který by našel širší uplatnění v praxi.

První dostupný komerční konsolidant založený na nanočásticích hydroxidu vápenatého rozptýlených v alkoholech se vyrábí od roku 2006. Vyrábí je firma IBZ-Freiberg sídlící v Německu a tento prostředek se nazývá CaLoSil®. Je určen hlavně ke konsolidaci karbonátových materiálů. Z hlediska složení lze konsolidanty řady CaLoSil® charakterizovat jako soli stabilních nanočástic hydroxidu vápenatého, dispergované v alkoholovém prostředí – v ethanolu (typ E), iso-propanolu (typ IP), nebo n-propanolu (typ NP). Konsolidanty jsou dostupně v koncentracích 5 až 50 g/l hydroxidu vápenatého. Typ alkoholu a koncentrace jsou vyjádřeny v názvu produktu, přičemž velké písmeno za označením CaLoSiL® udává typ alkoholu, který je použitý jako dispergační prostředí (E – ethanol, IP – iso-propanol a N – npropanol) a následující číslo udává koncentraci hydroxidu vápenatého.

Druhým komerčně dostupným produktem obdobného typu je od roku 2014 výrobek Nanorestore Plus®. Tato vápenná nanodisperze je vysoce kompatibilní s materiály na bázi uhličitanů, jako jsou nástěnné malby a karbonátový kámen (vápence, mramor). Byl vyroben společností CSGI (Center for colloid and surface science) ve Florencii.

### 5.3. Příklady dosavadních aplikací nanomateriálů

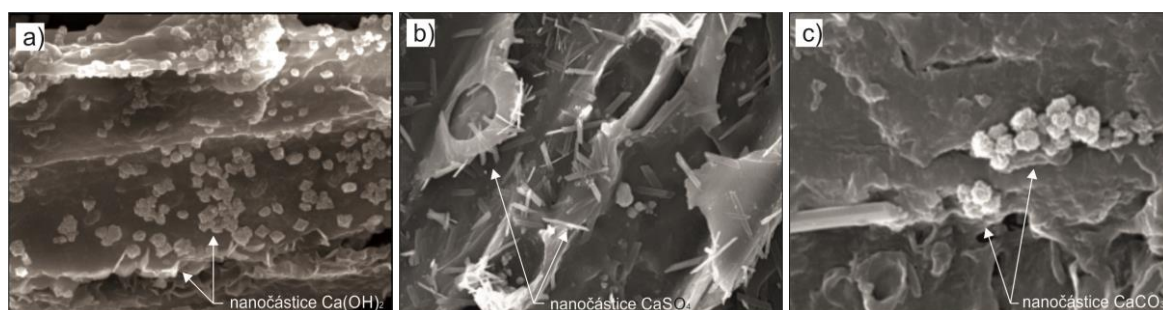
#### *Švédská válečná loď Vasa (Itálie)*

Švédská válečná loď Vasa, které ztroskotala v roce 1628, byla vytažena z moře v roce 1961 a následně byla zakonzervována polyethylenglykolem. Tato konzervace měla zabránit smršťování dřeva v důsledku jeho vysychání. V posledních letech docházelo ve dřevě lodi ke stálému zvyšování kyselosti. Běžné prostředky pro deacidifikaci dřeva se ukázaly neúčinné. Sírany, které způsobily zvýšení kyselosti dřeva, pocházely z velkého množství elementární síry, která byla vytvořena metabolickým působením půdních bakterií ze stockholmského přístavu. Laboratorně bylo zjištěno, že oxidace elementární síry, která do trámu 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

---

<sup>19</sup> 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.

odstranit aciditu dřeva pomocí vhodných roztoků uhličitanu sodného se ukázaly nedostatečně účinné a pro dřevo dokonce škodlivé. Úprava alkality a stabilizace pH pomocí roztoků uhličitanu sodného urychlily proces degradace celulózy dřeva. Pro deacidifikaci dřeva byla vyvinuta metoda založená na užití nanočástic hydroxidu vápenatého dispergovaných v organickém rozpouštědle (isopropanol). Mechanismus působení nanodisperze hydroxidu vápenatého byl založen na hloubkové penetraci struktury dřeva. Následně po odpaření rozpouštědla se nanočástice  $\text{Ca(OH)}_2$  zachytily na stěnách pórů dřeva, a tím vytvořily potřebnou alkalickou rezervu (Obr. 2). Nanodisperze hydroxidu vápenatého zabránila neustále se zvyšující kyselosti a napomohla tak k záchraně původní historické dřevěné konstrukce válečné lodi Vasa<sup>20</sup>.



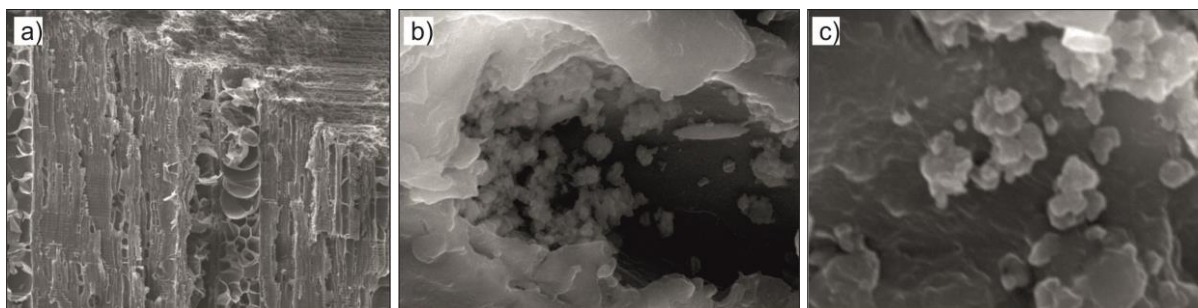
Obr. 2 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie z válečné lodi Vasa: a) nanočástice  $\text{Ca(OH)}_2$  na vláknech dřeva, cca 1,5 cm pod povrchem dřeva; b) vzniklý síran vápenatý po odkyselení dřeva; c) přeměna síranu vápenatého na uhličitan vápenatý (alkalická rezerva)

### ***Dubové skříně historických varhan (Evropa)***

Nanočástice hydroxidu vápenatého byly rovněž použity pro neutralizaci par kyseliny octové a mravenčí, které se uvolňovaly z dubových skříní historických varhan. Uvolněné žíravé látky způsobily velmi rozsáhlou korozivní degradaci olověných píšťal. Pro neutralizaci par byla použita disperze s nanočásticemi hydroxidu vápenatého o velikosti částic 30 – 150 nm. V důsledku malé velikosti nanočástic, které snadno reagují s oxidem uhličitým ve vzduchu, došlo k vytvoření alkalické rezervy uhličitanů. Tato rezerva zvýšila odolnost dřeva vůči působícím reakcím par kyseliny octové a mravenčí (Obr. 3). Výsledky rovněž prokázaly, že vzorky ošetřeného dřeva nanodisperzí měly emise par kyseliny octové a mravenčí během

<sup>20</sup> Giorgi, R.; Chelazzi, D.; Baglioni, P.: Nanoparticles of Calcium hydroxide for wood conservation: The Deacidification of the Vase Warship. *Langmuir* 21, 10743 – 10748 (2005)

prvních 13ti měsících velmi nízké (menší  $70 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ ) v porovnání se vzorky z neošetřeného dřeva, které vypouštěly vysokou koncentraci par ( $200 - 400 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ )<sup>21</sup>.



Obr. 3 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dubové skříně historických varhan: a) řez dřeva kolmý na ošetřený povrch; b) a c) seskupení nanočástic po aplikaci nanodisperze na stěnách dřevěných buněk

### ***Povrchová úprava dřeva (Turecko, Řecko)***

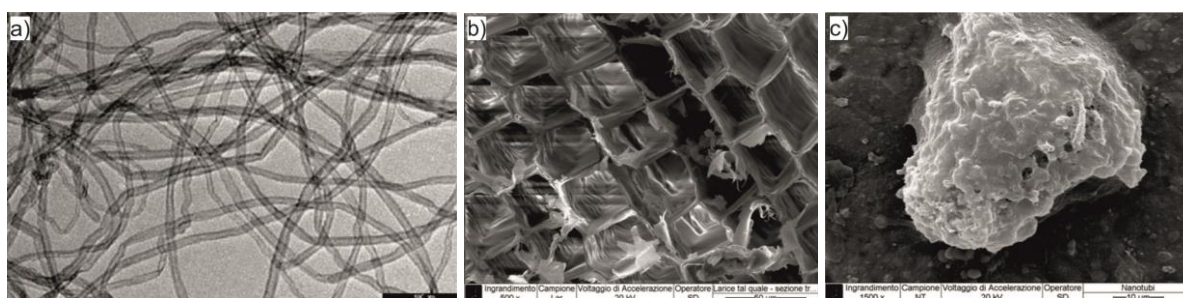
Experimentální výzkum zabývající se povrchovou úpravou dřeva na bázi nanodisperze a jejího vlivu na bobtnání, nasákavost a tvrdost dřeva, probíhal ve spolupráci na dvou zahraničních univerzitách (Turecko – Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman ürünleri mühendisliği bölünü; Řecko – Technologikó Ekpaideutikó Idryma (T.E.I.) Thessalias, Ypourgeío xýlo kai Rurniture Schediasmoú kai Technologías). Laboratorní zkoušky byly provedeny na zkušebních vzorcích, které byly vyrobeny ze čtyř druhů dřeva (kaštan, jedle, divoká višň a černá borovice). Z každého dřeva bylo vyrobeno pět zkušebních vzorků o velikosti 20 mm (tangenciální směr) x 20 mm (radiální směr) x 15 mm (podélný směr). Pro realizaci experimentu byla použita nanodisperze SuperPore<sup>TM</sup> skládající se z oxidů kovů ( $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ ). Zkušební vzorky byly předem vysušeny (48 hodin při  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Poté byly ponořeny do destilované vody při teplotách  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  a následně byly sledovány jejich vlastnosti. Z výsledků bylo patrné, že u vzorků ošetřených nanodisperzí došlo k výraznému snížení příčného bobtnání dřeva a to až o 50 % vůči neošetřenému dřevu. Pozitivní vliv nanodisperze byl i při počáteční nasákavosti ošetřeného dřeva ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ), kdy došlo k 35 % snížení nasákavosti oproti neošetřenému dřevu. Problém se objevil při zvyšování teploty ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), kdy docházelo u ošetřených vzorků k 50 % zvýšení nasákavosti oproti neošetřenému

<sup>21</sup> 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)

dřevu. Negativní vliv nanodisperze se ukázal i při měření povrchové pevnosti ošetřených vzorků, která byla oproti neošetřenému dřevu o 20 % nižší<sup>22</sup>.

### ***Zesílení historického dřeva La Venaria Reale (Itálie)***

Na univerzitě Politecnico di Torino v Itálii byl proveden výzkum zaměřený na zesílení starého historického dřeva pomocí nanosuspenze z polymerní pryskyřice s uhlíkovými nanotrubičkami. Cílem navrhovaného přístupu bylo zvýšení mechanické odolnosti dřevěných prvků ve srovnání s tradičními metodami vyztužování. Pro experimentální zkoušky byly použity vzorky dřeva, které byly odebrány z podlahy La Venaria Reale (Itálie). Dřevěné prvky byly značně degradovány hnědou hnilobou a červotočem. Pro impregnaci dřeva byla použita nanosuspenze z polymerní pryskyřice dopovaná uhlíkovými nanotrubicemi (Nanocyl®3101) (Obr. 4). Z výsledků zkoušek bylo patrné zlepšení mechanických vlastností (pevnost v ohybu) impregnovaného dřeva oproti neošetřenému dřevu cca o 10%<sup>23</sup>.



Obr. 4 Snímky elektronové mikroskopie dřeva: a) snímky TEM Nanocyl® uhlíkové nanotrubičky (série 7000); b) snímky z SEM historického dřeva před ošetřením; c) soustředění uhlíkových nanotrubic v disperzi

### ***Konsolidace a nasákavost dřeva (Rumunsko., Portugalsko)***

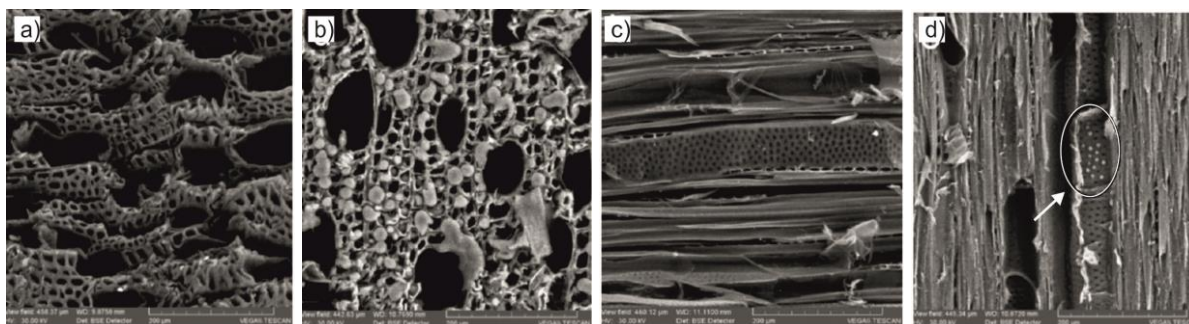
Problematika zabývající se konsolidací a nasákavostí dřevěných artefaktů pomocí akrylátu Paraloid B72 s nanočásticemi oxidů kovů ZnO byla řešena na univerzitách v Rumunsku (Universitatea Transilvania din Brasov, Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iasi, Romanian Inventors Forum) a Portugalsku (Universidade Nova de Lisboa). Pro experimentální zkoušky bylo použito osikové dřevo (jádrové dřevo). Vzorky byly připraveny o rozměrech 10 mm (radiální směr) x 10 mm (tangenciální směr) x 15 mm (podélný směr). Ke konsolidaci dřeva

<sup>22</sup> Sahin, H. T.; Mantanis, G. I.: Nano-based surface treatment effects on swelling, water sorption and hardness of wood, *Maderas: Ciencia y Tecnología*. 13 (1), 41 – 48 (2011)

<sup>23</sup> 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)

bylo použito několik roztoků: Paraloid B72, Paraloid B72 s 1 % nanočástic ZnO, Paraloid B72 s 2,5 % nanočástic ZnO a Paraloid s 5 % nanočástic ZnO. Pro každý roztok bylo připraveno 5 zkušebních a 5 referenčních (neošetřené dřevo) vzorků. Zkušební vzorky byly konsolidovány tak, že byly zcela ponořeny do roztoků při teplotě 23 °C po dobu 24 hodin (Obr. 5).

Z výsledků zkoušek bylo patrné, že při vyšší koncentraci ZnO došlo k nárůstu hmotnosti zkušebních vzorků. Hmotnost vzorků neošetřeného dřeva byla o 7,1 % nižší než u vzorků penetrovaných Paraloidem B72 s 5 % dopantů ZnO. Pozitivních výsledků bylo dosaženo u absorpce vody. Nasákavost vzorků (po 24 hodinách) ošetřených Paraloidem B72 byla 42 %, Paraloidem s 1 % ZnO byla 38 %, Paraloidem s 2,5 % ZnO byla 42,9 %, Paraloid B72 s 5 % ZnO byla 44 % a nasákavost neošetřeného dřeva byla 57,7 %. Z těchto výsledků bylo patrné, že nasákavost konsolidovaného dřeva byla nižší než vzorky z neošetřeného dřeva<sup>24</sup>.



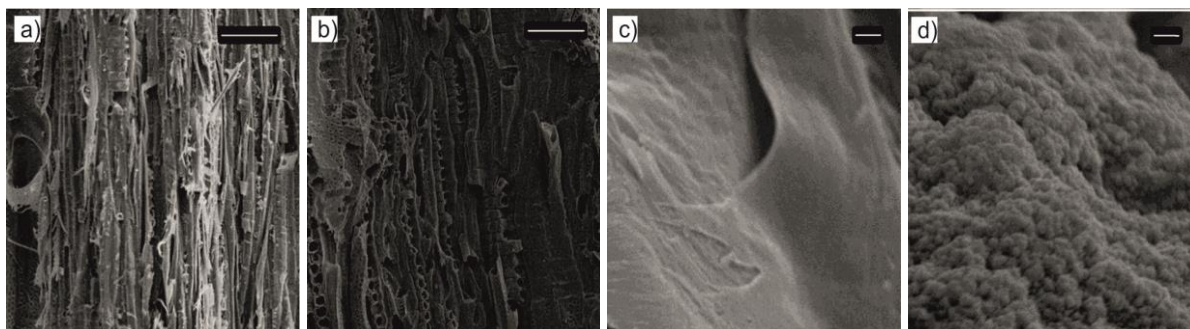
Obr. 5 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dřeva: a) snímek průřezem neošetřeného dřeva; b) snímek průřezem dřeva po aplikaci Paraloidu s 5% nanočástic ZnO; c) snímek neošetřeného dřeva - tangenciální řez; d) snímek dřeva po aplikaci Paraloidu s 5% nanočástic ZnO, potvrzující ukládání produktu konsolidace (bílé skvrny v jamkách)

### ***Biocidní ochrana historického dřeva (Itálie)***

Na universitě v Itálii (Università della Calabria, Dipartimento di Chimica e Technologie Chimiche, Dipartimento di Biologia) se zabývali aplikací nanodisperze s nanočásticemi TiO<sub>2</sub> pro možné použití biocidní ochrany historického dřeva. Pro laboratorní zkoušky byla použita disperze Eronik (Německo). Tato směs je složena ze dvou typů oxidů titaničitých (80 % anatas a 20 % rutil). V rámci experimentu bylo použito 8 typů dřeva (borovice lesní, jedle stříbrná, ořech, kaštan, divoká višně, dub zimní, buk a jasan). Z každého dřeva bylo vyrobeno 12 vzorků (6 ošetřených nanodisperzí, 6 neošetřených). Zkušební vzorky byly položeny do Petriho misek

<sup>24</sup> Traistaru, T. A. A.; Sandu, I. C. A.; Timar, M. C.; Dumetrescu, G. L.; Sandu, I.: 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)

obsahujících agar s dvěma druhy hub (*Hypocrea* – bílá hniloba, *Mucorcircinelloides* – hnědá hniloba). Vzorke byly sledovány po dobu 7 týdnů (kultivace při teplotě 25°C, relativní vlhkosti 95 %) optickým mikroskopem Leica Leo 420 (*Obr. 6*). Jak se dalo předpokládat, obě houby rostly rozdílně v závislosti na druhu neošetřeného dřeva (např. nejlepších výsledky byly dosaženy pro bílou hnilobu u divoké višně, kaštanu a ořechu; pro hnědou hnilobu u borovice lesní, dubu zimního a kaštanu). U ošetřeného dřeva nanodisperzí bylo z výsledků zřejmé, že nanočástice  $TiO_2$  zabránily růstu obou druhů hub bez ohledu na druh dřeva (výskyt hub po dobu 7 týdnů byl nulový)<sup>25</sup>.



*Obr. 6 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dřeva: a) snímek průřezem neošetřeného dřeva při nízkém zvětšení 100x; b) snímek průřezem dřeva po aplikaci Paraloidu s nanočástic  $TiO_2$ , při nízkém zvětšení 100x; c) snímek neošetřeného dřeva při velkém zvětšení 17 000x; d) snímek dřeva po aplikaci Paraloidu s nanočástic  $TiO_2$  při velkém zvětšení, potvrzující ukládání tenké vrstvy nanočástic  $TiO_2$ , která v nízkém zvětšení není viditelná*

### ***Nanovláknenné textilie PVA (Česká republika)***

Rozsáhlý laboratorní výzkum zabývající se nanovláknennými textiliemi na bázi PVA a možností užití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva, probíhal na Českém vysokém učení technickém v Praze, Fakultě stavební. Pro ověření biocidní ochrany dřeva byly vzorky infikovány dvěma dřevokaznými houbami (dřevomorkou domácí a trámovkou plotní) a poté byly obaleny nanotextiliemi s i bez dopantů (PVA, PVA s Ag, PVA s Cu, PVA s Ag a CU, PVA s koloidním Ag, PVA s biocidním prostředkem). Pro laboratorní zkoušky byly vyrobeny vzorky dřeva, které byly ošetřeny zvlákněnými nanotextiliemi. Obalené vzorky byly vloženy do exsikátorů, kde byly vystaveny působení relativní vlhkosti blížící se 100%. Poté byly vloženy do inkubátoru, kde byl po určitou dobu sledován vývoj mycelií vyrostlých na dřevech pod nanovláknennými textiliemi. Po uplynulé době (cca 32 dní) byly vzorky

<sup>25</sup> 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)

kontrolovány na prorůstání mikromycet ven skrz textilii (Obr. 7). Z výsledků zkoušek bylo patrné, že samotná nanotextilie PVA nemá fungicidní vlastnosti, funguje pouze jako bariérní membrána. Druhou nejhorší nanotextilií byla nanotextilie PVA dopovaná koloidním stříbrem (PVA + kol. Ag). Nanovláknenná textilie s nanočásticemi mědi (PVA + Cu) prokázala pozitivní fungicidní vlastnosti. Tyto vlastnosti však závisely na množství koncentrace mědi (vyšší koncentrace Cu = lepší fungicidní vlastnosti). Nejlepší biocidní účinky měly nanotextilie PVA s nanočásticemi stříbra a nanotextilie vyrobená s biocidem Lignofix E<sup>26</sup>.



Obr. 7 Vzorok 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 nanovláknenné textilie PVA; c) poškozená nanotextilie PVA s biocidem v infikovaném dřevě

### ***Odstranění voskových skvrn z renesančních obrazů Capella Brancacci (Itálie)***

Jedna z prvních úspěšných aplikací nanoemulzí se uskutečnila při restaurování poškozených renesančních obrazů Masaccia, Masolinia a Lippiho v Capella Brancacci ve Florencii. K odstranění voskových skvrn od svíček byla použita nanoemulze složená z nanokapiček dodekanu (olej), stabilizovaných ve vodě dodecylsulfátem amonným (sulfaktant) a 1- pentanolem (kosurfaktant). Po aplikaci nanoemulze došlo k rozpuštění voskových skvrn a k obnovení historické hodnoty díla<sup>27</sup>.

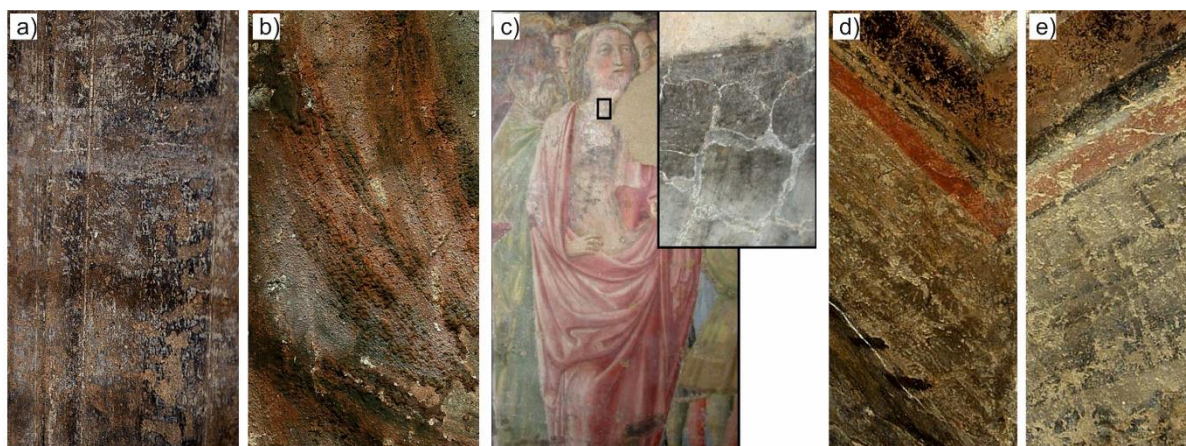
### ***Nástěnné malby Vecchietta v sakristii Santa Maria della Scala (Itálie)***

Nástěnné malby Vecchietta v sakristii Santa Maria della Scala (15. století) byly zakonzervovány 10 % roztokem akrylátového kopolymeru. 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

<sup>26</sup> Havrlík, M.: Nanotechnologie a její využití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva, Diplomová práce (2013)

<sup>27</sup> 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)

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 díl (Obr. 8)<sup>28</sup>.



Obr. 8 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; d) detail nástěnné malby před očištěním micelárním roztokem; e) nástěnná malba po odstranění akrylátového kopolymeru Paraloidu B72

### ***Nástěnné malby Chiesa di San Salvador, sgrafita Villa del Barone (Itálie)***

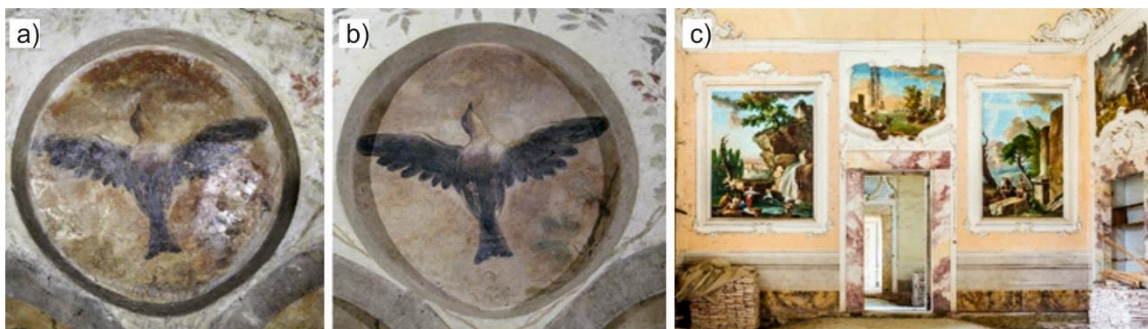
Nástěnné malby z 16. století v Chiesa di San Salvador Venice byly obnoveny v roce 1970 10 % roztokem akrylátového kopolymeru (Paraloid®B72). Po několika letech, obdobně jako v případě Nástěnné malby Vecchietta v sakristii Santa Maria della Scala (Itálie), se ukázalo, že po aplikaci Paraloidu®B72 došlo 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<sup>29</sup> (Obr. 9a, b). Obdobný systém byl použit pro odstranění kopolymeru Paraloidu®B72 na sgrafitech z 18. století ve vile známé jako Villa del Barone v Montemurlo Itálie<sup>30</sup> (Obr. 9c).

<sup>28</sup> Grassi, S.; Carreti, E.; Peccorelli, P.; Iacopini, F.; Baglioni, P.; Dei, L.: The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: *Jornal of Cultural Heritage* 8, 119-125 (2007)

<sup>29</sup> Baglioni, P.; Giorgi, R.; Dei L.: Soft condensend matter for the conservation of cultural heritage. *Science Direct* 12, 61 – 69 (2009)

<sup>30</sup> Baglioni, P.; Giorgi, R.; Dei L.: Soft condensend matter for the conservation of cultural heritage. *Science Direct* 12, 61 – 69 (2009)

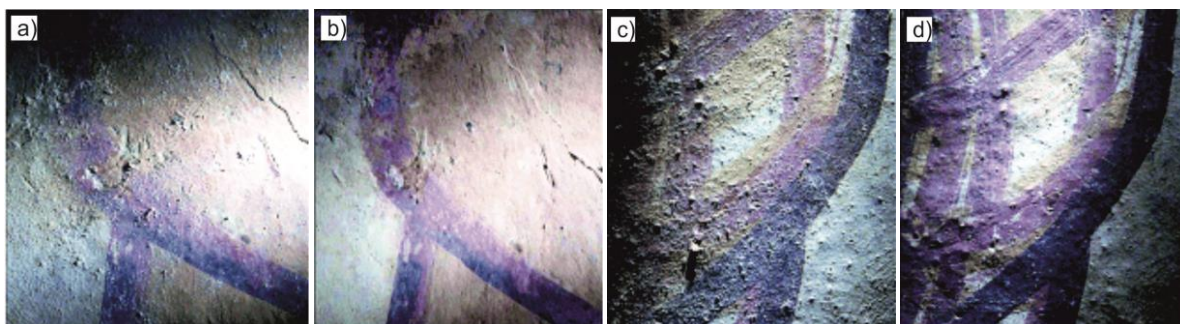




Obr. 9 Kostel San Salvador v Benátkách: a) poškozená nástěnná malba; b) obnovená nástěnná malba; c) Villa del Barone v Montemurlo, Itálie

### ***Nástěnné malby Acropolis Chik Naab (Mexico)***

Nástěnné malby na pyramidách z období 250 – 600 let př. n. l. v Acropolis Chik Naab v Calakmulu Mexico byly značně poškozené v důsledku aplikace polymerních pryskyřic, které měly sloužit k fixaci povrchových vrstev omítky. Nátěry způsobily odlupování a postupné rozměňování povrchu omítek s následnou degradací polymeru. V rámci restaurátorských prací byly malby ošetřeny nanodisperzním nátěrem ze směsí nanočástic hydroxidu vápenatého a barnatého. V důsledku této aplikace došlo k významnému konsolidačnímu účinku povrchových vrstev omítky (Obr. 10)<sup>31</sup>.



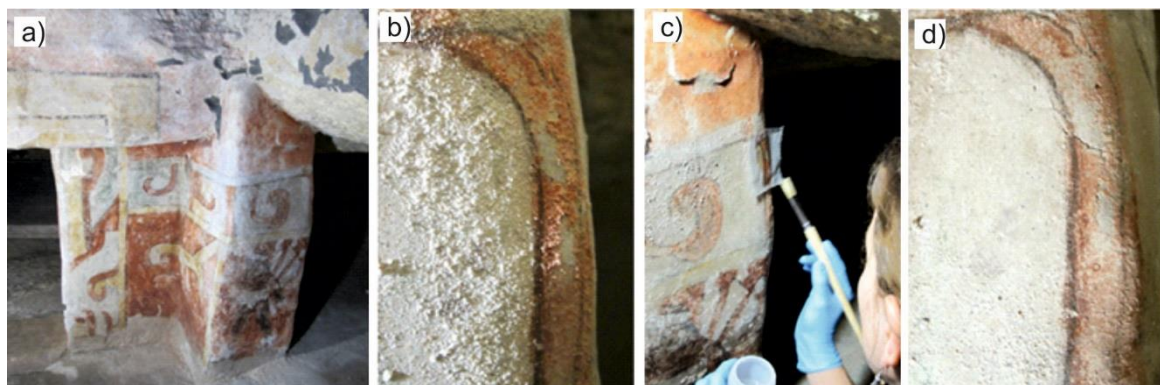
Obr. 10 Nástěnné malby na pyramidách v Acropolis Chik Naab v Calakmulu v Mexicu: a), c) detaily malby ukazující přítomnost sulfaktantů na povrchu včetně poškození původní barevnosti; b), d) obdobný detaily po šesti měsících po aplikaci směsi nanočástic hydroxidu vápenatého a barnatého

### ***Nástěnné malby Ixcaquixtla (Mexico)***

Další úspěšné aplikace nanodisperzí hydroxidu vápenatého a barnatého byly realizovány v archeologickém místě Ixcaquixtla Mexico. Hrobka byla vyzdobena několika nástěnnými malbami, jejíž povrchové vrstvy omítek byly ve značně degradovaném stavu. Příčinou

<sup>31</sup> Giorgi, R.; Ambrosi, M.; Toccafondi, N.; Baglioni, P.: Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chemistry a European Journal*, 16, 9374-9382 (2010)

degradace omítek byly sole (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. Aplikací nanodisperze hydroxidu vápenatého a barnatého došlo k odstranění mikroorganismů a zároveň ke konsolidaci nástěnných maleb (Obr. 11)<sup>32</sup>.



Obr. 11 Nástěnné malby v hrobce Ixcaquixitla, Mexico: a) trojkomorová hrobka podzemního sídla; b) detail krystalizace solí s následnou ztrátou pigmentů; c) konzervace pomocí disperze hydroxidu barnatého, poté konsolidace povrchu disperzí s nanočásticemi hydroxidu vápenatého a desulfaktantem uhličitanem amonným; d) povrch nástěnné malby po restaurátorském zásahu

### ***Nástěnné malby San Nicola al Ceppo (Itálie)***

V roce 2007 byly pomocí nanoemulze restaurovány nástěnné malby v modlitebně San Nicola al Ceppo ve Florencii. Malované plochy byly poškozeny povodňovou vodou z roku 1966. Malby byly pokryty silnou krustou solí (sírany, dusičnany). V tomto případě byla použita nanoemulze xyleny stabilizovaného neionogenním sulfaktantem a 1,2 – propandiolem. Výsledky ukazují na značný konsolidační účinek nástěnných maleb<sup>33</sup>.

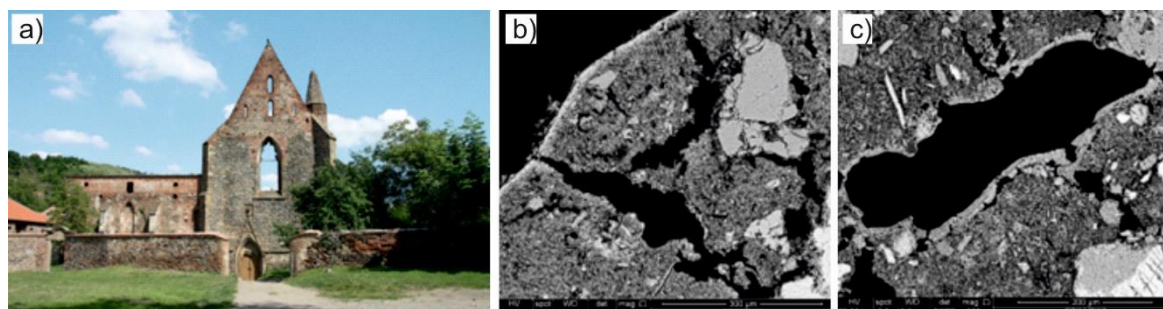
### ***Konsolidace povrchových omítkových vrstev Rosa Coeli (Česká republika)***

První reálná aplikace nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu (CaLoSiL®E25) u nás byla provedena v rámci mezinárodního výzkumného projektu STONECORE v 2. NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích. Hlavním cílem projektu bylo restaurování silně degradovaných vápenných omítek, jejichž stav před započítím

<sup>32</sup> Chelazzi, D.; Poggi, G.; Jaidar Y.; Toccafondi, N.; Giorgi, R.; Baglioni, P.: Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbon materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 42 – 49 (2013)

<sup>33</sup> 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)

zpevňování byl velmi nevyhovující. 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. Objektívni 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. 12)<sup>34</sup>.



Obr. 12 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

### ***Nanotextilie PVA Státní zámek Uherčice (Česká republika)***

Aplikace tampónů z nanotextilií PVA byla provedena při restaurování silně destruovaných barokních omítek s iluzivní malbou na Statním zámku Uherčice. 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, která byla provedena na základě chemického rozboru původní dochované historické omítky. Následně byla provedena stabilizace husté sítě prasklin pomocí tampónů z nanotextilie PVA s antistatickou úpravou, které poté byly zainjektovány vápennou omítkou a následně byla provedena realizace plošných přelepů pomocí nanotextilií (Obr. 13)<sup>35</sup>.

<sup>34</sup> Machačko, L.: Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu vývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenná nanosuspenze CaLoSiL. Zprávy památkové péče 72(2), 122 – 128 (2012)

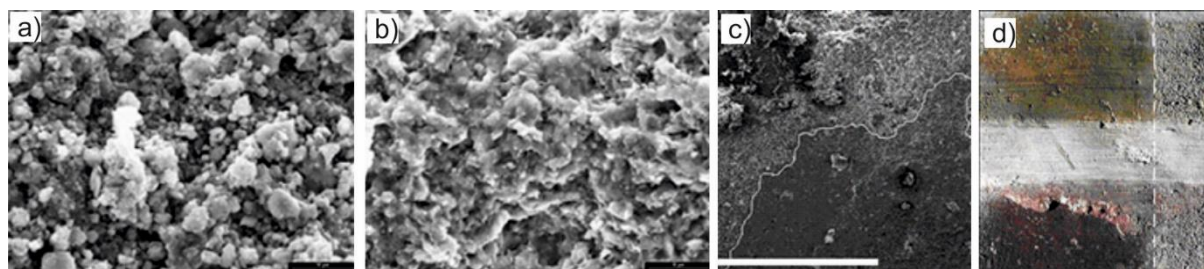
<sup>35</sup> Hošek, J.: Sanace omítek s využitím nanotechnologie, technologický popis, 1-3 (2012)



Obr. 13 Státní zámek Uherčice: a) iluzivní malba; b) stabilizace husté sítě prasklin tampóny z nanotextilie PVA; c) detail vyplnění trhlin tampóny z nanotextilie PVA

### ***Konsolidace kamene Basillica di San Zeno (Itálie)***

Problematika konsolidace kamene pomocí nanodisperze hydroxidu vápenatého rozptýleného v alkoholové prostředí byla řešena na Università degli Studi di Firenze v Itálii. V tomto případě byly pro laboratorní zkoušky použity dva rozdílné druhy vápence (Gallina a Alberese). U konsolidovaných vzorků došlo ke zvýšení soudržnosti povrchu a k nárůstu poměru Ca/Si. Pozitivní vliv nanodisperze se také projevil nižší absorpcí vody. Na základě těchto poznatků byl proveden experimentální výzkum in – situ na freskách ze 13. století v Basillica di San Zeno Verona. Na freskách docházelo k rozměňování a odlupování historicky cenných barevných povrchových vrstev. Nanodisperze hydroxidu vápenatého byla nanesena štětcem pouze na část fresek, aby bylo možné porovnat změny ošetřených a neošetřených povrchových vrstev. V tomto případě byly získané experimentální výsledky, pro zvýšení hloubkové a povrchové konsolidace, aplikovanou nanodisperzí velice uspokojivé (Obr. 14)<sup>36</sup>.

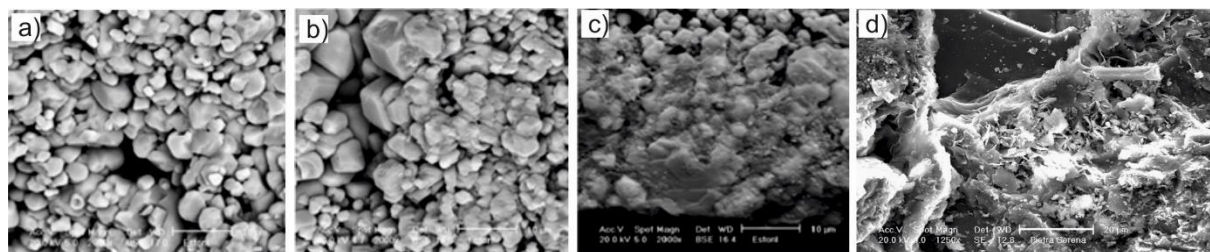


Obr. 14 Konsolidace kamene Basillica di San Zeno: a) snímek z elektronového mikroskopu neošetřeného kamene Alberese; b) snímek z elektronového mikroskopu ošetřeného kamene Alberese; c) snímek z elektronového mikroskopu neošetřené dlaždice a ošetřené disperzí hydroxidu vápenatého; d) srovnání ošetřeného kamene a neošetřeného kamene

<sup>36</sup> 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)

### ***Konsolidace přírodního kamene Università degli Studi dell'Aquila (Itálie)***

Výzkum zabývající se konsolidací přírodního kamene pobíhal na Università degli Studi dell'Aquila v Itálii. K ověření míry zpevnění povrchových vrstev byly použity tři nanodisperze hydroxidu vápenatého (WS – čistá vápenná nanodisperze; ALS – nanodisperze v alkoholovém prostředí; ALBSK – ALS s NaHCO<sub>3</sub>). V laboratorních podmínkách byla nejdříve ověřena krystalizace Ca(OH)<sub>2</sub> konsolidačních prostředků. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě nanodisperze ALBSK. Pro reálné ověření míry konsolidace nanodisperze ALBSK byly použity dva různě pórovité kamenné artefakty (Estoril – poloměr pórů 0,46 nm, Pietra Serena – různá velikost pórů). V případě kamenných artefaktů Estoril došlo k hloubkovému zpevnění (30 mm) povrchových vrstev kamene. V případě vzorků Pietra Serena došlo pouze ke konsolidaci povrchové vrstvy kamene do tloušťky 1 mm. Důvodem menší konsolidace kamene byla pravděpodobně rozdílná distribuce velikosti pórů (Obr. 15)<sup>37</sup>.



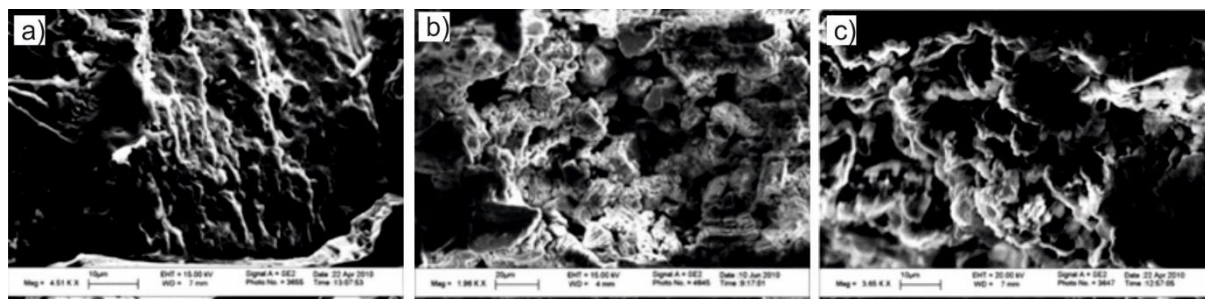
*Obr. 15 Konsolidace přírodního kamene: a) snímky z elektronového mikroskopu neošetřeného povrchu Estoril; b) snímek z elektronového mikroskopu Estoril ošetřený vápennou nanodisperzí; c) hloubka penetrace Estoril po aplikaci vápenné nanodisperze; d) snímek z elektronového mikroskopu Pietra Serena*

### ***Čištění historických kamenných artefaktů Basillica de Neptuno (Itálie)***

Na universitách v Itálii (Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Istituto di Struttura della Materia del Consiglio nazionale delle Ricerche) se zabývají problematikou týkající se čištění historických kamenných artefaktů. Experimentální zkoušky byly provedeny na silně degradovaných mramorových vzorcích z fragmentu Basillica de Neptuno. Pro odstranění černých krust byly použity dvě různé disperze: a) Tween 20 s dopanty SWCNTs (nanočástice Ni a Y); b) Tween 20 s CNFs – COOH (uhlíkové nanotrubičky). Zkušební vzorky byly po dobu

<sup>37</sup> Daniele, V.; Taglieri, G.; Quaresima, R.: The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process. *Journal of Cultural Heritage* 9, 294-301 (2008)

12 hodin ponořeny do nanodisperzí. Následně byla provedena optická a rastrovací elektronové mikroskopie. Pozitivní laboratorní výsledky ukazaly na možné užití obou disperzí (Obr. 16)<sup>38</sup>.



Obr. 16 Srovnání snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu testovaného mramoru: a) referenční vzorek mramoru; b) c) vzorky ošetřené čistícím prostředkem Tween 20 s dopanty SWCNT

### ***Fiála chrám sv. Barbory (Česká republika)***

Fiála z chrámu sv. Barbory v Kutné Hoře zhotovená z méně porézního typu kutnohorského vápence byla silně poškozena korozí, která se projevovala sítí vlasových trhlin, chybějícími částmi a zvýrazněním struktury na povrchu kamene. Při obnově fiály byly použity nanosuspence CaLoSiL®E25 a CaLoSiL®E50 pro vyplňování a injektáž vlasových trhlin. Konsolidanty byly aplikovány lokálně do trhlin pomocí injekční stříkačky s injektážní jehlou do nasycení injektované trhliny nanosuspencí. Nejdříve byl injektován CaLoSiL®E25 s nižší koncentrací a nižší viskozitou a až v závěru pak CaLoSiL®E50. Podle vizuálního posouzení injektáže se trhlina podařilo vyplnit. Ultrazvukovou transmisí a srovnáním výsledků měření před a po injektáži však nebylo v tomto případě možné účinnost injektáže spolehlivě posoudit. Z výsledků nelze jednoznačně stanovit úspěšnost této aplikace<sup>39</sup>.

### ***Barokní socha (Česká republika)***

Pro odzkoušení strukturální konsolidace byla vybrána silně narušená barokní socha z porézního kutnohorského vápence. Socha anděla je součástí souboru soch z výzdoby ohradní zdi městského domu čp. 48 v Kutné Hoře. Socha byla nejprve mechanicky očištěna měkkými štětci od prachu a usazených nečistot. Poté byly mechanicky odstraněny uvolněné a nevhodné části (tmely a krusty). Po očištění bylo přistoupeno ke strukturální konsolidaci pomocí

<sup>38</sup> Valentini, F.; Diamanti, A.; Carbone, M.; Bauer, E. M.; Palleschi, G.: 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)

<sup>39</sup> Machačko, L.; Dunajská, J.; Macounová, D.; Bayer, K.: Testování „nanosuspencí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 32 – 36 (2012)

CaLoSiLu®E25, následně byly okraje defektů, praskliny, dutiny a silně degradovaná místa injektována CaLoSiLem®E50 a CaLoSiLem®Pasty. Zpevnění kamene bylo provedeno převážně lokálně a podle potřeby daných oblastí byl konsolidant aplikován (ve 2 – 4 cyklech) do nasycení materiálu. Po uplynutí karbonatace konsolidantů byly dolepeny části podstavy a jejímu doplnění v minerálním tmelu s následnou plastickou i barevnou retuší. Zrestaurovaná socha byla navracena na původní místo (*Obr. 17*)<sup>40</sup>.



*Obr. 17 Barokní socha anděla s dítětem z domu čp. 48 v Kutné Hoře, průběh prací: a) po očištění tmelů a odtržených sádrovcových krust před konsolidací; b) stav po 1. napouštěcím cyklu; c) stav sochy po dokončení strukturální konsolidace prostředky CaLoSiL; d) stav po restaurování*

<sup>40</sup> Maounová, D. "Restaurování vápencové sochy anděla z domu čp. 48 v Kutné Hoře s využitím nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého / Testování možností využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování (2011)

## 6. VĚDECKÁ PRÁCE

Experimentální výzkum se zabýval aplikací vybraných nanosystémů s ověřením na možnosti jejich použití v památkové péči. Práce byla rozdělena do dvou základních kategorií:

- nanotextilie
- nanosuspenze

### 6.1. Nanotextilie

#### 6.1.1. Definice požadavků nanotextilií

Kritéria pro výběr nanotextilií jsou velmi omezující a je v podstatě nemožné nalézt ideální materiál, který by vyhovoval všem požadavkům, jak po stránce stavebnětechnické tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Výběr nanotextilií musí být vždy pečlivě zvažován vzhledem k tomu na jaký materiál a do jakých podmínek budou nanotextilie aplikovány. V první řadě je nutné nejprve definovat, které vlastnosti nanotextilií jsou pro konkrétní historický materiál určující.

Mezi základní požadavky nanotextilií především patří:

- vysoká stabilita (biologická, chemická a fyzikální – zvláště optická a mechanická)
- inertnost k ošetřovanému materiálu
- fyzikální vlastnosti blízké původnímu materiálu
- optické vlastnosti
- adheze
- reverzibilita

#### 6.1.2. Výroba nanotextilií bez dopantů



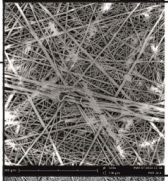
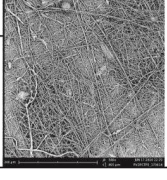
Na základě definovaných požadavků (*Tab. 1*) byly vybrány polymery **PVDF** (polyvinylidenfluorid, roztok ve směsi dimethylacetamidu a acetonu 8:2, 20 hm%), **PUR** (polyuretan, roztok toluen/acetylaceton, 35 hm%), **PVB** (polyvinylbutyral, roztok v ethanolu, 10hm%), **PAN** (polyakrylonitril, roztok ve směsi z dimetylformamidu, 15 hm%), **Paraloid B72 (P)** (roztok toluen/acetylaceton, 35 hm%) a **Veropal UV40** (roztok toluen/acetylaceton, 35 hm%), které se používají v konzervátorsko-restaurátorské praxi v památkové péči<sup>41</sup>.

---

<sup>41</sup> Šmidtová, M.; Kroftová, K.: Možnosti využití nanotextilií při restaurování a konzervování omítek. *Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví*, 133 – 137 (2014)



### Materiály vhodné ke zvlákňování

PAN (polyacrylonitrile)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odolnost vůči UV záření</li> <li>- povětrnostní odolnost</li> <li>- odolnost proti působení mikroorganismů</li> <li>- pružnost vláken</li> </ul>		nanotextilie PAN zvlákňování 580x plošná hmotnost 1,6 g/m <sup>2</sup>
VEROPAL Uv40	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odolnost vůči UV záření</li> <li>- povětrnostní odolnost</li> <li>- použití v restaurování</li> <li>- chemicky vázaný UV stabilizátor</li> <li>- nelepí se a nešpiní</li> </ul>		
PUR (polyuretan)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- minimální nasákavost</li> <li>- tepelné izolační vlastnosti</li> <li>- přilnavost</li> </ul>		nanotextilie PVB zvlákňování 490x plošná hmotnost 1,6 g/m <sup>2</sup>
PVB (polyvinylbutyral)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odolnost vůči chemickým látkám</li> <li>- odolnost proti stárnutí</li> <li>- zachování tvaru při zvyšujících teplotách</li> <li>- odolnost vůči UV záření</li> </ul>		nanotextilie P zvlákňování 500x plošná hmotnost 14,5 g/m <sup>2</sup>
PARALOID B72	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odolnost vůči UV záření</li> <li>- odolnost proti stárnutí</li> <li>- použití v restaurování</li> <li>- nelepí se a nešpiní</li> <li>- odolnost proti kyselému prostředí</li> </ul>		nanotextilie PVDF zvlákňování 540x plošná hmotnost 4 g/m <sup>2</sup>
PVDF (polyvinylidenefluorid)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- optická čírost (průhlednost)</li> <li>- houževnatost</li> <li>- pružnost</li> <li>- přilnavost</li> </ul>		

Tab. 1 Požadované vlastnosti nanotextilií, vybrané materiály na základě požadovaných vlastností

Výroba nanotextilií proběhla při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 40 %. Zvlákňování PAN proběhlo pomocí technologie bezjehlového elektrostatického zvlákňování (struna na stroji NANOSPIDER™ NS 4S1000U) (spolupr. TUL), použité napětí bylo - 15,8 kV na kolektor a + 61,2 kV na strunu při rychlosti odtahu 10 mm/min. Výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 1,6 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 400 – 900 nm.

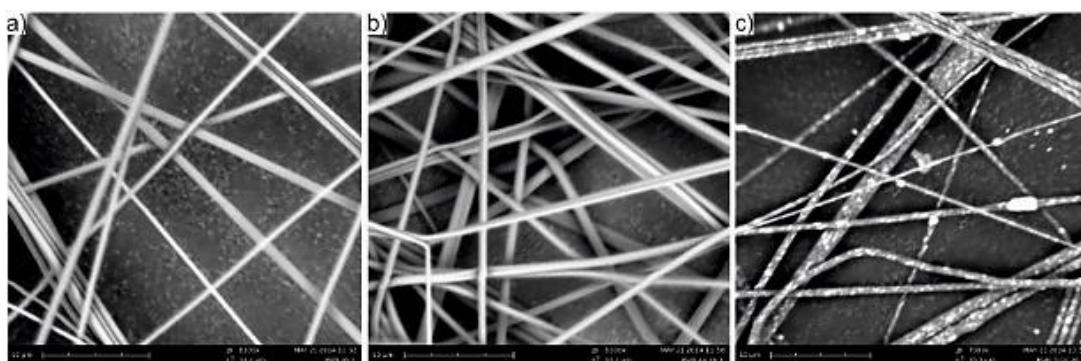
Zvlákňování PVB, Paraloidu B72, PVDF, Veropalu UV40 a PUR bylo provedeno pomocí forcespinningu (spolupr. PARDAM) technologií CYCLONE F.E.1.1. Materiály byly odstředivou silou protlačovány tryskami do struktury submikronových vláken, které byly následně deponovány pomocí podtlaku v komoře na nosnou textilii. Rychlost otáčení spinnerety byla 6000 ot/min, rychlost posunu textilie 0,4 m/min. Výška spinnerety nad nosnou textilií byla 8 cm. Průtok spinnerety byl nastaven na 8 ml/min. Při zvlákňovacím procesu Veropalu UV40 a PUR docházelo k ucpávání trysek. Zvlákňování Veropalu UV40 a PUR tak nebylo možné. Výsledná nanovláknenná vrstva PVB měla plošnou hmotnost 1,6 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 300 – 1000 nm, nanovláknenná vrstva P měla plošnou hmotnost 14,5 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 900 – 5000 nm a nanovláknenná vrstva PVDF měla plošnou hmotnost 4,0 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 150 – 600 nm.

Pro experimentální zkoušky byly použity pouze zvlákněné nanotextilie **PVB, Paraloid B72 (P) a PVDF**, které byly nanесeny na nosnou tkaninu (tzv. spunbond), která umožňovala snadnější manipulaci s nanotextilií<sup>42</sup>.

### 6.1.3. Výroba nanotextilií s nanočásticemi

V rámci experimentálních zkoušek byly také připraveny nanotextilie **PVB, Paraloid B72 (P) a PVDF** s nanočásticemi **Ag** a **TiO<sub>2</sub>** pro ověření možnosti biocidní ochrany.

Do zvláknovacího roztoku PVB bylo přidáno 100 ppm Ag nanočástic o velikosti 40 – 50 nm, výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 1,6 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 300 – 1000 nm. Pro výrobu nanovláken s dopantem TiO<sub>2</sub> byl připraven 5 % roztok Degussa Aeroxid P25 za použití ultrazvukového dispergátu Schwego. Střední velikost původních nanočástic byla 21 nm, výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 1,6 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 300 – 1500 nm (*Obr. 18*).

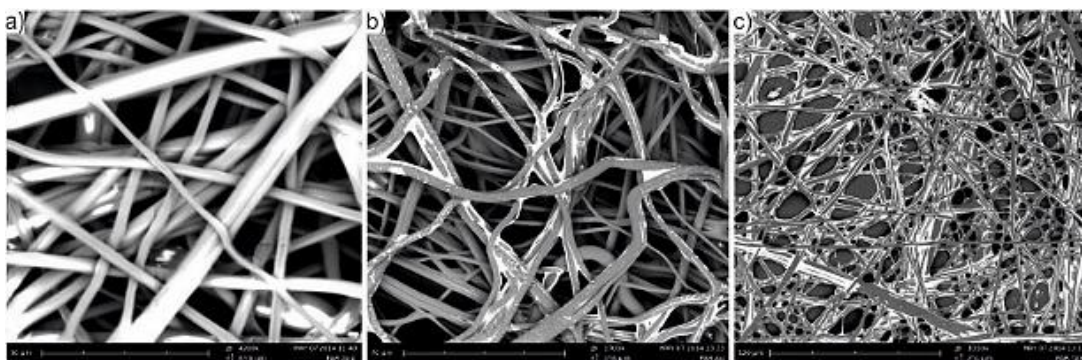


*Obr. 18 SEM snímky nanovláknenné vrstvy a) PVB bez dopantů (průměr vláken 300 – 1000 nm, zvětšení 8100x); b) PVB s Ag nanočásticemi (průměr vláken 300 – 1000 nm, zvětšení 8100x); c) PVB s TiO<sub>2</sub> (průměr vláken 300 – 1500 nm, zvětšení 7500x)*

V případě zvláknování Paraloidu B72 se objevila řada problémů. Zvlákněné vrstvy dosychaly příliš pomalu, lepily se na válce navíjeného systému, po zaschnutí byly křehké a obsahovaly mnoho defektů a neprotažených silných vláken. Další komplikace nastaly při přípravě dopovaných zvláknovacích roztoků. Ukázalo se, že roztok Paraloidu B72 není kompatibilní se složkami disperze Ag a TiO<sub>2</sub> nanočástic, po smíchání docházelo ke srážení polymeru. Nanovláknenné vrstvy Paraloidu B72 byly funkcionalizovány dodatečně nanosením disperze nanočástic obsahující pojivo pro jejich přichycení k povrchu nanovláken. Nanosení

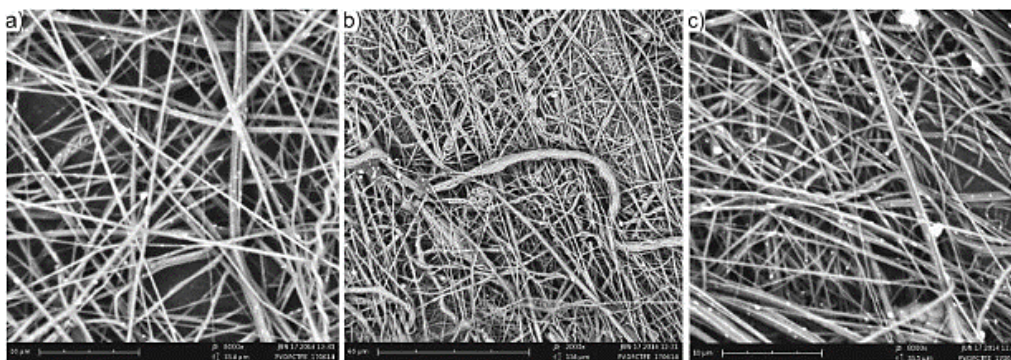
<sup>42</sup> Šmidtová, M.; Kroftová, K.: Stabilization, conversation and strenghthening of historic plaster using nanofibres, *Advanced Materials Research*, 48 – 51 (2014)

bylo realizováno ručně pomocí rozprašovače. V případě nanášení Ag nanočástic bylo na plochu 1,5 m<sup>2</sup> vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti 10 g/m<sup>2</sup> postupně nanášeno 200 g disperze o koncentraci 588 ppm Ag nanočástic a 1 % pojiva (vodního skla). Výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 10 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 900 – 5000 nm. V případě nanášení TiO<sub>2</sub> nanočástic bylo na plochu 1,5 m<sup>2</sup> vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti 10 g/m<sup>2</sup> postupně nanášeno 35 g disperze o koncentraci 0,87 % TiO<sub>2</sub> nanočástic a 0,48 % pojiva. Výsledná nanovláknenná vrstva měla plošnou hmotnost 10 g/m<sup>2</sup> s průměrnou velikostí vláken 900 – 5000 nm (*Obr. 19*).



*Obr. 19 SEM snímky nanovláknenné vrstvy: a) Paraloid bez dopantů (průměr vláken 900 – 5000 nm, zvětšení 4200x); b) nanočásticemi (průměr vláken 900 – 5000 nm, zvětšení 1700x); c) Paraloid s TiO<sub>2</sub> (průměr vláken 900 – 5000 nm, Paraloid s Ag zvětšení 1050x)*

Nanovláknna čistého PVDF nebylo možné připravit na výrobní lince v důsledku nízké stability zvlákněvaného roztoku a tvorby gelu ve zvlákněvací hlavě výrobního zařízení. Vzorky byly připraveny z kopolymeru PVDF-CTFE od výrobce 3M, který je snáze rozpustný a tvoří stabilnější roztoky (materiálové vlastnosti tohoto kopolymeru jsou podobné vlastnostem čistého PVDF). V případě nanášení Ag nanočástic bylo na plochu 0,5 m<sup>2</sup> vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti 4,4 g/m<sup>2</sup> aplikována vodná nanodisperze o střední koncentraci Ag nanočástic odpovídající 556 – 600 ppm Ag, fixována vodním sklem. V případě nanášení TiO<sub>2</sub> nanočástic bylo na plochu 0,5 m<sup>2</sup> vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti 4,4 g/m<sup>2</sup> postupně nanášena disperze o koncentraci 2 % TiO<sub>2</sub> nanočástic na hmotnost polymeru, fixováno speciálním pojivem (Sipurino) (*Obr. 20*). Celkový přehled vyrobených nanotextilií je uveden v Tab. 2.

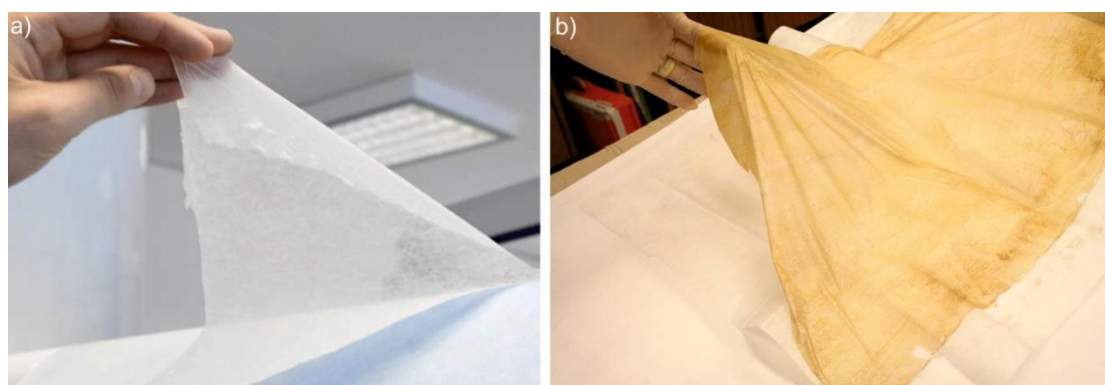


Obr. 20 SEM snímky nanovláknenné vrstvy a) PVDF bez dopantů (průměr vláken 150 – 600nm, zvětšení 8000x); b) PVDF s Ag nanočásticemi (průměr vláken 150 – 600nm, zvětšení 2000x) c) PVDF s TiO<sub>2</sub> (průměr vláken 150 – 600nm, zvětšení 8000x)

Označení	Polymer	Dopant	Plošná hmotnost	Průměr vláken
PVB	PVB	žádný	1,6 g/m <sup>2</sup>	300 - 1000 nm
PVB Ag	PVB	100 ppm Ag	1,6 g/m <sup>2</sup>	300 - 1000 nm
PVB TiO <sub>2</sub>	PVB	5 % TiO <sub>2</sub>	1,6 g/m <sup>2</sup>	300 - 1500 nm
P	Paraloid B72	žádný	14,5 g/m <sup>2</sup>	900 - 5000 nm
P Ag	Paraloid B72	588 ppm Ag	10,0 g/m <sup>2</sup>	900 - 5000 nm
P TiO <sub>2</sub>	Paraloid B72	2 % TiO <sub>2</sub>	10,0 g/m <sup>2</sup>	900 - 5000 nm
PVDF	PVDF-CTFE	žádný	4,0 g/m <sup>2</sup>	150 - 600 nm
PVDF Ag	PVDF-CTFE	556 - 600 ppm Ag	4,4 g/m <sup>2</sup>	150 - 600 nm
PVDF TiO <sub>2</sub>	PVDF-CTFE	2 % TiO <sub>2</sub>	4,4 g/m <sup>2</sup>	150 - 600 nm

Tab. 2 Celkový přehled vyrobených a testovaných nanotextilií

Nanotextilie PVB, PVDF a Paraloid B72 bez dopantů, nanotextilie PVB s dopanty Ag a TiO<sub>2</sub>, nanotextilie PVDF s dopanty Ag a TiO<sub>2</sub> a nanotextilie Paraloid B72 dopovaná nanočásticemi TiO<sub>2</sub> měly světlý, mléčný odstín. Výjimku byla nanotextilie Paraloid B72 s dopovanými nanočásticemi Ag, která měla světle žlutohnědý odstín (Obr. 21).



Obr. 21 Ukázka zvlákněných nanotextilií na nosné tkanině (spunbondu): a) nanotextilie PVB bez dopantů; b) nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag

#### 6.1.4. Experimentální výzkum nanotextilií

Experimentální zkoušky byly provedeny v rámci výzkumných úkolů NAKI<sup>43,44</sup> na Fakultě stavební ČVUT v Praze ve spolupráci s Vysokou školou chemicko – technologickou v Praze, Fakultou chemické technologie, Ústavem chemické technologie restaurování památek (VŠCHT), dále pak s firmou Pardam (PARDAM), s Technickou univerzitou v Liberci, Ústavem pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (TUL), s Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně, Fakultou technologickou, Centrem polymerních materiálů (UTB) a v neposlední řadě s laboratoří chemie a mikrobiologie na Českém vysokém učení technickém, Fakulty stavební (FSv ČVUT). Zkoušky byly zaměřeny na ověření chování nanotextilií na povrchu vybraných historických materiálů (dřevo, omítka), jak v laboratorním prostředí tak in-situ. Zároveň měly ověřit jejich vhodnost pro obnovu, stabilizaci, konzervaci a zpevňování historických materiálů, za splnění veškerých požadavků jak po stránce stavebnětechnické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí.

##### 6.1.4.1. Teplota skelného přechodu nanotextilií

Teplota skelného přechodu je teplota, při které se materiál změní ze stavu tvrdého a relativně křehkého do stavu viskózního nebo pružného. Polymerní materiály se v závislosti na teplotě mohou nacházet v tuhém nebo kapalném stavu. U polymerů neexistuje plynný stav, neboť velikost makromolekul způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota rozkladu. Z toho plyne, že překročením této mezní hodnoty dojde k destrukci materiálu<sup>45</sup>.

Měření teploty skelného přechodu  $T_g$  polymerů (PVB, P a PVDF) bylo provedeno pomocí metody diferenční skenovací kalometrie na přístroji DSC Q100 od firmy TA Instruments (*spolupr. VŠCHT*) (*Obr. 22*). Tento přístroj umožňuje provádět měření v rozsahu teplot od  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  až do  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Díky výkonnému kompresorovému chlazení lze provádět časově náročné cyklické experimenty (ohřev, chlazení). Součástí je i modulová DSC umožňující rozdělit

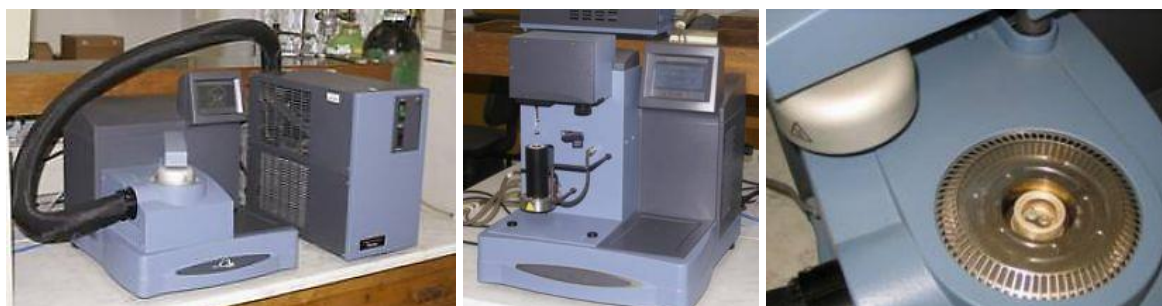
---

<sup>43</sup> NAKI „Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevňování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken č. DF12P01OVV037, financovaný v letech 2012 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

<sup>44</sup> NAKI „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 č. DG16P0M055, financovaný v letech 2016-2020 č. DF11P01OVV012, financovaný v letech 2011 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

<sup>45</sup> Lutovský, Z.: Vliv teploty na mechanické chování polymerů a kompozitů. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství (2007)

celkový tepelný tok na složku reversibilní a ireversibilní, což je zvláště výhodné v případě stanovení teploty skleného přechodu<sup>46</sup>.



Obr. 22 TA Instruments TGA Q500

Rychlost ohřevu byla 10 °C/min. Teplotní interval byl v rozmezí -50 až 200 °C v atmosféře dusíku. Naměřené hodnoty skelného přechodu  $T_g$  byly u polymerů PVB 40°C, Paraloidu B72 41°C a PVDF 52°C.

### Shrnutí výsledků

Hodnoty všech tří zvláknovaných polymerů leží v relativně úzkém rozmezí od 40 do 52 °C. Toto rozmezí je možné považovat za vyhovující. Polymery měkčí, s nižší hodnotou skelného přechodu  $T_g$  by měly pravděpodobně lepší adhezi k povrchu historického materiálu (byly by za pokojové teploty lepivější a lépe by kopírovaly povrch vzorku), ale měly by větší tendenci k zachytávání nečistot (k vyššímu špinění). Naopak u polymerů s výrazně vyšší hodnotou skelného přechodu  $T_g$  lze očekávat při pokojové teplotě nižší tendenci ke špinění (nižší lepivost), ale vyšší tuhost vláken by zároveň zhoršovala schopnost nanotextilií kopírovat povrch historického materiálu. Tuhost polymeru (v daném případě charakterizovanou hodnotou skelného přechodu  $T_g$ ) lze dočasně snížit např. absorpcí vhodného rozpouštědla. Hrozí však nebezpečí, že dojde až k rozpuštění polymerních vláken a tedy ke ztrátě charakteru nanotextilie.

#### 6.1.4.2. Stanovení množství Ag a TiO<sub>2</sub> nanočástic ve zvlákněných nanotextiliích

V rámci experimentálních zkoušek byly také připraveny nanotextilie PVB, Paraloid B72 a PVDF s nanočásticemi Ag a TiO<sub>2</sub>. Zvlákněné nanotextilie měly sloužit pro ověření možnosti biocidní ochrany a samočistící schopnosti povrchů historických materiálů. Zjištění množství Ag a TiO<sub>2</sub> nanočástic ve zvlákněných nanotextiliích bylo poněkud problematické. Pro stanovení

<sup>46</sup> Křenek, T.: Polymerní materiály, Přednáška, Západočeská univerzita v Plzni, Centrum nových technologií a materiálů (2010)

množství dopantů byla použita dostatečně citlivá metoda, tzv. atomová absorpční spektrometrie (AAS). AAS je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku<sup>47</sup>. Měření probíhalo na přístroji Atomovém absorpčním spektrometru Technologies 200 Series AA, 240FS AA. Nanotextilie s dopanty Ag byly vyluhovány v 5 % kyselině dusičné. Hmotnost vyluhovaného vzorku nanotextilie byla 0,2 g. Pomocí atomové absorpční spektroskopie byla následně stanovena koncentrace Ag.

### **Shrnutí výsledků**

Na základě měření bylo zjištěno, že v 1g nanotextilií dopovaných nanočásticemi Ag je v průměru obsaženo 7,5 hm.ppm Ag<sup>+</sup>, které je možné považovat za dostatečné (z literatury<sup>48</sup> je známo, že již při koncentraci nanočástic 3 hm.ppm AgNO<sub>3</sub> v suspenzi je možné dosáhnout biocidní účinnosti).

Množství nanočástic TiO<sub>2</sub> nebylo možné stanovit touto metodou. Sloučeninu nelze popsáním způsobem rozpustit. Jiná metoda s dostatečnou citlivostí, nevyžadující rozpuštění TiO<sub>2</sub>, nebyla dostupná.

#### **6.1.4.3. Biocidní účinnost nanotextilií**

Biocidní procesy způsobují významné problémy i v oblasti stavebnictví, např. růstem bakterií, plísní a řas dochází k narušení, znehodnocení nebo k úplnému rozkladu stavebních materiálů. Za účelem ověření biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty Ag byly zvlákněné nanotextilie PVB, P a PVDF bez/s dopantů/y 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 MPA (masopeptonový agar, Roth, ČR), které se užívají ke kultivaci méně náročných mikroorganismů a plísní v laboratorním prostředí. Štěr pro infekci živné půdy byl proveden in-situ na hospodářském objektu v areálu kláštera premonstrátů v Teplé. Pro potřeby porovnání účinnosti nanotextilií byla také použita infikovaná živná půda CZ a MPA bez nanotextilií. Vzorky byly v laboratoři umístěny do biologického termostatu BT120 (kultivace při teplotě 24°C a vlhkosti 95%) a byl sledován růst bakterií a plísní po dobu jednoho měsíce v časových intervalech jednoho týdne (*Obr. 23, 24, 25*). Bakterie byly izolovány na jednotlivé kmeny a pomocí barvení






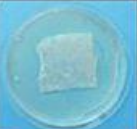

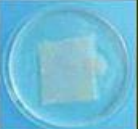










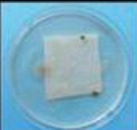













---

<sup>47</sup> <http://web.vscht.cz/~koplikr/Atomova%20spektroskopie.pdf>

<sup>48</sup> Říhová, Ambrožová, J., Čiháková, P., Škopková, V. Studium biocidních účinků nanočástic stříbra, Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Bratislava, Vol. 23, 1 (2015): 0-15, ISSN 1339-9802

Gama identifikovány do skupin a rodů. Vyrostlé plísně byly přeneseny do vlhkých komůrek a následně byly také mikroskopicky identifikovány do skupin a rodů.

Na referenčním agaru MPA byly identifikovány bakterie Bacillus, Mycobacterium a Arthrobacter a na referenční kultuře CZ plísně Cladrosporium. Na konci 3. týdne po aplikaci bylo v případě MPA zasaženo 20 % plochy vzorku bakteriemi. V případě živné půdy CZ bylo zasaženo 99 % plochy vzorku plísněmi. Na vzorcích nanotextilií bez dopantů (Obr. 23) patřily mezi převládající bakterie Mycobacterium, které ve 3. týdnu zasáhly plochu agaru v menší míře než na referenčním vzorku (5 - 15 %). 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 plísni bylo na všech vzorcích identifikováno Cladrosporium od prvního týdne, na konci třetího týdne plíseň zasáhla celou plochu Petriho misky (97%, resp. 98%).

	PO APLIKACI				1. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	čisté	čisté	čisté	čisté	čisté	čisté	Arthrobacter Mycobacterium	Arthrobacter Mycobacterium
CZ								
	čisté	čisté	čisté	čisté	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium
	2. TÝDEN PO APLIKACI				3. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	Bacillus Mycobacterium Arthrobacter	Mycobactrium	Mycobactrium	Mycobactrium	20% Bacillus Mycobacterium Arthrobacter	5% Mycobactrium	15% Mycobactrium	15% Mycobactrium
CZ								
	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	99% Cladrosporium	97% Cladrosporium	98% Cladrosporium	98% Cladrosporium

Obr. 23 Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií bez dopantů





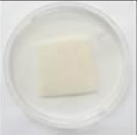


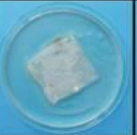
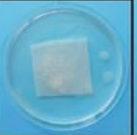
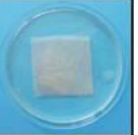


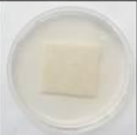
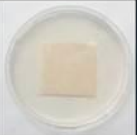

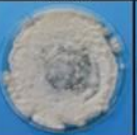

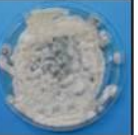

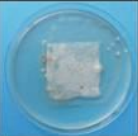
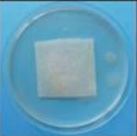
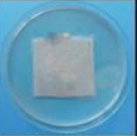

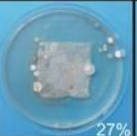
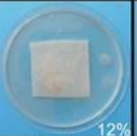
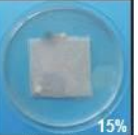


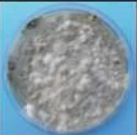





Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty  $\text{TiO}_2$  (Obr. 24) byly do určité míry odlišné od výsledků nanotextilií bez dopantů. Ve všech sledovaných případech došlo k růstu bakterií a plísní již od prvního týdne. Mezi identifikované bakterie na všech sledovaných vzorcích patřily *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Micrococcus luteus* a *Arthrobacter*. Ukázalo se, že v případě nanotextilie PVB s dopanty  $\text{TiO}_2$  došlo k významnému rozvoji bakterií, cca o 15 %, než na samotné kultuře. U nanotextilie Paraloid B72 (P) s dopanty  $\text{TiO}_2$  byly biocidní výsledky lepší než u nanotextilie bez dopantů a na referenčním vzorku. Nanotextilie s dopanty  $\text{TiO}_2$  neměly pozitivní vliv na odolnost proti plísním. Na konci 3. týdne bylo na všech vzorcích identifikováno *Cladrosporium* v masivním rozsahu (99 – 100 %).

$\text{TiO}_2$	PO APLIKACI				1. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	čisté	čisté	čisté	čisté	čisté	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Mycobacterium Micrococcus luteus	Mycobacterium Micrococcus luteus
CZ								
	čisté	čisté	čisté	čisté	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium
$\text{TiO}_2$	2. TÝDEN PO APLIKACI				3. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	Bacillus Mycobacterium Arthrobacter	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Mycobacterium Arthrobacter	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Mycobacterium Micrococcus luteus
CZ								
	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium	Cladrosporium

Obr. 24 Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty  $\text{TiO}_2$

Laboratorní zkouška biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty Ag (Obr. 25) prokázala obdobné výsledky jako v případě nanotextilií s dopanty  $\text{TiO}_2$ . Ve všech sledovaných případech

došlo k růstu bakterií a plísní již od prvního týdne. Mezi identifikované bakterie na sledovaných vzorcích patřily *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Micrococcus luteus* a *Arthrobacter*. Plísně *Cladrosporium* bylo na všech vzorcích identifikováno již od prvního týdne po kultivaci a na konci 3. týdne zasáhly 89 – 97 % plochy vzorku.

Ag	PO APLIKACI				1. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	čisté	čisté	čisté	čisté	čisté	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>
CZ								
	čisté	čisté	čisté	čisté	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>
Ag	2. TÝDEN PO APLIKACI				3. TÝDEN PO APLIKACI			
	Kultura	PVB	P	PVDF	Kultura	PVB	P	PVDF
MPA								
	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Arthrobacter</i>	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	<i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	20% <i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Arthrobacter</i>	27% <i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	12% <i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>	15% <i>Bacillus</i> <i>Mycobacterium</i> <i>Micrococcus luteus</i>
CZ								
	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>	<i>Cladrosporium</i>	99% <i>Cladrosporium</i>	89% <i>Cladrosporium</i>	97% <i>Cladrosporium</i>	97% <i>Cladrosporium</i>

Obr. 25 Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií s dopantem Ag

### Shrnutí výsledků

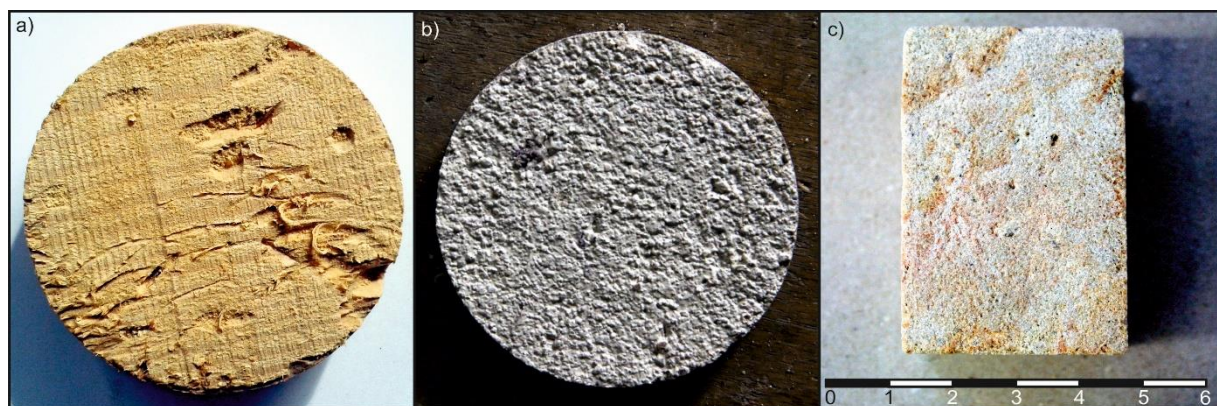
Z dosažených výsledků biocidní účinnosti nanotextilií je zřejmé, že nanotextilie bez dopantů mají daleko vyšší biocidní účinnost než nanotextilie dopované nanočásticemi Ag a TiO<sub>2</sub>, např. v případě nanotextilie PVB došlo ke snížení růstu bakterií až o 15 %, ale nijak pozitivně neovlivnily růst plísní. Z výsledků biocidní účinnosti nanotextilií s nanočásticemi TiO<sub>2</sub> a Ag vyplývá, že nanotextilie významně neovlivňují růst plísní ani bakterií. Pouze v případě nanotextilie Paraloid B72 (P) s nanočásticemi TiO<sub>2</sub> a Ag došlo ke zlepšení biocidní

účinnosti, kdy u nanotextilie s dopanty  $\text{TiO}_2$  bylo zaznamenáno snížení rozvoje bakterií cca o 12 % ve srovnání s referenční kulturou MPA a u nanotextilie s dopanty Ag došlo k menšímu rozvoji bakterií než na referenční kultuře MPA, cca o 8%. Účinnost nanotextilií s/bez dopanty/ů nebyla prokázána.

### 6.1.5. Ověření přilnavosti nanotextilií na povrchy historických vzorků

Pro laboratorní experimentální testování byli vybráni tři hlavní představitelé historického materiálu (*Obr. 26*):

- a) smrkové dřevo z 18. století, odebráno ze stropních trámů z historického objektu Hájčí Dvůr v Praze 5 o objemové hmotnosti  $420 \text{ kg/m}^3$ ,
- b) „historická“ vápenná omítka, které byla vyrobena podle původní receptury. Poměrové složení jednotlivých příměsí byl zjištěn na základě odběru a následnému chemickému rozboru omítek z historických staveb. Složení „historické“ omítky bylo následující: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 10 kg říčního písku (velikost frakce 0 – 2 mm), 3 l vody
- c) historický kámen pískovec z 2. poloviny 19. století, odebráno z historického objektu v Kutné Hoře o objemové hmotnosti  $1950 \text{ kg/m}^3$ , velikosti zrn 0,064 – 2 mm.



*Obr. 26 Tři hlavní představitelé historického materiálu:*

*a) smrkové dřevo z 18. století; b) omítka z 18. století; c) pískovec z 2. pol. 19. století*

Přilnavost samotných nanotextilií bez použití adheziva k povrchu historického materiálu (dřevo, omítka, kámen) byla velmi špatná, resp. nulová<sup>49</sup>. Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilií bylo na počátku experimentální zkoušek testováno několik prostředků, které byly vybrány na základě chemického složení nanotextilií (*spolupr. VŠCHT*)<sup>50</sup>. Celkem bylo

<sup>49</sup> Kroftová, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, 52 – 55 (2014)

<sup>50</sup> Kroftová, K.; Šmidtová, M.: Determination of properties of selected nanotextiles – resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness. Structures faults & repair (2014)

testováno osm adheziv: aceton, ethanol, vápenná voda, voda, dimethylformamid, xylen, polyvinylacetátová disperze a veropal UV40 (Tab. 3, Tab. 4, Tab. 5).

Laboratorní ověření přilnavosti nanotextilií na povrchy vybraných historických materiálů (dřevo, omítka, kámen) proběhlo za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 52 %. Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilií (PVB, Paraloid B72 (P) a PVDF) na povrchy historických materiálů, byla horní strana zkušebních vzorků, opatřena pomocí štětečku příslušným adhezivem (aceton (A), ethanol (E), vápenná voda (VV) apod.) a následně byla nanasena a v případě vápenné vody houbičkou vtlačena nanotextilie. Při vizuálním posouzení vzorku byly hodnoceny především optické změny povrchu dřeva/omítky/kamene po aplikaci nanotextilie (optická čírost vzorku, smršťování nanotextilie a míra přilnutí resp. rozpuštění nanotextilie k povrchu vzorku).

	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Voda	Dimethylformamid	Xylen	Polyvinyl acetátová disperze	Veropal Uv40
PVB	5	5	4	0	0	0	0	0
P	5	5	4	0	0	0	0	0
PVDF	5	0	1	0	0	0	0	0

Tab. 3 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického dřeva s vybranými adhezivy

	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Voda	Dimethylformamid	Xylen	Polyvinyl acetátová disperze	Veropal Uv40
PVB	5	5	0	0	0	0	0	0
P	5	5	1	0	0	0	0	0
PVDF	5	3	0	0	0	0	0	0

Tab. 4 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického omítky s vybranými adhezivy

	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Voda	Dimethylformamid	Xylen	Polyvinyl acetátová disperze	Veropal Uv40
PVB	5	5	4	0	0	0	0	0
P	5	5	0	0	0	0	0	0
PVDF	5	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 5 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického kamene s vybranými adhezivy

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 nebyla přenesena na zkušební vzorek, došlo k jejímu naleptání, sražení, popř. jejímu poškození
- 3 - nanotextilie byla přenesena na zkušební vzorek, nedošlo k celoplošnému přilnutí, viditelná mléčná vrstva
- 4 - došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku, vrstva je lehce bělavá (okrová)
- 5 - došlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie do struktury vzorku a ke zprůhlednění nanotextilní vrstvy (nanotextilie rozpuštěna)

## Shrnutí výsledků

Vlastní zapojení nanotextilií do struktury materiálu (dřevo, omítka, kámen) je v některých případech při subjektivním vyhodnocení zkoušky nevyhovující. Zejména v případech použitých adheziv voda, dimethylformamid, xylen, polyvinylacetal a veropal UV40, nedošlo k přilnutí vybraných nanotextilií na povrch podkladu ani k jejich reakci s rozpouštědly, nanotextilie zůstaly v nezměněném stavu na povrchu zkušební vzorku. Pozitivní výsledky byly dosaženy v případě adheziva (rozpouštědla) **aceton (A)**, **ethanol (E)** a **vápenná voda (VV)**, které byly použity pro další experimentální zkoušky.

### 6.1.6. Experimentální zkoušky nanotextilií na povrchu historického dřeva

#### 6.1.6.1. Přilnavost nanotextilií

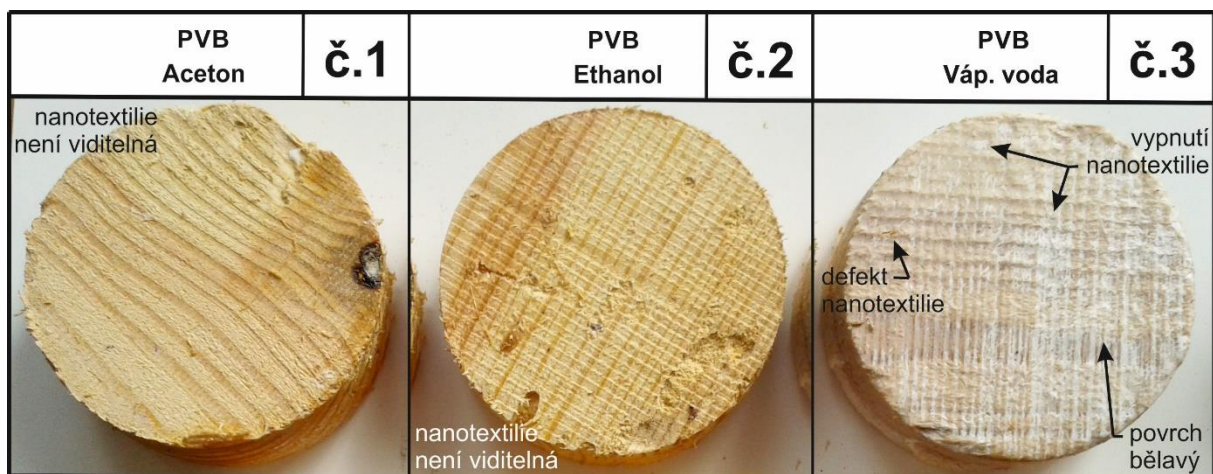
Zkušební vzorky byly opatřeny nanotextiliemi bez/s dopantů/dopanty za pomoci vybraných adheziv viz. 6.1.5. a následně vizuálně posouzeny<sup>51</sup>.

Z dosažených výsledků přilnavosti „čistých“ nanotextilií (Obr. 27a) je zřejmé, že v případě použití organických adheziv, tj. acetonu a ethanolu (výjimka PVDF), došlo po aplikaci nanotextilií k rozpuštění vláken. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti vzorku (vzorek č. 1, 2, 4, 5, 7). V případě vápenné vody a ethanolu, nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury dřeva (vzorek č. 3, 6, 8, 9). Nanotextilie zůstaly na povrchu (Obr. 27b, 27c, 27d). Vytvořily tak na vnější straně vzorků mléčnou až bílou vrstvu, která značně ovlivnila vzhled historického dřeva.

PVB			Paraloid B72			PVDF		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.1	referenční vzorek č.2	referenční vzorek č.3	referenční vzorek č.4	referenční vzorek č.5	referenční vzorek č.6	referenční vzorek č.7	referenční vzorek č.8	referenční vzorek č.9
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná nanotextilie	není viditelná	viditelná povrch bělavý (křehká)	viditelná povrch bělavý (křehká)

Obr. 27a Dřevěné zkušební vzorky s „čistými“ nanotextiliemi

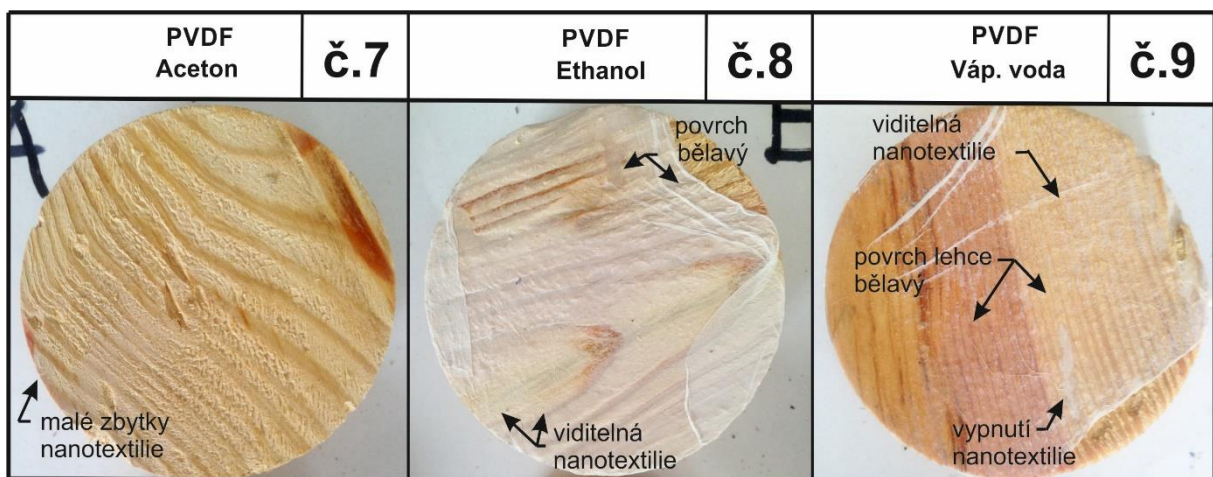
<sup>51</sup> Kroftová, K.; Šmidtová, M.: The current state of knowledge in the field of the use of selected nanosystems in heritage preservation – nanotextiles as biocidal protection of historic wood. Wood research (2016)



Obr. 27b Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB



Obr. 27c Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie Paraloid B72



Obr. 27d Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF

PVB			PVB + TiO <sub>2</sub>			PVB + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.1	referenční vzorek č.2	referenční vzorek č.3	referenční vzorek č.10	referenční vzorek č.11	referenční vzorek č.12	referenční vzorek č.13	referenční vzorek č.14	referenční vzorek č.15
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý

Obr. 28a Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y

PVB + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.10	PVB + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.11	PVB + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.12
	nanotextilie není viditelná			defekt nanotextilie	vypnutí nanotextilie povrch mléčný
nanotextilie není viditelná					

Obr. 28b Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub>

PVB + Ag Aceton	č.13	PVB + Ag Ethanol	č.14	PVB + Ag Váp. voda	č.15
	nanotextilie není viditelná			vypnutí nanotextilie	vypnutí nanotextilie
		nanotextilie není viditelná			

Obr. 28c Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag

P			P + TiO <sub>2</sub>			P + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.4	referenční vzorek č.5	referenční vzorek č.6	referenční vzorek č.16	referenční vzorek č.17	referenční vzorek č.18	referenční vzorek č.19	referenční vzorek č.20	referenční vzorek č.21
není viditelná	není viditelná	viditelná nanotextilie	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch bělavý (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch bělavý

Obr. 29a Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag

P + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.16	P + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.17	P + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.18
	nanotextilie není viditelná				defekty nanotextilie, povrch bělavý, defekty nanotextilie
nanotextilie není viditelná					

Obr. 29b Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO<sub>2</sub>

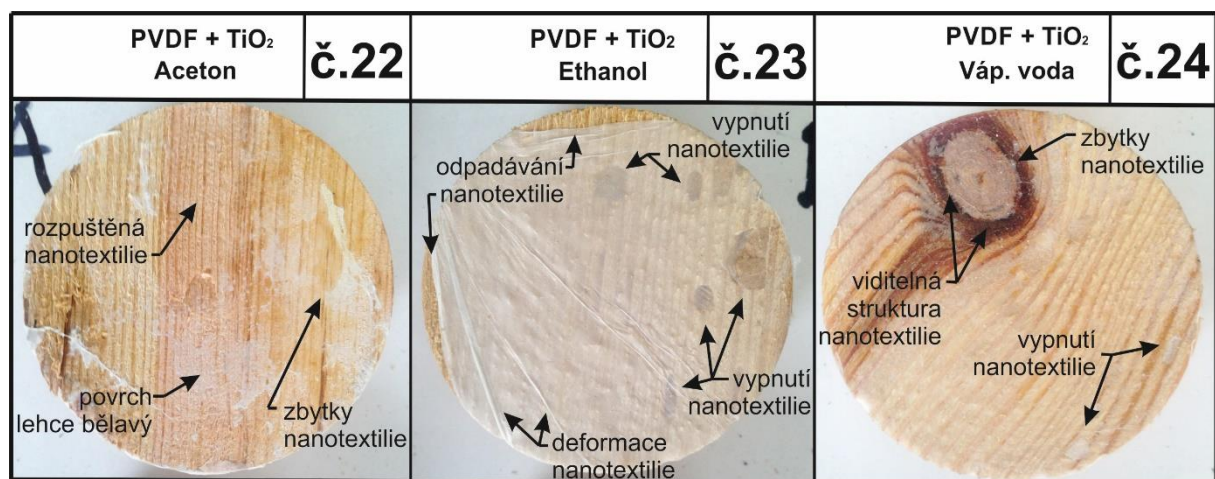
P + Ag Aceton	č.19	P + Ag Ethanol	č.20	P + Ag Váp. voda	č.21
	nanotextilie není viditelná		nanotextilie není viditelná		povrch bělavý, defekt nanotextilie, defekt nanotextilie

Obr. 29c Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag

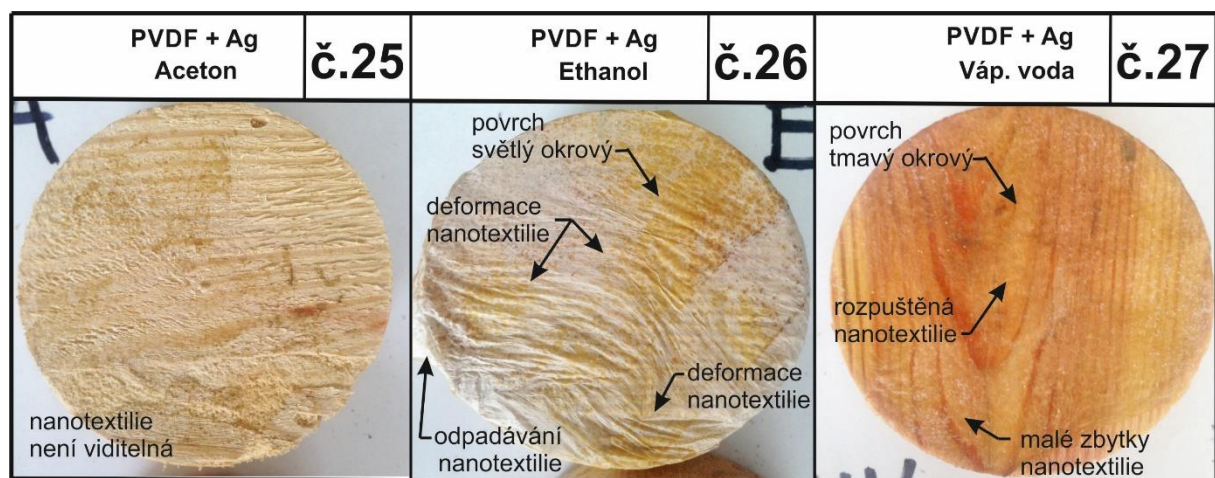


PVDF			PVDF + TiO <sub>2</sub>			PVDF + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.7	referenční vzorek č.8	referenční vzorek č.9	referenční vzorek č.22	referenční vzorek č.23	referenční vzorek č.24	referenční vzorek č.25	referenční vzorek č.26	referenční vzorek č.27
není viditelná	viditelná povrch bělavý (křehká)	viditelná povrch bělavý (křehká)	rozpuštěná zbytky	viditelná nepřilnutá	viditelná zbytky	není viditelná	viditelná nepřilnutá (světlý okr)	rozpuštěná zbytky (tmavý okr)

Obr. 30a Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/s TiO<sub>2</sub> a Ag



Obr. 30b Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub>



Obr. 30c Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag

Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag byly obdobné jako v případě nanotextilií bez dopantů (Obr. 28a, 29a, 30a). Při použití organických rozpouštědel došlo v případě nanotextilií PVB a P (Obr. 28b, 28c, 29b, 29c) k rozpuštění nanotextilií do struktury dřeva. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti (vzorek č. 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 20). V případě vápenné vody nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury dřeva (vzorek č. 12, 15, 18, 21) (Obr. 28b, 28c, 29b, 29c). Viditelné změny nastaly u nanotextilie PVDF (Obr. 30a). V případě použitého acetonu došlo u nanotextilie PVDF s dopanty Ag (vzorek č. 25), k rozpuštění nanotextilie, vizuálně nedošlo ke změně barevnosti vzorku. Při použití acetonu s nanotextilií PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> (vzorek č. 22) byly na vzorku dřeva patrné zbytky nanotextilie. U ethanolu a vápenné vody zůstaly nanotextilie na povrchu vzorků (vzorek č. 23, 24, 26, 27). Barevné změny nastaly u nanotextilií s dopanty Ag, kde povrch vzorku přešel do světlého okru (vzorek č. 26) až tmavého okru (vzorek č. 27) (Obr. 30b, 30c).

## Shrnutí výsledků

Aplikace nanotextilií PVB, P a PVDF (3 bez dopantů, 3 s dopanty TiO<sub>2</sub> a 3 s dopanty Ag) na povrch historického dřeva byla testována pomocí tří rozpouštědel (aceton, ethanol a vápenná voda). Z dosažených výsledků bylo prokázáno, že pouze 14 nanotextilií není na povrchu vzorku viditelných a neovlivňuje původní barevnost vzorku. V ostatních případech, lze konstatovat, že nanotextilie nesplňují požadované vlastnosti jak po stránce stavebnětechnické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Nanotextilie byly na povrchu vzorku viditelné, v řadě případů docházelo k jejich deformaci a defektům a v neposlední řadě značně způsobily změnu barevnosti vzorku od lehce bělavého odstínu až po tmavý okr.

Celkové shrnutí výsledků aplikace nanotextilií bez/s dopantů/y na povrch historického dřeva je uveden v Tab. 6.

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27
Aplikace	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✗	✗

Tab. 6 Shrnutí výsledků aplikace nanotextilií na povrch historického dřeva s vybranými adhezivy

Legenda:

Aplikace - ✓ nanotextilie na povrchu vzorku nebyla viditelná ✗ nanotextilie na povrchu vzorku byla viditelná

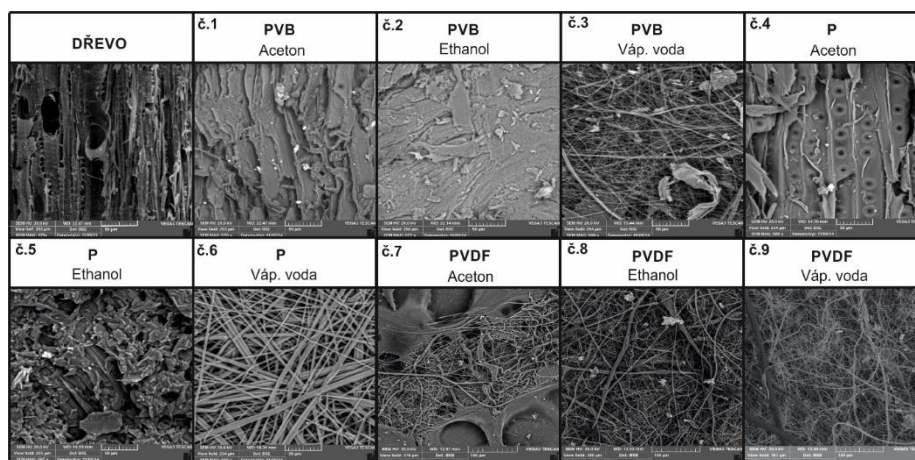
### 6.1.6.2. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronové mikroskopie může poskytnout komplexní informace o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Pro tyto účely byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega 3 (*spolupr. VŠCHT*).

Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (*Obr. 31, 31a*) potvrdily, že při aplikaci nanotextilií PVB a P pomocí acetonu (*vzorek č. 1, 4*) a ethanolu (*vzorek č. 2, 5*) došlo k rozrušení vlákně struktury nanotextilií. Výjimkou byla nanotextilie PVDF. V případě použitého acetonu nebyla nanotextilie na povrchu vzorku viditelná. Elektronová mikroskopie však potvrdila zbytky nerozrušené struktury nanotextilních vláken (*vzorek č. 7*). V ostatních případech nanotextilií, tj. PVB, P s vápenou vodou (*vzorek č. 3, 6*) a PVDF s ethanolom (*vzorek č. 8*) a vápenou vodou (*vzorek č. 9*) byla prokázána jasně viditelná struktura nanotextilií<sup>52</sup>.

PVB			P			PVDF		
č.1 Aceton	č.2 Ethanol	č.3 Váp. voda	č.4 Aceton	č.5 Ethanol	č.6 Váp. voda	č.7 Aceton	č.8 Ethanol	č.9 Váp. voda
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná nanotextilie	není viditelná	viditelná povrch bělavý	viditelná povrch bělavý (křehká)

*Obr. 31 SEM nanotextilií PVB, P a PVDF na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)*

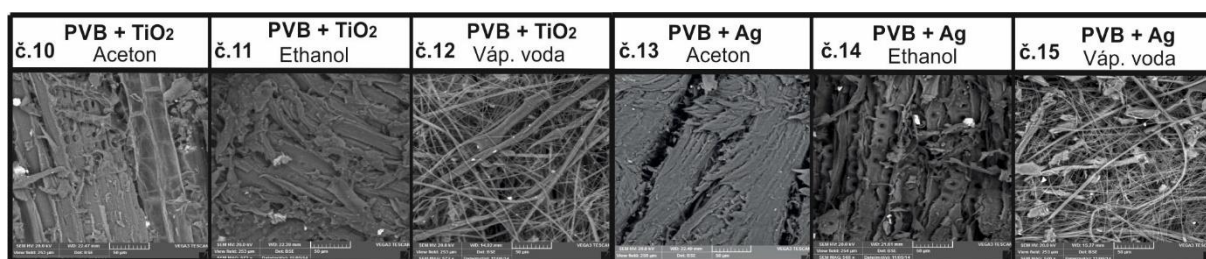


*Obr. 31a Detaily SEM vzorků dřeva před a po aplikaci nanotextilie PVB, P a PVDF*

<sup>52</sup> Šmidtová, M.; Kroftová, K.: Discoloration of historic wood after the application of nanotextiles. NANS 2016 (2016)

PVB			PVB + TiO <sub>2</sub>			PVB + Ag		
č.1 Aceton	č.2 Ethanol	č.3 Váp. voda	č.10 Aceton	č.11 Ethanol	č.12 Váp. voda	č.13 Aceton	č.14 Ethanol	č.15 Váp. voda
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý

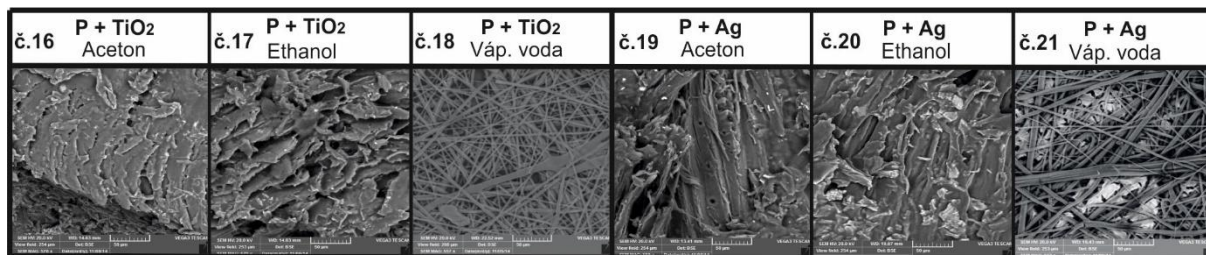
Obr. 32 SEM nanotextilií PVB bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)



Obr. 32a Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

P			P + TiO <sub>2</sub>			P + Ag		
č.4 Aceton	č.5 Ethanol	č.6 Váp. voda	č.16 Aceton	č.17 Ethanol	č.18 Váp. voda	č.19 Aceton	č.20 Ethanol	č.21 Váp. voda
není viditelná	není viditelná	viditelná nanotextilie	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch bělavý (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch bělavý

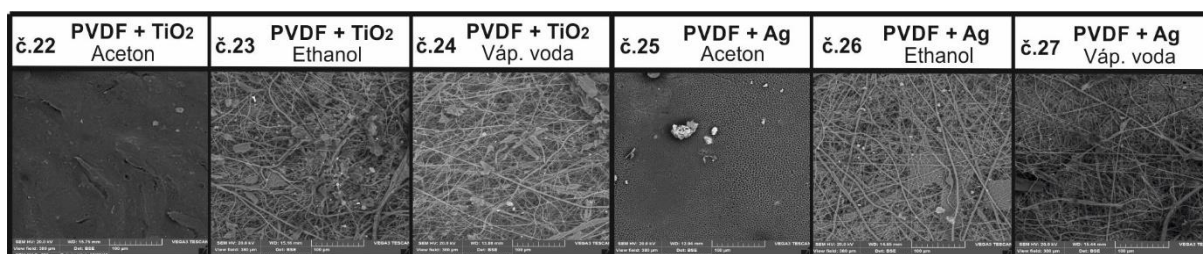
Obr. 33 SEM nanotextilií P bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)



Obr. 33a Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií P s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

PVDF			PVDF + TiO <sub>2</sub>			PVDF + Ag		
č.7 Aceton	č.8 Ethanol	č.9 Váp. voda	č.22 Aceton	č.23 Ethanol	č.24 Váp. voda	č.25 Aceton	č.26 Ethanol	č.27 Váp. voda
není viditelná	viditelná povrch bělavý (křehká)	viditelná povrch bělavý (křehká)	rozpuštěná zbytky	viditelná nepřilnutá	viditelná zbytky	není viditelná	viditelná nepřilnutá (světlý okr)	rozpuštěná zbytky (tmavý okr)

Obr. 34 SEM nanotextilií PVDF bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x  
(spolupr. VŠCHT)



Obr. 34a Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

Výsledky skenovací elektronové mikroskopie vzorků historického dřeva opatřených nanotextiliemi s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag jsou obdobné jako v případě „čistých“ nanotextilií (Obr. 32, 32a, 33, 33a, 34, 34a). Snímky potvrdily, že při aplikaci nanotextilií PVB a P pomocí acetonu (vzorek č. 10, 13, 16, 19) a ethanolu (vzorek č. 11, 14, 17, 20) došlo k rozrušení vlákněné struktury nanotextilií. Výjimkou byla nanotextilie PVDF s dopanty Ag a acetonu. V případě použitého acetonu nebyla nanotextilie na povrchu vzorku viditelná. Elektronová mikroskopie však potvrdila zbytky nerozrušené struktury vláken (vzorek č. 25). V ostatních případech nanotextilií, tj. PVB, P s vápenou vodou (vzorek č. 12, 15, 18, 21), PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s acetonem (vzorek č. 22), s ethanolem (vzorek č. 23) a vápenou vodou (vzorek č. 24), PVDF s dopanty Ag s ethanolem (vzorek č. 26) a vápenou vodou (vzorek č. 27) byla prokázána jasně viditelná struktura nanotextilií na povrchu historického dřeva.

### Shrnutí výsledků

Z dosažených výsledků skenovací elektronové mikroskopie historického dřeva je zřejmé, že v případě nanotextilií PVB a P bez/s dopantů/y s organickými rozpouštědly došlo k rozrušení vlákněné struktury nanotextilií. Výjimkou byla nanotextilie PVDF bez dopantů s acetonem, kdy

nanotextilie na povrchu vzorku nebyla viditelná. Snímky skenovací elektronové mikroskopie však prokázaly jasně viditelnou strukturu nanotextilie. V případě vápenné vody (PVB, P a PVDF) a ethanolu (PVDF), byla u všech vzorků viditelná struktura nanotextilií (Tab. 7).

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27
SEM	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓

Tab. 7 Shrnutí výsledků SEM historického dřeva s nanotextiliemi

Legenda:

SEM - ✓ viditelná struktura nanotextilie ✗ nanotextilie rozpuštěna do struktury dřeva

### 6.1.6.3. Změna barevnosti po aplikaci nanotextilií

Jedním z hlavních požadavků památkové péče je, aby nedošlo k vizuální změně, resp. ke změně barevnosti ošetřovaného materiálu. K popisu barvy lze užít tří parametrů, který jí definují. Jsou to odstín, sytost a jas. Těmito parametry, lze barvu popsat jako bod v barevném prostoru. V praxi je nejpoužívanějším barevným prostorem CIE L\*a\*b. Jedná se o pravoúhlý souřadnicový systém, který je tvořen třemi osami - osou nepestrosti (osa jasů) s označením L\* a dále dvěma osami: zelenočervenou (označení a\*) a modrožlutou (označení b\*). Barevnou diferencí je možno vyjádřit pomocí odchylky  $\Delta E$ . Parametr  $\Delta E$  je definován na základě diferencí mezi jednotlivými souřadnicemi barevných parametrů<sup>53</sup>.

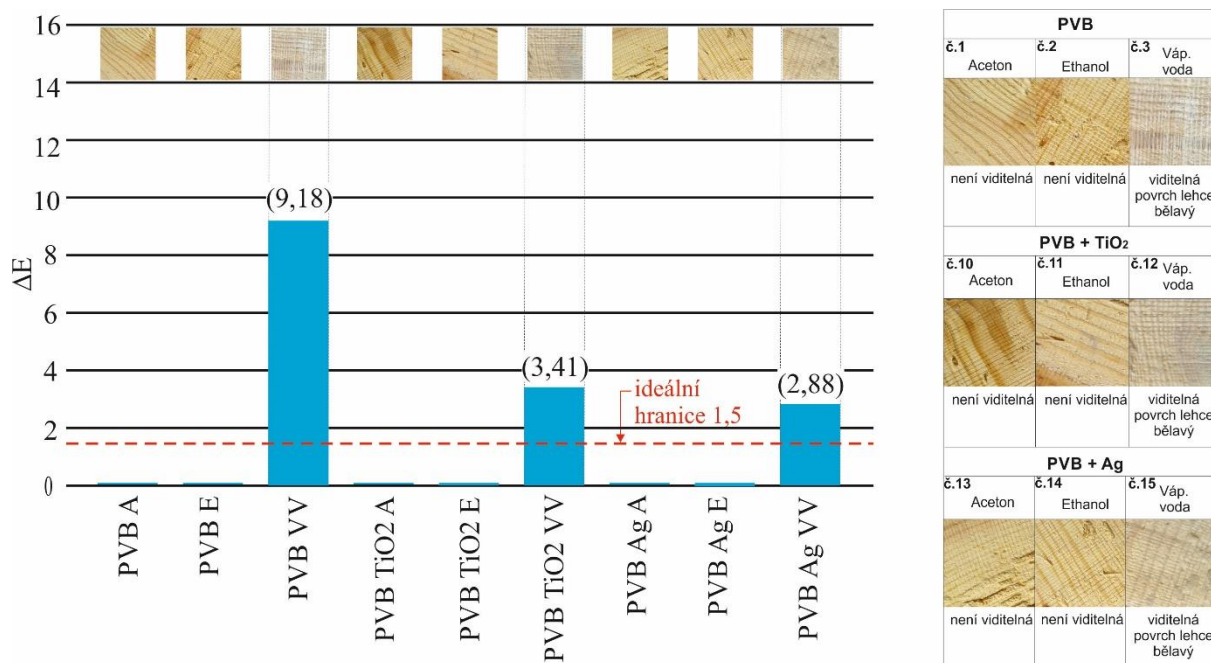
Změna barevnosti byla měřena u vzorků ze dřeva po aplikaci nanotextilií<sup>52</sup>. Pro ověření míry změny barevnosti dřeva byl použit spektrofotometr Datacolor Mercury 2000 (spolupr. VŠCHT). Dále byly vypočteny celkové barevné difference oproti neošetřenému dřevu. Výsledky měření změn barevnosti jsou značně ovlivněny nehomogenitou vzorků (vady dřeva) a vykazují velké odchylky. Pro hodnocení změn barevnosti byla použita stanovená stupnice v intervalu <0 ; 12>, kde hodnoty změny barevnosti jsou do 0,2 zanedbatelné; 0,2 – 0,5 velmi malé; 0,5 – 1,5 malé; 1,5 – 3,0 významné; 3,0 – 6,0 velmi významné; 6,0 – 12,0 silné; >12,0 velmi silné.

Naměřené výsledky ukázaly, že nanotextilií PVB s organickými rozpouštědly (acetonem a ethanolom) neovlivnily změnu barevnosti historického dřeva, tj. naměřené hodnoty byly

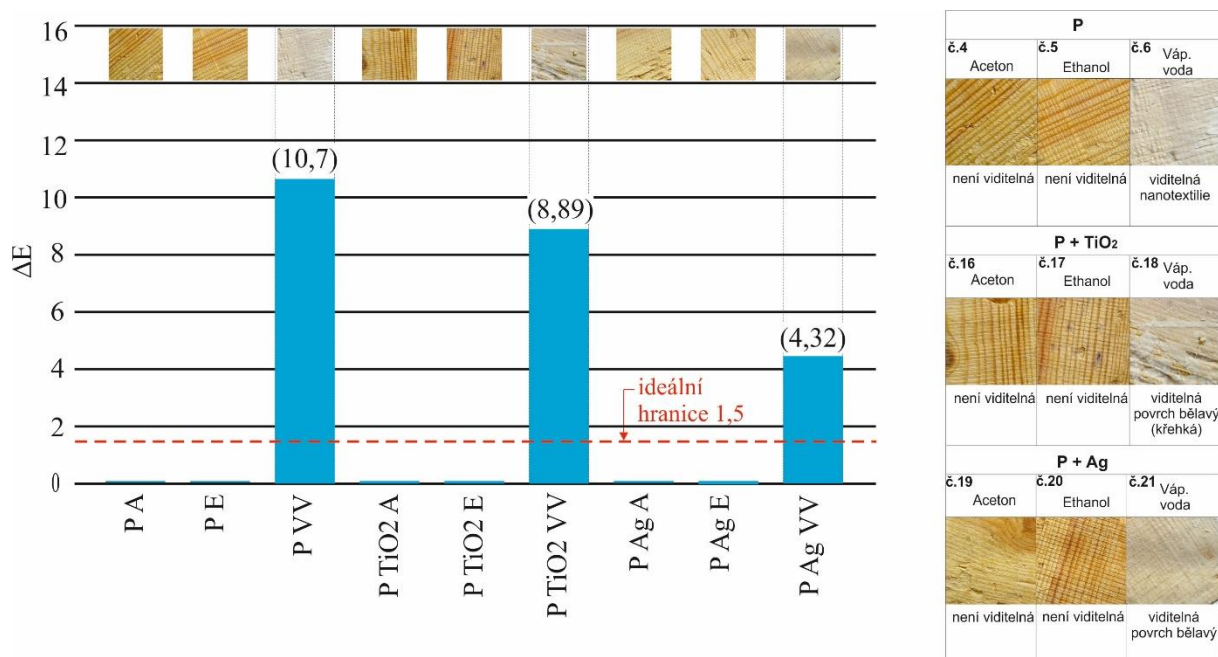
<sup>53</sup> Medková, E.: Barevná stabilita tmelících materiálů pro bílé mramory při zatížení UV – zářením, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování (2010)

<sup>52</sup> Šmidtová, M.; Kroftová, K.: Discoloration of historic wood after the application of nanotextiles. NANS 2016 (2016)

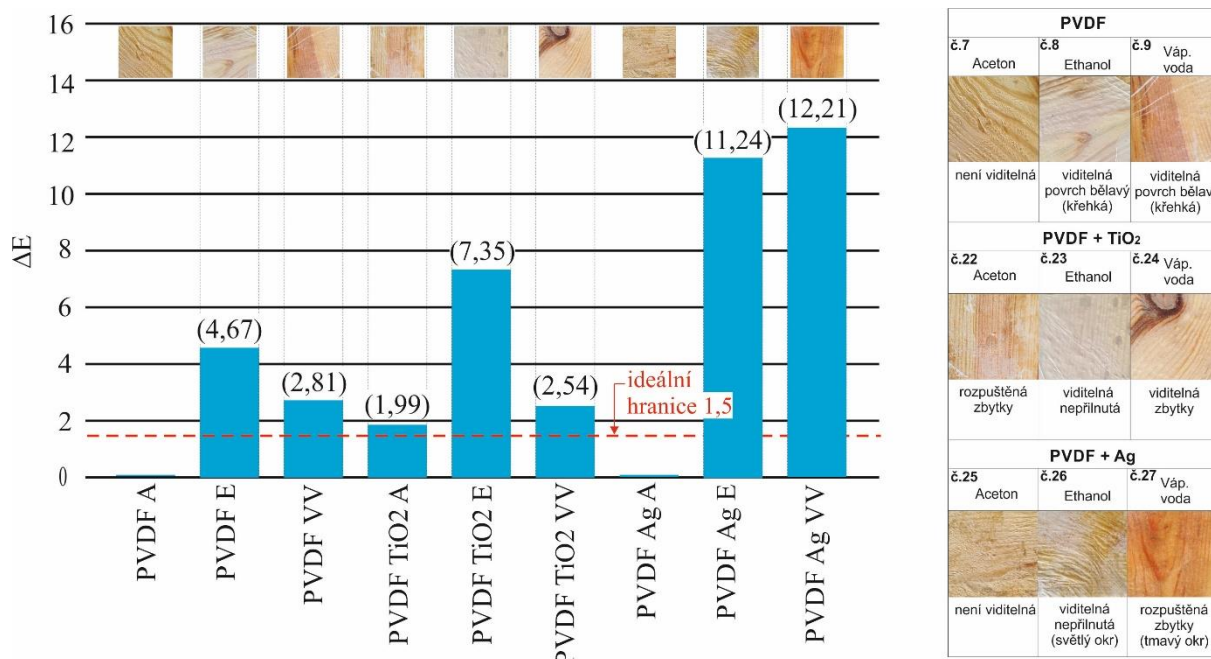
v intervalu  $<0; 0,2>$ . V případě vápenné vody jako adheziva byla i nejmenší naměřená hodnota barevné změny významná. Nejmenší hodnota byla naměřena u nanotextilie PVB s dopanty Ag (2,88). Velmi významná barevná změna byla naměřena u vzorku dřeva s nanotextilií PVB s  $\text{TiO}_2$  (3,14). Nejhorších výsledků, tj. silná změna barevnosti oproti neošetřenému vzorku, bylo dosaženo u nanotextilie PVB s vápennou vodou, kdy hodnota  $\Delta E$  dosahovala 9,18 (Graf 1).



Graf 1 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVB (spolupr. VŠCHT)



Graf 2 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií P (spolupr. VŠCHT)



Graf 3 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVDF (spolupr. VŠCHT)

Vzorky historického dřeva opatřených nanotextiliemi P (Graf 2) měly obdobné výsledky jako nanotextilie PVB, tj. v případě organických rozpouštědel (aceton, ethanol) nedošlo k žádné změně barevnosti, tj. naměřené hodnoty byly v intervalu  $<0; 0,2>$  (zanedbatelné). V případě vápenné vody byly výsledky oproti nanotextiliím PVB značně horší, tj. nejmenší naměřená hodnota barevné změny byla velmi významná. Nejmenší změna barevnosti byla naměřena u nanotextilie PVB s dopanty Ag, kdy hodnota  $\Delta E$  dosahovala 4,32. Silná změna barevnosti byla naměřena u nanotextilie P s dopanty TiO<sub>2</sub> (8,89) a u nanotextilie P s vápennou vodou (10,7).

Nejhorších výsledků bylo dosaženo u nanotextilie PVDF (Graf 3). Pouze u dvou vzorků nedošlo ke změně barevnosti historického dřeva, konkrétně šlo o nanotextilie PVDF bez dopantů a PVDF s dopanty Ag s acetonem. Nejmenší naměřené barevné změny, tj. významná barevná změna  $<1,5 - 3,0>$ , byly naměřeny u nanotextilií PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s acetonem (1,99), PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s vápennou vodou (2,54) a u nanotextilie PVDF s vápennou vodou (2,81). Velmi významné barevné změny byly naměřeny u nanotextilie PVDF s ethanolem (4,67). V případě nanotextilií PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem (7,35) a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem (11,24) byly naměřené hodnoty změn barevnosti oproti neošetřenému vzorku historického dřeva silné. Nejhůře, tj. velmi silná změna barevnosti ( $>12,0$ ) dopadla nanotextilie PVDF s dopanty Ag s vápennou vodou, kdy byla naměřena hodnota byla 12,21.



Shrnutí naměřených výsledků změn barevnosti historického dřeva po aplikaci nanotextilií je uveden v *Tabulce 8*.

Celková změna barevnosti	Vyhodnocení	Celková změna barevnosti	Vyhodnocení
zanedbatelná (<0,2)	PVB A č.1 PVB E č.2 PVB TiO <sub>2</sub> A č.10 PVB TiO <sub>2</sub> E č.11 PVB Ag A č.13 PVB Ag E č.14 PA č.4 PE č.5 P TiO <sub>2</sub> A č.16 P TiO <sub>2</sub> E č.17 P Ag A č.19 P Ag E č.20 PVDF A č.7 PVDF Ag A č.25	významná (<1,5 - 3,0>)	PVDF TiO <sub>2</sub> (1,99) č.22 PVDF TiO <sub>2</sub> VV (2,54) č.24 PVDF VV (2,81) č.9 PVB Ag VV (2,88) č.15
		velmi významná (<3,0 - 6,0>)	PVB TiO <sub>2</sub> VV (3,41) č.12 P Ag VV (4,32) č.21 PVDF E (4,67) č.8
		silná (<6,0 - 12,0>)	PVDF TiO <sub>2</sub> E (7,35) č.23 P TiO <sub>2</sub> VV (8,89) č.18 PVB VV (9,18) č.3 P VV (10,7) č.6 PVDF Ag E (11,24) č.26
velmi malá (<0,2 - 0,5>)			
malá (<0,5 - 1,5>)		velmi silná (>12,0)	PVDF Ag VV (12,21) č.27

Tab. 8 Vyhodnocení celkové změny barevnosti vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií

### Shrnutí výsledků

Celkově lze konstatovat, že pro použití v konzervátorsko-restaurátorské praxi, by se dalo použít pouze 14 nanotextilií z původních 27, které by neovlivnily původní originalitu a zachovaly by tak autenticitu historického dřeva. U ostatních nanotextilií dochází k významné až velmi silné změně barevnosti historického dřeva, což je z hlediska požadavků památkové péče nepřijatelné (*Tab. 9*).

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27
Změna barevnosti po aplikaci	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗

Tab. 9 Shrnutí výsledků změn barevnosti vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií

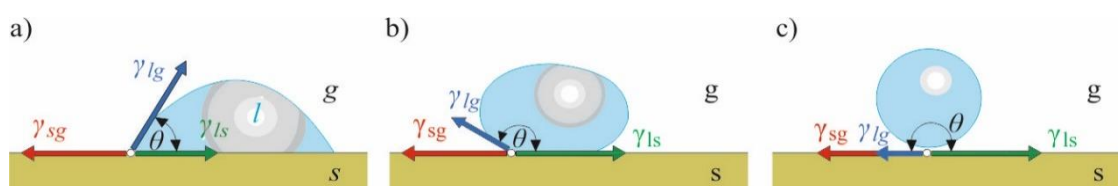
Legenda:

Změna barevnosti po aplikaci nanotextilií - ✓ vzorek dřeva bez změny barevnosti ✗ vzorek dřeva s barevnou změnou

#### 6.1.6.4. Odstranitelnost nanotextilií

V konzervátorské – restaurátorské praxi je velmi důležitým požadavkem odstranitelnost materiálů použitých při obnově historického materiálu. Odstranitelnost nanotextilií z povrchu historického dřeva byla ověřována pomocí dvou rozdílných metod. První použitá metoda byla

provedena pomocí měření úhlu smáčivosti povrchů kapkou destilované vody. Kontaktní úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Tato metoda je citlivá na chemickou stavbu svrchní vrstvy molekul a je relativně jednoduchou, levnou a rozšířenou technickou metodou pro charakteristiku polymerních povrchů<sup>54, 55</sup>. Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které povrch smáčejí, tj. vytváří ostrý úhel smáčení ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) (Obr. 35a), nesmáčejí, tj. vytváří tupý úhel smáčení ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) (Obr. 35b) a mezním případem je dokonalé nesmáčení ( $\theta = 180^\circ$ ) (Obr. 35c).



Obr. 35 Smáčivost: a) dobré smáčení, b) nesmáčení, c) dokonalé nesmáčení

Před odstraněním nanotextilií z povrchu historického dřeva, bylo provedeno kontrolní měření úhlu smáčivosti. Zkouška probíhala tak, že na referenční a zkušební vzorky byla aplikována kapka destilované vody a poté byl měřen úhel smáčení. U referenčního vzorku dřeva nebylo možné změřit úhel smáčení, protože kapka destilované vody se okamžitě vsákla do povrchu dřeva. U zkušebních vzorků dřeva, které byly opatřeny nanotextiliemi došlo k hydrofobicitě povrchu dřeva a ke zvětšení smáčecího úhlu ( $> 90^\circ$ ) (Tab. 10).

Vzorek	Úhel smáčení [°]	Vzorek	Úhel smáčení [°]	Vzorek	Úhel smáčení [°]
PVB A č.1	104,8	PVB Ag A č.13	117,1	PVB TiO <sub>2</sub> A č.10	114,4
PVB E č.2	111,1	PVB Ag E č.14	125,3	PVB TiO <sub>2</sub> E č.11	84,2
PVB VV č.3	108,9	PVB Ag VV č.15	133,5	PVB TiO <sub>2</sub> VV č.12	56,0
PA č.4	90,4	P Ag A č.19	56,4	P TiO <sub>2</sub> A č.16	134,5
PE č.5	106,6	P Ag E č.20	68,3	P TiO <sub>2</sub> E č.17	117,9
P VV č.6	90,3	P Ag VV č.21	111,9	P TiO <sub>2</sub> VV č.18	123,9
PVDF A č.7	109,0	PVDF Ag A č.25	112,0	PVDF TiO <sub>2</sub> A č.22	106,0
PVDF E č.8	120,0	PVDF Ag E č.26	107,0	PVDF TiO <sub>2</sub> E č.23	107,0
PVDF VV č.9	111,0	PVDF Ag VV č.27	125,0	PVDF TiO <sub>2</sub> VV č.24	112,0

Tab. 10 Úhly smáčivosti po aplikaci nanotextilií (spolupr. VŠCHT)

## Shrnutí výsledků

<sup>54</sup> Chan, CH., M.: Polymer Surface Modification and Characterization. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7.

<sup>55</sup> ERBIL, H., Y.: Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3.

Z výsledků zkoušek smáčivosti povrchu dřeva po aplikaci nanotextilií je zřejmé, že došlo ve většině případů k nesmáčení (hydrofobicitě) povrchu historického dřeva. Výjimkou byly nanotextilie P s dopanty Ag s acetonem a ethanolem, PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem a vápennou vodou, kdy naměřený úhel smáčení byl menší než 90°.

Pro ověření míry odstranitelnosti aplikovaných nanotextilií z povrchů vzorků historického dřeva byla použita mikroemulze. Tato mikroemulze obsahující dodecylsíran sodný, ethylacetát, pentanol a propylenkarbonát se běžně používá v restaurátorské praxi. Mikroemulze byla aplikována v obkladu z buničiny po dobu jedné hodiny. Zkušební vzorky byly poté opláchnuty vodou a následně byla provedena kontrola měřením úhlu smáčení. Výsledky měření jsou uvedeny v *Tab. 11*.

Vzorek	Úhel smáčení [°]	Vzorek	Úhel smáčení [°]	Vzorek	Úhel smáčení [°]
PVB A č.1	vsakuje se	PVB Ag A č.13	vsakuje se	PVB TiO <sub>2</sub> A č.10	vsakuje se
PVB E č.2	vsakuje se	PVB Ag E č.14	vsakuje se	PVB TiO <sub>2</sub> E č.11	vsakuje se
PVB VV č.3	vsakuje se	PVB Ag VV č.15	vsakuje se	PVB TiO <sub>2</sub> VV č.12	vsakuje se
P A č.4	vsakuje se	P Ag A č.19	vsakuje se	P TiO <sub>2</sub> A č.16	vsakuje se
P E č.5	vsakuje se	P Ag E č.20	vsakuje se	P TiO <sub>2</sub> E č.17	vsakuje se
P VV č.6	vsakuje se	P Ag VV č.21	vsakuje se	P TiO <sub>2</sub> VV č.18	vsakuje se
PVDF A č.7	vsakuje se	PVDF Ag A č.25	vsakuje se	PVDF TiO <sub>2</sub> A č.22	vsakuje se
PVDF E č.8	vsakuje se	PVDF Ag E č.26	vsakuje se	PVDF TiO <sub>2</sub> E č.23	vsakuje se
PVDF VV č.9	vsakuje se	PVDF Ag VV č.27	vsakuje se	PVDF TiO <sub>2</sub> VV č.24	vsakuje se

*Tab. 11 Úhly smáčivosti po odstranění nanotextilií (spolupr. VŠCHT)*

## Shrnutí výsledků

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že po použití mikroemulze došlo k odstranění nanotextilií z povrchu historického dřeva (kapka vody se okamžitě vsakovala do povrchu dřeva) a jsou tedy z hlediska požadavků památkové péče vyhovující (*Tab. 12*). Tyto dosažené výsledky lze brát pouze jako „orientační“.

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27	
Odstranitelnost	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Úhel smáčení	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

*Tab. 12 Shrnutí výsledků odstranitelnosti nanotextilií pomocí úhlu smáčení (spolupr. VŠCHT)*

Legenda:

Odstranitelnost nanotextilií / Úhel smáčení - ■ nanotextilie odstraněna z povrchu dřeva ■ nanotextilie zůstala na povrchu vzorku

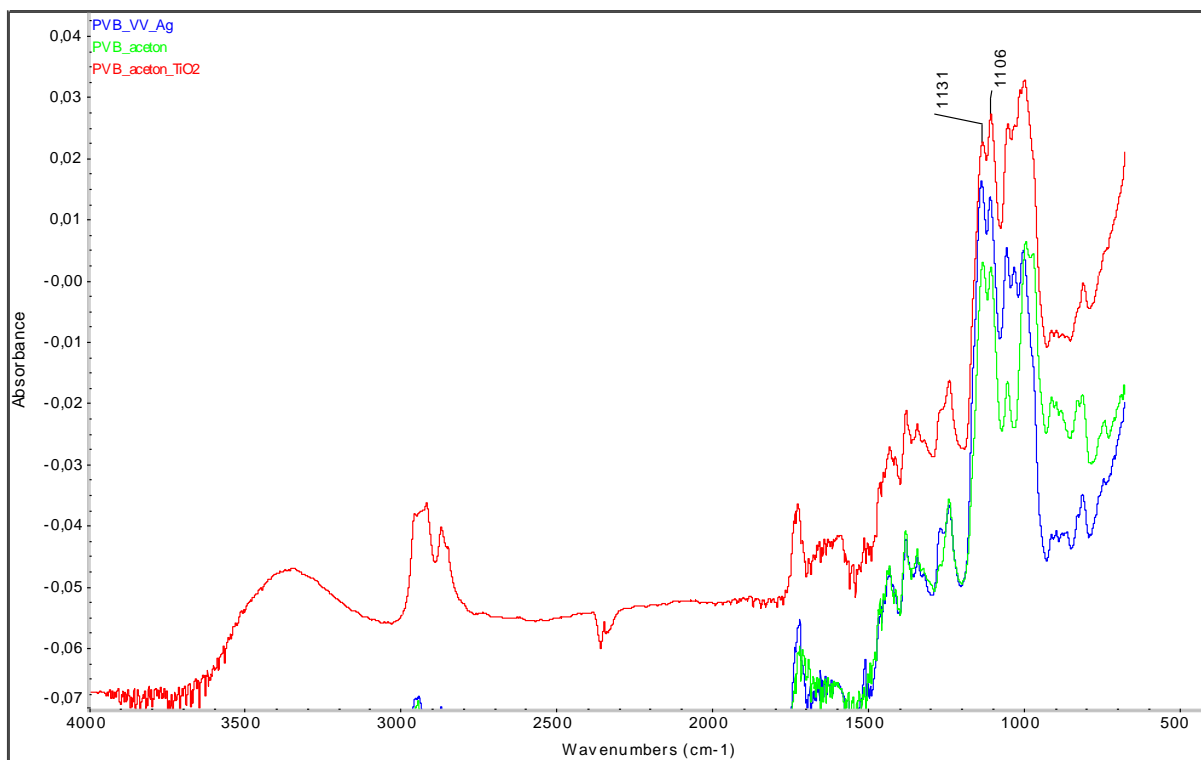
Pro podrobnější a přesnější výsledky odstranitelnosti nanotextilií z povrchu historického dřeva byla použita infračervené spektroskopie. Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Pomocí „search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku<sup>56</sup>.

Nanotextilie na zkušebních vzorcích historického dřeva byly nejdříve odstraněny pomocí mikroemulze (*viz kap. 6.1.6.4*). Poté byla použita infračervená spektroskopie pro sledování přítomnosti PVB, Paraloidu B72 a PVDF na povrchu vzorků dřeva. Spektra byla měřena na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10 s detektorem MCT-A chlazeným kapalným dusíkem (*spolupr. VŠCHT*). Vybrané charakteristické píky pro PVB se nacházejí v oblasti 1105 – 1134  $\text{cm}^{-1}$  (*Graf 4*), pro Paraloid B72 pak v oblastech cca 1724  $\text{cm}^{-1}$  (*Graf 5*) a pro PVDF se nacházejí v oblasti cca 1180  $\text{cm}^{-1}$  (*Graf 6*). Píky v oblasti kolem 1026  $\text{cm}^{-1}$  jsou charakteristické pro polysacharidy dřeva.

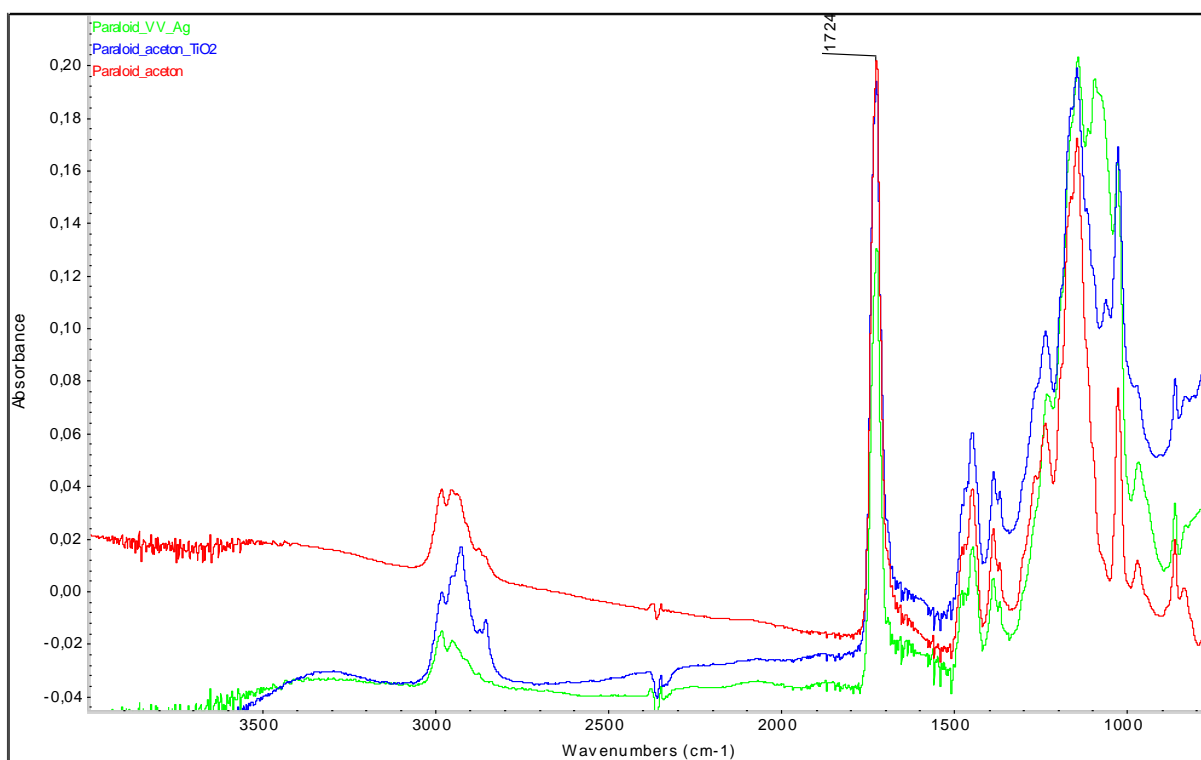
Na základě úhlu smáčení bylo konstatováno, že polymery lze z povrchu vzorků historického dřeva odstranit. Výsledky infračervené spektroskopie naopak dokazují přítomnost zbytků polymerů PVB a P i po odstranění nanotextilií pomocí mikroemulze (*Graf 7*). Výjimkou byl polymer PVDF (*Graf 8*), kdy infračervená spektroskopie neprokázala přítomnost zbytků polymeru na povrchu vzorku historického dřeva.

---

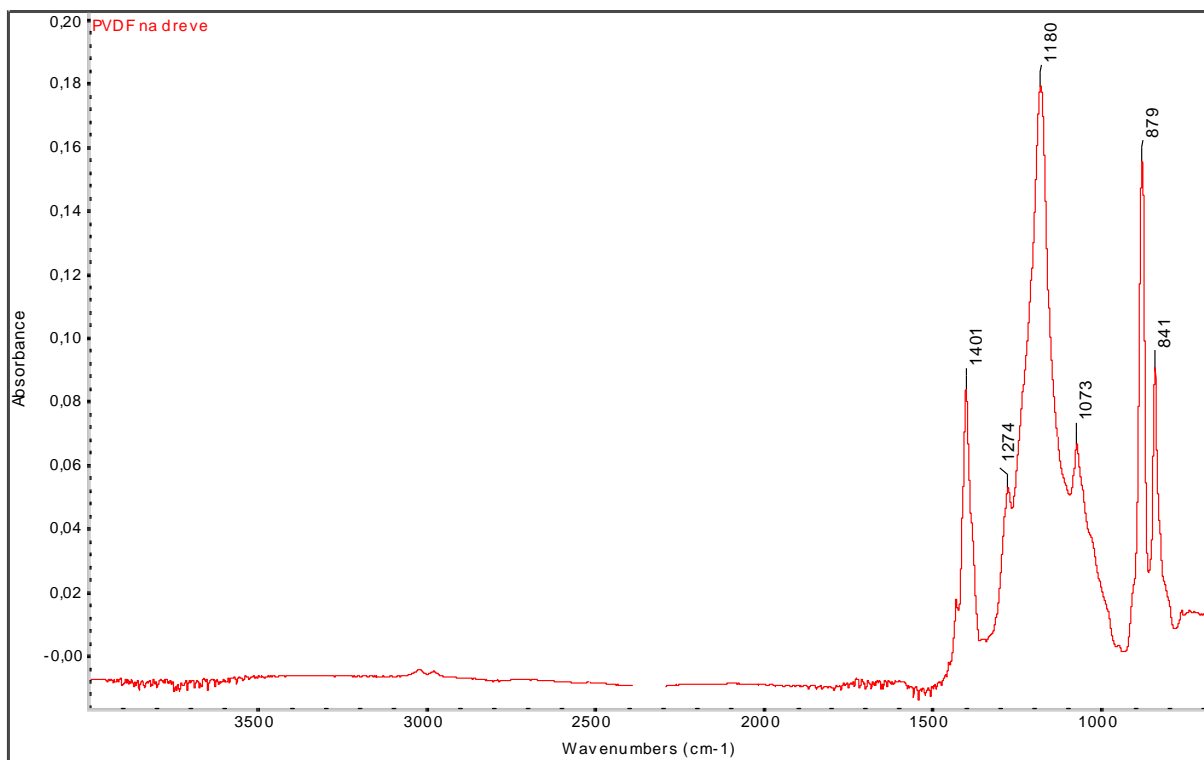
<sup>56</sup> Kania, P.: Infračervená spektroskopie, přednáška VŠCHT Praha, 2010



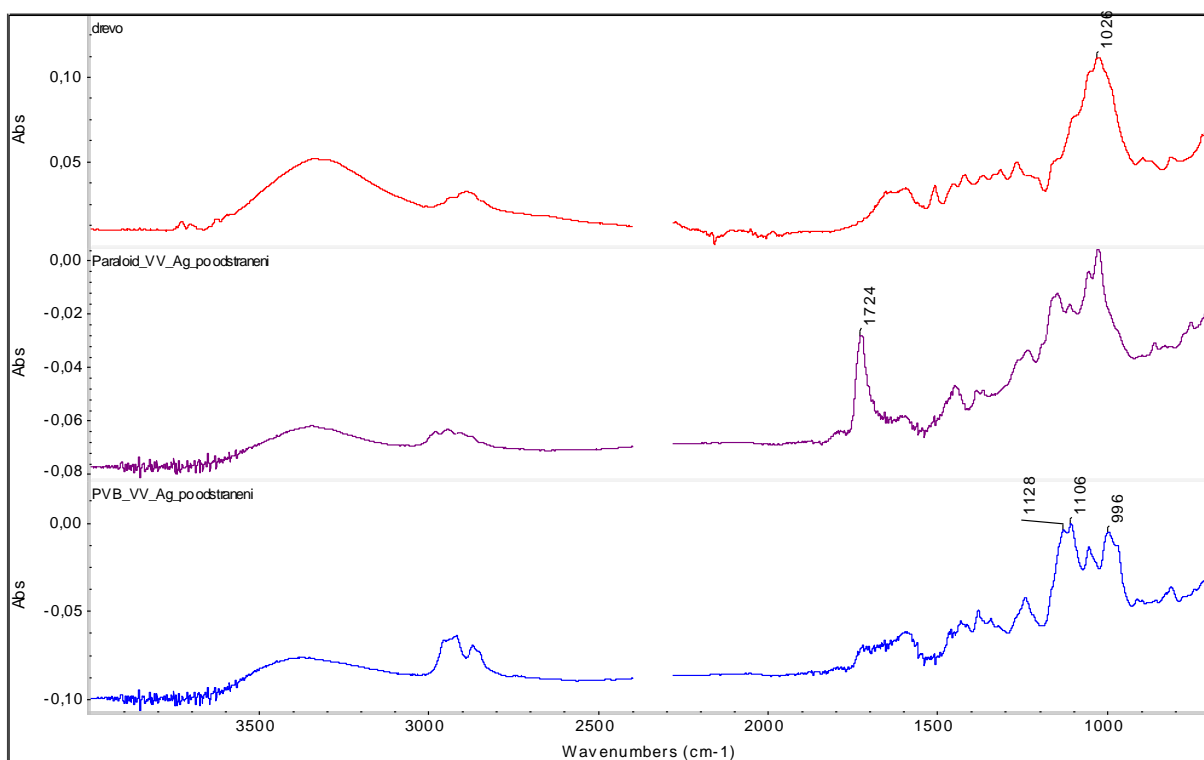
Graf 4 Ukázka spekter prokazujících přítomnost PVB (1105 – 1134 cm<sup>-1</sup>) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT)



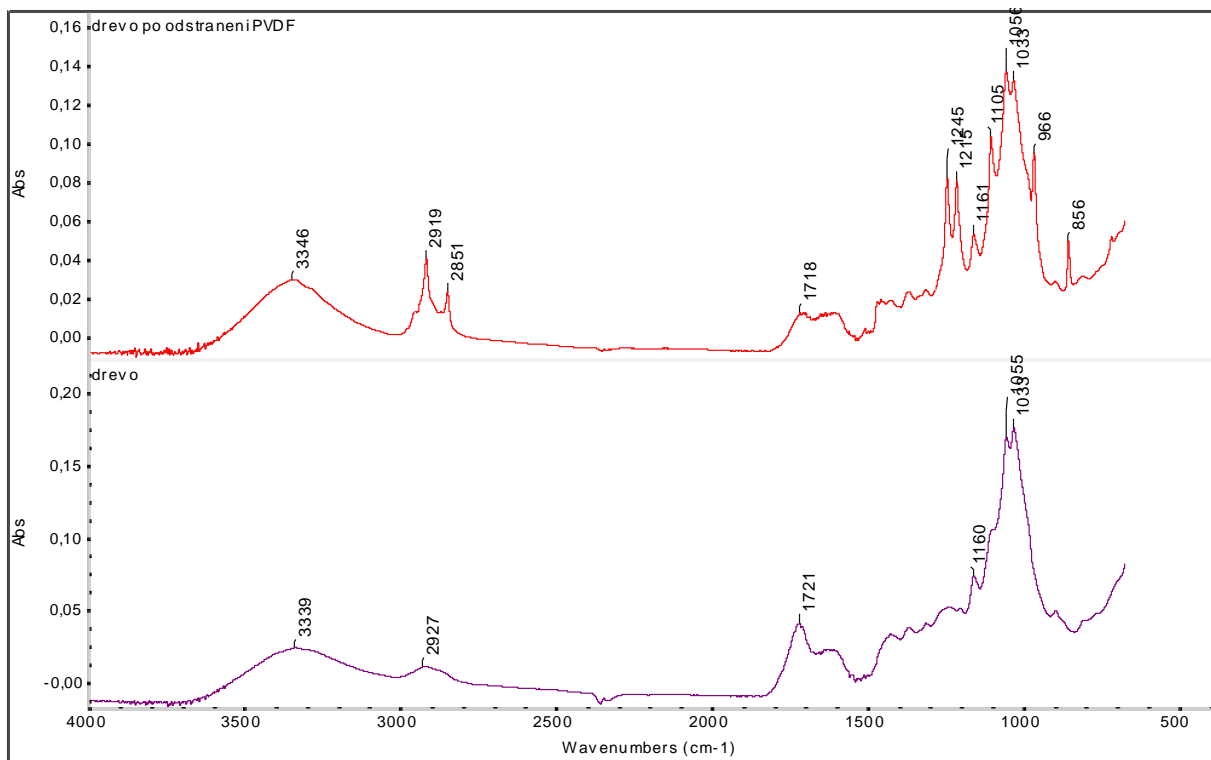
Graf 5 Ukázka spekter prokazujících přítomnost Paraloidu B72 (1724 cm<sup>-1</sup>) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT)



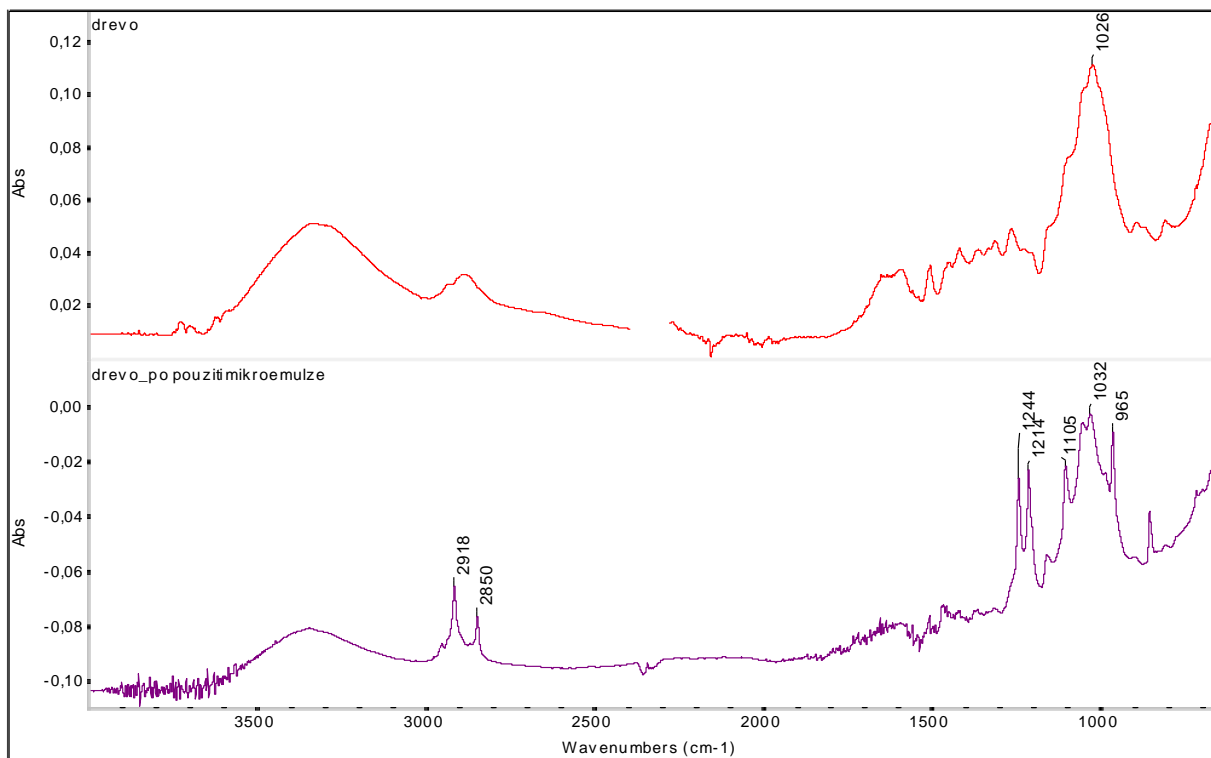
Graf 6 Ukázka spekter prokazujících přítomnost PVDF ( $1180\text{ cm}^{-1}$ ) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT)



Graf 7 Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT)



Graf 8 Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT)



Graf 9 Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT)

## Shrnutí výsledků

Rozdílné výsledky použitých metod jsou způsobeny pravděpodobně přítomností reziduí povrchově aktivní látky na povrchu vzorků (*Graf 9*). Pásky v oblasti 1215, 1245 a 2851, 2919  $\text{cm}^{-1}$ , které nepřísluší dřevu, ukazují na nedokonalé vymytí surfaktantu přítomného v čisticí mikroemulzi. Přítomnost surfaktantu na povrchu vzorků tak umožnilo vsakování kapky destilované vody. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že možnost použití vybraných nanotextilií z hlediska požadavků památkové péče vyhověly pouze nanotextilie PVDF. Ostatní nanotextilie zůstávají ve struktuře dřeva (*Tab. 13*).

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27	
PVB A																												
PVB E																												
PVB VV																												
PA																												
PE																												
PVV																												
PVDF A																												
PVDF E																												
PVDF VV																												
PVB TiO <sub>2</sub> A																												
PVB TiO <sub>2</sub> E																												
PVB TiO <sub>2</sub> VV																												
PVB Ag A																												
PVB Ag E																												
PVB Ag VV																												
P TiO <sub>2</sub> A																												
P TiO <sub>2</sub> E																												
P TiO <sub>2</sub> VV																												
P Ag A																												
P Ag E																												
P Ag VV																												
PVDF TiO <sub>2</sub> A																												
PVDF TiO <sub>2</sub> E																												
PVDF TiO <sub>2</sub> VV																												
PVDF Ag A																												
PVDF Ag E																												
PVDF Ag VV																												

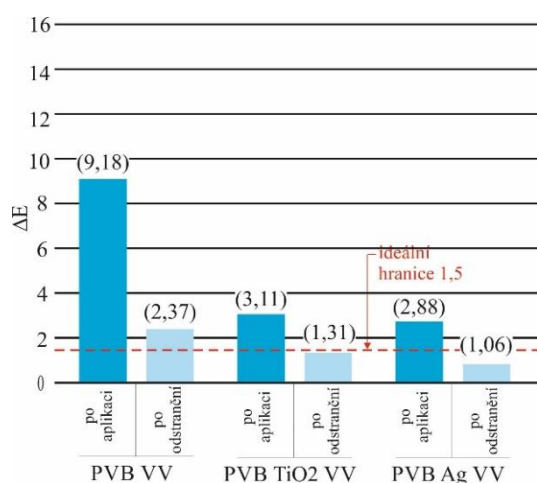
Tab. 13 Shrnutí výsledků odstranitelnosti nanotextilií pomocí infračervené spektroskopie (spolupr. VŠCHT)

Legenda:

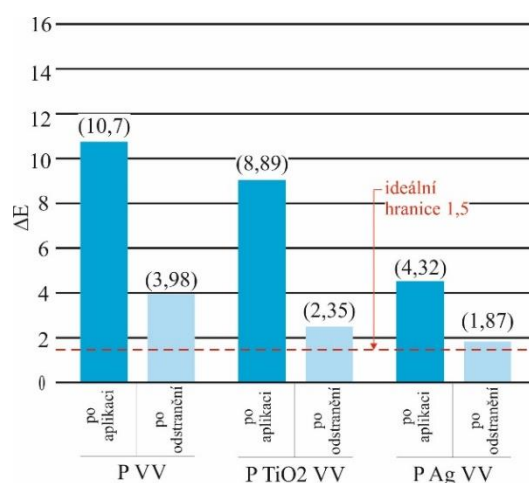
Odstranitelnost nanotextilií / Infračervená spektroskopie - ■ nanotextilie odstraněna z povrchu dřeva ■ nanotextilie zůstala na povrchu vzorku

### 6.1.6.5. Změna barevnosti po odstranění nanotextilií

Negativní barevná změna po aplikaci nanotextilií na vzorky historického dřeva byla po odstranění nanotextilií poměrně značně snížena (*Graf 10*, *Graf 11*, *Graf 12*). Přesto zůstávají barevné změny i po odstranění nanotextilií až velmi významné.



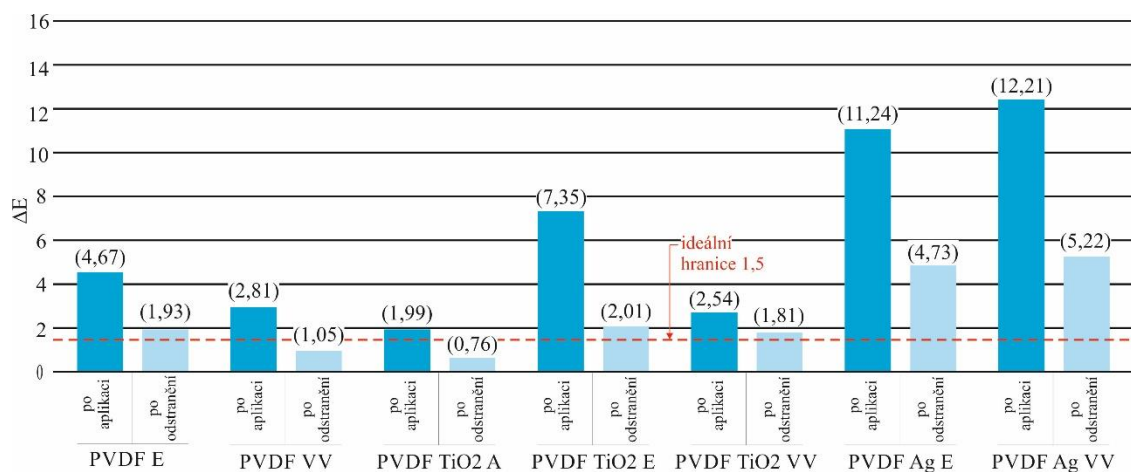
Graf 10 Změna barevnosti dřeva po odstranění nanotextilie PVB (spolupr. VŠCHT)



Graf 11 Změna barevnosti dřeva po odstranění nanotextilie P (spolupr. VŠCHT)



Výjimkou byly nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> (1,31) a Ag (1,06) s vápennou vodou, PVDF s vápennou vodou (1,05) a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s acetonem (0,76), kdy naměřené hodnoty změn barevnosti byly malé.



Graf 12 Změna barevnosti po odstranění nanotextilie PVDF (spolupr. VŠCHT)

## Shrnutí výsledků

Z dosažených výsledků změn barevnosti vzorků historického dřeva po odstranění nanotextilií, lze konstatovat, že pro možné použití vybraných nanotextilií z hlediska požadavků památkové péče nevyhovělo z původních 27 vzorků pouze 9 nanotextilií (Tab. 14).

Nanotextilie	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27	
PVB A																												
PVB E																												
PVB VV																												
PA																												
PE																												
PVV																												
PVDF A																												
PVDF E																												
PVDF VV																												
PVB TiO <sub>2</sub> A																												
PVB TiO <sub>2</sub> E																												
PVB TiO <sub>2</sub> VV																												
PVB Ag A																												
PVB Ag E																												
PVB Ag VV																												
P TiO <sub>2</sub> A																												
P TiO <sub>2</sub> E																												
P TiO <sub>2</sub> VV																												
P Ag A																												
P Ag E																												
P Ag VV																												
PVDF TiO <sub>2</sub> A																												
PVDF TiO <sub>2</sub> E																												
PVDF TiO <sub>2</sub> VV																												
PVDF Ag A																												
PVDF Ag E																												
PVDF Ag VV																												

Tab. 14 Shrnutí výsledků změn barevnosti dřeva po odstranění nanotextilií (spolupr. VŠCHT)




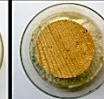
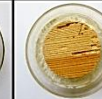










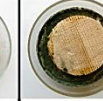


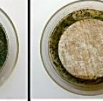




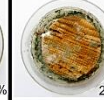
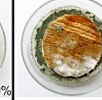
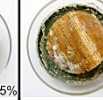
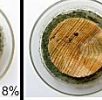
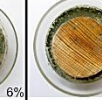
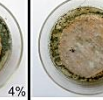
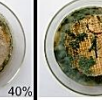
Legenda:

Změna barevnosti po odstranění nanotextilií -  vzorek dřeva bez změny barevnosti  vzorek dřeva s barevnou změnou

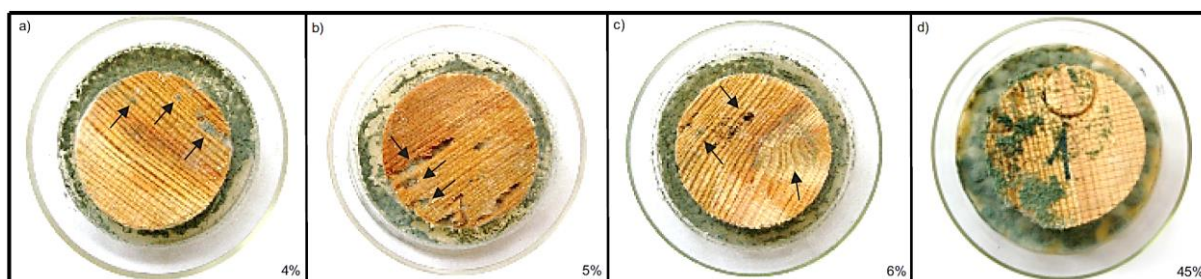
### 6.1.6.6. Biocidní účinnost

Biologickou destrukci bývají v různé míře zasaženy jak novodobé, tak i historické objekty. Pravá příčina biodegradace bývá často zaměňována za důsledky působení klimatických degradačních vlivů. Odstranění biotických činitelů tím bývá oddáleno, či vůbec znemožněno. Mikrobní napadení staveb nese sebou riziko vzniku zdravotních problémů, ale také způsobuje narušení, znehodnocení nebo úplný rozklad stavebního materiálu.

Pro biocidní zkoušky byla připravena sada dřevěných vzorků, které byly shodným postupem viz. kap. 6.1.6.1. opatřeny nanotextiliemi za pomoci adheziv<sup>57</sup>. Pro zkoušky biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty nebyla testována nanotextilií PVDF s dopanty Ag a TiO<sub>2</sub>. Důvodem byla špatná přilnavost nanotextilií k povrchu dřeva. Poté byly vzorky umístěny v laboratoři do Petriho misek s předem infikovanou živnou půdou, která byla vyrobená na základě odběru in – situ (Areál kláštera premonstrátů v Teplé), do biologického termostatu BT120 při teplotě 24°C. Růst plísní byl sledován po dobu dvou týdnů (Obr. 36a, Obr 36b).

	PVB			P			PVDF			REFEREN. VZOREK
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	
3.9.2014	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 viditelná	 čistý vzorek
15.9.2014	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 povrch bělavý bez plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 povrch bělavý bez plísně	 není viditelná bez plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 viditelná bez plísně	 malý rozvoj plísně
29.9.2014	 23% není viditelná velký rozvoj plísně	 5% není viditelná malý rozvoj plísně	 10% povrch bělavý rozvoj plísně	 20% není viditelná rozvoj plísně	 45% není viditelná velký rozvoj plísně	 18% povrch bělavý rozvoj plísně	 6% není viditelná malý rozvoj plísně	 4% není viditelná malý rozvoj plísně	 40% viditelná velký rozvoj plísně	 45% velký rozvoj plísně





















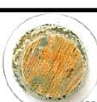


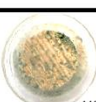
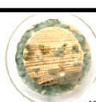

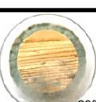

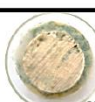

Obr. 36a Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi PVB, P a PVDF v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT)



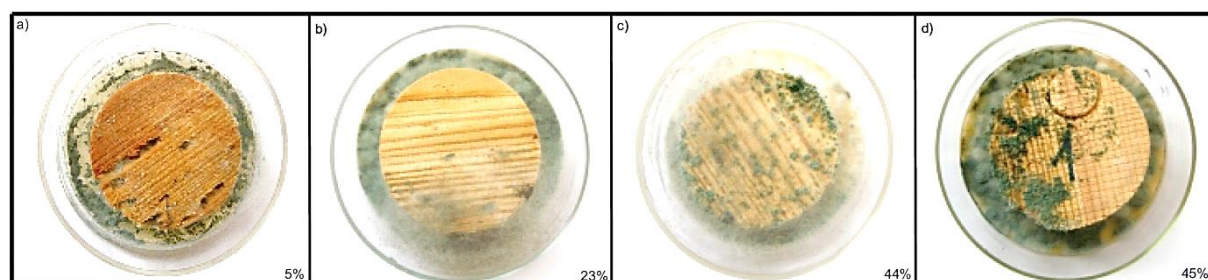
Obr. 36b Vzorky dřeva s nejlepšími výsledky vůči referenčnímu vzorku (a) PVDF s ethanolem; b) PVB s ethanolem; c) PVDF s acetonem; d) referenční vzorek) (spolupr. ČVUT)

<sup>57</sup> 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)

V případě nanotextilií PVB s dopanty Ag byly výsledky biodegradace obdobné jako u referenčního vzorku, tj. nedošlo ke zlepšení ale ani ke zhoršení biocidní účinnosti. Rozvoj plísně se pohyboval v rozmezí 43% – 44%. Nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> pozitivně ovlivnily biocidní účinnost vzorků oproti referenčnímu vzorku. Rozvoj plísně se pohyboval v rozmezí 23% - 35% (Obr. 37a, 37b).

	PVB			PVB + Ag			PVB + TiO <sub>2</sub>			REFEREN. VZOREK
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	
3.9.2014	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 čistý vzorek
15.9.2014	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 povrch bělavý bez plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 povrch bělavý rozvoj plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 povrch bělavý rozvoj plísně	 malý rozvoj plísně
29.9.2014	 není viditelná 23% velký rozvoj plísně	 není viditelná 5% malý rozvoj plísně	 povrch bělavý 10% rozvoj plísně	 není viditelná 44% velký rozvoj plísně	 není viditelná 43% velký rozvoj plísně	 povrch bělavý 43% velký rozvoj plísně	 není viditelná 23% rozvoj plísně	 není viditelná 35% rozvoj plísně	 povrch bělavý 25% rozvoj plísně	 45% velký rozvoj plísně





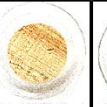


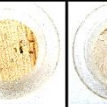















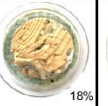
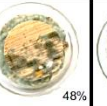
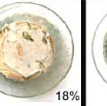
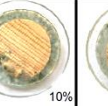
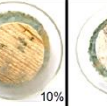
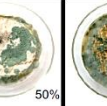

Obr. 37a Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi PVB, PVB s dopanty Ag a PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT)



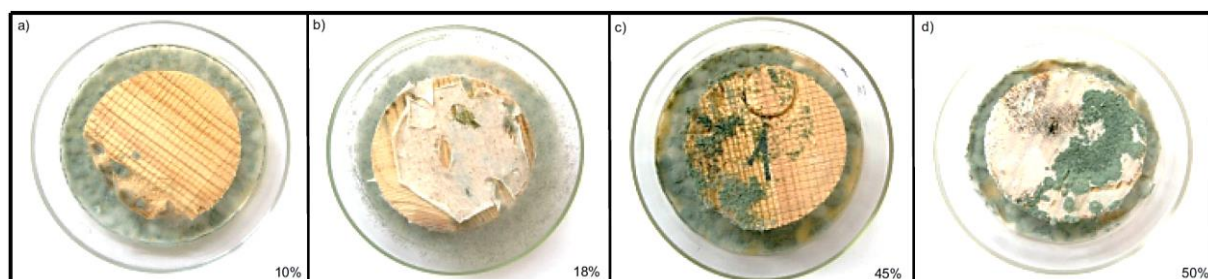
Obr. 37b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi PVB s/bez dopanty/ů Ag a TiO<sub>2</sub> s referenčním vzorkem (a) PVB s ethanolem; b) PVB s TiO<sub>2</sub> a ethanolem; c) PVB s Ag a acetonem; d) referenční vzorek) (spolupr. ČVUT)

V případě nanotextilií P s dopanty Ag došlo ve dvou případech (aceton, vápenná voda) ke zlepšení biocidní účinnosti (rozvoj plísně 18%) vůči referenčnímu vzorku. V případě ethanolu došlo ke zhoršení biocidní účinnosti oproti referenčnímu vzorku (rozvoj plísně 48%). Nanotextilie P s dopanty TiO<sub>2</sub> (aceton, ethanol) pozitivně ovlivnily biocidní účinnost vzorků oproti referenčnímu vzorku. Rozvoj plísně byl 10%. V případě nanotextilie P s TiO<sub>2</sub>

a vápennou vodou došlo k významnému zhoršení biocidní účinnosti oproti referenčnímu vzorku (rozvoj plísně 50%) (Obr. 38a, 38b).

	P			P + Ag			P + TiO <sub>2</sub>			REFEREN. VZOREK
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	
3.9.2014	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 povrch bělavý	 čistý vzorek
15.9.2014	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 povrch bělavý bez plísně	 není viditelná bez plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 povrch bělavý bez plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 není viditelná bez plísně	 povrch bělavý malý rozvoj plísně	 malý rozvoj plísně
29.9.2014	 není viditelná rozvoj plísně 20%	 není viditelná rozvoj plísně 45%	 povrch bělavý malý rozvoj plísně 18%	 není viditelná malý rozvoj plísně 18%	 není viditelná velký rozvoj plísně 48%	 povrch bělavý malý rozvoj plísně 18%	 není viditelná malý rozvoj plísně 10%	 není viditelná malý rozvoj plísně 10%	 povrch bělavý velký rozvoj plísně 50%	 velký rozvoj plísně 45%

Obr. 38a Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi P, P s dopanty Ag a P s dopanty TiO<sub>2</sub> v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT)



Obr. 38b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi P s/bez dopanty/ů Ag a TiO<sub>2</sub> (a) P s TiO<sub>2</sub> acetonem; b) P s Ag a vápennou vodou; c) referenční vzorek; d) P s TiO<sub>2</sub> a vápennou vodou) (spolupr. ČVUT)

## Shrnutí výsledků

Z příložené fotodokumentace je zřejmé, že nanotextilie pozitivně ovlivnily (zvýšily) biocidní účinnost dřeva vůči neošetřenému vzorku. Celkový rozvoj plísně na referenčním vzorku byl 45 %. Nejlepších výsledků (malý rozvoj plísně) došlo v případě nanotextilie PVDF s ethanolom (4% rozvoj plísně), dále pak u nanotextilie PVB s ethanolom (5% rozvoj plísně) a v neposlední řadě v případě nanotextilie PVDF s acetonem (6% rozvoj plísně) (Obr. 36b).

Dále lze z dosažených výsledků konstatovat, že nanotextilie s dopanty Ag a TiO<sub>2</sub> měly daleko nižší biocidní účinnosti než v případě nanotextilií bez dopantů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nanotextilií PVDF s ethanolem, PVB s ethanolem a PVDF s acetonem, kdy byla biocidní účinnosti nanotextilií oproti referenčnímu vzorku o 91,2 – 86,7 % vyšší. Nejhorších výsledků bylo docíleno v případě nanotextilií P s dopanty Ag s ethanolem a P s dopanty TiO<sub>2</sub> s vápennou vodou, kdy růst plísní byl až o 5% vyšší než u samotného referenčního vzorku dřeva (Obr. 39). Celkový přehled dosažených výsledků biocidní účinnosti nanotextilií je uveden v Tab. 15.

REFEREN. VZOREK	PVDF	PVB	PVDF	P + Ag	P + TiO <sub>2</sub>
	Ethanol	Ethanol	Aceton	Ethanol	Vápenná voda
velký rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná velký rozvoj plísně	povrch bělavý velký rozvoj plísně

Obr. 39 Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi P s/bez dopanty/ů Ag a TiO<sub>2</sub> (a) P s TiO<sub>2</sub> acetonem; b) P s Ag a vápennou vodou; c) referenční vzorek; d) P s TiO<sub>2</sub> a vápennou vodou) (spolupr. ČVUT)

Nanotextilie	PVBA	PVBE	PVBVV	PA	PE	PVV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB Ag A	PVB Ag E	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P Ag A	P Ag E	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF Ag A	PVDF Ag E	PVDF Ag VV
	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.8	č.9	č.10	č.11	č.12	č.13	č.14	č.15	č.16	č.17	č.18	č.19	č.20	č.21	č.22	č.23	č.24	č.25	č.26	č.27
Biocidní účinnost	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗

Tab. 15 Shrnutí výsledků biocidní účinnosti nanotextilií na povrchu dřeva

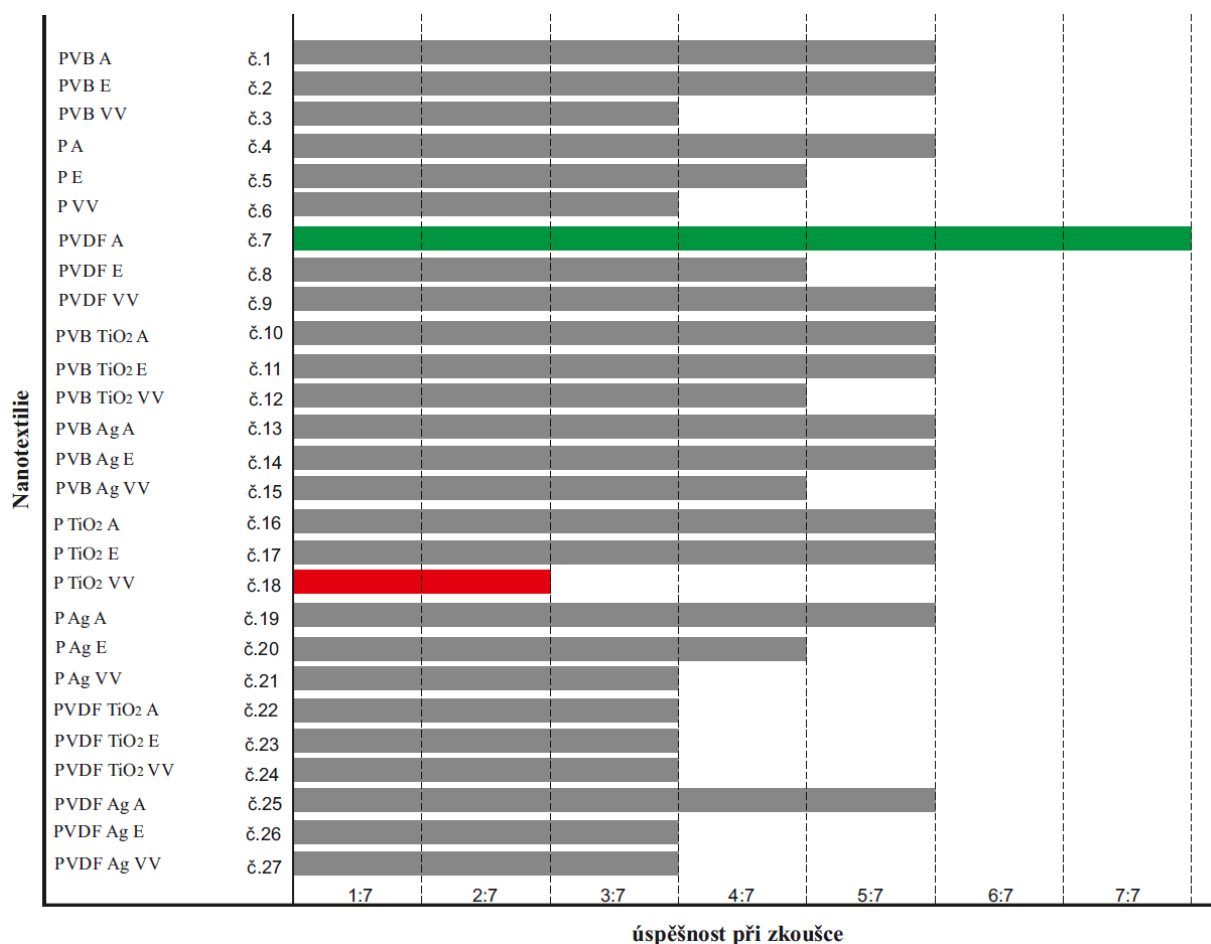
Legenda:

Biocidní účinnost nanotextilií - ✓ značně zvýšená biocidní účinnost dřeva ✓ zvýšený biocidní účinnost dřeva  
✗ zhoršená biocidní účinnost dřeva

### 6.1.6.7. Výsledky experimentálních zkoušek nanotextilií

Z dosažených výsledků experimentálního výzkumu (přilnavost, skenovací elektronová mikroskopie, změna barevnosti po aplikaci, odstranitelnost, změna barevnosti po odstranění a biocidní účinnost) je zřejmé, že nejlepších výsledků bylo docíleno pouze v případě jedné nanotextilie, konkrétně u nanotextilie **PVDF bez dopantů s acetonem**, která splnila veškeré požadavky jak po stránce stavebně-technické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí.

Nejhorších výsledků bylo docíleno u nanotextilie P s dopanty TiO<sub>2</sub> s vápennou vodou (*Graf 13*).



Graf 13 Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanotextilií na povrch historického dřeva

Pozn. Dosažené výsledky byly získány za okrajových podmínek při aplikaci nanotextilií na povrch historického dřeva byly: teplota 23°C, relativní vlhkost 52%.

## 6.1.7. Experimentální zkoušky nanotextilií na povrchu historické omítky

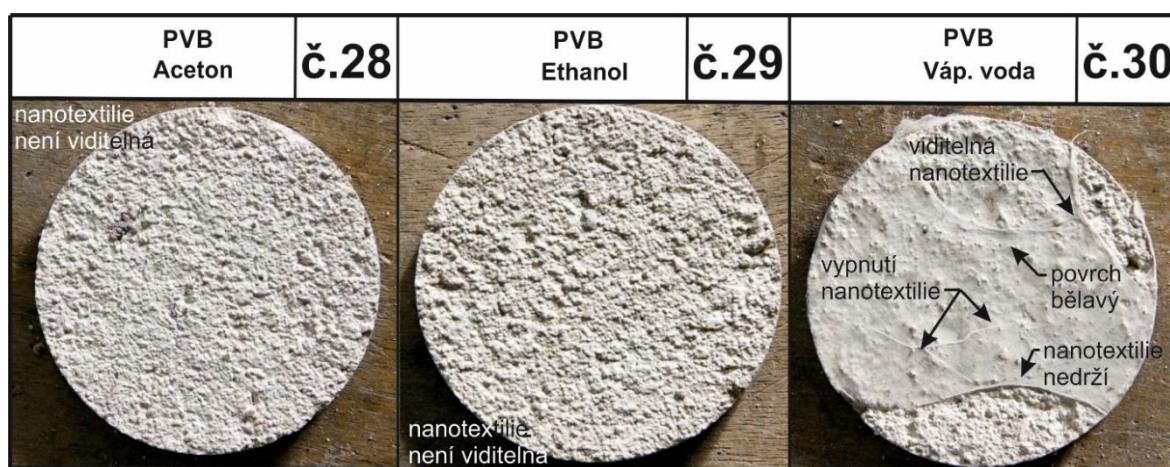
### 6.1.7.1. Přílnavost nanotextilií

Zkušební vzorky byly opatřeny nanotextiliemi bez/s dopantů/dopanty za pomoci vybraných adheziv viz. 6.1.5. a následně vizuálně posouzeny<sup>58</sup>.

Z dosažených výsledků přílnavosti „čistých“ nanotextilií (Obr. 40a) je zřejmé, že v případě použití organických adheziv, tj. acetonu a ethanolu, došlo po aplikaci nanotextilií k rozpuštění vláken do struktury omítky. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti vzorku (vzorek č. 28, 29, 31, 32, 34). U nanotextilie PVDF s ethanolem (vzorek č. 35) byla nanotextilie lehce viditelná. V případě vápenné vody, nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury omítky (vzorek č. 30, 33, 36). Nanotextilie zůstaly na povrchu vzorku viditelné (Obr. 40b, 40c, 40d).

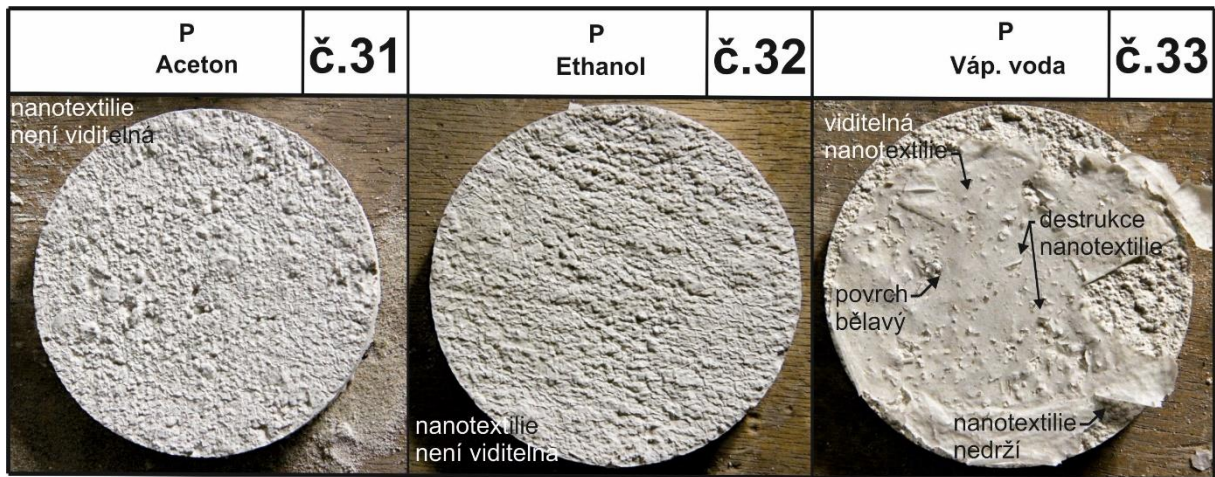
PVB			Paraloid B72			PVDF		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.28	referenční vzorek č.29	referenční vzorek č.30	referenční vzorek č.31	referenční vzorek č.32	referenční vzorek č.33	referenční vzorek č.34	referenční vzorek č.35	referenční vzorek č.36
není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý, nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, křehká, nedrží	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	viditelná, povrch bílý, nedrží

Obr. 40a Zkušební vzorky omítek s „čistými“ nanotextiliemi

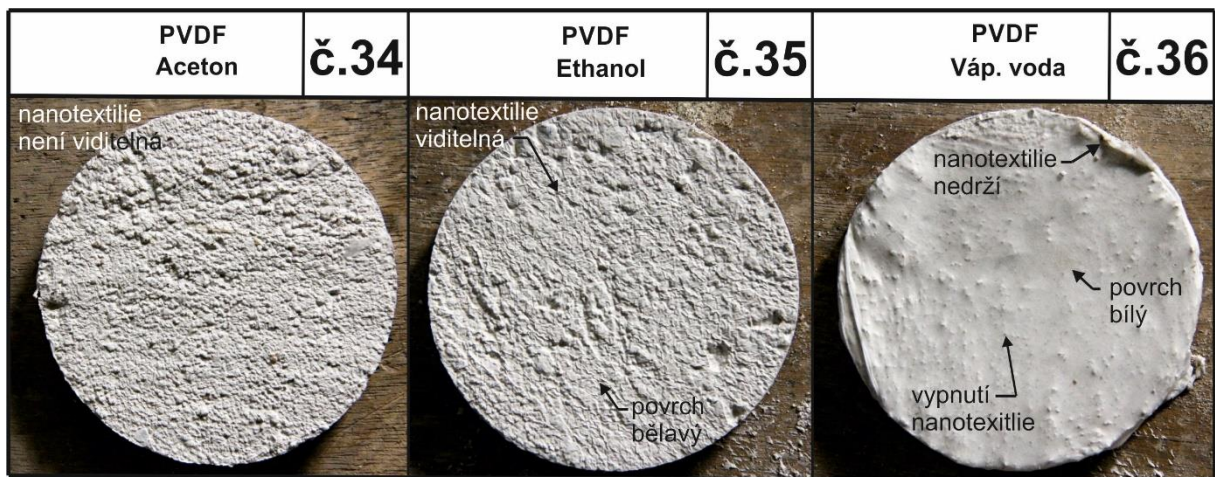


Obr. 40b Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB

<sup>58</sup> Šmidtová, M; Kroftová, K: The possibility of using nanotextiles in the restoration and conservation of plaster. NANS 2014 (2014)



Obr. 40c Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72

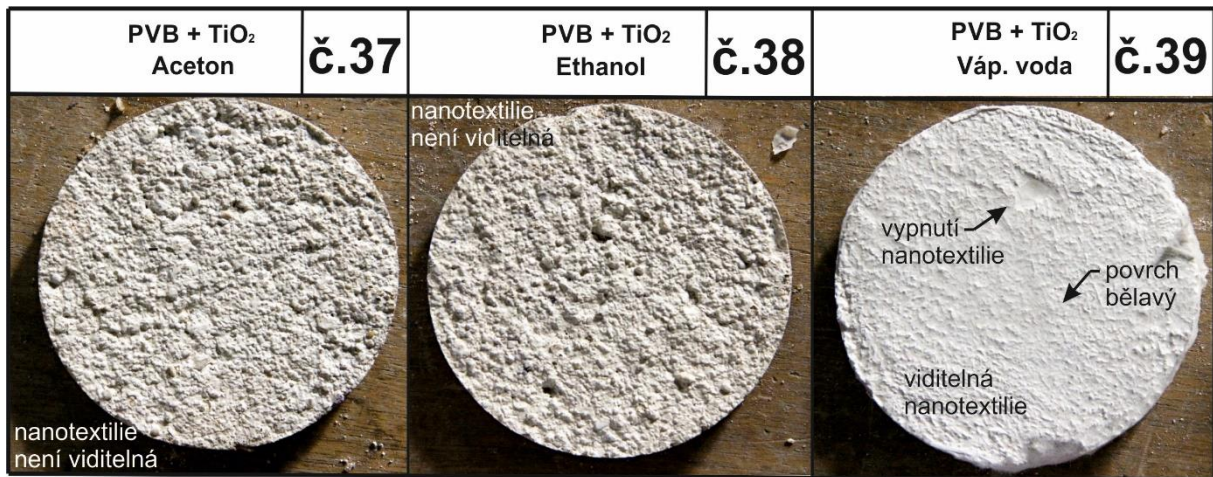


Obr. 40d Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF

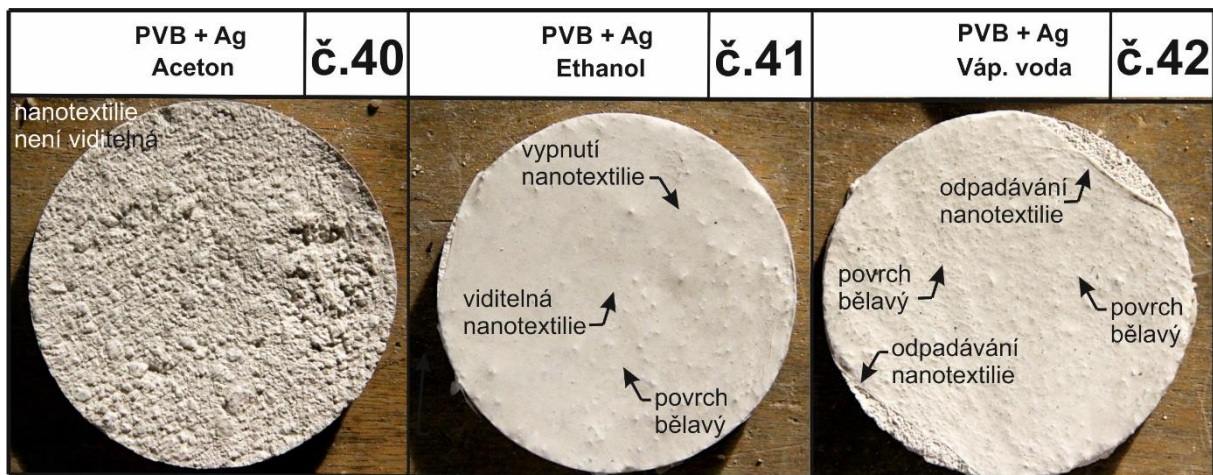
PVB			PVB + TiO <sub>2</sub>			PVB + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.28	referenční vzorek č.29	referenční vzorek č.30	referenční vzorek č.37	referenční vzorek č.38	referenční vzorek č.39	referenční vzorek č.40	referenční vzorek č.41	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. 41a Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag

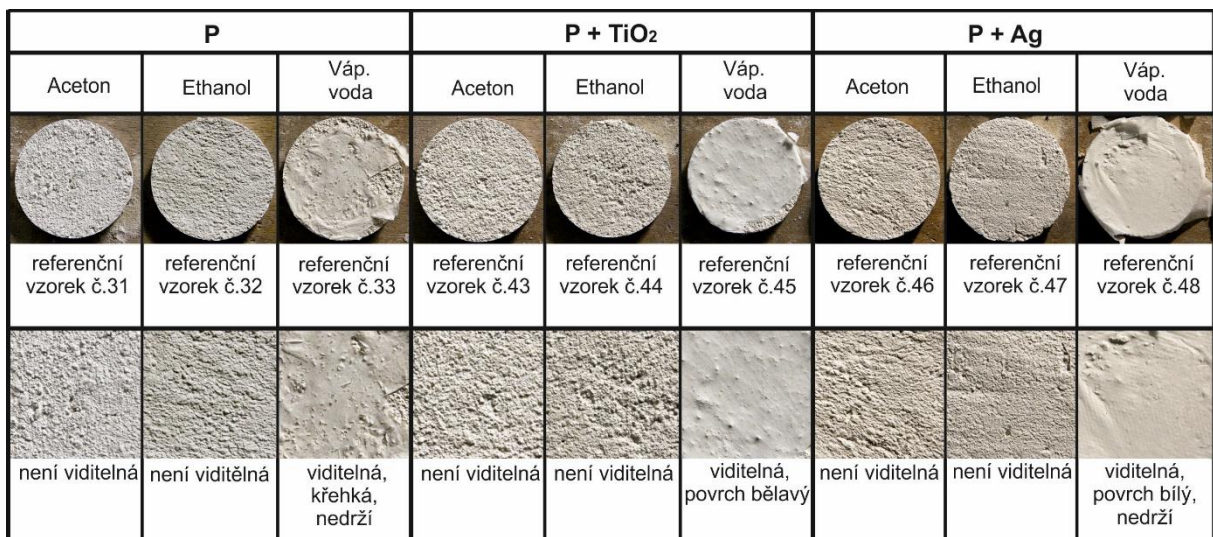




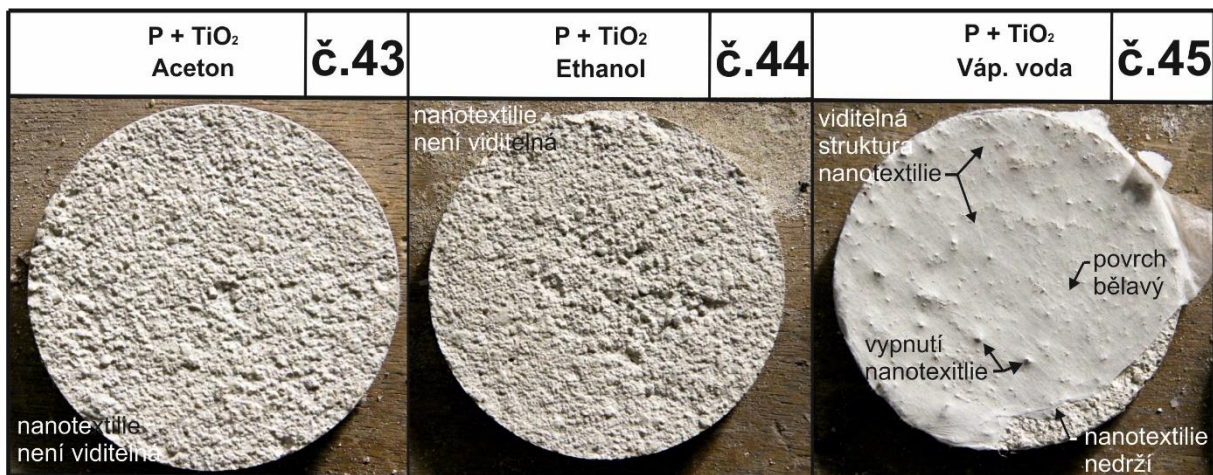
Obr. 41b Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub>



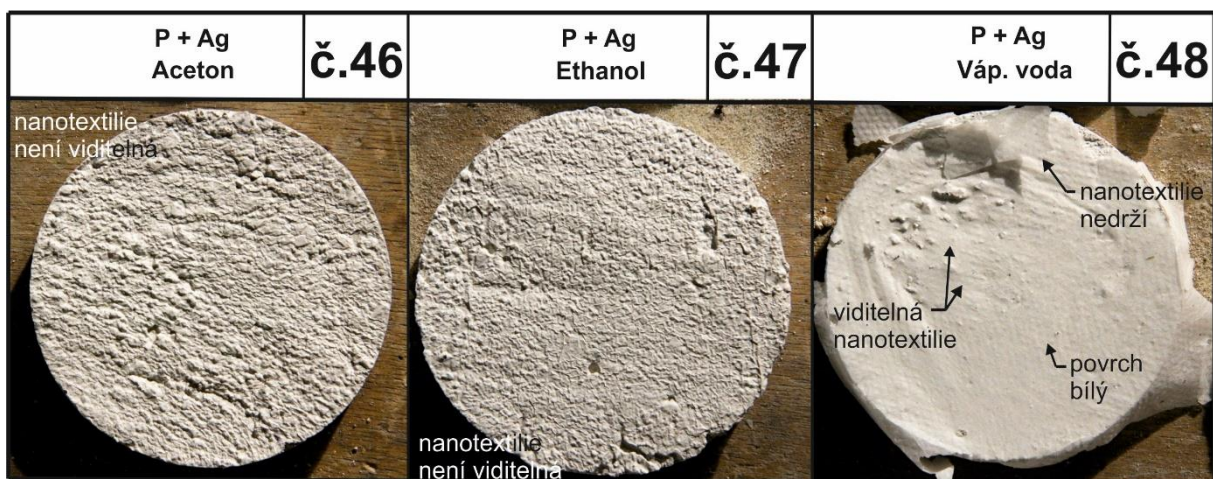
Obr. 41c Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag












Obr. 42a Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag



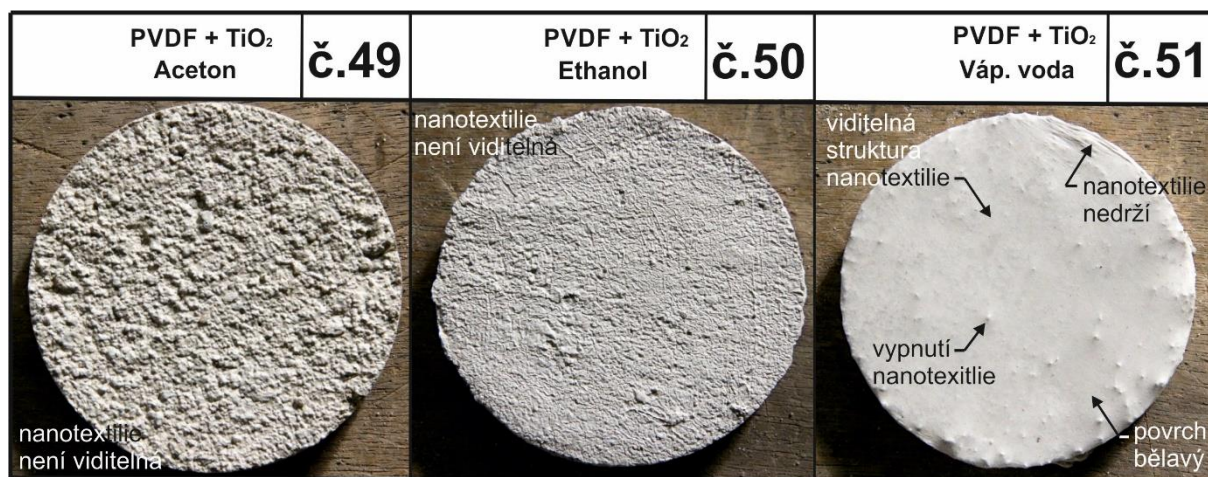
Obr. 42b Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO<sub>2</sub>



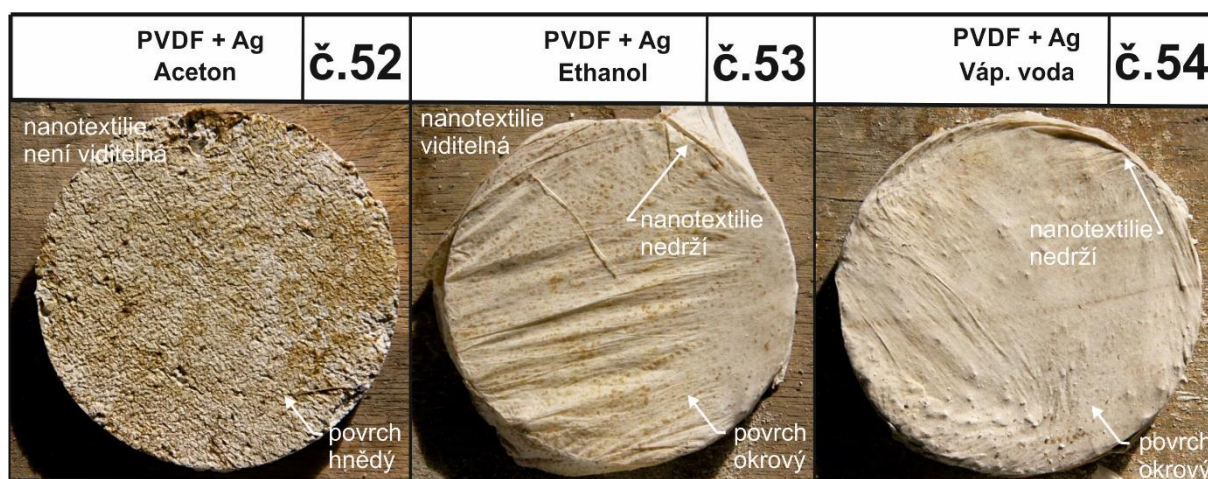
Obr. 42c Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag

PVDF			PVDF + TiO <sub>2</sub>			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. 43a Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag



Obr. 43b Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub>



Obr. 43c Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag

Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> byly obdobné jako v případě nanotextilií bez dopantů (Obr. 41a, 42a, 43a). Při použití acetonu došlo u nanotextilií PVB, P a PVDF (Obr. 41b, 41c, 42b, 42c, 43b, 43c) s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag k rozpuštění nanotextilií do struktury omítky. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti u vzorků (č. 37, 40, 43, 46, 49), výjimkou byla nanotextilie PVDF s dopanty Ag (vzorek č. 52), kdy povrch omítky byl zbarvený do hněda. V případě nanotextilií PVB, P a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem došlo opět k rozpuštění nanotextilie do struktury omítky. Vizuálně nedošlo ke změně barevnosti vzorků (vzorek č. 38, 44, 50). Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty Ag s ethanolem jsou rozdílné. Nanotextilie P byla rozpuštěna do struktury omítky a na povrchu omítky není viditelná (vzorek č. 47). V případě nanotextilie PVB zůstala nanotextilie na povrchu omítky viditelná (vzorek č. 41). 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 zbarven do lehce okrové barvy (vzorek č. 53). Vápenná voda se ukázala jako nevhodné adhezivo.

Nanotextilie s dopanty TiO<sub>2</sub> 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 P s vápennou vodou dokonce došlo k destrukci nanotextilie (vzorek č. 48). U nanotextilie PVDF byl povrch vzorku zbarvený do okrové barvy (vzorek č. 54).

### Shrnutí výsledků

Aplikace nanotextilií PVB, P a PVDF (3 bez dopantů, 3 s dopanty TiO<sub>2</sub> a 3 s dopanty Ag) na povrch „historické“ vápenné omítky byla testována pomocí tří rozpouštědel (aceton, ethanol a vápenná voda). Z dosažených výsledků bylo prokázáno, že pouze 15 nanotextilií není na povrchu vzorku viditelných a neovlivňuje původní barevnost vzorku. U nanotextilie PVDF s dopanty Ag s acetonem nebyla nanotextilie na povrchu viditelná ale způsobila významnou změnu barevnosti vzorku. V ostatních případech, lze konstatovat, že nanotextilie nesplňují požadované vlastnosti jak po stránce stavebnětechnické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Nanotextilie byly na povrchu vzorku viditelné, v řadě případů docházelo k jejich deformaci a defektům a v neposlední řadě značně způsobily změnu barevnosti vzorku.

Celkové shrnutí výsledků aplikace nanotextilií bez/s dopantů/y na povrch historických omítek je uveden v Tab. 16.

Nanotextilie	č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54
PVB A	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗
PVB E																											
PVB VV																											
P A																											
P E																											
P VV																											
PVDF A																											
PVDF E																											
PVDF VV																											
PVB TiO <sub>2</sub> A																											
PVB TiO <sub>2</sub> E																											
PVB TiO <sub>2</sub> VV																											
PVB Ag A																											
PVB Ag E																											
PVB Ag VV																											
P TiO <sub>2</sub> A																											
P TiO <sub>2</sub> E																											
P TiO <sub>2</sub> VV																											
P Ag A																											
P Ag E																											
P Ag VV																											
PVDF TiO <sub>2</sub> A																											
PVDF TiO <sub>2</sub> E																											
PVDF TiO <sub>2</sub> VV																											
PVDF Ag A																											
PVDF Ag E																											
PVDF Ag VV																											

Tab. 16 Shrnutí výsledky aplikace nanotextilií na povrch historické omítky s vybranými adhezivy

Legenda:

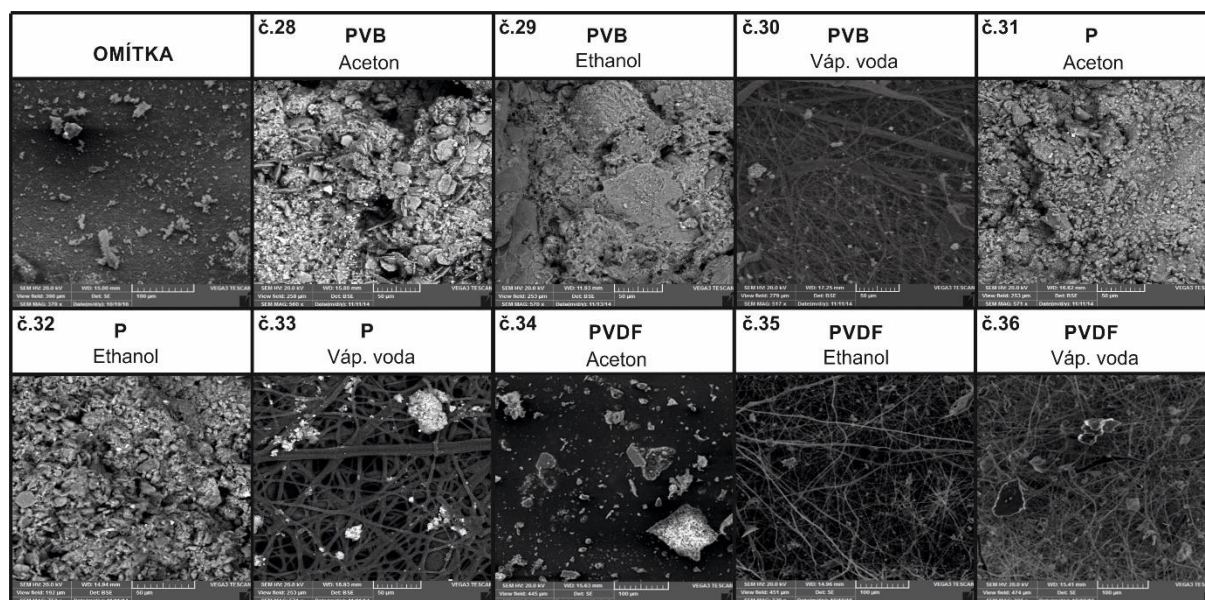
Aplikace - ■ nanotextilie na povrchu vzorku nebyla viditelná ■ nanotextilie na povrchu vzorku byla viditelná

### 6.1.7.2. Skenovací elektronové mikroskopie

Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (Obr. 44, 44a) potvrdily, že při aplikaci nanotextilií PVB, P a PVDF pomocí acetonu (vzorek č. 28, 31, 34) a ethanolu (vzorek č. 29, 32) došlo k rozrušení vlákněné struktury nanotextilií. Výjimkou byla nanotextilie PVDF s ethanolem (vzorek č. 35). V ostatních případech nanotextilií, tj. PVB, P a PVDF s vápennou vodou (vzorek č. 30, 33, 36), byla prokázána viditelná struktura nanotextilií na povrchu historické omítky.

PVB			P			PVDF		
č.28 Aceton	č.29 Ethanol	č.30 Váp. voda	č.31 Aceton	č.32 Ethanol	č.33 Váp. voda	č.34 Aceton	č.35 Ethanol	č.36 Váp. voda
není viditelná	není viditelná	viditelná, povrch bělavý nedrží	není viditelná	není viditelná	viditelná, křehká, nedrží	není viditelná	viditelná, povrch bělavý	viditelná, povrch bílý, nedrží

Obr. 44 SEM nanotextilií PVB, P a PVDF na vzorcích omítky při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)



Obr. 44a Detaily SEM vzorků omítek před a po aplikaci nanotextilie PVB, P a PVDF

PVB			PVB + TiO <sub>2</sub>			PVB + Ag		
č.28 Aceton	č.29 Ethanol	č.30 Váp. voda	č.37 Aceton	č.38 Ethanol	č.39 Váp. voda	č.40 Aceton	č.41 Ethanol	č.42 Váp. voda
není viditeľná	není viditeľná	viditeľná, povrch bĕlavý, nedrží	není viditeľná	není viditeľná	viditeľná, povrch bĕlavý	není viditeľná, povrch svĕtle okrový	nerozpuštĕná, povrch bĕlavý	nerozpuštĕná, povrch bĕlavý

Obr. 45 SEM nanotextilií PVB bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)

č.37 PVB + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.38 PVB + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.39 PVB + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.40 PVB + Ag Aceton	č.41 PVB + Ag Ethanol	č.42 PVB + Ag Váp. voda

Obr. 45a Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

P			P + TiO <sub>2</sub>			P + Ag		
č.31 Aceton	č.32 Ethanol	č.33 Váp. voda	č.43 Aceton	č.44 Ethanol	č.45 Váp. voda	č.46 Aceton	č.47 Ethanol	č.48 Váp. voda
								bez SEM, nanotextilie odpadla
není viditeľná	není viditeľná	viditeľná, křehká, nedrží	není viditeľná	není viditeľná	viditeľná, povrch bĕlavý	není viditeľná	není viditeľná	viditeľná, povrch bílý, nedrží

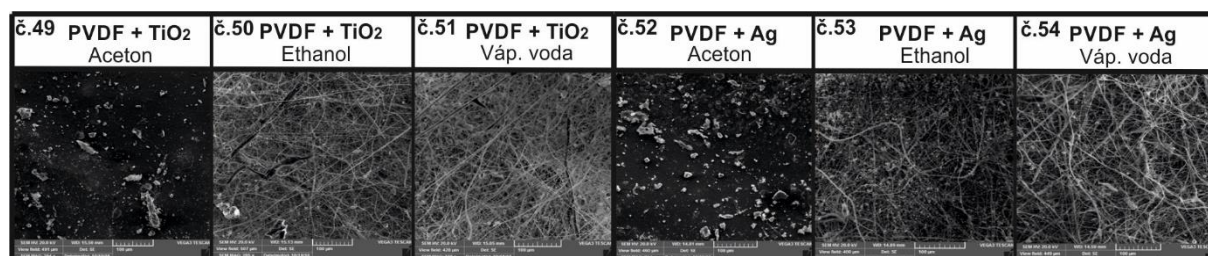
Obr. 46 SEM nanotextilií P bez/s dopantů/y na vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT)

č.43 P + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.44 P + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.45 P + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.46 P + Ag Aceton	č.47 P + Ag Ethanol	č.48 P + Ag Váp. voda
					bez SEM, nanotextilie odpadla

Obr. 46a Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií P s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

PVDF			PVDF + TiO <sub>2</sub>			PVDF + Ag		
č.34 Aceton	č.35 Ethanol	č.36 Váp. voda	č.49 Aceton	č.50 Ethanol	č.51 Váp. voda	č.52 Aceton	č.53 Ethanol	č.54 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. 47 SEM nanotextilií PVDF bez/s dopantů/y na vzorcích omítek při zvětšení 588x  
(spolupr. VŠCHT)



Obr. 47a Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag

Výsledky skenovací elektronové mikroskopie vzorků historických omítek (Obr. 45, 45a, 46, 46a, 47, 47a) opatřených nanotextiliemi PVB, P a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> (vzorek č. 37 43, 49) a Ag (vzorek č. 40, 46, 52) s acetonem ukázaly rozrušení vlákněné struktury nanotextilií. Obdobných výsledků, tj. rozrušení vlákněné struktury nanotextilií, došlo i v případě použitého ethanolu, konkrétně u nanotextilií PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> (vzorek č. 38), P s dopanty TiO<sub>2</sub> (vzorek č. 44) a P s dopanty Ag (vzorek č. 47). Výjimkou byla nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem (vzorek č. 50). Nanotextilie na povrchu vzorku nebyla opticky viditelná. Snímky z elektronové mikroskopie však potvrdily viditelnou strukturu nanotextilie na povrchu vzorku historické omítky. V ostatních případech nanotextilií, tj. nanotextilie PVB s dopanty Ag s ethanolem (vzorek č. 41) a nanotextilie PVDF s dopanty Ag s ethanolem (vzorek č. 53), byla skenovací elektronovou mikroskopií potvrzena viditelná struktura nanotextilií na povrchu historické omítky. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v případě nanotextilií PVB, P a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> (vzorek č. 39, 45, 51) a Ag (vzorek č. 42, 54) s vápennou vodou. Snímek ze skenovací elektronové mikroskopie u nanotextilie P s dopanty Ag při použití vápenné vody (vzorek č. 48) nebyl pořízen. Důvodem bylo odpadnutí nanotextilie z povrchu vzorku historické omítky.

## Shrnutí výsledků

Z dosažených výsledků skenovací elektronové mikroskopie „historické“ vápenné omítky je zřejmé, že v případě nanotextilií PVB, P a PVDF bez/s dopantů/y s acetonem došlo k rozrušení vlákně struktury nanotextilií. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v případě použitého ethanolu. Výjimkou byly nanotextilie PVDF bez/s dopantů/y a PVB s dopantem Ag. Zajímavých výsledků bylo dosaženo u nanotextilie PVDF s dopantem TiO<sub>2</sub> s ethanolem. Nanotextilie nebyla na povrchu vzorku viditelná. Snímky skenovací elektronové mikroskopie však prokázaly jasně viditelnou strukturu nanovláken. V případě vápenné vody (PVB, P a PVDF) jako adheziva byla u všech vzorků omítek viditelná struktura nanotextilií. Výjimkou byla nanotextilie P s dopantem Ag a vápennou vodou, kdy nanotextilie z povrchu historické omítky odpadla (Tab. 17).

<b>Nanotextilie</b>	PVBA	PVBE	PVBVV	PA	PE	PVV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB Ag A	PVB Ag E	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P Ag A	P Ag E	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF Ag A	PVDF Ag E	PVDF Ag VV
	č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54
<b>SEM</b>	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	-	✗	✓	✓	✗	✓	✓

Tab. 17 Shrnutí výsledků SEM historických omítek s nanotextiliemi

Legenda:

SEM - ✓ viditelná struktura nanotextilie ✗ nanotextilie rozpuštěna do struktury omítky - nanotextilie odpadla

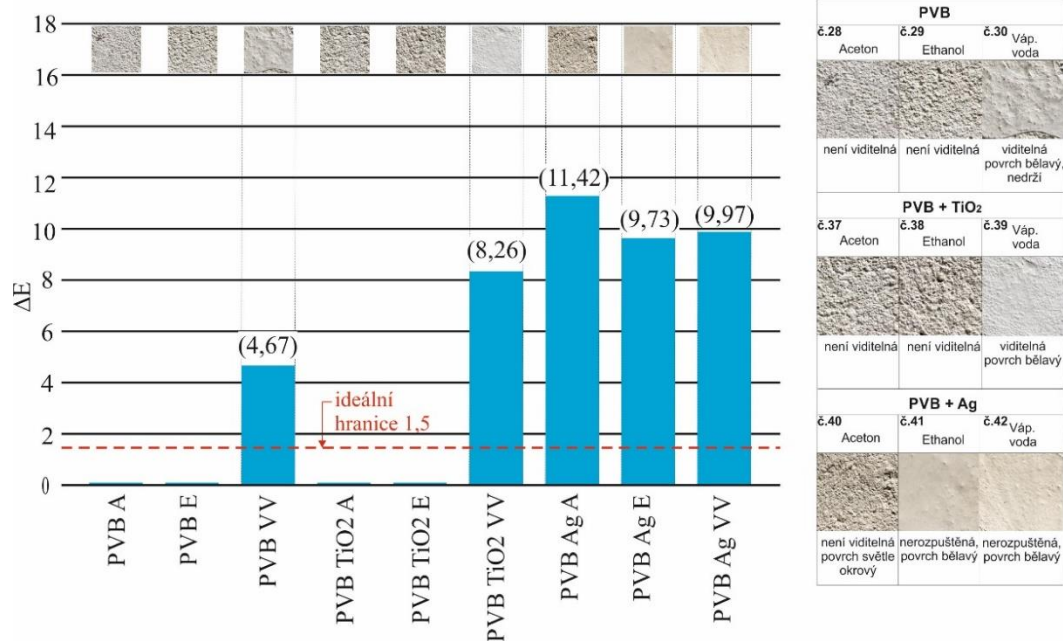
### 6.1.7.3. Změna barevnosti po aplikaci nanotextilií

Obdobně jako v případě historického dřeva (kap. 6.1.6.3.) bylo provedeno měření míry změn barevnosti historických omítek po aplikaci nanotextilií<sup>59</sup>.

Naměřené výsledky ukázaly, že nanotextilií PVB bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> s organickými rozpouštědly neovlivnily změnu barevnosti historické omítky, tj. naměřené hodnoty byly v intervalu <0; 0,2>. V případě nanotextilie PVB s vápennou vodou byla naměřená hodnota barevné změny velmi významná (4,67). V ostatních případech nanotextilií PVB s dopantem TiO<sub>2</sub> (8,26) a Ag (9,97) s vápennou vodou, PVB s dopantem Ag s ethanolem (9,73) a acetonem (11,42) byly barevné změny silné (Graf 14).

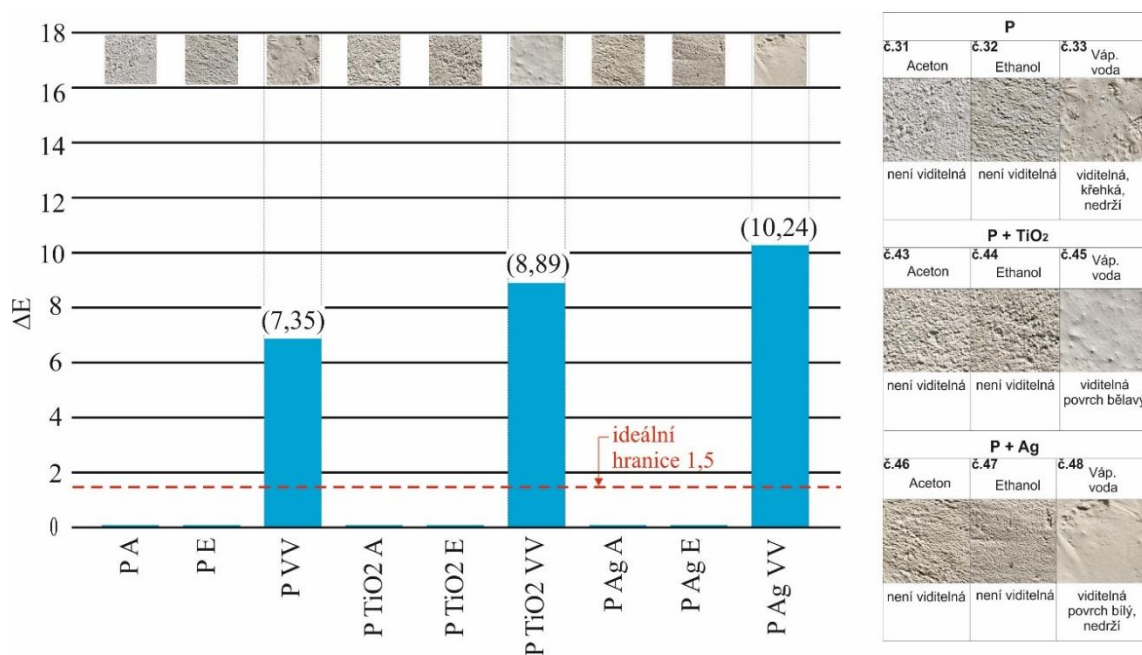
<sup>59</sup> Kroftová, K.; Šmidtová, M.: Determination of properties of selected nanotextiles – resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness, Structural faults and repair, International Conference, London. (2014)





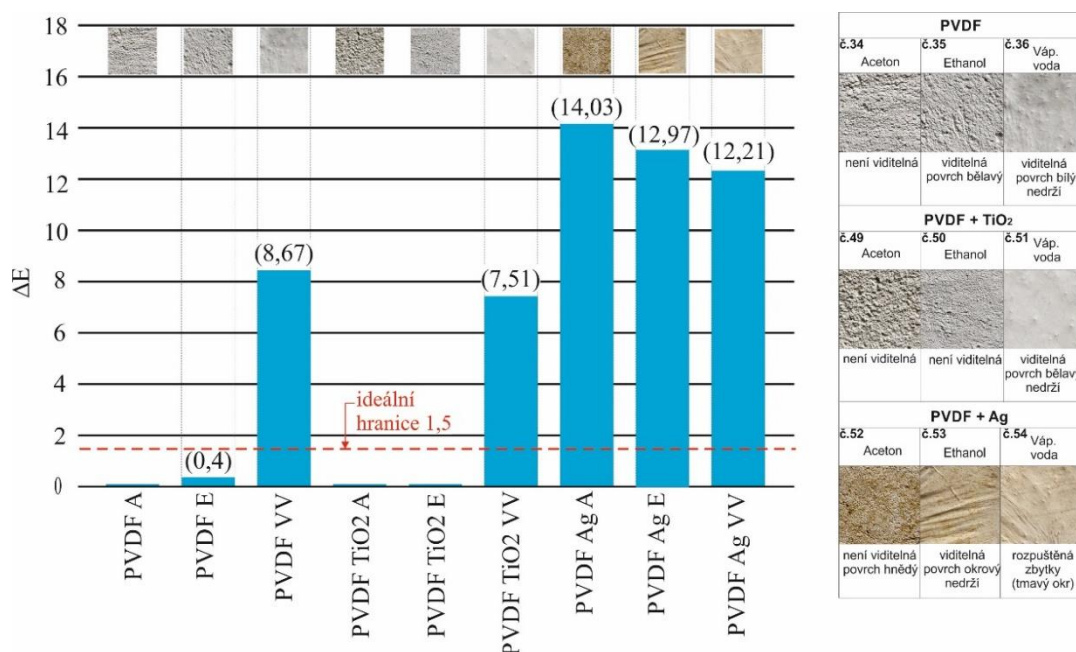
Graf 14 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVB (spolupr. VŠCHT)

Vzorky historických omítek opatřených nanotextiliemi P měly daleko lepší výsledky, než bylo dosaženo u nanotextilie PVB. V případě organických rozpouštědel nedošlo k žádné změně barevnosti, tj. naměřené hodnoty byly zanedbatelné. V případě vápenné vody byly výsledky obdobné jako u nanotextilií PVB, kdy měření prokázalo silné barevné změny. Nejnižší změna barevnosti byla naměřena u nanotextilie PVB, kdy hodnota  $\Delta E$  dosahovala 7,35. U nanotextilie P s dopanty  $TiO_2$  byla dosažena celková míra změny barevnosti 8,89. Nejhorších výsledků, tj. 10,24 bylo naměřeno u nanotextilie P s dopanty Ag (Graf 15).



Graf 15 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií P (spolupr. VŠCHT)

Nejhorších výsledků bylo dosaženo u nanotextilie PVDF. Pouze u tří vzorků nedošlo ke změně barevnosti historické omítky, konkrétně šlo o nanotextilie PVDF bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> s acetonem a ethanolem. Nejmenší naměřená míra barevné změny, tj. velmi malá barevná změna <0,2 – 0,5>, byla naměřena u nanotextilií PVDF ethanolem (0,4). V případě nanotextilií PVDF bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> s vápennou vodou byly naměřené hodnoty změn barevnosti silné <6,0 – 12,0>. Nejhorší výsledky, tj. velmi silná změna barevnosti, byly naměřeny u nanotextilií s dopanty Ag <>12,0> (Graf 16). Celkový přehled naměřených výsledků změn barevnosti je uveden v Tabulce 18.



Graf 16 Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVDF (spolupr. VŠCHT)

Celková změna barevnosti	Vyhodnocení	Celková změna barevnosti	Vyhodnocení	
zanedbatelná (<0,2)	PVB A č.28	významná (<1,5 - 3,0>)		
	PVB E č.29			
	PVB TiO <sub>2</sub> A č.37			
	PVB TiO <sub>2</sub> E č.38			
	PA č.31			
	PE č.32			
	P TiO <sub>2</sub> A č.43			
	P TiO <sub>2</sub> E č.44			
	P Ag A č.46			
	P Ag E č.47			
velmi malá (<0,2 - 0,5>)	PVDF E (0,4) č.35	velmi významná (<3,0 - 6,0>)	PVB VV (4,67) č.30	
malá (<0,5 - 1,5>)			silná (<6,0 - 12,0>)	P VV (7,35) č.33
				PVDF TiO <sub>2</sub> VV (7,51) č.51
				PVB TiO <sub>2</sub> VV (8,26) č.39
				PVDF VV (8,67) č.36
				P TiO <sub>2</sub> VV (8,89) č.45
				PVB Ag E (9,73) č.41
				PVB Ag VV (9,97) č.42
				P Ag VV (10,24) č.48
		PVB Ag A (11,42) č.40		
				velmi silná (>12,0)
		PVDF Ag E (12,97) č.53		
		PVDF Ag A (14,03) č.52		

Tab. 18 Vyhodnocení celkové změny barevnosti

## Shrnutí výsledků

Celkově lze konstatovat, že pro použití v konzervátorsko-restaurátorské praxi, by se dalo použít pouze 14 nanotextilií z původních 27, které by neovlivnily původní originalitu a zachovaly by tak autenticitu historické omítky. U ostatních nanotextilií dochází k významné až velmi silné změně barevnosti historické omítky, což je z hlediska požadavků památkové péče nepřijatelné (Tab. 19).

Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	PA	PE	PVV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB AgA	PVB AgE	PVB AgVV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P AgA	P AgE	P AgVV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF AgA	PVDF AgE	PVDF AgVV
	č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54
Změna barevnosti po aplikaci	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗

Tab. 19 Shrnutí výsledků změn barevnosti vzorků omítky po aplikaci nanotextilií

Legenda:

Dizízní ekv. tl. vzduch. vrstvy - ✓ nanotextilie neovlivňují paropropustnost ✗ nanotextilie ovlivňují paropropustnost

### 6.1.7.4. Stanovení difuzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy

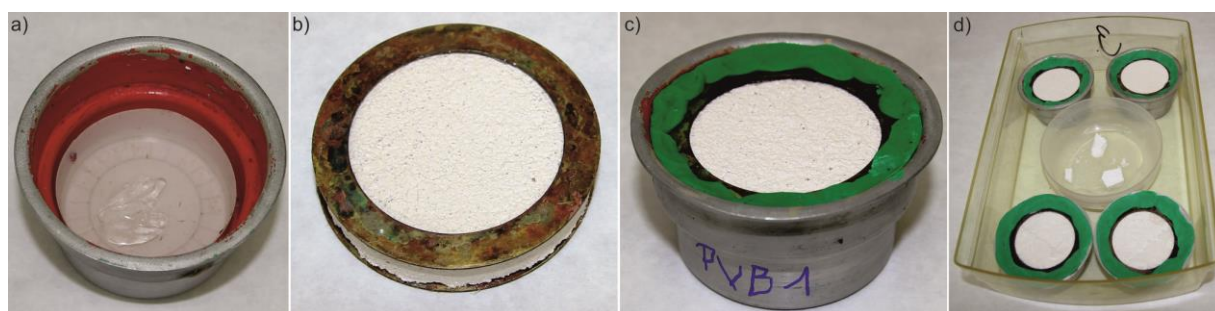
Vlhkostní vlastnosti stavebních hmot představují velmi důležité parametry, které mohou být při nesprávném použití materiálů v konstrukcích zdrojem poruch, které ve svém důsledku sniží trvanlivost a životnost stavební konstrukce a negativně ovlivní jejich funkčnost. Difúze je samovolný proces, během kterého jsou částice jedné látky rozptylovány 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 rozdílům teplot a povětrnostním vlivům. Součinitel difúze vodní páry se ve stavební praxi používá k obecnému vyjádření difuzní propustnosti stavebních materiálů pro vodní páru<sup>60</sup>.

Experimentální laboratorní zkoušky byly provedeny dle normy ČSN EN ISO 7783 – 2<sup>61</sup>. Laboratorní měření bylo provedeno na vzorcích historických omítek kruhového

<sup>60</sup> Veverka, J. a kol.: Stavební tepelná technika a energetika budov, 1. vydání. Brno: Vutium, 2006

<sup>61</sup> ČSN EN ISO 7783 – 250 Nátěrové hmoty – Povlakové materiály a povlakové systémy pro vnější zdivo a beton – Část 2: Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru (permeability) (ISO 7783-2:1999).

průřezu o průměru 60 mm, tloušťky 6 mm, pomocí metody wet cup<sup>62</sup>. Požadované vlastnosti experimentálních vzorků byly stanoveny pomocí hliníkových misek obsahujících nasycený roztok dihydrogenfosforečnanu amonného, který vytvořil atmosféru o relativní vlhkosti 95%. Z druhé strany byly uzavřeny zkušební filmem s vytvořenou relativní vlhkostí 50%. Vnější strana zkušebních vzorků byla opatřena nanotextiliemi PVB, P a PVDF bez dopantů s vápennou vodou a následně umístěna směrem do prostředí s nižší relativní vlhkostí (*Obr. 48*). Zatěsněné misky se vzorkem byly umístěny do zkušebního zařízení se stálou konstantní teplotou 23°C a podle úbytku hmotnosti v čase byly stanoveny difúzní vlastnosti zkoušeného materiálu.



*Obr. 48 Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru: a) hliníková miska obsahující nasycený roztok dihydrogenfosforečnanu amonného; b) referenční vzorek omítky; c) zkušební vzorek vsazen do hliníkových misek; d) uzavřený zkušební systém s relativní vlhkostí 50% (spolupr. VŠCHT)*

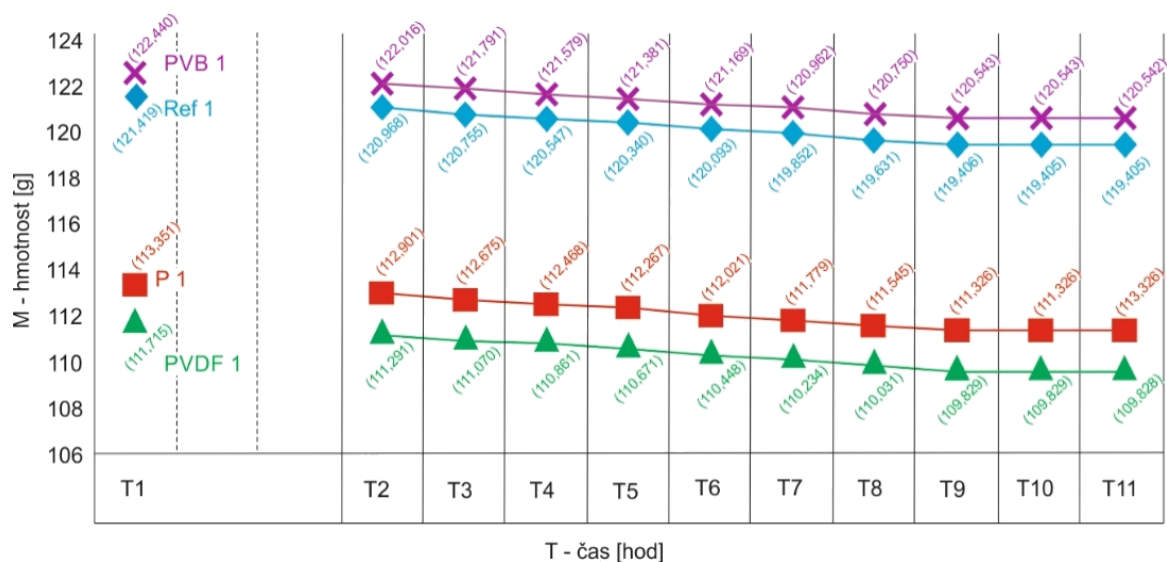
Ve stanovených časových intervalech ( $\pm 24$  h) byly vždy dva vzorky o jedné nanotextilii váženy s přesností na 0,001 g. Při standardním postupu se stanovení hmotnostního úbytku opakuje třikrát, tj. tři po sobě jdoucích dnů. Celková doba trvání zkoušky a postupný úbytek hmotnosti zkušebních vzorků je zaznamenán v tabulce (*Tab. 20*).

		M1/T1 11.10. [g]	M2/T2 14.10. [g]	M3/T3 15.10. [g]	M4/T4 16.10. [g]	M5/T5 17.10. [g]	M6/T6 18.10. [g]	M7/T7 19.10. [g]	M8/T8 20.10. [g]	M9/T9 21.10. [g]	M10/T10 22.10. [g]	M11/T11 23.10. [g]
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	126,980	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

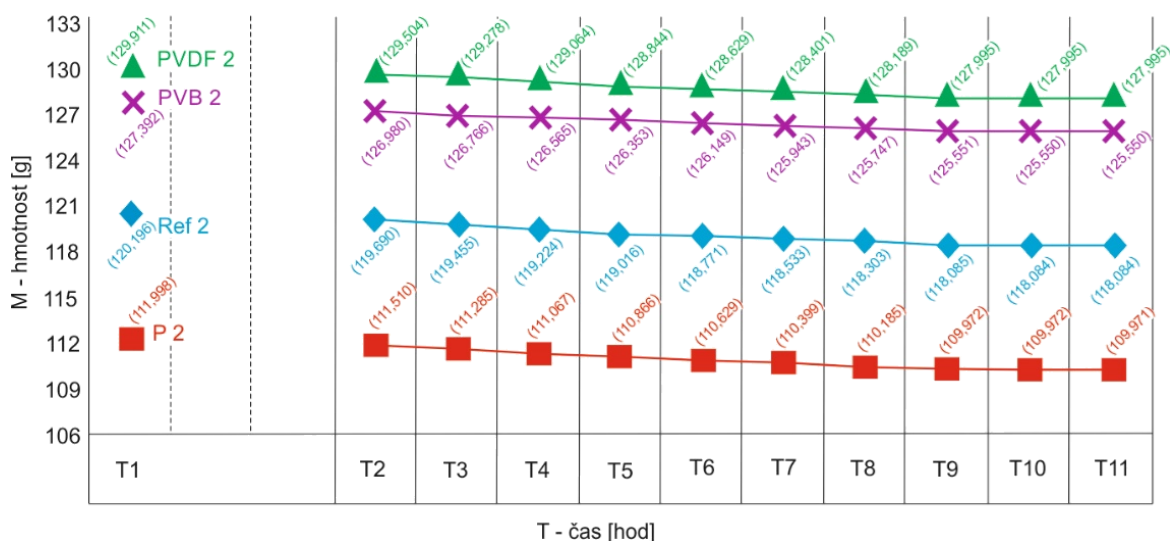
*Tab. 20 Úbytek hmotnosti zkušebních vzorků*

<sup>62</sup> Kroftová, K.; Šmidtová, M.: Determination of properties of selected nanotextiles – resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness, Structural faults and repair, International Conference, London. (2014)

Výsledky zkoušek byly zaznamenány graficky jako změna (úbytku) hmotnosti v závislosti na čase. Zkouška byla ukončena po naměření tří po sobě jdoucích hodnot, které tvořily přímkou. Pro výpočet byla brána do úvahy pouze přímková část grafu (*Graf 17, Graf 18*).



Graf 17 Grafické vyhodnocení změny (úbytku) hmotnosti vzorků 1



Graf 18 Grafické vyhodnocení změny (úbytku) hmotnosti vzorků 2

Pro každý zkušební vzorek byla vypočítána z celkového rozdílu hmotnosti pro každý časový interval míra propustnosti  $\Delta m_i$  [g/h] (*Tab. 21*).

$$\Delta m_i = (M_1 - M_2)/(T_2 - T_1)$$

kde:  $M_1, M_2$  je celková hmotnost (g) za čas  $T_1, T_2$ ; a  $T_1, T_2$  je čas (h)

		m1 11.10. [g/h]	m2 14.10. [g/h]	m3 15.10. [g/h]	m4 16.10. [g/h]	m5 17.10. [g/h]	m6 18.10. [g/h]	m7 19.10. [g/h]	m8 20.10. [g/h]	$\Delta m_i$ [g/h]
Ref	1	0,0062	0,0089	0,0087	0,0087	0,0103	0,0100	0,0092	0,0094	0,0091
	2	0,0070	0,0098	0,0096	0,0087	0,0102	0,0099	0,0095	0,0091	
PVB	1	0,0059	0,0094	0,0088	0,0083	0,0088	0,0086	0,0088	0,0087	0,0083
	2	0,0057	0,0089	0,0084	0,0089	0,0085	0,0086	0,0082	0,0082	
P	1	0,0063	0,0094	0,0086	0,0084	0,0103	0,0101	0,0098	0,0091	0,0089
	2	0,0068	0,0094	0,0091	0,0084	0,0099	0,0096	0,0089	0,0089	
PVDF	1	0,0059	0,0092	0,0087	0,0079	0,0093	0,0089	0,0085	0,0084	0,0085
	2	0,0057	0,0094	0,0089	0,0092	0,0090	0,0095	0,0088	0,0081	

Tab. 21 Míra propustnosti

Propustnost vodní páry  $V$  [ $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{den}$ ] byla vypočítána pro každý vzorek z  $\Delta m_i$  (Tab. 22)

$$V = 24 \times \Delta m_i / A_i$$

kde:  $\Delta m_i$  je míra propustnosti ( $\text{g}/\text{h}$ );  $A_i$  je plocha zkušební vzorku ( $\text{m}^2$ )

	$\Delta m_i$ [g/h]	$A_i$ [m <sup>2</sup> ]	$V$ [g/m <sup>2</sup> .den]
Ref	0,0091	0,001963	111,26
PVB	0,0083	0,001963	101,48
P	0,0089	0,001963	108,81
PVDF	0,0085	0,001963	103,92

Tab. 22 Propustnost pro vodní páru

Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy  $s_d$  [m] (Tab. 23) byl vypočítán dle vzorce:

$$s_d = 21 / V$$

kde:  $V$  je propustnost pro vodní páru ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{den}$ )

	$V$ [g/m <sup>2</sup> .den]	$s_d$ [m]
Ref	111,26	0,1887
PVB	101,48	0,2069
P	108,81	0,1930
PVDF	103,92	0,2021

Tab. 23 Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy

## Shrnutí výsledků

Z dosažených naměřených výsledků je patrné, že aplikace vybraných nanotextilií na povrchy historických omítek významně neovlivňují paropropustnost omítek. Dosažené výsledky zkoušek lze považovat za uspokojivé (Tab. 24).

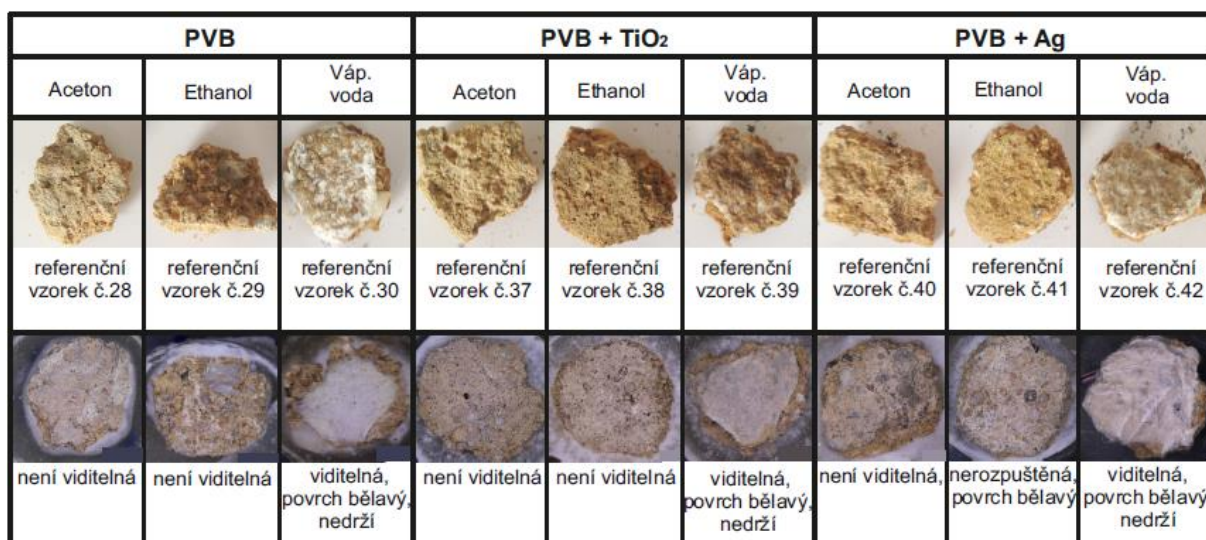
Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	P A	P E	P VV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB Ag A	PVB Ag E	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P Ag A	P Ag E	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF Ag A	PVDF Ag E	PVDF Ag VV
č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54	
Difúzní ekv. tl. vzduchové vrstvy	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tab. 24 Shrnutí výsledků difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy

### 6.1.7.5. Aplikace nanotextilií in-situ – laboratorní testování

Ověření adheze vybraných nanotextilií s povrchovou vrstvou historických omítek proběhlo nejdříve v laboratoři na Fakultě stavební ČVUT v Praze<sup>63</sup>. Přílnavost byla zjišťována na odebraných vzorcích omítky in-situ o velikosti cca 2 cm (hospodářský objekt kláštera v Teplé). Ověření adheze proběhlo při teplotě 23°C a relativní vlhkosti 52%.

Vzorky nanotextilií aplikované na reálné omítky byly také sledovány pomocí optického mikroskopu Olympus SZX9 s fotoaparátem Canon EOS 1100D (Obr. 49, Obr. 50).



Obr. 49 Aplikace nanotextilií PVB na reálných vzorcích omítky (spolupr. VŠCHT)

<sup>63</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Witzany, J.: The application of nanotextiles in the conservation of the Premonstrate monastery, REHAB 2015 – 2n.,(2015)

P			P + TiO <sub>2</sub>			P + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.31	referenční vzorek č.32	referenční vzorek č.33	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. 50 Aplikace nanotextilií P na reálných vzorcích omítky (spolupr. VŠCHT)

### Shrnutí výsledků

Výsledky přilnavosti nanotextilií PVB a P na vzorcích reálných omítek byly obdobné jako v případě laboratorních vzorků (kap.6.1.7.1.). V případě použitého acetonu a ethanolu nebyly nanotextilie na vzorcích viditelné. Výjimkou byla nanotextilie PVB s dopanty Ag a ethanollem, kdy nanotextilie zůstala na povrchu vzorku. Při použití vápenné vody jako adheziva byly nanotextilie na povrchu vzorku viditelné, špatně přilnuté a místy odpadávaly.

Nanotextilií PVDF se na vzorky reálných omítek nepodařilo aplikovat. Pro veškeré další experimentální in-situ zkoušky byly použity pouze nanotextilie PVB a P (Tab. 25).

Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	P A	P E	P VV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB Ag A	PVB Ag E	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P Ag A	P Ag E	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF Ag A	PVDF Ag E	PVDF Ag VV
	č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54
Aplikace in-situ lab.	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗

Tab. 25 Shrnutí laboratorních výsledků zkoušky přilnavosti nanotextilií na reálných vzorcích omítky

Legenda:

SEM - ✓ viditelná struktura nanotextilie ✗ nanotextilie rozpuštěna do struktury omítky — nanotextilie odpadla



### 6.1.7.6. Aplikace nanotextilií in-situ – reálné omítky

Na základě výše provedeného laboratorního testu (*kap. 6.1.7.5.*) byla provedena aplikace nanotextilií na historických vápenných omítkách hospodářského objektu v areálu kláštera premonstrátu v Teplé<sup>64</sup>. Nevýrazné povrchy vnějších fasád hospodářských budov, které byly vystaveny dlouhodobým účinkům cyklických změn souvisejících s povětrnostními podmínkami a škodlivými látkami v atmosféře, přispěly k významnému poškození historických omítek (*Obr. 51*).



*Obr. 51 Klášter premonstrátů v Teplé*

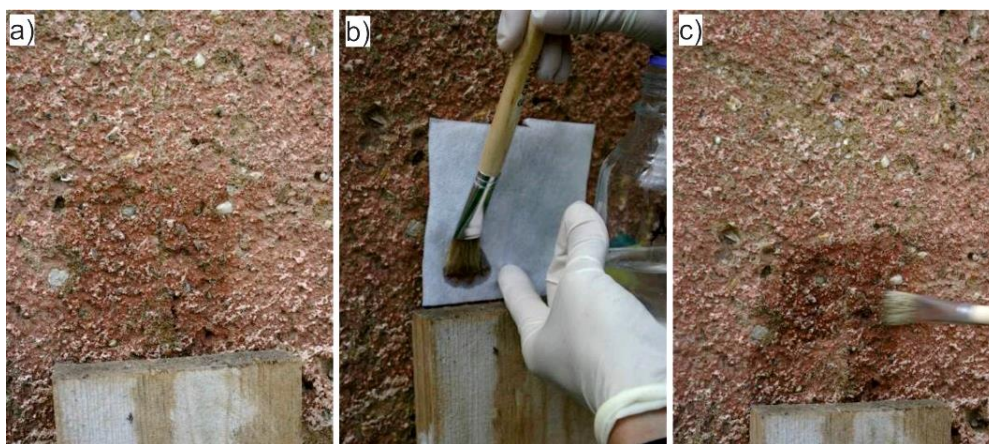
(<https://www.astro.cz/clanky/osobnosti/astronomicky-den-v-arealu-klastera-tepla.html>)

Před aplikací nanotextilií na povrch historické omítky byl proveden chemický rozbor omítky pomocí spektrofotometru. Z laboratorního měření bylo zjištěno, že hlavními složkami omítky byly oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$  70,57 %), oxid vápenatý ( $\text{CaO}$  8,28 %), oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,04 %), dále v malém množství oxid sírový, oxid hlinitý, chlorid a oxid strontnatý (ostatní látky jsou v omítce zastoupeny ve stopovém množství).

Terénní podmínky aplikace byly následující: povrchová teplota 15 °C, vlhkost omítky 15 % a hodnota pH omítky 7,5. Celkově bylo testování 27 vzorků o rozměrech 10 x 10 cm (tři nanotextilie bez dopantů s třemi rozpouštědly, tři nanotextilie s dopantem Ag s třemi rozpouštědly a tři nanotextilie s dopantem  $\text{TiO}_2$  s třemi rozpouštědly). Postup nanosení nanotextilií byl obdobný jako v laboratorních podmínkách. Povrch historické omítky byl nejdříve opatřen pomocí štětce příslušným rozpouštědlem (aceton, ethanol, vápenná voda)

<sup>64</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Witzany, J.: The application of nanotextiles in the conservation of the Premonstrate monastery, REHAB 2015 – 2nd International Conference of Preservation, Maintenance and Rehabilitation of Historical Buildings and Structures. (2015)

(Obr. 52a). Následně byla na takto upravený povrch nanesena (Obr. 52b), a případně vápenné vody houbičkou vtlačena, nanotextilie (Obr. 52c).



Obr. 52 Aplikace nanotextilií in-situ

Porovnáním výsledků adheze nanotextilií na povrchu historických omítek při laboratorních podmínkách a in-situ bylo zjištěno, že výsledky přilnavosti nanotextilií negativně ovlivňuje hrubost povrchové vrstvy omítky. Nejlepších výsledků, tj. nanotextilie nebyla na povrchu omítky viditelná, bylo dosaženo u nanotextilií PVB, P a PVDF bez dopantů s acetonem, PVB a P bez dopantů s ethanolem, PVDF s  $\text{TiO}_2$  s acetonem, PVB a P s dopanty  $\text{TiO}_2$  s ethanolem a PVB s dopanty Ag s acetonem a ethanolem. V případě nanotextilií PVB a P s dopanty  $\text{TiO}_2$  s acetonem, P s dopanty Ag s acetonem a ethanolem zůstaly na povrchu omítky zbytky nerozpuštěné nanotextilie. Nejhorších výsledků bylo dosaženo u nanotextilie PVDF a při použití vápenné vody. Nanotextilie se ve většině případů nepodařilo úspěšně aplikovat na povrch historické degradované omítky, nanotextilie odpadávala, popř. zůstala na povrchu nepřilnuta, deformovaná (Obr. 53).

Po aplikaci nanotextilií in-situ byla sledována jejich trvanlivost v exteriérových podmínkách (Obr. 53a). Po 14 dnech došlo v případě nanotextilií aplikovaných vápennou vodou (Obr. 53b) k jejich prokřehnutí a je patrná významná degradace nanotextilní vrstvy a postupné odpadávání jejích částí.

	bez dopantů			s dopanty TiO <sub>2</sub>			s dopanty Ag		
	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 viditelná
PVDF									
	rozpuštěno	přilnutá po zaschnutí odpadá	nepřilnuto	rozpuštěno	přilnutá po zaschnutí odpadá	přilnutá po zaschnutí odpadá	nepřilnuto	nepřilnuto	přilnutá po zaschnutí odpadá

Obr. 53 Povrch historické omítky v areálu kláštera v Teplé po aplikaci nanotextilií (19.8.2014)

	bez dopantů			s dopanty TiO <sub>2</sub>			s dopanty Ag		
	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
PVB									
	není viditelná	není viditelná	nepřilnuto	zbytky nerozpuštěné	není viditelná	odpadává špatně přilnutá	není viditelná	není viditelná	odpadává slepuje se
P									
	není viditelná	není viditelná	viditelné místy odpadá	zbytky nerozpuštěné	není viditelná	odpadává špatně přilnutá (křehká)	zbytky špatně přilnutá (křehká)	povrch bělavý místy viditelná	odpadává nepřilnuté (křehká)

Obr. 53a Povrch historické omítky v areálu kláštera v Teplé po aplikaci nanotextilií (3.9.2014)

	PVB	bez dopantů	TiO <sub>2</sub>	Ag	P	bez dopantů	TiO <sub>2</sub>	Ag
19.8.								
3.9.								

Obr. 53b Detaily poškozených aplikovaných nanotextilií s vápenou vodou po dvou týdnech

## Shrnutí výsledků

Rozdílnost výsledků aplikace nanotextilií in-situ ve srovnání s laboratorním výzkumem potvrzuje význam hodnot relativní vlhkosti a teploty vnějšího prostředí, resp. materiálu samotného. Z výsledků provedené zkoušky je zřejmé, že s klesající teplotou a relativní vlhkostí se snižuje úspěšnost aplikace nanotextilií (Tab. 26).

Nanotextilie	PVBA	PVBE	PVBVV	PA	PE	PVV	PVDFA	PVDFE	PVDVV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB AgA	PVB AgE	PVB AgVV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P AgA	P AgE	P AgVV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF AgA	PVDF AgE	PVDF AgVV
	č.28	č.29	č.30	č.31	č.32	č.33	č.34	č.35	č.36	č.37	č.38	č.39	č.40	č.41	č.42	č.43	č.44	č.45	č.46	č.47	č.48	č.49	č.50	č.51	č.52	č.53	č.54
Aplikace in-situ Teplá	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗

Tab. 26 Shrnutí výsledků zkoušky přilnavosti nanotextilií na reálných vzorcích omítky in-situ

Legenda:

SEM - ✓ viditelná struktura nanotextilie ✗ nanotextilie rozpuštěna do struktury omítky — nanotextilie odpadla

### 6.1.7.7. Biocidní účinnost nanotextilií na reálných omítkách

Za účelem ověření biocidního účinku nanotextilií byl z každého vzorku odebrán sěr sterilními vatovými tampony, který byl po odběru přenesen na živnou půdu podle Czapek-Doxe a na MPA agar, které se užívají ke kultivaci méně náročných mikroorganismů a plísní v laboratorním prostředí. Vzorky byly v laboratoři umístěny do biologického termostatu BT120 (kultivace při teplotě 24 °C a 95% vlhkosti) (Obr. 54a, 54b).

	Kultura REF	bez dopantů			TiO <sub>2</sub>			Ag		
		Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
PVB	CZ (plísně)									
		0%	Cladosporium	Cladosporium	0%	Cladosporium Alternaria Acremonium Aspergillus amstel.	Cladosporium	Cladosporium	Cladosporium Acremonium Penicillium roseum	Cladosporium Acremonium
	MPA (bakter)									
	Pseudomonas Arthrobacter Mycobacterium	Mycobacterium Arthrobacter Bacillus	Arthrobacter Bacillus	Bacillus Micrococcus luteus	Arthrobacter Mycobacterium Bacillus Micrococcus luteus	Mycobacterium Micrococcus luteus	Bacillus Arthrobacter	Arthrobacter	Bacillus	Arthrobacter Mycobacterium
	řasy									
	Chlorella	Chlorella	Chlorella	0%	Chlorella	Chlorella	Chlorella	0%	0%	Chlorella

Obr. 54a Výsledky kultivace bakterií a plísní po 10 dnech (nanotextilie PVB) (spolupr. ČVUT)

	Kultura REF	bez dopantů			TiO <sub>2</sub>			Ag			
		Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	
P	CZ (plísně)										
		Cladosporium Chrysosporium	Cladosporium Alternaria	0%	Cladosporium Aspergillus terreus	Alternaria Cladosporium	Cladosporium	Cladosporium	Cladosporium Chrysosporium	Alternaria	Alternaria Cladosporium
		MPA (bakter)									
	Pseudomonas Arthrobacter Mycobacterium		Mycobacterium Arthrobacter Micrococcus luteus	Arthrobacter Bacillus	Micrococcus luteus	Arthrobacter	Arthrobacter Mycobacterium Bacillus	Bacillus subtilis Micrococcus luteus	0%	Bacillus	Bacillus
	řasy										
		Chlorella	Chlorella	0%	0%	Chlorella	0%	Chlorella	0%	0%	Chlorella

Obr. 54b Výsledky kultivace bakterií a plísní po 10 dnech (nanotextilie P) (spolupr. ČVUT)

Po 10 dnech kultivace došlo k nárůstu bakterií a plísní na většině vzorků. Bakterie byly izolovány na jednotlivé kmeny a pomocí barvení na Gama identifikovány do skupin a rodů. Vyrostlé plísňe byly přeneseny do vlhkých komůrek a byly mikroskopicky identifikovány do skupin a rodů. Kultivace řas se uskutečnila v minerálním roztoku podle Knoppa. Řasy byly převedeny do nativních preparátů a určeny pomocí optickém mikroskopu Olympus BX41.

Na referenční vzorku byly identifikovány plísňe Cladosporium a Chrysosporium, bakterie Pseudomonas, Arthrobacter a Mycobacterium a řasa Chlorella.

Nejlepších výsledků, tj. nulový rozvoj plísní, bylo dosaženo u nanotextilií PVB bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> s acetonem a P bez dopantů s ethanolem. U ostatních vzorků byly mezi převládající plísňe identifikovány Cladosporium (14 vzorků), Alternaria (5 vzorků), Acremonium (3 vzorky), Asperillus amselo (1 vzorek), Asperillus terreus (1 vzorek), Chrysosporium (1 vzorek) a Penicillium roseum (1 vzorek).

Nulového rozvoje bakterií bylo dosaženo pouze u nanotextilie P s dopanty Ag s acetonem. U ostatních vzorků byly identifikovány převládající bakterie Bacillus (11 vzorků), Arthrobacter (10 vzorků), Mycobacterium (6 vzorků) a Micrococcus luteus (6 vzorků).

Jedinou vyskytující se řasou byla Chlorella, které byla identifikována celkem na 11 vzorcích. Vzorky bez výskytu řas byly dosaženy u nanotextilií PVB s vápennou vodou, PVB s dopanty Ag s acetonem a ethanolem, P bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag s ethanolem, P s vápennou vodou a P s dopanty Ag s acetonem.

## Shrnutí výsledků

Z výsledků laboratorních testů bylo prokázáno, že nanotextilie aplikované in-situ na degradované omítce hospodářského objektu v areálu Kláštera premonstrátů v Teplé, nijak významně nepřispívají ke zvýšení biocidní účinnosti (Tab. 27, 28, 29).

Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	P A	P E	P VV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB AgA	PVB AgE	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P AgA	P AgE	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF AgA	PVDF AgE	PVDF Ag VV	
	Plísně	☑	☒	☒	☒	☑	☒	–	–	–	☑	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	–	–	–	–	–

Tab. 27 Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti plísním

Legenda:

Plísně - ☑ účinnost nanotextilie proti plísním ☒ neúčinnost nanotextilie – nanotextilie odpadla

Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	P A	P E	P VV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB AgA	PVB AgE	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P AgA	P AgE	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF AgA	PVDF AgE	PVDF Ag VV
	Bakterie	☒	☒	☒	☒	☒	☒	–	–	–	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☒	☑	☒	☒	–	–	–	–	–

Tab. 28 Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti bakteriím

Legenda:

Bakterie - ☑ účinnost nanotextilie proti bakteriím ☒ neúčinnost nanotextilie – nanotextilie odpadla

Nanotextilie	PVB A	PVB E	PVB VV	P A	P E	P VV	PVDF A	PVDF E	PVDF VV	PVB TiO <sub>2</sub> A	PVB TiO <sub>2</sub> E	PVB TiO <sub>2</sub> VV	PVB AgA	PVB AgE	PVB Ag VV	P TiO <sub>2</sub> A	P TiO <sub>2</sub> E	P TiO <sub>2</sub> VV	P AgA	P AgE	P Ag VV	PVDF TiO <sub>2</sub> A	PVDF TiO <sub>2</sub> E	PVDF TiO <sub>2</sub> VV	PVDF AgA	PVDF AgE	PVDF Ag VV
	Řasy	☒	☒	☑	☒	☑	☑	–	–	–	☒	☒	☒	☑	☑	☒	☒	☑	☒	☑	☑	☒	–	–	–	–	–




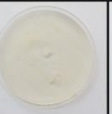
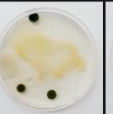
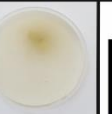





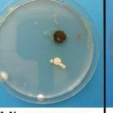
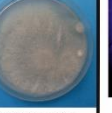

Tab. 29 Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti řasám

Legenda:



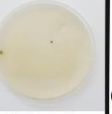
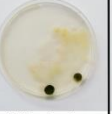
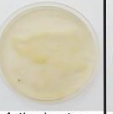
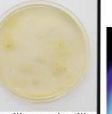






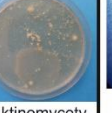
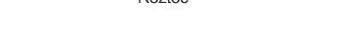
Řasy - ☑ účinnost nanotextilie proti řasám ☒ neúčinnost nanotextilie – nanotextilie odpadla

### 6.1.7.8. Ověření biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> po roce

Pro ověření míry biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> byl po roce z každého vzorku odebrán kontrolní stěr sterilními vatovými tampony, který byl po odběru přenesen na živnou půdu podle Czapek-Doxe (P-Lab, ČR) a na MPA agar (masopeptonový agar, Roth, ČR). Po 10 dnech kultivace došlo k nárůstu bakterií a plísní (Obr. 55a, 55b).

PVB	TiO <sub>2</sub>			PVB	TiO <sub>2</sub>			detail vzorku PVB TiO <sub>2</sub> s acetonem
	Aceton	Ethanol	Váp. voda		Aceton	Ethanol	Váp. voda	
<b>CZ</b> (plísně) 3.9. 2014	 0%	 Cladosporium Alternaria Acremonium Aspergillus amstel.	 Cladosporium	<b>MPA</b> (bakter) 3.9. 2014	 Arthrobacter Mycobacterium Bacillus Micrococcus luteus	 Mycobacterium Micrococcus luteus	 Bacillus Arthrobacter	
<b>CZ</b> (plísně) 30.6. 2015				<b>MPA</b> (bakter) 30.6. 2015				 Roztoč
	Cladosporium Mucor Acremonium	Cladosporium Mucor Acremonium	Cladosporium Mucor Acremonium Penicillium Fusarium		Micrococcus luteus Aktinomycety	Micrococcus luteus	Arthrobacter	

Obr. 55a Biocidní účinnost nanotextilie PVB po roce (spolupr. ČVUT)

P	TiO <sub>2</sub>			P	TiO <sub>2</sub>			detail vzorku P TiO <sub>2</sub> s acetonem a ethanolem
	Aceton	Ethanol	Váp. voda		Aceton	Ethanol	Váp. voda	
<b>CZ</b> (plísně) 3.9. 2014	 Alternaria Cladosporium	 Cladosporium	 Cladosporium	<b>MPA</b> (bakter) 3.9. 2014	 Arthrobacter	 Arthrobacter Mycobacterium Bacillus	 Bacillus subtilis Micrococcus luteus	
<b>CZ</b> (plísně) 30.6. 2015				<b>MPA</b> (bakter) 30.6. 2015				 Roztoč
	Cladosporium Penicillium	Cladosporium Mucor Acremonium Aspergillus	Acremonium		Aktinomycety	Aktinomycety	Aktinomycety	

Obr. 55b Biocidní účinnost nanotextilie P po roce (spolupr. ČVUT)

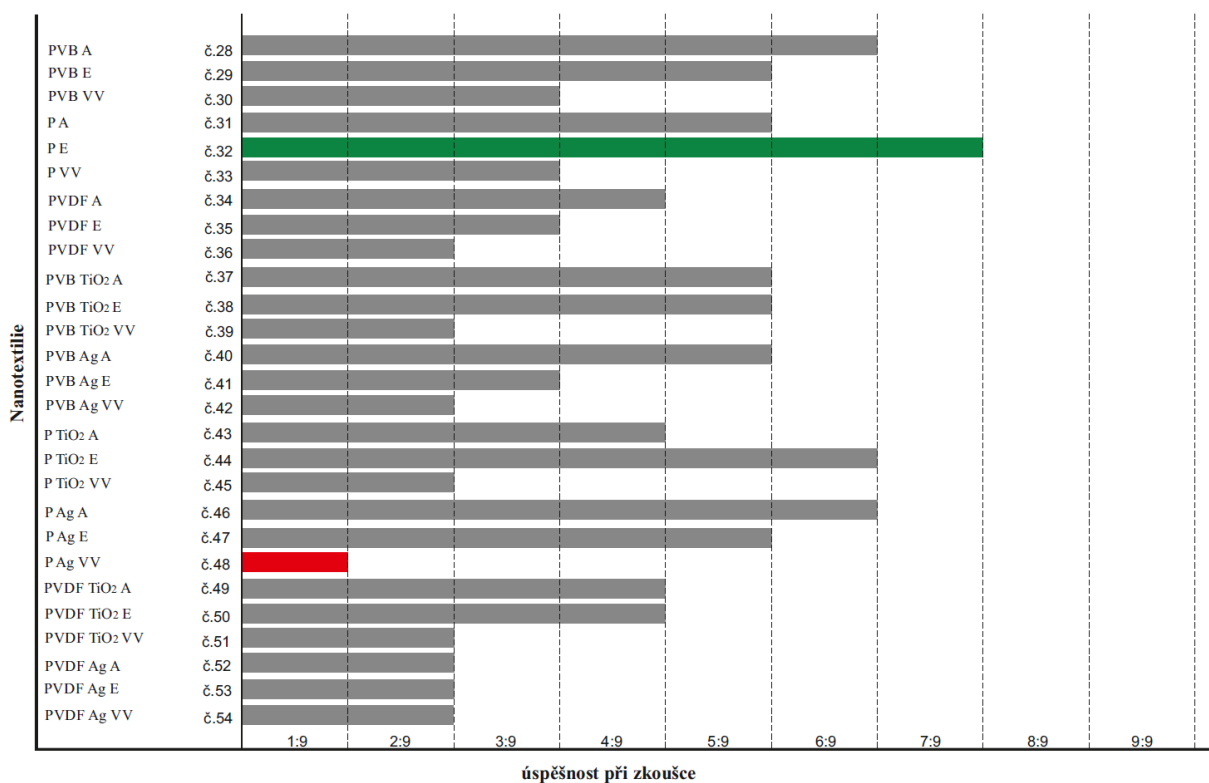
Z dosažených výsledků je zřejmé, že na všech vzorcích omítky došlo k masivnímu nárůstu jak plísní, tak i bakterií. Nově byly identifikovány plísně Mucor a Fusarium a bakterie Aktinomycety. U nanotextilií s acetonem a ethanolom byl zaznamenán výskyt roztočů (Obr. 55a, 55b – Detail vzorku).

## Shrnutí výsledků

Z laboratorního testování bylo prokázáno, že nanotextilie aplikované in-situ na povrch degradované omítky hospodářského objektu v areálu Kláštera premonstrátů v Teplé, nepřispívají ke zvýšení biocidní účinnosti.

### 6.1.7.9. Výsledky experimentálních zkoušek

Z dosažených výsledků experimentálního výzkumu (přilnavost, skenovací elektronová mikroskopie, změna barevnosti, paropropustnost, aplikace in-situ, biocidní účinnost) je zřejmé, že nejlepších výsledků bylo docíleno u nanotextilie **P bez dopantů s ethanolem**. Nejhorších výsledků bylo docíleno u nanotextilií P s dopanty Ag s vápennou vodou (*Graf 19*).



*Graf 19 Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanotextilií na povrch historické omítky*

*Pozn. Dosažené laboratorní výsledky byly získány za okrajových podmínek při aplikaci nanotextilií na povrch historické omítky byly: teplota 23°C, relativní vlhkost 52%.*

*Terénní podmínky aplikace nanotextilií in-situ byly: povrchová teplota 15 °C, vlhkost omítky 15 % a hodnota pH omítky 7,5.*






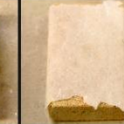
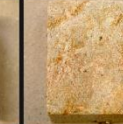





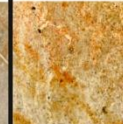







## 6.1.8. Experimentální zkoušky historického kamene

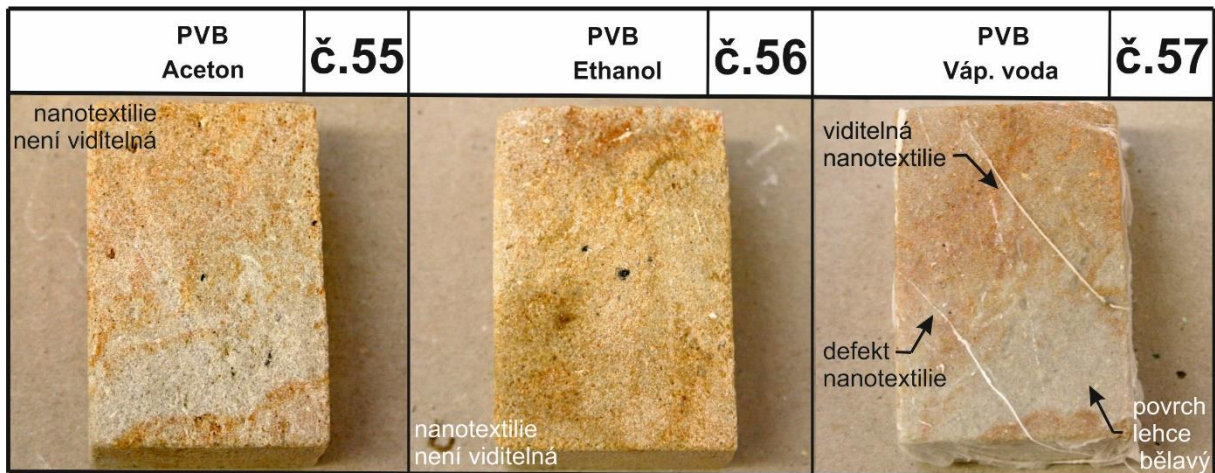
### 6.1.8.1. Přílnavost nanotextilií

Zkušební vzorky byly opatřeny nanotextiliemi bez/s dopantů/dopanty za pomoci vybraných adheziv viz. 6.1.5. a následně vizuálně posouzeny.

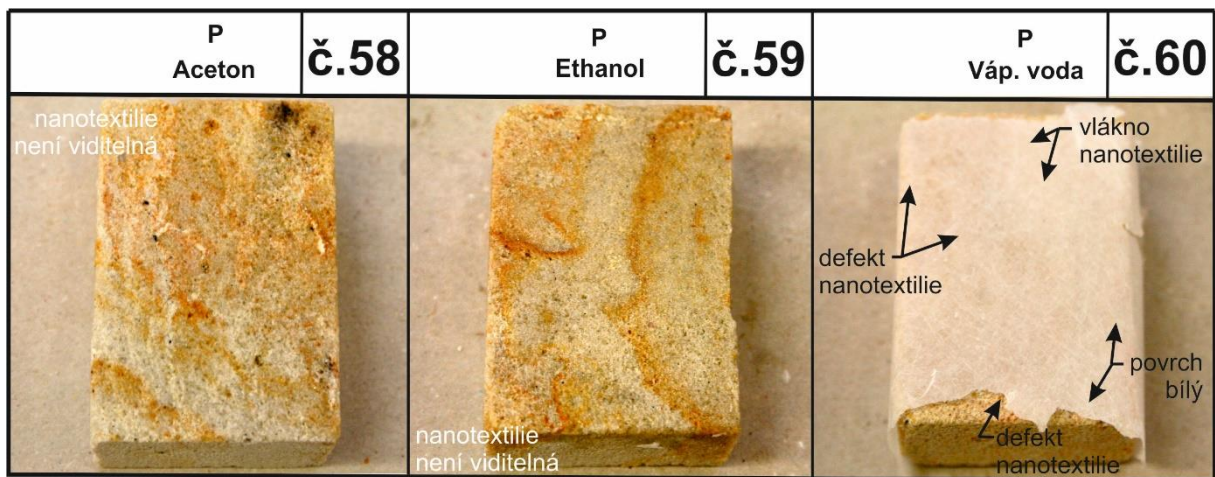
Z dosažených výsledků přílnavosti „čistých“ nanotextilií (Obr. 56a, 56b, 56c, 56d) je zřejmé, že v případě použití acetonu a ethanolu došlo ve většině případů k rozpuštění vláken do struktury kamene (vzorek č. 55, 56, 58, 59, 61). V případě nanotextilie PVDF s ethanolom se nanotextilií na povrch vzorku podařilo aplikovat, ale nedošlo k jejímu celoplošnému přilnutí na zkušební vzorek (vzorek č. 62). Výsledky aplikace nanotextilií s vápennou vodou byly rozdílné. Nejlepších výsledků bylo docíleno v případě nanotextilie PVB, kdy byla nanotextilie celoplošně nanesena na povrch vzorku (vzorek č. 57). V případě nanotextilie PVDF nedošlo k celoplošnému přilnutí nanotextilie na povrch kamene, ale struktura nanotextilie byla jasně viditelná (vzorek č. 63). Nejhorší výsledky byly docíleny s nanotextilií P, kdy nedošlo k přilnutí nanotextilie na povrch vzorku a ani k její reakci s rozpouštědlem, zůstala v nezměněném stavu (vzorek č. 60).

PVB			P			PVDF		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
								
referenční vzorek č.55	referenční vzorek č.56	referenční vzorek č.57	referenční vzorek č.58	referenční vzorek č.59	referenční vzorek č.60	referenční vzorek č.61	referenční vzorek č.62	referenční vzorek č.63
								
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná

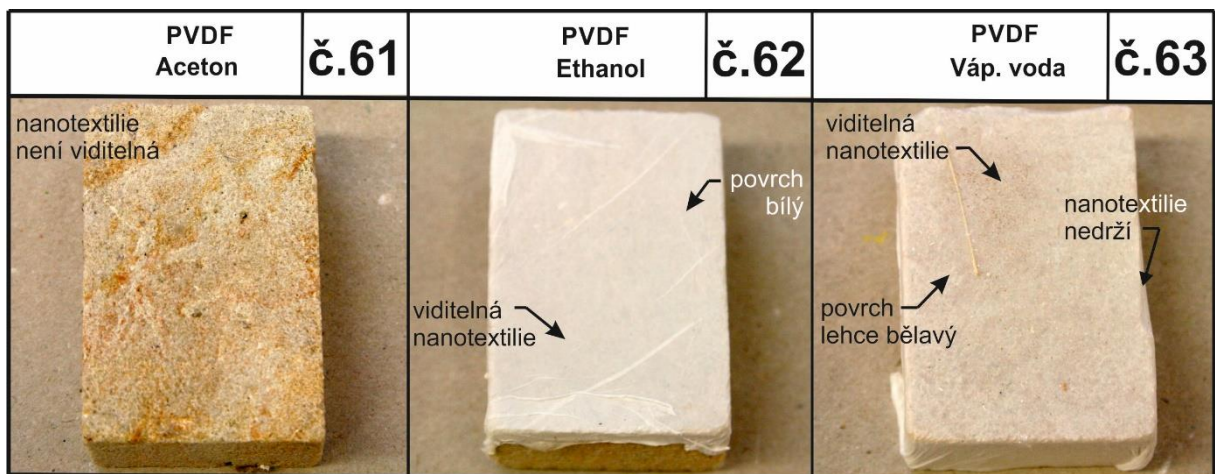
Obr. 56a Zkušební vzorky kamene s „čistými“ nanotextiliemi



Obr. 56b Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVB



Obr. 56c Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie Paraloid B72



Obr. 56d Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVDF

PVB			PVB + TiO <sub>2</sub>			PVB + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.55	referenční vzorek č.56	referenční vzorek č.57	referenční vzorek č.64	referenční vzorek č.65	referenční vzorek č.66	referenční vzorek č.67	referenční vzorek č.68	referenční vzorek č.69
není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý

Obr. 57a Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag

PVB + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.64	PVB + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.65	PVB + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.66
	nanotextilie není viditelná		viditelná nanotextilie		nanotextilie nedrží povrch lehce bělavý
nanotextilie není viditelná					

Obr. 57b Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub>

PVB + Ag Aceton	č.67	PVB + Ag Ethanol	č.68	PVB + Ag Váp. voda	č.69
	nanotextilie není viditelná		nanotextilie není viditelná		vypnutí nanotextilie
				vypnutí nanotextilie	

Obr. 57c Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag

P			P + TiO <sub>2</sub>			P + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.58	referenční vzorek č.59	referenční vzorek č.60	referenční vzorek č.70	referenční vzorek č.71	referenční vzorek č.72	referenční vzorek č.73	referenční vzorek č.74	referenční vzorek č.75
není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)

Obr. 58a Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag

P + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.70	P + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.71	P + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.72
	nanotextilie není viditelná		defekty nanotextilie		povrch bělavý defekty nanotextilie
nanotextilie není viditelná					defekty nanotextilie

Obr. 58b Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO<sub>2</sub>

P + Ag Aceton	č.73	P + Ag Ethanol	č.74	P + Ag Váp. voda	č.75
	nanotextilie není viditelná		nanotextilie není viditelná		povrch bělavý defekt nanotextilie
			defekt nanotextilie		

Obr. 58c Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag

PVDF			PVDF + TiO <sub>2</sub>			PVDF + Ag		
Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda	Aceton	Ethanol	Váp. voda
referenční vzorek č.61	referenční vzorek č.62	referenční vzorek č.63	referenční vzorek č.76	referenční vzorek č.77	referenční vzorek č.78	referenční vzorek č.79	referenční vzorek č.80	referenční vzorek č.81
není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná

Obr. 59a Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/y TiO<sub>2</sub> a Ag

PVDF + TiO <sub>2</sub> Aceton	č.76	PVDF + TiO <sub>2</sub> Ethanol	č.77	PVDF + TiO <sub>2</sub> Váp. voda	č.78
	nanotextilie není viditelná povrch lehce okrový		povrch lehce bělavý viditelná nanotextilie odpadávání nanotextilie		viditelná nanotextilie povrch lehce bělavý odpadávání nanotextilie

Obr. 59b Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub>

PVDF + Ag Aceton	č.79	PVDF + Ag Ethanol	č.80	PVDF + Ag Váp. voda	č.81
	nanotextilie není viditelná		povrch lehce bělavý viditelná nanotextilie odpadávání nanotextilie		povrch lehce bělavý viditelná nanotextilie odpadávání nanotextilie

Obr. 59c Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag

Výsledky přilnavosti nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag byly obdobné jako v případě nanotextilií bez dopantů (Obr. 57a, 58a, 59a). Při použití acetonu a ethanolu došlo ve většině případů (Obr. 57b, 57c, 58b, 58c, 59b, 59c) k rozpuštění nanotextilií do struktury kamene (vzorek č. 64, 65, 67, 68, 70, 71, 73, 74, 76, 79). Výjimkou byly nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag s ethanolem, kdy nanotextilie zůstaly na povrchu kamene viditelné (vzorek č. 77, 80). Nejlepších výsledků, při použití vápenné vody, bylo docíleno u nanotextilie PVB s dopanty Ag. Nanotextilie byla celoplošně nanášena na povrch vzorku (vzorek č. 69). V případě nanotextilií PVB a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a PVDF s dopanty Ag nedošlo k celoplošnému přilnutí nanotextilií na povrch kamene. Struktura nanotextilií byla jasně viditelná (vzorek č. 66, 78, 81). Nejhorších výsledků bylo docíleno u nanotextilií P s dopanty TiO<sub>2</sub> a Ag, kdy nedošlo k přilnutí nanotextilií na povrch vzorků a ani k jejich reakci s adhezivem (vzorek č. 72, 75).

### Shrnutí výsledků

Aplikace nanotextilií PVB, P a PVDF (3 bez dopantů, 3 s dopanty TiO<sub>2</sub> a 3 s dopanty Ag) na povrch historického kamene (pískovec) byla testována pomocí tří rozpouštědel (aceton, ethanol a vápenná voda). Z dosažených výsledků bylo prokázáno, že pouze 15 nanotextilií není na povrchu vzorku viditelných a neovlivňuje původní barevnost vzorku. V ostatních případech, lze konstatovat, že nanotextilie nesplňují požadované vlastnosti jak po stránce stavebně-technické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Nanotextilie byly na povrchu vzorku viditelné, v řadě případů docházelo k jejich deformaci a defektům a v neposlední řadě značně způsobily změnu barevnosti vzorku. Z tohoto důvodu byly dále pro experimentální zkoušky testovány pouze historické dřevo a omítka.

Celkové shrnutí výsledků aplikace nanotextilií na povrch kamene je uveden v Tab. 30.

Nanotextilie	č.55	č.56	č.57	č.58	č.59	č.60	č.61	č.62	č.63	č.64	č.65	č.66	č.67	č.68	č.69	č.70	č.71	č.72	č.73	č.74	č.75	č.76	č.77	č.78	č.79	č.80	č.81
Aplikace	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗









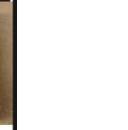
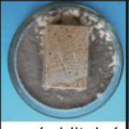
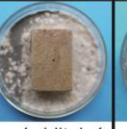
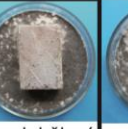

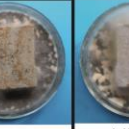
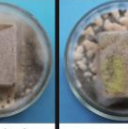
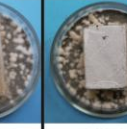
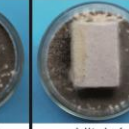

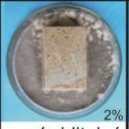
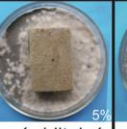
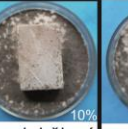
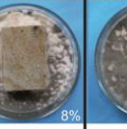
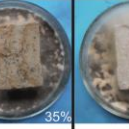
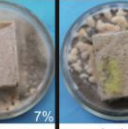
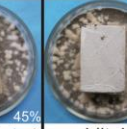
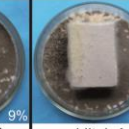

Tab. 30 Shrnutí výsledky aplikace nanotextilií na povrch historického kamene s vybranými adhezivy

Legenda:

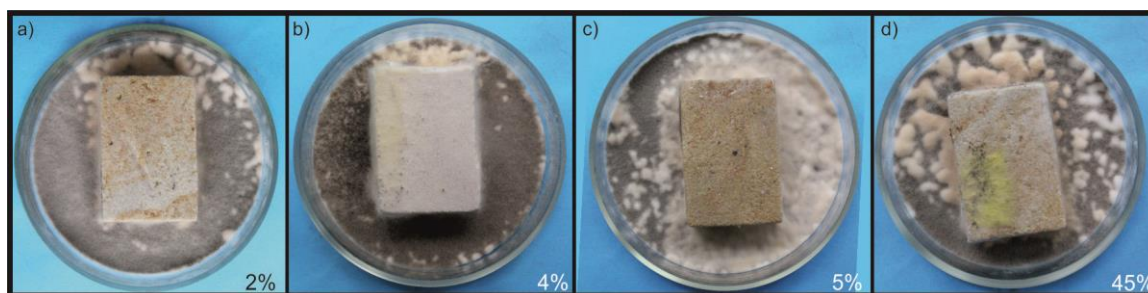
Aplikace - ✓ nanotextilie na povrchu vzorku nebyla viditelná ✗ nanotextilie na povrchu vzorku byla viditelná

### 6.1.8.2. Biocidní účinnost

Pro biocidní zkoušky byla také připravena sada kamenných vzorků, které byly shodným postupem viz. kap. 6.1.8.1. opatřeny nanotextiliemi za pomoci adheziv. Poté byly vzorky umístěny v laboratoři do Petriho misek s předem infikovanou živnou půdou, která byla vyrobená na základě odběru in – situ (Areál kláštera premonstrátů v Teplé), do biologického termostatu BT120 při teplotě 24°C. Růst plísní byl sledován po dobu dvou týdnů (Obr. 60a, Obr 60b).

	PVB			P			PVDF		
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda
3.9.2014	 není viditelná	 není viditelná	 viditelná povrch lehce bělavý	 není viditelná	 není viditelná	 viditelná nerozpuštěná (křehká)	 není viditelná	 viditelná nerozpuštěná	 viditelná nerozpuštěná
15.9.2014	 není viditelná bez plísně	 není viditelná malý rozvoj plísně	 povrch bělavý rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 není viditelná rozvoj plísně	 viditelná nerozpuštěná bez plísně	 není viditelná velký rozvoj plísně	 viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně	 viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně
29.9.2014	 není viditelná malý rozvoj plísně 2%	 není viditelná malý rozvoj plísně 5%	 povrch bělavý rozvoj plísně 10%	 není viditelná rozvoj plísně 8%	 není viditelná velký rozvoj plísně 35%	 viditelná malý rozvoj plísně 7%	 není viditelná velký rozvoj plísně 45%	 viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně 9%	 viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně 4%

Obr. 60a Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi PVB, P a PVDF (spolupr. ČVUT)



Obr. 60b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi bez dopantů (a) PVB s acetonem; b) PVDF s vápennou vodou; c) PVB s ethanolem; d) PVDF s acetonem (spolupr. ČVUT)

### Shrnutí výsledků

Z příložené fotodokumentace viz. Obr. 60a je zřejmé, že nejlepších výsledků biocidní účinnosti, tj. malý rozvoj plísně, bylo docíleno u nanotextilií PVB s acetonem (2%), PVDF

s vápennou vodou (4 %) a PVB s ethanolem (5 %). Nejhorších výsledků, tj. velký rozvoj plísně (45 %) bylo zjištěno u nanotextilie PVDF s acetonem (*Obr. 60b*).

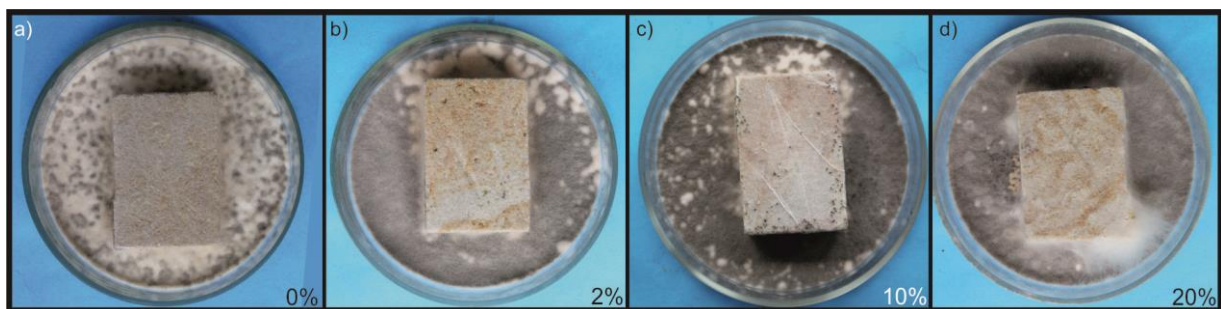
Obdobně jako v předchozí kapitole 6.1.8.1. byla sada zkušebních kamenných vzorků opatřena nanotextiliemi PVB P a PVDF s dopanty Ag a TiO<sub>2</sub> vložena do Petriho misek s předem infikovanou živnou půdou a po dobu dvou týdnů byl sledován růst plísní (*Obr. 61a, 61b, 62a, 62b, 63a, 63b*).

Nejlepších výsledků, tj. povrch vzorku kamene bez plísně (0 %), bylo docíleno pouze u nanotextilie PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> s vápennou vodou. V případě nanotextilií s dopanty Ag byl ve všech případech zaznamenán malý rozvoj plísně. U nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> byl zjištěn rozvoj plísní na povrchu vzorku kamene, konkrétně v případě acetonu jako adheziva došlo k 10% nárůstu plísně a v případě ethanolu jako adheziva došlo k 20% nárůstu plísně (*Obr. 61a, Obr. 61b*).

	PVB			PVB + Ag			PVB + TiO <sub>2</sub>		
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda
3.9.2014									
	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	viditelná povrch lehce bělavý	není viditelná	není viditelná	povrch bělavý
15.9.2014									
	není viditelná bez plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	povrch bělavý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	povrch bělavý malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	povrch bělavý bez plísně
29.9.2014									
	není viditelná malý rozvoj plísně 2%	není viditelná malý rozvoj plísně 5%	povrch bělavý rozvoj plísně 10%	není viditelná malý rozvoj plísně 5%	není viditelná malý rozvoj plísně 7%	povrch bělavý malý rozvoj plísně 6%	není viditelná rozvoj plísně 10%	není viditelná rozvoj plísně 20%	povrch bělavý bez plísně 0%

*Obr. 61a Biodegradace kamene opatřené nanotextiliemi PVB, PVB s dopanty Ag a PVB s dopanty TiO<sub>2</sub> (spolupr. ČVUT)*



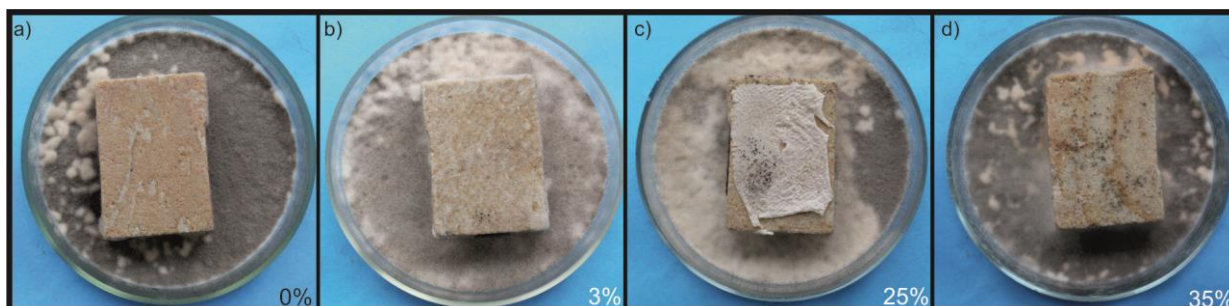


Obr. 61b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi PVB s/bez dopanty/ů Ag a  $TiO_2$  (a) PVB s  $TiO_2$  a vápennou vodou; b) PVB s acetonem; c) PVB s vápennou vodou; d) PVB s  $TiO_2$  s ethanolem) (spolupr. ČVUT)

V případě nanotextilií P s dopanty Ag došlo v jednom případě (aceton) ke zlepšení biocidní účinnosti (rozvoj plísně 3%) oproti nanotextiliím bez dopantů. Nejlepších výsledků bylo docíleno u nanotextilie P s dopanty  $TiO_2$  s ethanolem, která pozitivně ovlivnila biocidní účinnost kamenného vzorku. Rozvoj plísně byl 0%. V případě nanotextilií P s  $TiO_2$  a vápennou vodou (rozvoj plísně 25%) a P s vápennou vodou (rozvoj plísně 35%) došlo k významnému zhoršení biocidní účinnosti (Obr. 62a, Obr. 62b).

	P			P + Ag			P + $TiO_2$		
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda
3.9.2014									
	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)	není viditelná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná (křehká)
15.9.2014									
	není viditelná rozvoj plísně	není viditelná rozvoj plísně	viditelná nerozpuštěná bez plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně	není viditelná malý rozvoj plísně	není viditelná bez plísně	viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně
29.9.2014									
	není viditelná rozvoj plísně 8%	není viditelná velký rozvoj plísně 35%	viditelná malý rozvoj plísně 7%	není viditelná malý rozvoj plísně 3%	není viditelná rozvoj plísně 10%	viditelná nerozpuštěná velký rozvoj plísně 25%	není viditelná malý rozvoj plísně 9%	není viditelná bez plísně 0%	viditelná nerozpuštěná velký rozvoj plísně 25%

Obr. 62a Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi P, P s dopanty Ag a P s dopanty  $TiO_2$  (spolupr. ČVUT)

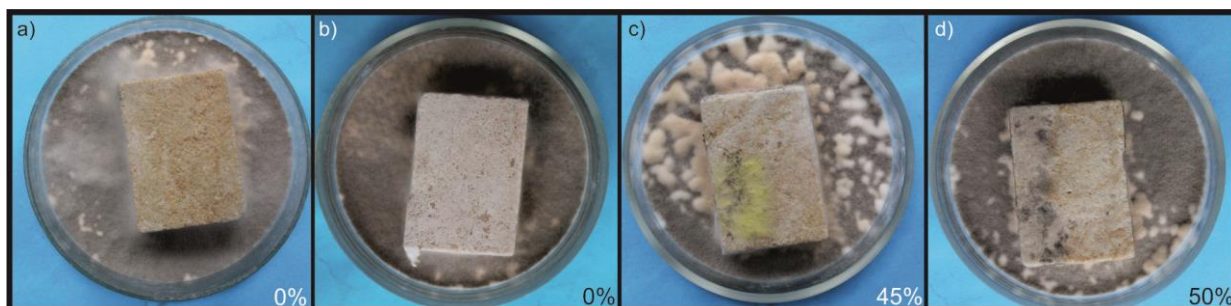


Obr. 62b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi P s/bez dopanty/ů Ag a TiO<sub>2</sub> (a) P s TiO<sub>2</sub> a ethanolem; b) P s Ag a acetonem; c) P s Ag a vápennou vodou; d) P s ethanolem) (spolupr. ČVUT)

Nejlepších výsledků, tj. povrch vzorku kamene bez plísně (0 %), bylo docíleno pouze u nanotextilie PVB s dopanty Ag s acetonem a u nanotextilie PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> s ethanolem. Velmi dobrých pozitivních výsledků biocidní účinnosti bylo také zjištěno v případě nanotextilie PVDF s dopanty Ag s ethanolem, kde došlo k minimálnímu rozvoji plísně na povrchu vzorku kamene (1%). V případě nanotextilií s dopanty Ag byl ve všech ostatních případech zaznamenán malý rozvoj plísně. U nanotextilií s dopanty TiO<sub>2</sub> byl zjištěn velký rozvoj plísně na povrchu vzorku kamene, konkrétně v případě vápenné vody jako adheziva došlo k 40% nárůstu plísně a v případě acetonu jako adheziva došlo dokonce k 50% nárůstu plísně (Obr. 63a, Obr. 63b).

	PVDF			PVDF + Ag			PVDF + TiO <sub>2</sub>		
	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda	Aceton	Ethanol	Vápenná voda
3.9.2014									
	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná	není viditelná	viditelná nerozpuštěná	viditelná nerozpuštěná
15.9.2014									
	není viditelná velký rozvoj plísně	viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně	viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně	není viditelná bez plísně	viditelná nerozpuštěná bez plísně	viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně	není viditelná velký rozvoj plísně	viditelná nerozpuštěná bez plísně	viditelná nerozpuštěná velký rozvoj plísně
29.9.2014									
	není viditelná velký rozvoj plísně 45%	viditelná nerozpuštěná rozvoj plísně 9%	viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně 4%	není viditelná bez plísně 0%	viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně 1%	viditelná nerozpuštěná malý rozvoj plísně 3%	není viditelná velký rozvoj plísně 50%	viditelná nerozpuštěná bez plísně 0%	viditelná nerozpuštěná velký rozvoj plísně 40%

Obr. 63a Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi PVDF, PVDF s dopanty Ag a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> (spolupr. ČVUT)

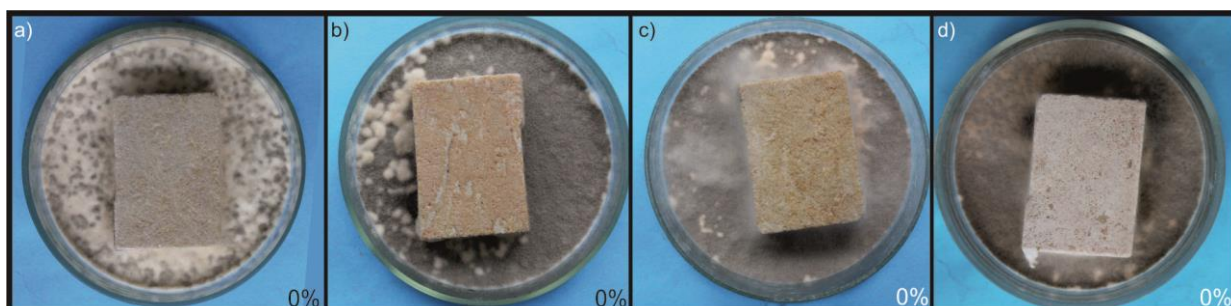


Obr. 63b Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi PVDF s/bez dopanty/ů Ag a  $\text{TiO}_2$  (a) PVDF s Ag a acetonem; b) PVDF s  $\text{TiO}_2$  s ethanolem; c) PVDF s acetonem; d) PVB s  $\text{TiO}_2$  s acetonem) (spolupr. ČVUT)

### Shrnutí výsledků

Analýza výsledků biocidní účinnosti nanotextilií ukazuje, že nanotextilie s dopanty Ag a  $\text{TiO}_2$  dosáhly lepších výsledků biocidní účinnosti než v případě nanotextilií bez dopantů (Tab. 31).

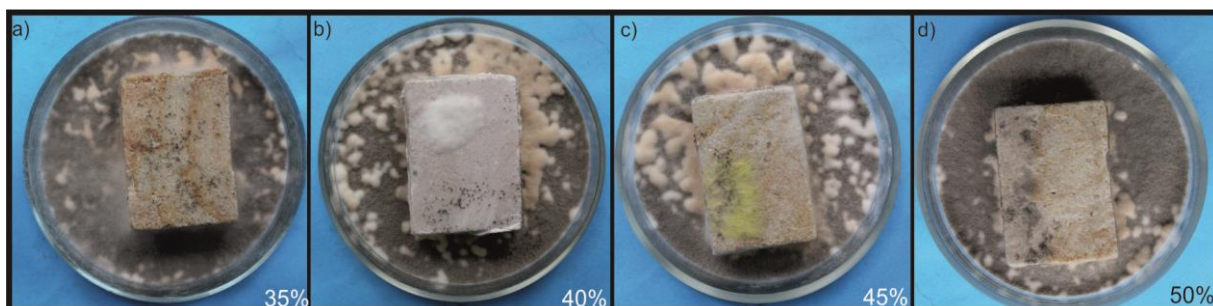
Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nanotextilií PVDF s dopanty  $\text{TiO}_2$  s vápennou vodou, P s dopanty  $\text{TiO}_2$  a ethanolem, PVDF s dopanty Ag a acetonem a PVDF s dopanty  $\text{TiO}_2$  a ethanolem, kdy byla biocidní účinnosti nanotextilií byla 100%, resp. na povrchu vzorku kamene byl prokázán nulový rozvoj plísně (Obr. 64a).



Obr. 64a Nejlepší výsledky biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi (a) PVB s  $\text{TiO}_2$  a vápennou vodou; b) P s  $\text{TiO}_2$  a ethanolem; c) PVDF s Ag a acetonem; d) PVDF s  $\text{TiO}_2$  a ethanolem)

Do pozitivních výsledků biocidní účinnosti nanotextilií, tj. minimální růst plísně na povrchu vzorku kamene, bych zařadila i nanotextilie PVDF s dopanty Ag a ethanolem (1% růst plísně na povrchu vzorku), PVB s acetonem (2% růst plísně na povrchu vzorku), nanotextilie P s dopanty Ag a acetonem a PVDF s dopanty Ag s vápennou vodou (3% růst plísně na povrchu vzorku) a nanotextilii PVDF s vápennou vodou (4% růst plísně na povrchu vzorku). V ostatních případech bych růst plísně na povrchu vzorku kamene vyšší jak 5%.

Nejhorších výsledků bylo docíleno v případě nanotextilií P s ethanolem (35% nárůst plísně na povrchu vzorku kamene), PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a vápennou vodou (40% nárůst plísně na povrchu vzorku kamene), PVDF s acetonem (45% nárůst plísně na povrchu vzorku kamene) a PVDF s dopanty TiO<sub>2</sub> a acetonem (50% nárůst plísně na povrchu vzorku kamene) (Obr. 64b).



Obr. 64b Nejhorší výsledky biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi (a) P s ethanolem; b) PVDF s TiO<sub>2</sub> a vápennou vodou; c) PVDF s acetonem; d) PVDF s TiO<sub>2</sub> a acetonem)

Nanotextilie	č.55	č.56	č.57	č.58	č.59	č.60	č.61	č.62	č.63	č.64	č.65	č.66	č.67	č.68	č.69	č.70	č.71	č.72	č.73	č.74	č.75	č.76	č.77	č.78	č.79	č.80	č.81
PVBA	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✓
PVE																											
PVVV																											
PA																											
PE																											
PVV																											
PVDF A																											
PVDF E																											
PVDF VV																											
PVB TiO <sub>2</sub> A																											
PVB TiO <sub>2</sub> E																											
PVB TiO <sub>2</sub> VV																											
PVB AgA																											
PVB AgE																											
PVB Ag VV																											
P TiO <sub>2</sub> A																											
P TiO <sub>2</sub> E																											
P TiO <sub>2</sub> VV																											
P AgA																											
P AgE																											
P Ag VV																											
PVDF TiO <sub>2</sub> A																											
PVDF TiO <sub>2</sub> E																											
PVDF TiO <sub>2</sub> VV																											
PVDF AgA																											
PVDF AgE																											
PVDF Ag VV																											

Tab. 31 Shrnutí výsledků biocidní účinnosti nanotextilií na povrchu kamene

Legenda:

Biocidní účinnost nanotextilií - ✓ značně zvýšená biocidní účinnost kamene ✓ zvýšený biocidní účinnost kamene ✗ zhoršená biocidní účinnost kamene

## **6.2. Diskuze o možnosti použití nanotextilií v památkové péči**

Předmětem výzkumu bylo ověření znalostí a návrh nové metody pro ochranu historického materiálu nanotextilní povrchovou úpravou při uchování charakteristických materiálových vlastností tak, aby došlo k zastavení, příp. významnému omezení degradačních procesů a tím k prodloužení jejich životnosti. Experimentální ověření soudržnosti nanotextilií na povrch historického materiálu (dřevo, omítka, kámen) proběhlo jak v laboratorních podmínkách tak i in-situ. Na základě provedeného subjektivního hodnocení byly s vybranými nanotextiliemi (PVB, PVDF a Paraloid B72) provedeny zkoušky za účelem zpřesnění podmínek užití.

V případě nanotextilií (oproti nanosuspencím, popř. jiným prostředkům) je situace závažná v souvislosti s otázkou spolupůsobení nanotextilie a látky, pomocí které je aplikována na povrch při zachování všech požadavků současné památkové péče. Je možné shrnout, že míra stabilizace, konzervace a zpevnění historického materiálu pomocí nanovláken a nanotextilií je významně ovlivněno výběrem polymerů, rozpouštědel a způsobem, resp. podmínkami jejich aplikace. Dosažené výsledky jsou rozporuplné zejména v souvislosti s rozpuštěním nanotextilií (aplikovaných pomocí organických rozpouštědel) a s tím spojenou změnou charakteru materie. Pouze v případě aplikace vápenné vody zůstala nerozpuštěná nanotextilie na povrchu historického materiálu, kde vytvořila bělavý povlak. Rozdílnost výsledků aplikace nanotextilií in-situ ve srovnání s laboratorním výzkumem potvrzuje význam hodnot relativní vlhkosti a teploty vnějšího prostředí (s klesající teplotou a relativní vlhkostí se snižuje úspěšnost aplikace nanotextilií). Dále se dá konstatovat, že dosud známé technologie umožňují aplikaci nanovláken a nanotextilií v malém rozsahu. Je zřejmé, že problematika nanášení nanotextilií na podklad a užívání nanotextilií v památkové péči povede přes řadu dalších laboratorních a ověřovacích kroků. Z dosud získaných výsledků však není jasně prokazatelná úspěšnost nanotextilií pro obnovu, restauraci, konzervaci, stabilizaci a zpevnování historických materiálů.

## 6.3. Nanosuspenze

### 6.3.1. Definice požadavků nanosuspenzí

V této části práce byly zahájeny experimentální laboratorní a in-situ zkoušky nově vyrobených vápenných nanosuspenzí (ozn. CA1, CA2, CA3, CA4, CA5 a CaMg) (*spolupr. Zlín*), vápenné vody (ozn. CA), která se používá jako velmi stará konsolidační směs vápenných omítek a dosud nově používaného komerčního konsolidačního prostředku pro vápenné omítky CaLoSiL®E5 (ozn. CAL) (*německá firma IBZ-Freiberg*). Nově také byla vyrobena a testována, jako ochranná a samočistící vrstva stavebních materiálů vystavených účinkům povětrnosti a UV záření, nanosuspence CA4 s dopanty TiO<sub>2</sub>. Cílem této části práce bylo testování vybraných vlastností (XRD, SEM, DLS, Sedimentace, stanovení pH, hloubka penetrace, konsolidace omítek, odtrhový test a změna barevnosti) a ověření možnosti jejich užití v oblasti památkové péče.

### 6.3.2. Výroba vápenných nanosuspenzí

V rámci experimentálních zkoušek bylo vyrobeno a testováno 6 vápenných nanosuspenzí, vápenná voda a CaLoSiL®E5. Pět vzorků nanosuspenzí (ozn. CA1, CA2, CA3, CA5 a CaMg) byly připraveny precipilační metodou s NaOH a jeden vzorek (ozn. CA4) hydrolyzou alkoxidu. Postup výroby jednotlivých nanosuspenzí je uveden dále<sup>65</sup>.

Nanosuspence CA1 byla vyrobena tak, že navážka CaCl<sub>2</sub> (2,08 g; 18,7 mmol) byla smíchána s 200 ml benzylalkoholu. Reakční směs byla poté umístěna do mikrovlnného reaktoru a po dobu 5 minut byla vystavena mikrovlnnému záření. Během této doby došlo k zahřátí reakční směsi k varu (205°C) ale k rozkladu CaCl<sub>2</sub> v benzylalkoholu nedošlo. V druhém kroku bylo do suspenze CaCl<sub>2</sub> v benzylalkoholu za stálého míchání přidán roztok 1,16 g NaOH (29,0 mmol) ve 100 ml destilované vody, což vedlo k vytvoření jemné bílé suspenze. Reakční směs byla poté přivedena k varu a pod zpětným chladičem byla ponechána 3 hodiny. Po ochlazení byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou. Produkt byl umístěn do sušárny a po dobu jedné hodiny sušen při teplotě 70 °C. Finální výtěžek produktu vážil 0,755 g (*Tab. 19*).

Nanosuspence CA2 byla vyrobena smícháním navážky CaCl<sub>2</sub> (5,98 g, 52,88 mmol) s 200 ml isopropylalkoholu a 0,50 g PVA. Směs byla poté umístěna na 5 minut

---

<sup>65</sup> Kroftová, K., Kuřitka I., Škoda, D., Šmidtová, M., Masař, M.: Synthesis nanolime suspensions and their potential use in cultural heritage preservation, EASEC-15, Xi'an, China, (2015)

do ultrazvukové lázně a následně na magnetickou míchačku zahřátou na cca 80 °C. Tímto způsobem došlo k rozpuštění  $\text{CaCl}_2$ . Do takto upraveného roztoku bylo přidáno 200 ml vodného roztoku NaOH (3,90 g, 97,5 mmol), což vedlo k tvorbě jemné bílé sraženiny. Reakční směs byla poté míchána 2,5 hodiny při laboratorní teplotě a následovně byla 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 po dobu jedné hodiny při teplotě 70 °C. Finální výtěžek produktu vážil 2,759 g.

Vzorek ozn. CA3 byl vyroben z navážky  $\text{CaCl}_2$  (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 a při laboratorní teplotě. Po ochlazení byla sraženina separována pomocí centrifugy a promyta destilovanou vodou (130 ml) a isopropylalkoholem (130 ml). Finální výtěžek produktu vážil 1,66 g (*Tab. 19*).

Vzorek ozn. 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. Finální výtěžek produktu vážil 1,39 g (66 %) (*Tab. 19*).

Vzorek ozn. CA5 byl vyroben 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  $\text{CaCl}_2$  ve vodě bylo poté přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH (2,6 g, 65,0 mmol), což způsobilo tvorbu bílé sraženiny. Reakční směs byla míchána 45 minut při laboratorní teplotě. 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. Finální výtěžek produktu vážil 1,2 g (*Tab. 19*).

Vzorek ozn. CaMg byl vyroben 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  $\text{CaCl}_2$  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. 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. Finální výtěžek produktu vážil 1,46 g (69 %) (Tab. 19).

Nanovápenné suspenze byly připraveny rozdispergováním 0,75 g produktů (CA1, CA2, CA3, CA4, CA5 a CaMg) v 250 ml isopropylalkoholu. Pro zvýšení homogenity výsledné disperze byly suspenze umístěny na 1 hodinu do ultrazvukové lázně.

Vzorek	Prekurzor	m prekurzor (g)	n (mmol)	m NaOH (g)	n NaOH (mmol)	výtěžek (g)
Ca1	CaCl <sub>2</sub>	2,08	18,7	1,16	29,0	0,76
Ca2	CaCl <sub>2</sub>	5,98	53,8	3,90	97,5	2,76
Ca3	CaCl <sub>2</sub>	5,02	45,2	3,30	75,7	1,66
Ca4	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,92	28,5	-	-	1,39
Ca5	Ca(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	5,04	28,6	2,6	65,0	1,52
CaMg	Ca(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	3,53	20,0	2,62	65,5	1,46
	Mg(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	2,12	9,90			

Tab. 32 Reakce, prekurzory, navážky a získané výtěžky

Reakce společně s použitými prekurzory a navážkami jsou uvedené v Tab. 32. Naměřená data se shodují s referenčními daty pro Ca(OH)<sub>2</sub> (<http://rruff.info/Portlandite>) a lze tedy předpokládat vysokou čistotu připravených vzorků.

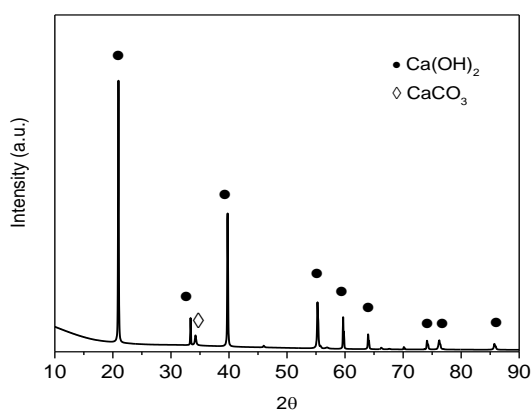
### 6.3.3. Prášková XRD analýza nanosuspenzí

Pro zjištění krystalické struktury produktů byla použita prášková XRD analýza<sup>65</sup>. Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek, každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu 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.

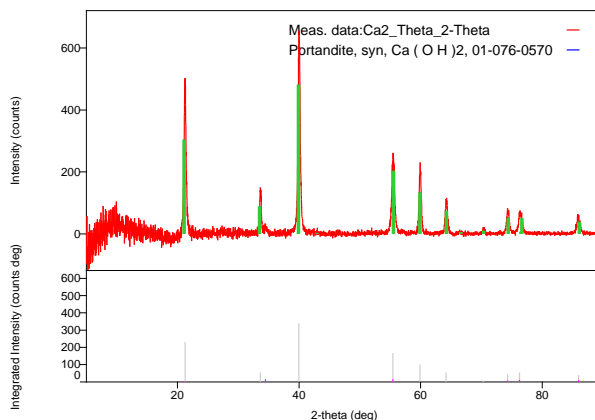
<sup>65</sup> Kroftová, K., Kuřitka I., Škoda, D., Šmidtová, M., Masař, M.: Synthesis nanolime suspensions and their potential use in cultural heritage preservation, EASEC-15, Xi'an, China, (2015)



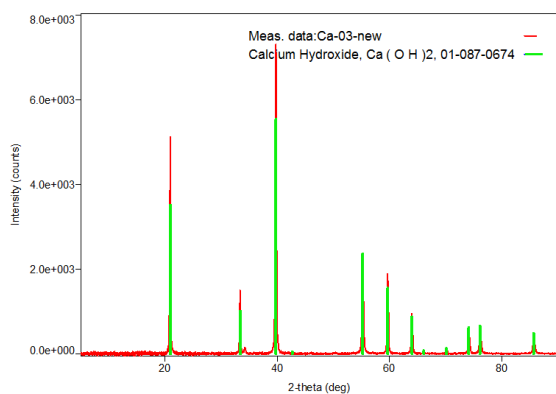
Rentgenová difrakční analýza vzorků CA, CA1, CA2, CA3, CA4, CA5, CaMg a CAL byla provedena na difraktometru Rigaku MiniFlex 600 vybaveného katodou  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$ , 40 kV, 15 mA). Pro pozorované difrakce vzorků CA1 (*Graf 20*), CA2 (*Graf 21*), CA3 (*Graf 22*), CA4 (*Graf 23*), CA5 (*Graf 24*) a CaMg (*Graf 25*) byly použity JCPDS karty odpovídající krystalické fázi  $(\text{OH})_2$  (87-0674; 76-0571; 76.0571). V případě směsného materiálu CaMg byla použita krystalická fáze  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  přiřazena JCPDS kartě (01-075.1527).



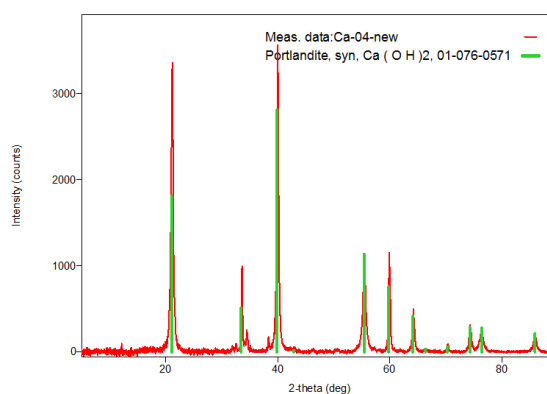
*Graf 20 XRD difraktogram CA1 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



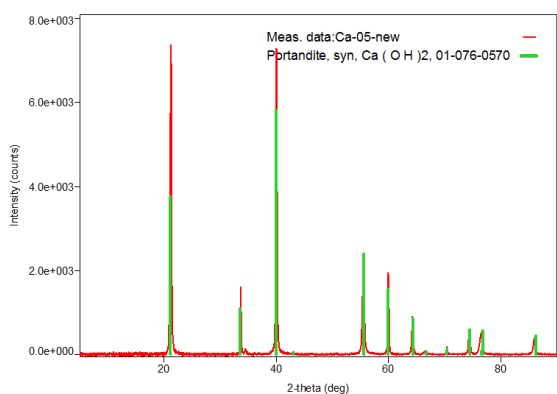
*Graf 21 XRD difraktogram CA2 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



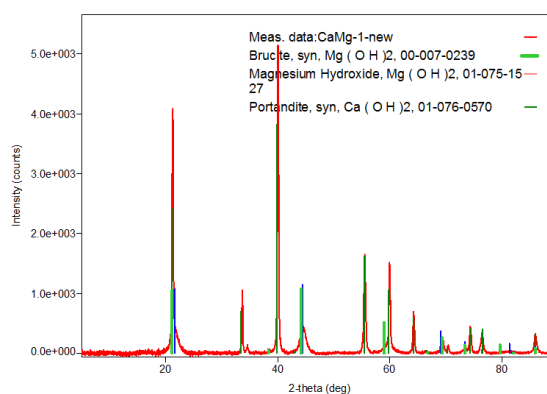
*Graf 22 XRD difraktogram CA3 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



*Graf 23 XRD difraktogram CA4 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*



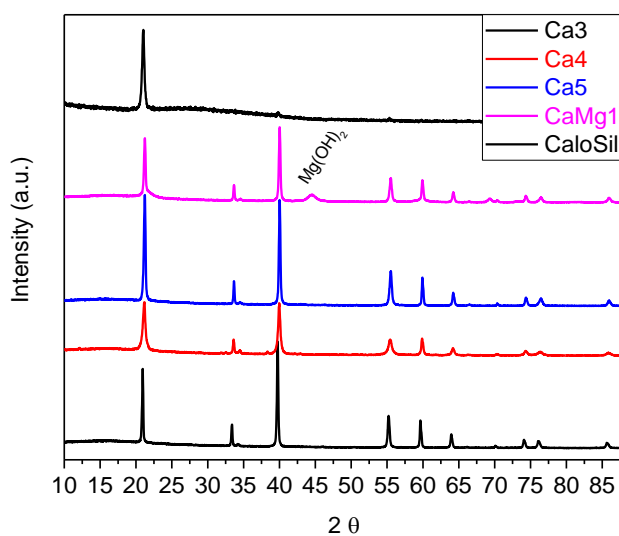
Graf 24 XRD difraktogram CA5  
a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  
 $\text{Ca(OH)}_2$



Graf 25 XRD difraktogram CaMg a jeho srovnání  
a jeho srovnání s knihovním difraktogramem  
 $\text{Ca(OH)}_2$  a  $\text{Mg(OH)}_2$

## Shrnutí výsledků

Pro další laboratorní a in-situ testování byly vybrány pouze nanosuspence CA3, CA4, CA5 a CaMg. Srovnáním XRD difraktogramů vzorků CA3, CA4, CA5, CaMg a CAL (Graf 26) umožňuje posoudit rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Je vidět, že šířky difrakčních linií jednotlivých vzorků se mění.



Graf 26 Srovnání práškových difraktogramů

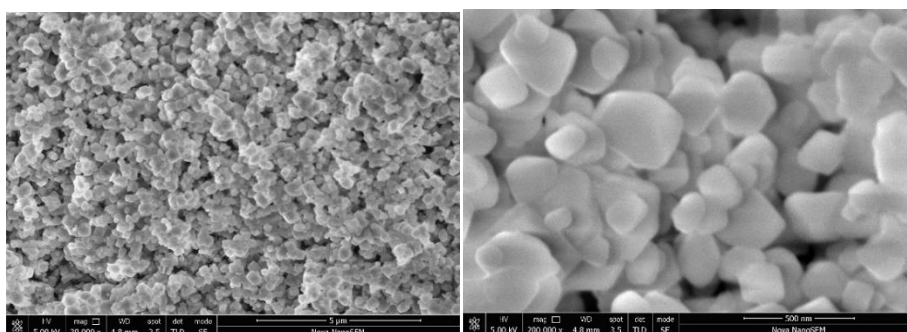
Nejužší linie, charakterizující větší krystality jsou vidět v případě vzorku CA3, který byl syntetizován z prekursoru  $\text{CaCl}_2$ . Naopak nejširší difrakční linie byly zaznamenány v případě vzorku CA4 připraveného hydrolyzou methoxidu vápenatého. Je také patrné, že v případě směsného materiálu CaMg je difrakce  $\text{Mg(OH)}_2$  široká, což opět značí malou velikost nanočástic. U CaLoSilu byla pozorována velice intenzivní difrakční linie (0,0,1)  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Ostatní difrakční linie  $\text{Ca(OH)}_2$  jsou zeslabeny. Toto chování je způsobeno orientací  $\text{Ca(OH)}_2$  krystalů na povrchu substrátu během odpařování rozpouštědla.

#### 6.3.4. Skenovací elektronová mikroskopie nanosuspenzí

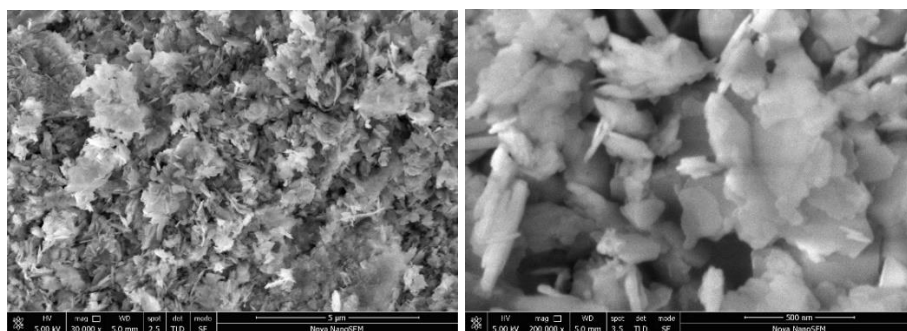
Pro komplexní informace o mikrostruktúře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaných vzorků byla použita skenovací elektronová mikroskopie<sup>65</sup>. Pro pořízení snímků skenovací elektronovou mikroskopií byl použit mikroskop SEM Nova NanoSEM (FEI) s napětím elektronového zdroje 5 kV a TLD detektorem (*spolupr. Zlín*).

Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CA3 ukazují morfologii nanočástic  $\text{Ca(OH)}_2$  (*Obr. 65*). Je patrné, že krystaly jsou precizně definované a mají spíše tvar oktaedrů než hexagonálních krystalů. Převažující velikost nanočástic je cca 400 - 500 nm, ale jsou viditelné i menší nanočástice.



*Obr. 65 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA3*

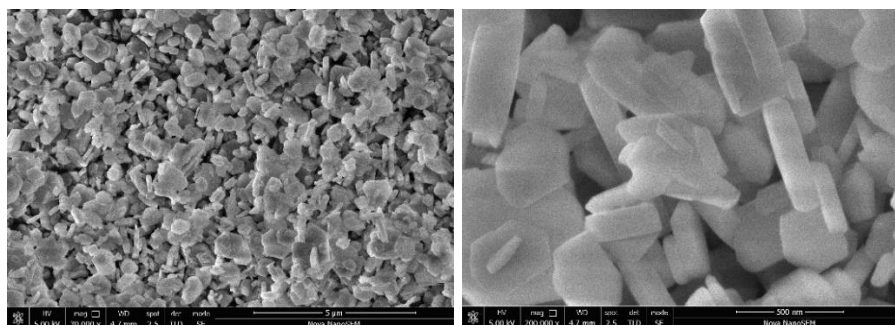
Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CA4 ukazují morfologii nanočástic  $\text{Ca(OH)}_2$  (*Obr. 66*). Ve srovnání se vzorkem CA3 jsou krystaly v tomto případě hexagonální a navíc velice tenké (cca 50 nm). Na snímku s větším zvětšením jsou tyto hexagonální destičky velice pěkně vykresleny. Velikost nanočástic je oproti vzorku CA3 celkově menší, ale distribuční rozdělení velikostí se zdá být širší.



*Obr. 66 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA4*

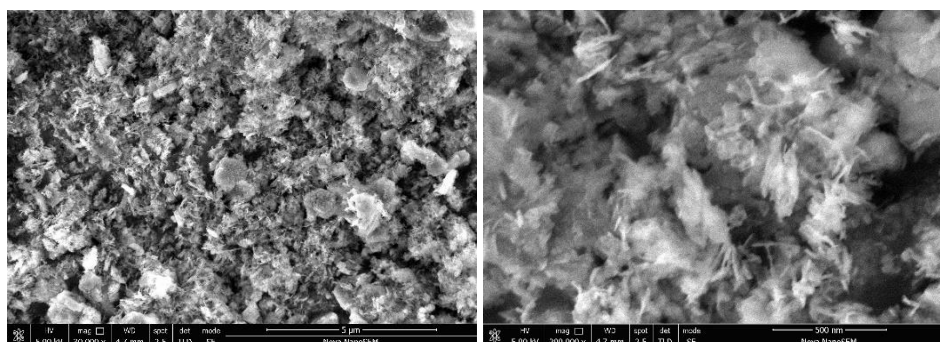
<sup>65</sup> Kroftová, K., Kuřitka I., Škoda, D., Šmidtová, M., Masař, M.: Synthesis nanolime suspensions and their potential use in cultural heritage preservation, EASEC-15 , Xi'an, China, (2015)

Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CA5 ukazují morfologii nanočástic  $\text{Ca(OH)}_2$  (Obr. 67). Hexagonální krystaly jsou velmi dobře definované. Oproti vzorku CA4 nejsou krystaly tak tenké (tloušťka krystalů cca 100 nm). Na snímku s větším zvětšením jsou tyto hexagonální destičky vykresleny. Velikost nanočástic se zdá být větší než v případech CA3 a CA4.



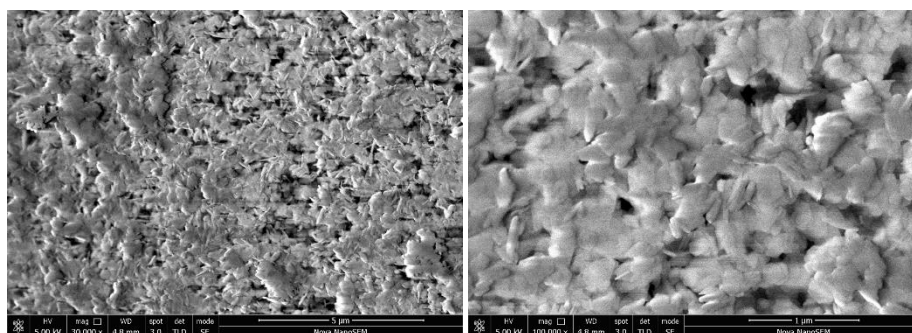
Obr. 67 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA5

Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CaMg ukazují morfologii nanočástic  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $\text{Mg(OH)}_2$  (Obr. 68). V tomto případě jsou pozorovatelné hexagonální krystaly  $\text{Ca(OH)}_2$ , které jsou pokryty velice tenkými krystalky  $\text{Mg(OH)}_2$ .



Obr. 68 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CaMg

Snímky ze SEM mikroskopu vzorku CAL ukazují morfologii nanočástic  $\text{Ca(OH)}_2$  (Obr. 69). Tvar nanočástice je převážně hexagonální a částice jsou velmi tenké. Převažující velikost nanočástic je cca 50-250 nm.



Obr. 69 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CaLoSiL@E5

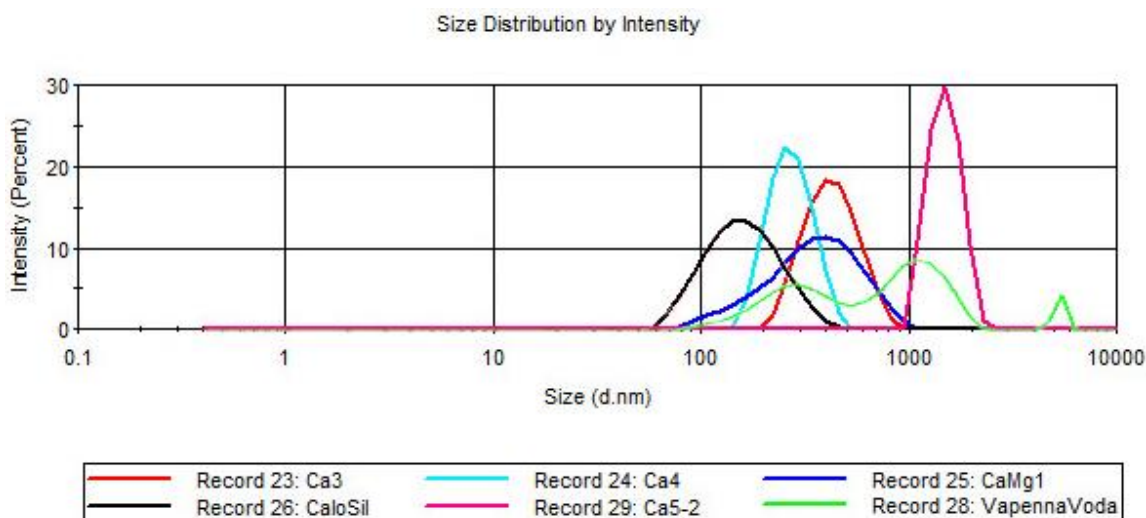
## Shrnutí výsledků

Snímky pořízené na SEM mikroskopu odhalily morfologii nanočástic testovaných vápenných nanosuspenzí. V případě  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanočástic vzorku CA3 připraveného z  $\text{CaCl}_2$  byly pozorovány spíše oktaedrické krystaly. V ostatních případech byly získány hexagonální krystaly. Produkt připravený hydrolyzou methoxidu vápenatého (CA4) má charakter velice tenkých plátkovaných hexagonálních krystalů, zatímco hexagonální krystaly produktu připraveného reakcí octanu vápenatého a hydroxidu sodného (CA5) byly větší a tlustší. Směsný materiál obsahující  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (CaMg) připravený též z octanů a hydroxidu vápenatého měl charakter hexagonálních krystalů  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , na kterém vyrůstaly tenké krystaly  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Tvar nanočástice u produktu CaLoSiL®E5 je převážně hexagonální a částice jsou velmi tenké. SEM snímky odhalují, že výsledné vlastnosti krystalických nanočástic a jejich morfologie jsou velkou měrou závislé na použitých prekurzorech.

### 6.3.5. DLS analýza – měření velikosti nanočástic nanosusepnzí

Pro měření velikosti částic  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v nanovápenných suspenzích byla použita metoda dynamického rozptylu světla (DLS). Metoda DLS je fyzikální analytická metoda, jež zkoumá vlastnosti částic v objemu roztoků a je v současné době velmi používanou technickou pro měření velikosti částic a charakterizaci distribuce velikosti částic obvykle v submikronové oblasti.

Měření probíhalo na přístroji Malvern Zetasizer ZS (*Graf 27*). Vzorek pro toto měření byl připraven následujícím způsobem: cca 0,2 g práškového vzorku bylo smícháno s 20 ml isopropyl alkoholu a suspenze byla umístěna na 20 minut do ultrazvukové lázně.



*Graf 27 Srovnání distribučních křivek vzorků vápenné vody, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSilu®E5*

Výsledky jsou uvedeny v *Tab. 33*, kde ale *Z-Ave* (průměrná hodnota průměru částic) nemusí nutně udávat hydrodynamický průměr jedné částice, ale může se jednat o aglomeráty, a index polydisperzity, *PdI*, se u vyrobených systémů (CA3, CA4, CA5 a CaMg) pohybuje v rozmezí cca 0 - 0,3.

Rozdělení velikosti částic měřením DLS bylo zjištěno, že CaLoSiL vykazoval nejmenší velikost částic. Avšak vzorek CA4 připravený hydrolyzou methoxidu vápenatého vykazuje velikost částic, která se blíží velikosti CaloSiLu.

Vzorek	<i>z-Ave</i> (nm)	Peak1 (nm)	<i>PDI</i>
CA	758	1119	0,645
Ca3	429	415	0,223
Ca4	298	275	0,269
Ca5	1804	1507	0,297
CaMg	320	435	0,280
CAL	146	176	0,172

*Tab.33 Výsledky DLS měření*

### **Shrnutí výsledků**

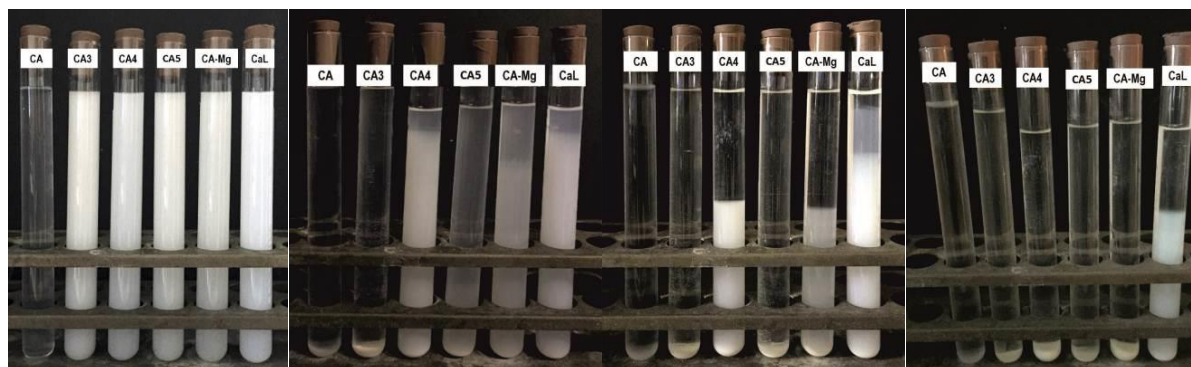
Z naměřených výsledků je patrné, že nejmenší hodnoty, tj. nejmenší velikosti nanočástic, byly u testovaných nanosuspensí naměřeny u vzorku CA4 (*Z-Ave* = 298 nm), který byl připraven hydrolyzou methoxidu vápenatého. Tyto hodnoty jsou však téměř jednou tak vyšší než hodnoty nanosuspence CaLoSiL®E5 (*Z-Ave* = 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 CaMg obsahuje dvě fáze (Ca(OH)<sub>2</sub> a Mg(OH)<sub>2</sub>), což je zřetelné na tvaru peaku v Grafu 27. Distribuční křivky vzorků CA3, CA4 a CA5 jsou dobře vykresleny a jejich tvar společně s *PdI* napovídá, že výsledné suspenze jsou homogenní a blíží se monodisperzním systémům. Ve srovnání s vápennou vodou, naměřená data opakovaně potvrdila, že výběr prekurzoru, významně ovlivňuje výsledné vlastnosti produktů. Hydrolyza methoxidu vápenatého (vzorek CA4) se jeví jako efektivní metoda pro přípravu nanostrukturovaného Ca(OH)<sub>2</sub>, přičemž v tomto případě není potřeba do reakce přidávat hydroxid sodný, což je možné hodnotit pozitivně.

### 6.3.6. Experimentální laboratorní zkoušky nanosuspenzí

#### 6.3.6.1. 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 došlo k sedimentaci. Ke stabilitě dispergované fáze přispívá řada faktorů a ty mohou být termodynamického nebo kinetického původu<sup>66</sup>. Sedimentací se rozumí pohyb dispergovaných částic disperzní soustavy, který je v tomto případě vyvolán působením gravitačních sil. Gravitační síla působí kolmo k povrchu země a vede k usazování 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.

U testovaných prostředků (CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaL) byla sledována míra a rychlost usazování pevné složky ve směsi s cílem stanovit a porovnat míru stability vápenné směsi<sup>67</sup>. Připravené vápenné nanosuspenze, vápenná voda a CaLoSiL®E5 byly odlity do zkumavek o objemu 20 ml. Vzorky byly ponechány v laboratorním prostředí při teplotě 24 °C. Proces sedimentace byl průběžně sledován a po dobu 60 ti dnů zaznamenáván a fotograficky dokumentován (*Obr. 70*). Rychlost sedimentace je zobrazena ve sloupcovém a srovnávacím grafu (*Graf 28*).



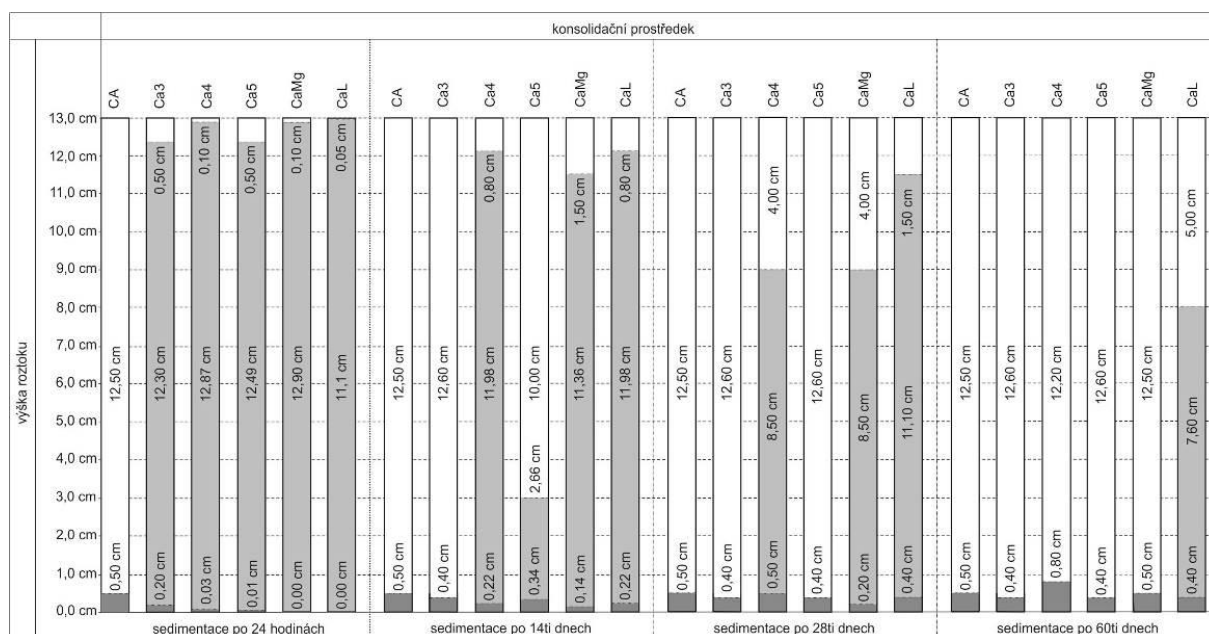
*Obr. 70 Fotografická dokumentace sedimentace nanosuspenzí: zleva – sedimentace po 24 hodinách po 14ti dnech, po 28 dnech a po 60ti dnech  
(Legenda: zleva CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSiL®E5)*

<sup>66</sup> Bartovská L, Šišková M. 2005. Co je co v povrchové koloidní chemii, elektronická publikace. Dostupné online [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/ebook.copyright.htm](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/ebook.copyright.htm)

<sup>67</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Kuřitka I., Škoda, D.: Comparison of selected physical properties of tested nanosuspensions – the results of the experimental research of the degree of sedimentation and the depth of penetration in reference materials in laboratory conditions, *The Civil Engineering Journal* 3-2017, (2017)

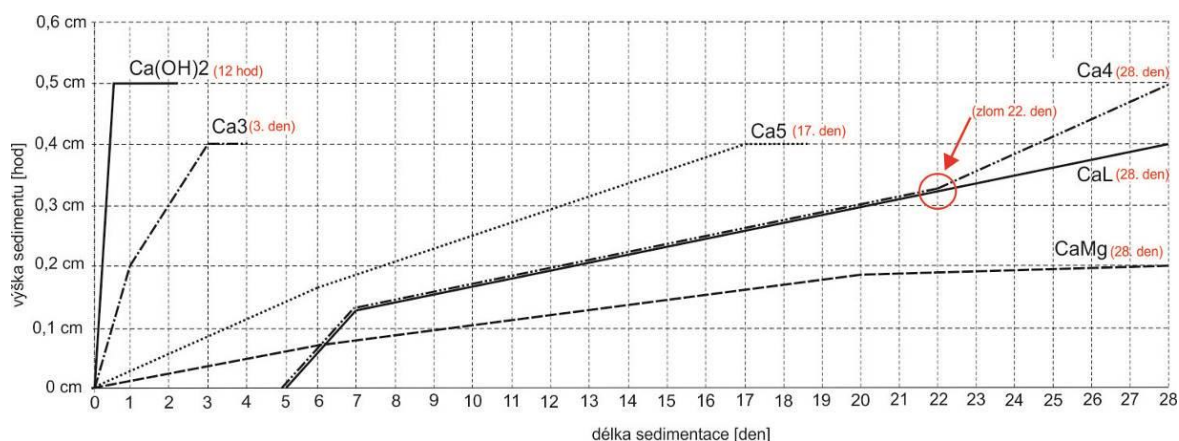
## Shrnutí výsledků

V případě vzorků CA, CA3, CA5 a CaMg 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 5ti dnech sledování. Nejrychlejší sedimentace proběhla v případě vzorku vápenné vody, kdy k jejímu ukončení došlo již po 12ti hodinách. Sloupec sedimentovaných částic dosahoval výšky 5 mm. 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 CaMg 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. 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).



Graf 28 Průběh sedimentace vzorků CA, CA3, CA4, CaMg a CaLoSiL®E5  
Průběh sedimentace: zleva po 24 hodinách, po 14ti dnech, po 28 dnech a po 60ti dnech





Graf 29 Srovnání sedimentačních křivek vzorků po 28ti dnech CA, CA3, CA4, CaMg a CaLoSiL®E5

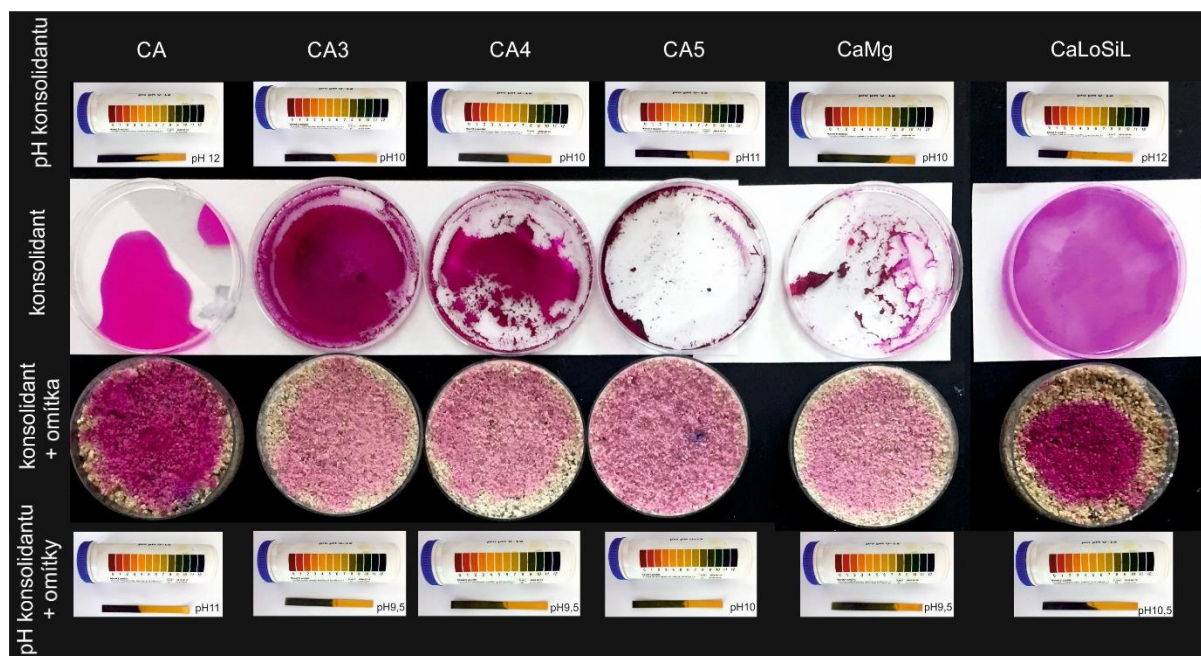
V případě vzorků CA4 je nutné zvážit pozitivní odklad počátku sedimentace o 5 dní a shodný průběh sedimentace s komerční nanosuspencí CaLoSiL®E5 (až do 22. dne), který potvrzuje přibližně stejnou distribuci částic v rozmezí 150 – 300 nm. Nejlepších výsledků z hlediska rychlosti usazování pevných částic nanosuspencí bylo dosaženo v případě nanosuspencí CaMg (38 dnů) a CA4 (43 dnů) a z hlediska výšky sedimentačního sloupce vykazala nejlepší výsledek, tj. 4 mm, nanosuspence CA3 a CA5 (Graf 29).

### 6.3.6.2. Stanovení pH

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), methyloranž (interval přechodu pH 3,1. – 4,4) a další). Tyto látky pak mění své zbarvení v závislosti na pH prostředí. Jednotlivé indikátory se liší funkční oblastí barevného přechodu, kde střed barevného přechodu vždy odpovídá pH rovnému pKA indikátoru. Zjednodušeně je možné říci, že jde o barviva, která v určitém rozmezí reagují na změnu pH změnou barvy.

Pro potřeby ověření zásaditosti testovaných nanosuspencí, 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, CaMg a CaLoSiL®E5) byly umístěny do Petriho misek v množství 5 ml. Pomocí lakmusového papírku namočeného v suspenzích byly na základě srovnání s referenční stupnicí určeny hodnoty pH. 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. 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, ze kterého byla odečtena hodnota pH. Poté byl do vzorků omítkových směsí s konsolidanty kapátkem přidán fenolftalein a porovnány barevné změny (Obr. 71).



Obr. 71 Srovnání pH testovaných nanosuspenzí a vody použitých pro konsolidaci rozemleté směsi vápenné omítky  
(Legenda: zleva CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSiL®E5)

### Shrnutí výsledků

Srovnáním výsledků je patrné, že samotné testované nanosuspenze mají pH v rozmezí 10 – 11, 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 nanosuspenze pomocí fenolftaleinového indikátoru.

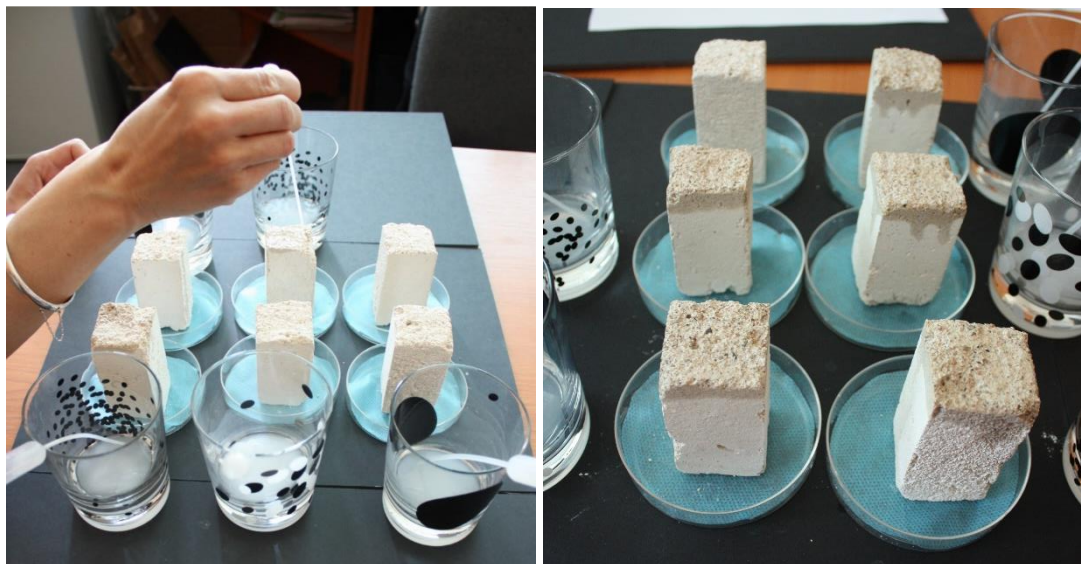
V důsledku aplikace nanosuspenzí na rozemletou omítkovou směs došlo k mírnému snížení pH o půl až celý stupeň. Tento výsledek dokládá vliv rozemleté omítkové směsi s ukončeným procesem karbonatace. Současně vede toto snížení pH ke světlejší míra zbarvení acidobazického indikátoru v případě testovaných nanosuspenzí CA3, CA4, CA5, CaMg.

#### 6.3.6.3. Hloubka penetrace

Schopnost omítky absorbovat konsolidační látku a s tím spojená hloubka penetrace, patří mezi základní hodnotící parametry při posuzování předpokladu úspěšnosti zpevnění. Průměrné hodnoty penetrace konsolidačních prostředků se pohybují v rozmezí několika milimetrů až

několika centimetrů v závislosti na velikosti a charakteru pórového systému a velikosti částic zpevňovací látky.

Pro experimentální zkoušky ověření hloubky penetrace testovaných prostředků byly použity zkušební hranolky o velikosti 4 x 4 x 9 cm<sup>67</sup>. Zkušební vzorky byly vyrobeny v laboratoři FSv ČVUT v Praze. Složení maltové směsi bylo stanoveno na základě původní receptury, která byla zjištěna rozborem odebrané omítky historické stavby in-situ: 5 kg suchého vápenného hydrátu, 12,5 kg říčního písku (frakce 0 – 2 mm) a 3,5 l vody. Aplikace konsolidantů proběhla na 24 měsíců starých zkušebních vzorcích. Vzorky byly vloženy do Petriho misek na filtrační papír a poté byla na zkušební vzorky pomocí kapátka aplikována konsolidační látka o objemu 20 ml. Aplikace konsolidantů probíhala průběžně pouze do středu horní plochy vzorku, kdy každá další aplikace byla provedena po absorbování předchozí a pouze do takové míry, aby nedocházelo ke stékání roztoků po stěnách vzorků (*Obr. 72*).

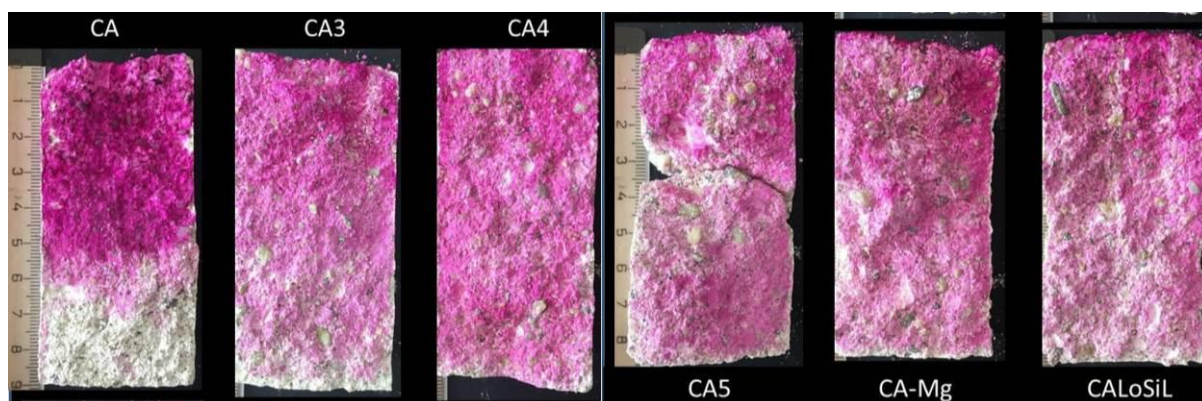


*Obr. 72 Aplikace fenolftaleinového indikátoru na vzorky omítek*

Nejrychlejší absorpce konsolidantu byla zaznamenána při aplikaci vápenné vody (ozn. CA) a poté konsolidačních suspenzí v pořadí CA5, CA3, CA-Mg, CA4 a CaLoSiL®E5 (ozn. CAL). Po aplikaci konsolidantů byly vzorky po výšce rozpůleny a na celou plochu řezu byl štětcem nanesen fenolftaleinový indikátor (1 % roztok v ethanolu). Pro zjištění hloubky penetrace byla následně na řezu vzorku sledována změna zbarvení způsobená fenolftaleinovým indikátorem

<sup>67</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Kuřitka I., Škoda, D.: Comparison of selected physical properties of tested nanosuspensions – the results of the experimental research of the degree of sedimentation and the depth of penetration in reference materials in laboratory conditions, *The Civil Engineering Journal* 3-2017, (2017)

(Obr. 73), kdy intenzivní červenofialová detekovala nezkarbonatovaný hydroxid vápenatý, tedy hloubku průniku konsolidačních prostředků.



Obr. 73 Vzorky omítek ošetřených 20 ml konsolidačního prostředku: hloubka penetrace konsolidantu zvýrazněná fenolftaleinovým indikátorem v řezu vzorku (Legenda: zleva CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSiL®E5)

### Shrnutí výsledků

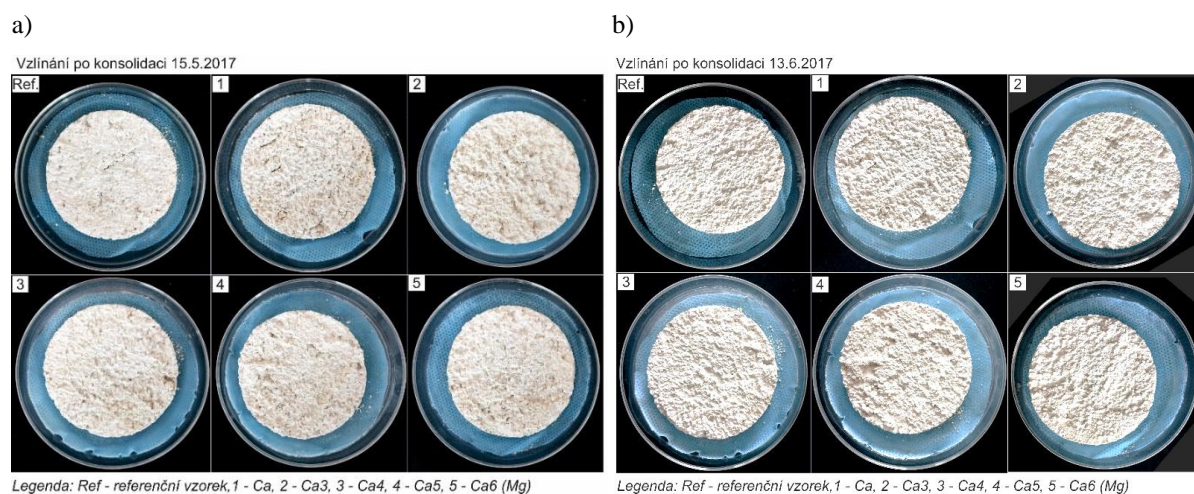
Nejmenší dosažená hloubka penetrace byla změřena v případě vápenné vody (ozn. CA), která dosahovala 52 mm. Probarvení fenolftaleinovým indikátorem vykazuje rovnoměrnou sytost v celé penetrované ploše, hranice mezi penetrovaným a nepenetrovaným materiálem je úzká (šířka 10 mm) a jasně vymezuje hloubku průniku konsolidantu. Fenolftaleinový indikátor aplikovaný na vzorek s nanosuspenzí CA3 zbarvil řez do hloubky 75 mm, přičemž intenzita zbarvení klesá po překročení hranice 35 mm. Tento jev snížení intenzity zbarvení indikátorem v řezu pod hranici 35 mm je možné sledovat i u aplikace nanosuspenzí CA5, Ca-Mg a CaLoSiL®E5. Pod hranicí 35 mm je patrné mírné zesvětlení indikátoru, které naznačuje průnik menšího množství vápenných nanočástic do větší hloubky. Nejintenzivnější zbarvení 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 zbarvení omítky. Možnost odstranění zbarvení pomocí aplikace H<sub>2</sub>O 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 průniku nanosuspenzí do omítky, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo aplikací nanosuspenze CA4.

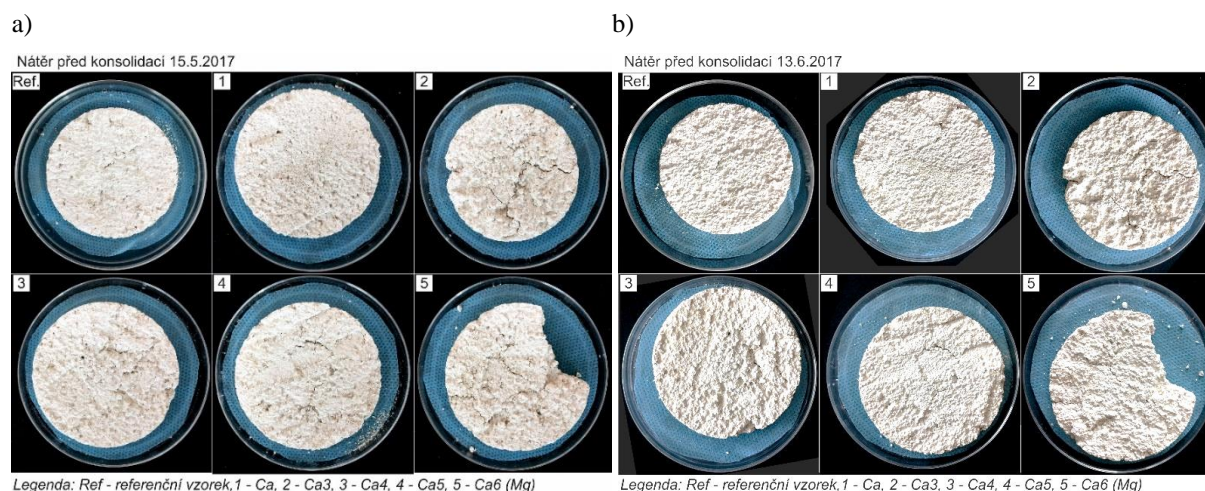
#### 6.3.6.4. Konsolidace omítek v laboratoři

Konsolidace omítek byla testována dvěma způsoby. První způsob konsolidace probíhal na zkušebních vzorcích o průměru 6 cm. Celkem bylo testováno 5 konsolidantů (1 – CA, 2 – CA3, 3 – CA4, 4 – CA5 a 5 – CaMg). Pro porovnání míry povrchového a hloubkového zpevnění byl použit i neošetřený referenční vzorek omítky. Nanosuspenze byly na zkušební vzorky aplikovány pomocí nátěru a ponoru (vzlínáním). Testování proběhlo za laboratorních podmínek 25°C, relativní vlhkosti 50%.

První sada experimentálních vzorků omítek určených k ošetření vzlínáním byla položena na filtrační papír a vložena do Petriho misek (Obr. 74a), do nichž bylo nalito 25 ml příslušného konsolidantu (1 – 5). Vzorky byly poté ponechány v laboratorních podmínkách a po dobu cca 28 dnů byly pozorovány (Obr. 74b).



Obr. 74 Vzorky omítek ošetřených vzlínáním: a) vzorky před konsolidací; b) vzorky po konsolidaci - po 28 dnech

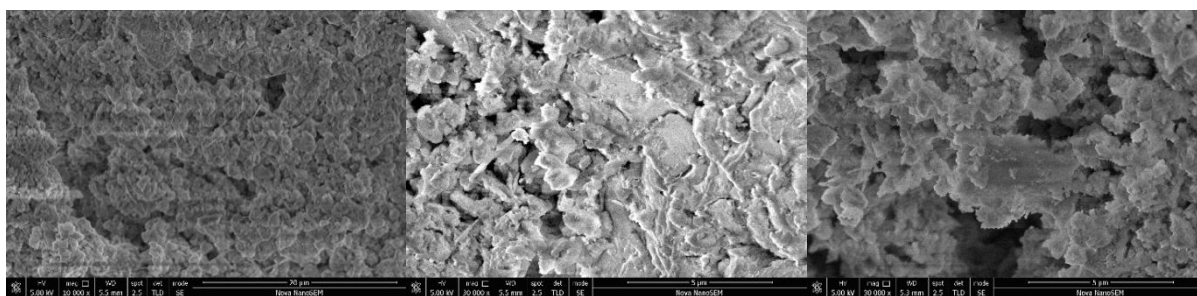


Obr. 75 Vzorky historických omítek ošetřených nátěrem: a) vzorky před konsolidací; b) vzorky po konsolidaci - po 28 dnech

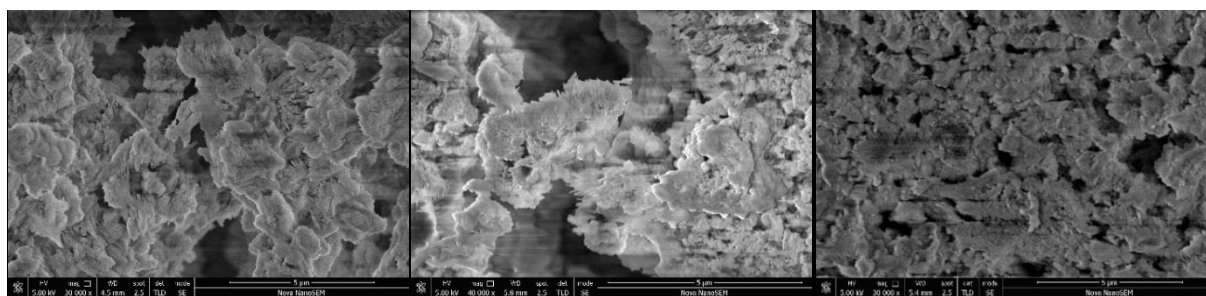
Druhá sada experimentální vzorků omítek byla ošetřena nanodisperzemi pomocí nátěru (Obr. 75a). Obdobně jako v případě ošetřených vzorků vzlínáním byly natřené vzorky vloženy na filtrační papír a vloženy do Petriho misek. Na každý zkušební vzorek bylo nanášeno 25 ml konsolidantu (1 – 5). Vzorky byly poté ponechány v laboratorních podmínkách a po dobu 28 dnů byly pozorovány (Obr. 75b).

## Shrnutí výsledků

Z hlediska vizuálního posouzení změn před a po konsolidaci by se dalo říci, že v případě vzorků konsolidovaných pomocí vápenných nanosuspenzí došlo k výraznému zpevnění omítky oproti referenčnímu vzorku. Oproti referenčnímu vzorku je u konsolidovaných materiálů vidět přítomnost drobných krystalků (Obr. 76, Obr. 77). Tyto krystaly odpovídají krystalům  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nebo  $\text{CaCO}_3$ . V případě u vzorků ošetřených nátěrem byly jasně viditelné změny, např. CA4 byly pozorovány malé krystality mezi jednotlivými zrny materiálu. Na snímku CA5 byly pozorovány malé krystaly mezi jednotlivými zrny materiálu. Oproti referenčnímu vzorku je vidět lehce odlišná morfologie u vzorků, které byly ošetřeny vápennými nanosuspenzemi.



Obr. 76 Ukázky snímků z elektronové mikroskopie vzorků omítek ošetřených vzlínáním po 28ti dnech  
Legenda – zleva: Vzorek 1 - Referenční vzorek, Vzorek 2 – CA3, vzorek 3 – CA4



Obr. 77 Ukázky snímků z elektronové mikroskopie vzorků omítek ošetřených nátěrem po 28ti dnech  
Legenda - zleva: Vzorek 2 - CA3, vzorek 3 - CA4, vzorek 4 - CA5

Druhý použitý způsob konsolidace historických omítek probíhal tak, že zkušební vzorky byly vyrobeny ze stejné omítkové drtě jako v předchozím případě a následně byly promíchány s konsolidanty (ref – voda, 1 – CA, 2 – CA3, 3 – CA4, 4 – CA5, 5 – CaMg a CaLoSiL)<sup>68</sup>. Pro každý konsolidační prostředek byly vyrobeny 3 zkušební vzorky o průměru 2 cm. Aplikace konsolidantů probíhala celkem v pěti cyklech (*Obr. 78*). 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 destilované vody. Aplikace konsolidantů a zrání proběhlo za laboratorních podmínek 24 °C a relativní vlhkosti vzduchu 40%. Pro porovnání míry povrchového a hloubkového zpevnění byl stejným postupem připraven referenční vzorek omítky smíchaný s vodou (ozn, H<sub>2</sub>O).



*Obr. 78 Zkušební vzorky omítek po provedení pěti konsolidačních cyklů  
Legenda - zleva H<sub>2</sub>O – referenční vzorek, CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSiL®E5*

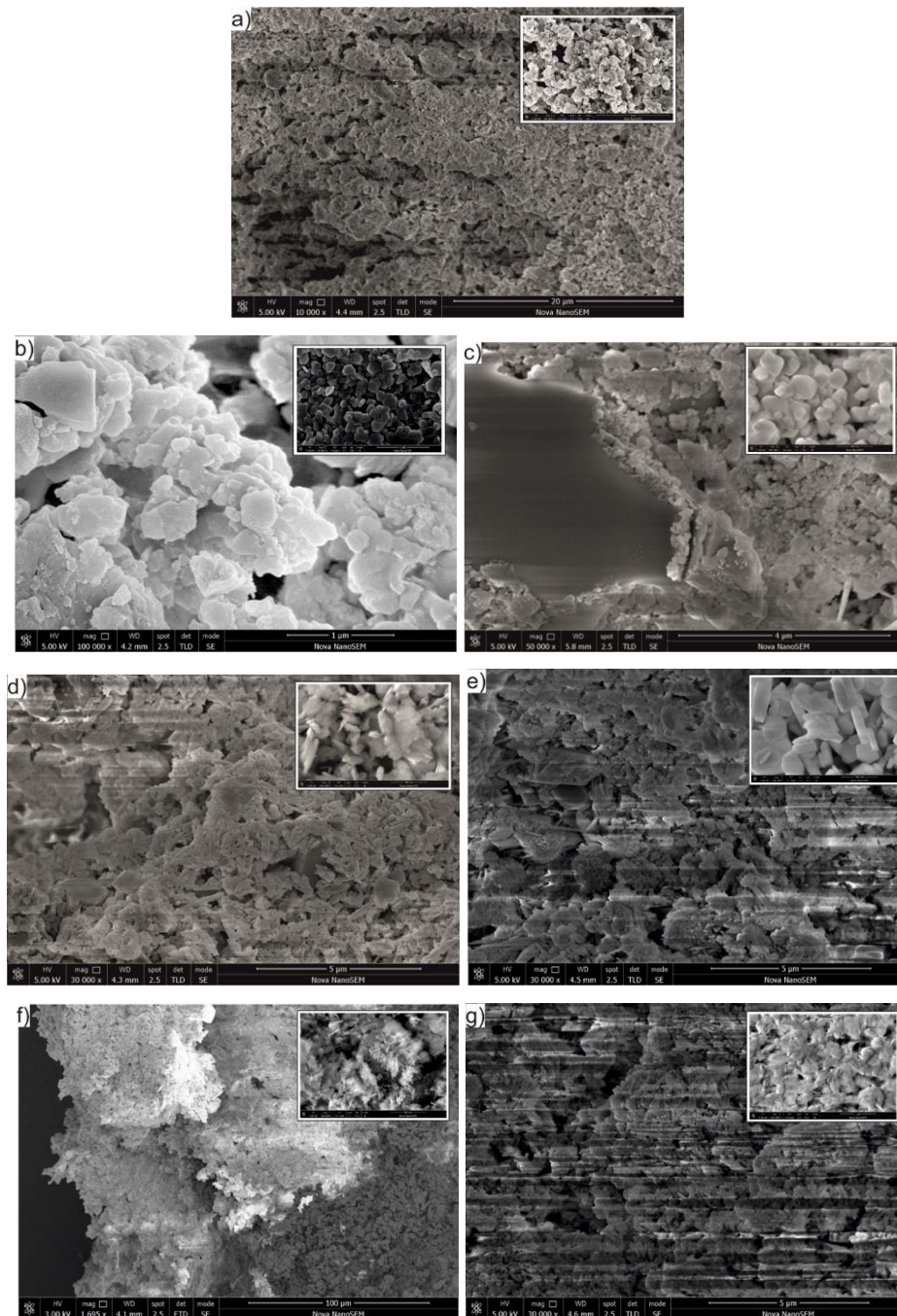
Ověření míry konsolidace bylo provedeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie na přístroji Nova NanoSEM, kterou je možné vysledovat míru depozice uhličitanu vápenatého v pórovém systému vzorku, vytvoření nových vazeb (můstek) mezi jednotlivými zrny plniva a posouzen vzniklý konsolidovaný materiál, tj. především krystalický stav. Před provedením elektronové mikroskopie byly vzorky zality epoxidovou pryskyřicí a následně pozlaceny.

Pro porovnání míry konsolidace byly použity snímky ze skenovací elektronové mikroskopie jednotlivých nanosuspenzí (pravý roh obrázků) a snímky konsolidované omítkové drtě po aplikaci nanosuspenzí. Pro určení míry zpevnění byl použit referenční vzorek (omítková drť s vodou).

<sup>68</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Škoda, D., Kuřitka, I.: Comparison of the degree of consolidation of historic plaster layers by means of lime hydrate nanodispersions ,Structural Analysis of Historical Construction, (2018)

## Shrnutí výsledků

Ze snímků skenovací elektronové mikroskopie je patrné, že největší depozice krystalů uhličitanu vápenatého byly vytvořeny v případě aplikace nanosuspenze CAL (80% zpevnění), CA4 (70% zpevnění) a CA5 (60% zpevnění). Naopak nejmenší míru konsolidace oproti referenčnímu vzorku vykazovaly vzorky CaMg (45% zpevnění), CA3 (30% zpevnění) a CA (18% zpevnění), kde bylo identifikováno velmi malé množství nově vytvořených krystalů dopovídajících  $\text{CaCO}_3$  (Obr. 79).



Obr. 79 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie omítkové drtě: a) referenční vzorek, b) CA, c) CA3, d) CA4, e) CA5, f) CaMg a g) CaLoSiL@E5



### 6.3.6.5. Konsolidace omítek in-situ „Scotch tape“ test

Posouzení podpovrchové soudržnosti 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 povrchy<sup>68,69</sup>. Odtrhový „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 přilnavosti podpovrchových vrstev bylo provedeno in-situ na omítané kamenné (opukové) zdi v Praze, jejíž omítka sprašuje a v přízemních partiích vlivem vlhkosti odpadá. Testovaná omítka vykazuje malý rozptyl zrnitosti a neobsahuje ostré výčnělky jednotlivých zrn<sup>67</sup>. 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. 80*). Na plochu jednotlivých čtverců byly postupně aplikovány vápenná voda (ozn. CA), CaLoSiL®E5 (ozn. CAL) a testované nanosuspenze (ozn. CA3, CA4, CA5, CaMg). Aplikace konsolidačních prostředků o celkovém objemu 20 ml proběhla opakovaně rozprašovačem, kdy jednotlivé aplikace po sobě následovaly, jakmile byla omítka schopna konsolidant absorbovat bez jeho významného stékání po povrchu.

Konsolidovaná testovací pole byla ponechána 28 dní zrát, při průběžné kontrole a záznamu barevných změn. Testovaná pole nebyla v průběhu zrání vlhčena ani jinak regulována.

---

<sup>68</sup> DRDÁCKÝ, 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

<sup>69</sup> DRDÁCKÝ, 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/>

<sup>67</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Škoda, D., Kuřitka, I.: Comparison of the degree of consolidation of historic plaster layers by means of lime hydrate nanodispersions, *Structural Analysis of Historical Construction*, (2018)



*Obr. 80 Měření koheze podpovrchových vrstev omítané kamenné (opukové) zdi v Praze  
Zprava: omítka po 1. aplikaci, omítka po aplikaci 20 ml konsolidantů  
Legenda: zleva – CA, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaL*

Po 28 dnech zrání byl proveden odtrhový „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 odtrhový „Scotch Tape“ test byly připraveny testovací proužky š. 20 mm. Odběr vzorků byl proveden při teplotě 24,5 °C a relativní vlhkosti vzduchu 49 %. Vlastní postup odběru vzorků probíhal následně: označená lepicí páska byla prstem přitlačena k testovanému povrchu a přibližně po dobu 60 vteřin byla plynulým pohybem v úhlu cca 45-60° stržena (Obr. 81). Odtrhový test byl v každém konsolidovaném poli prováděn 10 krát na stejném místě a po zvážení množství odtrženého materiálu byl spočítán vážený průměr. Pro získání referenčních hodnot byl vždy vedle testovaného pole proveden 10 krát opakovaný odtrhový test na nekonsolidované omítce. Opakování odtrhového testu snižuje míru zkreslení výsledků způsobenou 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.



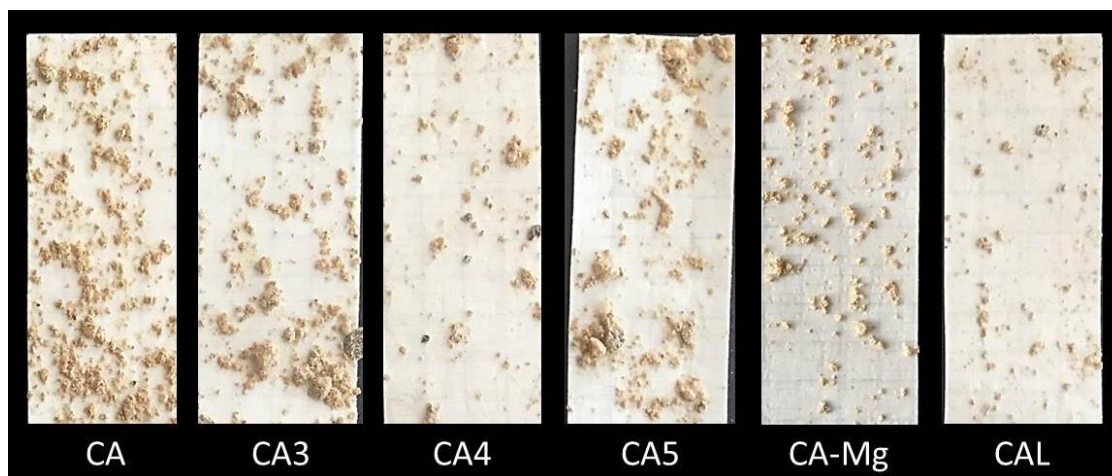
*Obr. 81 Provádění „Scotch Tape“ testu in-situ – předem připravené a označené lepicí pásky jsou přitlačeny k povrchu materiálu a poté opatrně sejmuty (kolmý úhel odtrhu) a umístěny do transportního sáčku*

Výsledky měření odtrhového „Scotch Tape“ testu jsou uvedeny v souhrnné Tab.34. Pro měření byla použita elektronická digitální laboratorní váha KERN PLI s citlivostí  $d = 0,001$  g.

Vzorek	č.1 [g]	č.2 [g]	č.3 [g]	č.4 [g]	č.5 [g]	Průměr $m_p$ [g]	Nekons. omítka $m_k$ [g]	Rozdíl $\Delta(m_k - m_p)$ [g]	Rozdíl [%]
	č.6 [g]	č.7 [g]	č.8 [g]	č.9 [g]	č.10 [g]				
CA	0,4087	0,4693	0,4313	0,4271	0,3867	0,42179	0,36625	-0,5554	-15,18
	0,4742	0,4258	0,4854	0,3096	0,3998				
Ca3	0,4387	0,4994	0,4992	0,5073	0,4710	0,44767	0,31241	-0,13526	-43,30
	0,4848	0,3575	0,3930	0,4757	0,3501				
Ca4	0,3543	0,3726	0,3428	0,3946	0,2982	0,33788	0,38866	+0,05078	+13,07
	0,3650	0,3284	0,3059	0,3155	0,3015				
Ca5	0,6428	0,4441	0,3439	0,3860	0,3627	0,41858	0,58587	+0,16729	+28,56
	0,3601	0,3700	0,3362	0,5242	0,4158				
CaMg	0,3012	0,3051	0,3394	0,2873	0,2887	0,31335	0,44602	+0,13267	+29,75
	0,3309	0,3343	0,2985	0,3465	0,3016				
CAL	0,2425	0,2483	0,2532	0,2711	0,2735	0,26461	0,37213	+0,10752	+28,89
	0,2706	0,2660	0,2707	0,2949	0,2553				

Tab. 34 Výsledky jednotlivých měření hmotností odloučeného materiálu pomocí odtrhové zkoušky v nekonsolidovaném a na konsolidovaném místě

Po aplikaci konsolidačního prostředku bylo nejvíce materiálu odtrženo z povrchu omítky zejména v případě vzorku CA3 (0,44767 g). Naopak nejméně materiálu z povrchu omítky bylo odtrženo po aplikaci testované nanosuspenze CaMg (0,31335 g). V případě srovnávacího pole ošetřeného pomocí CaLoSiL®E5 bylo naměřeno nejmenší množství odtrženého materiálu 0,26461 g. U vápenné vody bylo odtrženo 0,42179 g materiálu z povrchu omítky, což představuje druhý nejhorší výsledek konsolidace ošetřované plochy (Obr. 82).



Obr. 82 Fotodokumentace odtrhového „Scotch Tape“ testu: srovnání množství odtrženého materiálu při pátém opakování testu

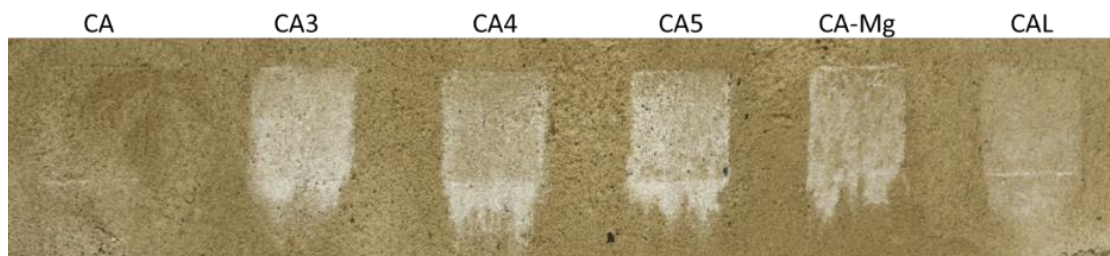
## Shrnutí výsledků

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, CaMg a CaLoSiL®E5, přičemž nejvyšší míra zpevnění byla dosažena v příp. CaMg (29,75%), dále CaLoSiL®E5 (28,89%) a CA5 (28,56%). Nejmenší míra zpevnění byla vyhodnocena v případě nanosuspenze CA4 (13,07%). Výsledky ukazují, že nanosuspenze CA5, CaMg a CaLoSiL®E5 disponují srovnatelnou mírou zpevnění omítky. Ke zpevnění omítky nedošlo v případě testované nanosuspenze CA3 (-43,30%) a vápenné vody CA (-15,98%).

Výsledky měření vykazují určitý rozptyl naměřených hodnot a tím také výsledných charakteristik, což je pravděpodobně způsobené jistou odchylkou odběrných míst, nestejnorodostí omítky, drsností, resp. mírou degradace povrchu a způsobem provádění, především přitlačením a rychlostí a úhlem odtrhu.

### 6.3.6.6. Měření změny barevnosti in-situ

Již krátce po skončení aplikace byly na povrchu omítky patrné 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. 83*)<sup>67</sup>.



*Obr. 83 Testovaná pole 10 x 10 cm po aplikaci konsolidačních prostředků*

Hodnota barevné difference ( $\Delta E$ ) zpevněné a nezpevněné barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze byla stanovenou objektivní metodou. K měření byl použit přenosný spektrofotometr HunterLab MiniScan EZ 4000S (*Obr. 84*), jenž umožňuje zaznamenávání hodnot barevného prostoru v systému CIELAB.

<sup>67</sup> Kroftová, K., Šmidtová, M., Škoda, D., Kuřitka, I.: Comparison of the degree of consolidation of historic plaster layers by means of lime hydrate nanodispersions, Structural Analysis of Historical Construction, (2018)



Obr. 84 Měření změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze pomocí spektrofotometru HunterLab MiniScan EZ 4000S

Barevná diference  $\Delta E$  umožňuje čitelně popsat „vzdálenost“ nebo „rozdíl“ dvou barev. Hodnota  $\Delta L$  je jasová odchylka (přechod černá – bílá), hodnoty  $\Delta a$  a  $\Delta b$  představují rozdíly pozic v kolorimetrickém diagramu CIEL\*a\*b (kde  $a^*$ : zelená – červená,  $b^*$ : modrá – žlutá)

Celková barevná diference  $\Delta E$  je mj. vyjádřena matematickým vzorcem:

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

$$\text{kde: } \Delta L^* = L^*_{\text{bod1-4}} - L^*_{\text{standard}}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{bod1-4}} - a^*_{\text{standard}}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{bod1-4}} - b^*_{\text{standard}}$$

Porovnání hodnocení míry optických změn podle celkové barevné diference a jasové odchylky vůči výsledkům vizuálního posouzení se ukázalo, že jsou pro tento výzkum podstatné hodnoty jasové odchylky  $\Delta L^*$ . Číselné hodnoty jasové odchylky menší než 0, tedy záporné, odpovídají míře tmavnutí, naopak plusové hodnoty se zvyšují úměrně s hustotou bílého zákalu.

Hodnota souřadnic prostoru CIELAB pro každé měření byla získána automatickým zprůměrováním dvou po sobě jdoucích měření (Tab. 35).

Vzorek	1. měření			2. měření		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Ref. standard	57,52	7,15	23,39	57,52	7,15	23,39
CA	58,23	5,64	20,57	58,23	5,64	20,57
Ca3	68,02	3,58	11,2	68,02	3,58	11,2
Ca4	65,87	3,96	13,2	65,87	3,96	13,2
Ca5	69,41	3,42	10,01	69,41	3,42	10,01
CaMg	65,12	3,96	13,03	65,12	3,96	13,03
CAL	59,63	5,51	18,65	59,63	5,51	18,65

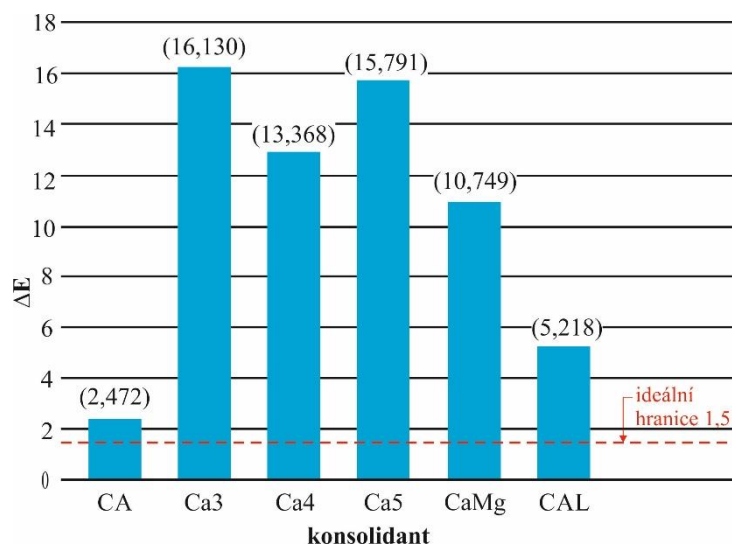
Tab. 35 Naměřené hodnoty změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze

Vzorek	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
CA	2,225	-0,71	-0,81	2,472
Ca3	11,775	-3,03	-10,6	16,130
Ca4	9,27	-2,805	-9,215	13,368
Ca5	11,405	-2,99	-10,505	15,791
CaMg	7,05	-2,42	-7,745	10,749
CAL	2,81	-1,495	-4,135	5,218

Tab. 36 Výpočet změny barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze

### Shrnutí výsledků

Pro hodnocení změn barevnosti byla použita stanovená stupnice v intervalu  $\langle 0 ; 12 \rangle$  (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). Výsledky měření barevných změn na povrchu barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze ukazují (Tab. 36), (Graf 30), že barevné změny jsou velmi významné až velmi silné. Z hlediska památkové péče jsou tyto výsledky neuspokojivé a do budoucna bude provedena snaha o odstranění nežádoucího bílého zákalu.

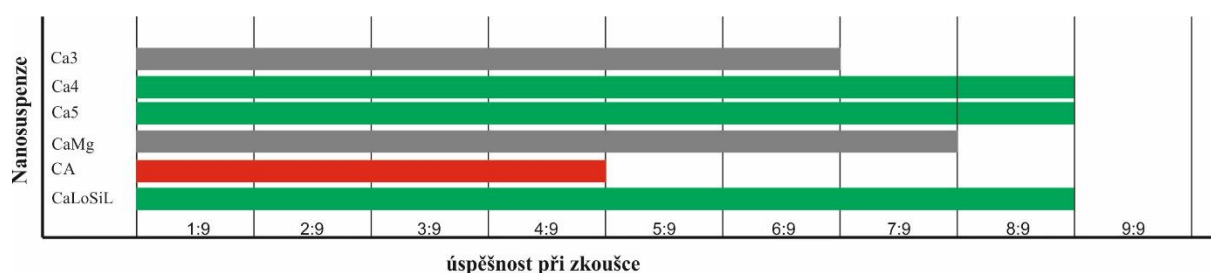


Graf 30 Výsledky změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze

### 6.3.6.7. Výsledky experimentálních zkoušek

Z dosažených laboratorních a in-situ testů je zřejmé, že nejlepších výsledků bylo dosaženo u nanosuspenzí CA4, CA5 a u CaLoSiLu®E5. Naopak nejhorších výsledků bylo docíleno u vápenné vody, která se běžně používá při obnově historických a památkově chráněných objektů (Graf 31).

Nevýhodou aplikovaných vápenných nanosuspenzí na povrch historické barevné omítky je poměrně významná změna barevnosti, která způsobila vytvoření bílého zákalu na povrchu omítky. Z hlediska památkové péče jsou tyto výsledky neuspokojivé.



Graf 31 Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanosuspenzí

Pozn. Dosažené laboratorní výsledky byly získány za okrajových podmínek při aplikaci nanotextilií na povrch historické omítky byly: teplota 23°C, relativní vlhkost 52%.

Terénní podmínky aplikace nanotextilií in-situ byly: povrchová teplota 24,5 °C, relativní vlhkost vzduchu 49 %.

#### **6.4. Diskuze o možnosti použití nanosuspenzí v památkové péči**

Předmětem výzkumu bylo ověření znalostí a návrh nové metody pro ochranu historického materiálu pomocí nanosuspenzí při uchování charakteristických materiálových vlastností tak, aby došlo k zastavení, příp. významnému omezení degradačních procesů a tím k prodloužení jejich životnosti. Experimentální ověření vápenných nanosuspenzí na povrch historické omítky proběhlo jak v laboratorních podmínkách tak i in-situ. Na základě prvotních laboratorních testů byly s vybranými nanosuspenzemi (CA3, CA4, CA5 a CaMg) provedeny zkoušky za účelem porovnání vlastností mezi dosud používanou a památkáři preferovanou vápennou vodou a nově používanou komerčně dostupnou vápennou nanosuspenzí německé provenience CaLoSiL®E5.

Výsledky dosažené pomocí uvedených laboratorních testů ukazují, že nově připravené nanovápenné suspenze vykazují vlastnosti (velikost částic, čistota apod.) odpovídající pro aplikaci v restaurátorské praxi. Hydrolýza methoxidu vápenatého se jeví jako efektivní metoda pro přípravu nanostrukturovaného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Prezentovaná příprava  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanosuspenzí pomocí hydrolýzy alkoxidů poskytuje výsledky, které jsou blízké komerčnímu materiálu CaLoSiL®.

Ve srovnání s tradičním konsolidantem, vápennou vodou, vykazují prostředky CA4 a CA5 delší funkční životnost a větší hloubku penetrace, což indikuje vhodnost těchto materiálů pro použití při zpevňování historických omítkových vrstev.

Z dosažených výsledků je patrné, že užití připravených vápenných nanosuspenzí pro obnovu, restauraci a konzervování stavebních materiálů vystavených účinkům povětrnosti a UV záření, se jeví jako perspektivní.



## 7. DOSAŽENÍ PLÁNOVÝCH VÝSLEDKŮ

Cílem této disertační práce byl návrh nové metody pro obnovu, stabilizaci, konzervaci a zpevňování vybraných historických materiálů, která splní veškeré požadavky jak po stránce stavebnětechnické, tak i přísná kritéria stanovená památkovou péčí. Rozsáhlý experimentální výzkum se zabýval aplikací nanomateriálů na bázi nanovláken (nanotextilie) a nanočástic (nanosuspenze) na povrchy vybraných zástupců reprezentující historický materiál (dřevo, omítka a kámen).

Na základě dosažených výsledků laboratorních a in-situ zkoušek je možné shrnout, že práce s nanotextiliemi se pro aplikaci na historický materiál, nebo na jakýkoli vyzrálý stavební materiál, nejeví jako perspektivní. Je možné shrnout, že míra stabilizace, konzervace a zpevnění historického materiálu pomocí nanotextilií je významně ovlivněno výběrem polymeru, adheziva (aceton, ethanol, vápenná voda) a způsobem, resp. podmínkami jejich aplikace. Základním problémem zůstává aplikace, kdy při použití adheziva (aceton, ethanol) dojde k rozpuštění nanotextilie. V případě aplikace pomocí vápenné vody se nepodařilo zajistit přilnutí nanotextilie k podkladu. Nanotextilie zůstávala na povrchu vzorku vypnutá přes vystupující nerovnosti a tedy nezapojená do struktury historického materiálu. Dalším problémem je hloubka účinnosti. Nanotextilie zůstávají v přípovrchových vrstvách, resp. na povrchu. Jejich účinnost ve vztahu ke konsolidaci historického materiálu je tedy zanedbatelná, resp. žádná.

Výsledky dosažené pomocí uvedených laboratorních testů ukazují, že nově připravené nanovápenné suspenze vykazují odpovídající vlastnosti (velikost částic, čistota, stabilita disperzí) pro aplikaci v restaurátorské praxi. Jedinou nevýhodou nanosuspezí je významná změna barevnosti povrchu historického vzorku po její aplikaci. Základním momentem je nasákavost originálního materiálu. Čím je nasákavost materiálu nižší, tím vyšší je riziko tvorby bílého zákalu. Také relativní vzdušná vlhkost je zásadním parametrem ovlivňující úspěšnost aplikace. Čím menší je relativní vzdušná vlhkost, tím vyšší je riziko tvorby bílého zákalu. Proto je nutné suspenze aplikovat za příhodných klimatických podmínek. I při nepřízní podmínek je nicméně možné suspenze aplikovat, ale pouze za následného vlhčení vodou, někdy i poměrně intenzivního a opakovaného.

## 8. MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ VÝSLEDKŮ PRÁCE V PAMÁTKOVÉ PÉČI

Úspěšnost konsolidačního procesu pomocí nanomateriálů je ovlivněna mineralogickým a chemickým složením ošetřovaného materiálu, vlastnostmi pórovitého systému, strukturou povrchu, mírou zpevnění 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.

Aplikace nanotextilií na povrch historických a památkově chráněných objektů by mohl např. plnit funkci „zpevňující“ transparentní vrstvy, zachovávající strukturu a barevnost, pro dočasnou fixaci (krátkodobé přelepy) postupně se uvolňujících mikročástic a narušujícího se povrchu omítky, nástěnné malby, polychromovaných trámů apod. Obdobně by bylo výhodné, pokud by aplikace nanotextilie zvýšila ochranu historického materiálu před biokorozí, nežádoucími vlivy a účinky vnějšího prostředí (změny vlhkosti, teploty, UV záření) a současně zachovala paropropustnost, barevnost a další významné vlastnosti historických objektů a jejich povrchů.

Perspektivní využití nanosuspenzí v památkové péči se jeví zejména v oblasti konsolidace porézních materiálů, které mají shodné, či alespoň kompatibilní vlastnosti s původním pojivem zpevňovaného materiálu. Hlavním smyslem zpevňování porézních materiálů pomocí nanosuspenzí je i snaha o maximální zachování původní barevné vrstvy historického materiálu. Účinné látky jsou dispergované v alkoholech, což je výhodné i z technologického hlediska, protože jednak nedochází k opakovanému smáčení povrchů vodou a jednak není omezena jejich aplikace ve vztahu k nebezpečí jejich zamrznutí. Úspěšné užití nanosuspenzí se také předpokládá při odstraňování plísní, realkalizaci papíru, nátěrů, lepidel, povrchových vrstev, konzervaci dřeva a další.

## 9. DOPORUČENÍ

Problematika přípravy a aplikace nanosystémů by měla být nadále předmětem laboratorních a in-situ zkoušek. Identifikací vhodných výrobních postupů ale i technologických kroků in-situ by mohlo vést k praktickému užití nanosystémů ve stavební i památkové praxi.

V tomto směru bude nutné, vedle ověření případně dalších modifikovaných nanomateriálů (např. disperze uhličitanů vápenatého, hořečnatého, barnatého atd.) s funkcionalizovanými vlastnostmi, zabývat se požadavky spolehlivosti, odstranitelnosti, trvanlivosti a dlouhodobé životnosti. Zvýšenou pozornost bude také nutné věnovat problematice související se zachováním původní barevnosti, vč. specifických požadavků související se zachováním původní autenticity díla.

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala prof. Ing. Jiřímu Witzanymu DrSc., dr.h.c. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při zpracování této práce.

Výsledky výzkumu byly získány v rámci výzkumného projektu NAKI DF12P01OVV037 – Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevňování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken (2012 – 2015, MK0/DF) a výzkumného projektu NAKI DG16P0M055 – 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 – 2020, MK0/DG)

## 10. LITERATURA

- Košťálová, E.: Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie, úvod do textilních nanomateriálů (přednáška), Liberec, KNT FT TUL (2011)
- Kubínek, R.; Stránská, V.: Úvod do problematiky nanotechnologií, online:<http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf> (2011)
- Tkáčová, Z., Lavický, T.: Základy nanovedy a nanotechnologií pro učitel'ov, Metodicko-pedagogické centrum, 39 – 42 (2004)
- Doležal, J., Nevyhoštěný, S., Tregler, M.: Využití nanovláken (přednáška), Liberec, KNT FT TUL (2011)
- Kroftová, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, 52 – 55 (2014)
- Kociánová, I. Restaurování centrálního výjevu na klenbě kaple sv. Isidora v Křenově. Litomyšl, 2013. Diplomová práce. s. 22
- Dei L., Giorgi R., Ambrosi M., Neto Ch., Baglioni, P., 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
- 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)
- Rathouský, J.: Nanovápno pro konsolidaci porézních materiálů – principy, mechanismy, Nanomateriály v památkové péči, seminář STOP, 28 – 31 (2012)
- 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)
- 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)
- Kotlík, P.: Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči, Sborník semináře STOP, 4 – 9 (2012)
- 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).
- 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 Seistemi A Grande Interfase (Itálie, koordinátor projektu), Ministerio De Cultura (Španělsko), Instituto Nacional De Antropologia E Historia (Mexico), Natinalmuseet (Dánsko), Ministerio de Educacion, Cultura y Deporte (Španělsko), MBN Nanomaterialis 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 Musees de France (Francie), Chevalier Aurelia (Francie), SIT Transportes Internacionales S.L. (Španělsko), Gema Art Group AS (ČR), Morana RTD DOO (Slovinsko), Universita Ca'Forcari Venezia (Itálie)

NANO-CATHEDRAL „Inovation 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 Attivita Culturali E Del Turismo (Itálie), Colorobbia Consulting SRL (Itálie), Chem-Spec SRL (Itálie), Metropolitankapitel Der Hohen 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 Modeniseringsdepartementet (Norsko)

NAKI „Progresivní neinvazivní metody stabilizace, konzervace a zpevnování historických konstrukcí a jejich částí kompozitními materiály na bázi vláken a nanovláken č. DF12P01OVV037, financovaný v letech 2012 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

NAKI „Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči č. DF11P01OVV012, financovaný v letech 2011 – 2015 z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým projektu byl složen ze 2 partnerských institucí: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. (koordinátor projektu), Vysoká škola chemicko-technologický v Praze, Fakultou chemické technologie a Fakultou technologie ochrany prostředí

NAKI „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 č.DG16P0M055, financovaný v letech 2016-2020 č. z prostředků Ministerstva kultury ČR. Řešitelský tým byl složen z jedné instituce: Českého vysokého učení technického v Praze, Fakultou stavební

- Krňanský, J: Perspektivy využití nanotextilií na bázi polymerů ve stavebnictví, Profesorská přednáška, ČVUT v Praze, Fakulta stavební (2009)
- 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.; 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
- Sahin, H. T.; Mantanis, G. I.: Nano-based surface treatment effects on swelling, water sorption and hardness of wood, *Maderas: Ciencia y Tecnología*. 13 (1), 41 – 48 (2011)
- 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)
- Traistaru, T. A. A.; Sandu, I. C. A.; Timar, M. C.; Dumetrescu, G. L.; Sandu, I.: 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)
- De Filipo, 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)
- Havrlík, M.: Nanotechnologie a její využití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva, Diplomová práce (2013)
- 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)
- Grassi, S.; Carretti, E.; Peccorelli, P.; Iacopini, F.; Baglioni, P.; Dei, L.: The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: *Journal of Cultural Heritage* 8, 119-125 (2007)
- Baglioni, P.; Giorgi, R.; Dei L.: Soft condensend matter for the conservation of cultural heritage. *Science Direct* 12, 61 – 69 (2009)
- Baglioni, P.; Giorgi, R.; Dei L.: Soft condensend matter for the conservation of cultural heritage. *Science Direct* 12, 61 – 69 (2009)
- Giorgi, R.; Ambrosi, M.; Toccafondi, N.; Baglioni, P.: Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chemistry a European Journal*, 16, 9374-9382 (2010)
- Chelazzi, D.; Poggi, G.; Jaidar Y.; Toccafondi, N.; Giorgi, R.; Baglioni, P.: Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbon materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 42 – 49 (2013)
- 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)

- Machačko, L.: Konsolidace historických omítkových vrstev v druhém NP ambitu vývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenná nanosuspenze CaLoSiL. Zprávy památkové péče 72(2), 122 – 128 (2012)
- Hošek, J.: Sanace omítek s využitím nanotechnologie, technologický popis, 1-3 (2012)
- 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)
- Daniele, V.; Taglieri, G.; Quaresima, R.: The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process. Journal of Cultural Heritage 9, 294-301 (2008)
- Valentini, F.; Diamanti, A.; Carbone, M.; Bauer, E. M.; Palleschi, G.: 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)
- 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)
- Maounová, D.: „Restaurování vápencové sochy anděla z domu čp. 48 v Kutné Hoře s využitím nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého / Testování možností využití nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování (2011)
- Kroftová, K.: The application of nanomaterials in restoring historic structures, 52 – 55 (2014)
- Lutovský, Z.: Vliv teploty na mechanické chování polymerů a kompozitů. Diplomová práce, Univerzita obrany ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství (2007)
- Křenek, T.: Polymerní materiály, Přednáška, Západočeská univerzita v Plzni, Centrum nových technologií a materiálů (2010)
- <http://web.vscht.cz/~koplikr/Atomova%20spektroskopie.pdf>
- Říhová, Ambrožová, J., Čiháková, P., Škopková, V. Studium biocidních účinků nanočástic stříbra, Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Bratislava, Vol. 23, 1 (2015): 0-15, ISSN 1339-9802
- Medková, E.: Barevná stabilita tmelících materiálů pro bílé mramory při zatížení UV – zářením, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování (2010)
- Chan, CH., M.: Polymer Surface Modification and Characterization. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7
- ERBIL, H., Y.: Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3
- Kania, P.: Infračervená spektroskopie, přednáška VŠCHT Praha, 2010
- Veverka, J. a kol.: Stavební tepelná technika a energetika budov, 1. vydání. Brno: Vutium, 2006
- ČSN EN ISO 7783 – 250 Nátěrové hmoty – Povlakové materiály a povlakové systémy pro vnější zdivo a beton – Část 2: Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru (permeability) (ISO 7783-2:1999)



- Witzany, J., Čejka, T., Wasserbauer, R., Gregerová, M., Pospíšil, P., Cikrle, P.: Teoretický a experimentální výzkum Karlova mostu, *Stavební obzor* 13 ( 4), 97-111 (2004)
- DIN 5211 – Odolnost krystalizujícím solí
- ČSN 72 1565 část 13 Zkoušení cihlářských zemin. Stanovení náchylnosti ke tvorbě výkvět
- Bartovská L, Šišková M. 2005. Co je co v povrchové koloidní chemii, elektronická publikace.  
Dostupné online [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/ebook.copyright.htm](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/ebook.copyright.htm)
- DRDÁCKÝ, 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
- DRDÁCKÝ, 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/>

## 11. PUBLIKOVANÉ ODBORNÉ ČLÁNKY A PŘÍSPĚVKY NA KONFERENCÍCH

### RECENZOVANÝ

- Šmidtová, M.**; Kroftová, K.: Možnosti využití nanotextilií při restaurování a konzervování omítek. *Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví*, 133 – 137 (2014)
- Kroftová, K.; **Šmidtová, M.**: Determination of properties of selected nanotextiles – resistance to UV radiation and diffusion equivalent air layer thickness, *Structural faults and repair, International Conference, London*. (2014)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Using nanofibres in the restoration of historic coatings – resistance to salt crystallization, *Sustainable Solution in Structural Engineering and Construction, Bangkok* (2014)
- Šmidtová, M.**, Kroftová, K.: Nanotechnologie jako nová metoda ochrany a konzervace dřevěných historických konstrukcí, *Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015, Praha*, pp. 73-75 (2015)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Užití nanotextilií s nanočásticemi Ag a TiO<sub>2</sub> v památkové péči, *AUR 14, Architektura a udržitelný rozvoj, Praha*, pp 202-205 (2015)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Witzany, J.: The application of nanotextiles in the conservation of the Premonstratense monastery, *REHAB 2015 – 2nd International Conference of Preservation, Maintenance and Rehabilitation of Historical Buildings and Structures*. (2015)
- Kroftová, K., Kuřitka I., Škoda, D., **Šmidtová, M.**, Masař, M.: Synthesis nanolime suspensions and their potential use in cultural heritage preservation, *EASEC-15, Xi'an, China*, (2015)
- Šmidtová, M.**, Kroftová, K.: In Situ Applicability of Selected Nanotextiles on Surfaces of Historic Plasters, *Advanced materials research*, (2015)
- Witzany, J., Zigler, R., Čejka, T., Pospíšil, J., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Reziduální fyzikálně mechanické vlastnosti zvětralého a degradovaného historického zdiva památkově chráněných objektů, *Sanace a rekonstrukce staveb, WTA CZ* (2017)

### IMPAKTOVANÝ

- Čejka, T., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Zigler, R.: Rehabilitation of historic half-timbered walls with composite materials based on high-strength, *The Civil Engineering Journal* 5, article no. 20, (2015)
- Čejka, T., Zigler, R., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Contribution to the potential of using FRP materials in the rehabilitation and stabilization of timbered buildings, *The Civil Engineering Journal* 4, article no. 21, (2015)
- Čejka, T., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Zigler, R.: Defects and failures of joints of historic roof trusses and possibilities of using FRP materials in their rehabilitation and stabilization, *The Civil Engineering Journal* 3, article no. 18 (2015)

- 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* 3, article no. 19, (2015)
- Čejka, T., Zigler, R., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Grouting methods for the rehabilitation and reinforcement of masonry structures damaged by cracks, *The Civil Engineering Journal* 3 article no. 15, (2016)
- Witazny, J., Čejka, T., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: The effect of degradation processes on the serviceability of building materials of historic building, *The Civil Engineering Journal* 3, article no. 11, (2016)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Kuřitka I., Škoda, D.: Comparison of selected physical properties of tested nanosuspensions – the results of the experimental research of the degree of sedimentation and the depth of penetration in reference materials in laboratory conditions, *The Civil Engineering Journal* 3-2017, (2017)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Kuřitka I., Škoda, D.: Nanotechnology in the cultural heritage – influence of nanosuspensions adopted by nanoparticles of TiO<sub>2</sub> for cleaning the surface of historical plasters, *The Civil Engineering Journal* 3, article no. 19, (2017)

## SCOPUS

- Šmidtová, M.**; Kroftová, K.: Stabilization, conservation and strengthening of historic plaster using nanofibres, *Advanced Materials Research*, 48 – 51 (2014)
- 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)
- Šmidtová, M.**; Kroftová, K.: Discoloration of historic wood after the application of nanotextiles. *NANS 2016* (2016)
- Witazny, J., Zigler, R., Kubát, J., Kroftová, K., **Šmidtová, M.**: Experimental research into the response of masonry segmental barrel vaults to static and dynamic loading, *Insights and Innovations In Structural Engineering, Mechanics and Computation*, pp. 1680 – 1684, (2016)
- Kroftová, K., **Šmidtová, M.**, Škoda, D., Kuřitka I., Witazny, J.: Comparison of the Degree of Consolidation of Historic Plaster Layers by Means of Lime Hydrate Nanosuspensions, *Structural Analysis of Historical Construction*, pp 412-420, (2019)

## 12. SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1** Technologie výroby nanotextilií a) Nanospider<sup>TM</sup> NS 4S1000U; b) Cyclone F.E.I. .... **16**
- Obr. 2** Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie z válečné lodi Vasa: a) nanočástice  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na vláknech dřeva, cca 1,5 cm pod povrchem dřeva; b) vzniklý síran vápenatý po odkyselení dřeva; c) přeměna síranu vápenatého na uhličitan vápenatý (alkalická rezerva) . **18**
- Obr. 3** Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dubové skříně historických varhan: a) řez dřeva kolmý na ošetřený povrch; b) a c) seskupení nanočástic po aplikaci nanodisperze na stěnách dřevěných buněk ..... **19**
- Obr. 4** Snímky elektronové mikroskopie dřeva: a) snímky TEM Nanocyl® uhlikové nanotrubičky (série 7000), b) snímky z SEM historického dřeva před ošetřením, c) soustředění uhlikových nanotubic v disperzi..... **20**
- Obr. 5** Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dřeva: a) snímek průřezem neošetřeného dřeva, b) snímek průřezem dřeva po aplikaci Paraloidu s 5% nanočástic  $\text{ZnO}$ , c) snímek neošetřeného dřeva - tangenciální řez, d) snímek dřeva po aplikaci Paraloidu s 5% nanočástic  $\text{ZnO}$ , potvrzující ukládání produktu konsolidace (bílé skvrny v jamkách)..... **21**
- Obr. 6** Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie dřeva: a) snímek průřezem neošetřeného dřeva při nízkém zvětšení 100x, b) snímek průřezem dřeva po aplikaci Paraloidu s nanočástic  $\text{TiO}_2$ , při nízkém zvětšení 100x, c) snímek neošetřeného dřeva při velkém zvětšení 17 000x, d) snímek dřeva po aplikaci Paraloidu s nanočástic  $\text{TiO}_2$  při velkém zvětšení, potvrzující ukládání tenké vrstvy nanočástic  $\text{TiO}_2$ , která v nízkém zvětšení není viditelná. .... **22**
- Obr. 7** 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 ..... **23**
- Obr. 8** 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, d) detail nástěnné malby před očištěním mycelárním roztokem, e) nástěnná malba po odstranění akrylátového kopolymeru Paraloidu B72. .... **24**
- Obr. 9** Kostelet San Salvador v Benátkách: a) poškozená nástěnná malba, b) obnovená nástěnná malba, c) Villa del Barone v Montemurlo, Itálie ..... **25**
- Obr. 10** Nástěnné malby na pyramidách v Acropolis Chik Naab v Calakmulu v Mexicu: a), c) detaily malby ukazující přítomnost sulfaktantů na povrchu včetně poškození původní

<i>barevnosti, b), d) obdobný detaily po šesti měsících po aplikaci směsi nanočástic hydroxidu vápenatého a barnatého. ....</i>	<b>25</b>
<b>Obr. 11</b> <i>Nástěnné malby v hrobce Ixcaquixitla, Mexico: a) trojkomorová hrobka podzemního sídla, b) detail krystalizace solí s následnou ztrátou pigmentů, c) konzervace pomocí disperze hydroxidu barnatého, poté konsolidace povrchu disperzí s nanočásticemi hydroxidu vápenatého a desulfaktantem uhličitánem amonným, d) povrch nástěnné malby po restaurátorském zásahu .....</i>	<b>26</b>
<b>Obr. 12</b> <i>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 Ca(OH)<sub>2</sub>, v porézním systému omítky žádný konsolidant, c) 2. NP ambitu, západní stěna, REM-EDS analýza vzorku po restaurování, na stěnách póru patrná vrstva konsolidantu. ....</i>	<b>27</b>
<b>Obr. 13</b> <i>Státní zámek Uherčice: a) Iluzivní malba, b) stabilizace husté sítě prasklin tampóny z nanotextilie PVA, c) detail vyplnění trhlin tampóny z nanotextilie PVA. ....</i>	<b>28</b>
<b>Obr. 14</b> <i>Konsolidace kamene Basillica di San Zeno: a) snímek z elektronového mikroskopu neošetřeného kamene Alberese (poměr Ca/Si = 1,3), b) snímek z elektronového mikroskopu ošetřeného kamene Alberese (poměr Ca/Si = 3,3) c) snímek z elektronového mikroskopu neošetřené dlaždice (nad bílou čarou) a ošetřené disperzí hydroxidu vápenatého (pod bílou čarou), d) srovnání ošetřeného kamene (levá strana čárkované čáry) a neošetřeného kamene (pravá strana čárkované čáry) při pasivním světle. ....</i>	<b>28</b>
<b>Obr. 15</b> <i>Konsolidace přírodního kamene Estoril a Pietra Serena: a) snímky z elektronového mikroskopu neošetřeného povrchu Estoril, b) snímek z elektronového mikroskopu Estoril ošetřený vápennou nanodisperzí, c) hloubka penetrace Estoril po aplikaci vápenné nanodisperze, d) snímek z elektronového mikroskopu Pietra Serena. ....</i>	<b>29</b>
<b>Obr. 16</b> <i>Srovnání snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu testovaného mramoru: a) referenční vzorek mramoru, b) c) vzorky ošetřené čistícím prostředkem Tween 20 s dopanty SWCNT. ....</i>	<b>30</b>
<b>Obr. 17</b> <i>Barokní socha anděla s dítětem z domu čp. 48 v Kutné Hoře, průběh prací: a) po očištění tmelů a odtržených sádrovcových krust před konsolidací, b) stav po 1. napouštěcím cyklu na definovaných plochách, c) stav sochy po dokončení strukturální konsolidace prostředky CaLoSiL, d) stav po restaurování. ....</i>	<b>31</b>
<b>Obr. 18</b> <i>SEM snímky nanovlákněné vrstvy a) PVB bez dopantů (průměr vláken 300 – 1000 nm, zvětšení 8100x); b) PVB s Ag nanočásticemi (průměr vláken 300 – 1000 nm, zvětšení 8100x); c) PVB s TiO<sub>2</sub> (průměr vláken 300 – 1500 nm, zvětšení 7500x). ....</i>	<b>34</b>

<b>Obr. 19</b> SEM snímky nanovlákněné vrstvy a) Paraloid bez dopantů (průměr vláken 900 – 5000 nm, zvětšení 4200x); b) nanočásticemi (průměr vláken 900 – 5000 nm, zvětšení 1700x); c) Paraloid s TiO <sub>2</sub> (průměr vláken 900 – 5000 nm, Paraloid s Ag zvětšení 1050x).....	<b>35</b>
<b>Obr. 20</b> SEM snímky nanovlákněné vrstvy a) PVDF bez dopantů (průměr vláken 150 – 600nm, zvětšení 8000x); b) PVDF s Ag nanočásticemi (průměr vláken 150 – 600nm, zvětšení 2000x) .....	<b>36</b>
<b>Obr. 21</b> Ukázka zvlákněných nanotextilií na nosné tkanině (spunbondu): a) nanotextilie PVB bez dopantů; b) nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag. ....	<b>36</b>
<b>Obr. 22</b> TA Instruments TGA Q500 .....	<b>38</b>
<b>Obr. 23</b> Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií bez dopantů .....	<b>40</b>
<b>Obr. 24</b> Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty TiO <sub>2</sub> .....	<b>41</b>
<b>Obr. 25</b> Výsledky biocidní účinnosti nanotextilií s dopanty Ag .....	<b>42</b>
<b>Obr. 26</b> Tři hlavní představitelé historického materiálu: a) smrkové dřevo z 18. století; b) omítka z 18. století; c) pískovec z 2. pol. 19. století. ....	<b>43</b>
<b>Obr. 27a</b> Dřevěné zkušební vzorky s „čistými“ nanotextiliemi .....	<b>45</b>
<b>Obr. 27b</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB. ....	<b>46</b>
<b>Obr. 27c</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie Paraloid B72.....	<b>46</b>
<b>Obr. 27d</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF. ....	<b>46</b>
<b>Obr. 28a</b> Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y .....	<b>47</b>
<b>Obr. 28b</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> . ....	<b>47</b>
<b>Obr. 28c</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag. ....	<b>47</b>
<b>Obr. 29a</b> Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>48</b>
<b>Obr. 29b</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO <sub>2</sub> . ....	<b>48</b>
<b>Obr. 29c</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag. ....	<b>48</b>
<b>Obr. 30a</b> Dřevěné zkušební vzorky s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/s TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>49</b>
<b>Obr. 30b</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> . ....	<b>49</b>
<b>Obr. 30c</b> Detaily vzorků dřeva po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag .....	<b>49</b>
<b>Obr. 31</b> SEM nanotextilií PVB, P a PVDF na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>51</b>
<b>Obr. 31a</b> Detaily SEM vzorků dřeva před a po aplikaci nanotextilie PVB, P a PVDF .....	<b>51</b>
<b>Obr. 32</b> SEM nanotextilií PVB bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>52</b>
<b>Obr. 32a</b> Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>52</b>

<b>Obr. 33</b> SEM nanotextilií P bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	52
<b>Obr. 33a</b> Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií P s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag .....	52
<b>Obr. 34</b> SEM nanotextilií PVDF bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	53
<b>Obr. 34a</b> Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag ....	53
<b>Obr. 35</b> Smáčivost: a) dobré smáčení, b) nesmáčení, c) dokonalé nesmáčení .....	58
<b>Obr. 36a</b> Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi PVB, P a PVDF v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT).....	66
<b>Obr. 36b</b> Vzorky dřeva s nejlepšími výsledky vůči referenčnímu vzorku (a) PVDF s ethanolem; b) PVB s ethanolem; c) PVDF s acetonem; d) referenční vzorek) (spolupr. ČVUT) .....	66
<b>Obr. 37a</b> Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi PVB, PVB s dopanty Ag a PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT) .....	67
<b>Obr. 37b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi PVB s/bez dopanty/ů Ag a TiO <sub>2</sub> s referenčním vzorkem (a) PVB s ethanolem; b) PVB s TiO <sub>2</sub> a ethanolem; c) PVB s Ag a acetonem; d) referenční vzorek) (spolupr. ČVUT) .....	67
<b>Obr. 38a</b> Biodegradace dřeva opatřeného nanotextiliemi P, P s dopanty Ag a P s dopanty TiO <sub>2</sub> v porovnání s referenčním vzorkem (spolupr. ČVUT) .....	68
<b>Obr. 38b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi P s/bez dopanty/ů Ag a TiO <sub>2</sub> (a) P s TiO <sub>2</sub> acetonem; b) P s Ag a vápennou vodou; c) referenční vzorek; d)P s TiO <sub>2</sub> a vápennou vodou) (spolupr. ČVUT) .....	68
<b>Obr. 39</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků dřeva s nanotextiliemi P s/bez dopanty/ů Ag a TiO <sub>2</sub> (a) P s TiO <sub>2</sub> acetonem; b) P s Ag a vápennou vodou; c) referenční vzorek; d)P s TiO <sub>2</sub> a vápennou vodou) (spolupr. ČVUT) .....	69
<b>Obr. 40a</b> Zkušební vzorky omítek s „čistými“ nanotextiliemi .....	71
<b>Obr. 40b</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB. ....	71
<b>Obr. 40c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 .....	72
<b>Obr. 40d</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF .....	72
<b>Obr. 41a</b> Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	72
<b>Obr. 41b</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> . ....	73
<b>Obr. 41c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag .....	73
<b>Obr. 42a</b> Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	73
<b>Obr. 42b</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO <sub>2</sub> .....	74
<b>Obr. 42c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag .....	74

<b>Obr. 43a</b> Zkušební vzorky omítek s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>74</b>
<b>Obr. 43b</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> .....	<b>75</b>
<b>Obr. 43c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag .....	<b>75</b>
<b>Obr. 44</b> SEM nanotextilií PVB, P a PVDF na vzorcích omítky při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>77</b>
<b>Obr. 44a</b> Detaily SEM vzorků omítek před a po aplikaci nanotextilie PVB, P a PVDF .....	<b>77</b>
<b>Obr. 45</b> SEM nanotextilií PVB bez/s dopantů/y na vzorcích dřeva při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>78</b>
<b>Obr. 45a</b> Detaily SEM vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>78</b>
<b>Obr. 46</b> SEM nanotextilií P bez/s dopantů/y na vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>78</b>
<b>Obr. 46a</b> Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií P s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag .....	<b>78</b>
<b>Obr. 47</b> SEM nanotextilií PVDF bez/s dopantů/y na vzorcích omítek při zvětšení 588x (spolupr. VŠCHT) .....	<b>79</b>
<b>Obr. 47a</b> Detaily SEM vzorků omítek po aplikaci nanotextilií PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> a Ag ...	<b>79</b>
<b>Obr. 48</b> Stanovení klasifikace stupně propustnosti pro vodní páru: a) hliníková miska obsahující nasycený roztok dihydrogenfosforečnanu amonného; b) referenční vzorek omítky; c) zkušební vzorek vsazen do hliníkových misek; d) uzavřený zkušební systém s relativní vlhkostí 50% (spolupr. VŠCHT) .....	<b>84</b>
<b>Obr. 49</b> Aplikace nanotextilií na zkušebních vzorcích (vzorky pro SEM) (spolupr. VŠCHT)..	<b>87</b>
<b>Obr. 50</b> Aplikace nanotextilií na zkušebních vzorcích (optická mikroskopie) (spolupr. VŠCHT) .....	<b>88</b>
<b>Obr. 51</b> Klášter premonstrátů v Teplé .....	<b>89</b>
<b>Obr. 52</b> Aplikace nanotextilií in-situ .....	<b>90</b>
<b>Obr. 53</b> Povrch historické omítky v areálu kláštera v Teplé po aplikaci nanotextilií (19.8.2014) .....	<b>91</b>
<b>Obr. 53a</b> Povrch historické omítky v areálu kláštera v Teplé po aplikaci nanotextilií (3.9.2014) .....	<b>91</b>
<b>Obr. 53b</b> Detaily poškozených aplikovaných nanotextilií s vápennou vodou po dvou týdnech .....	<b>91</b>
<b>Obr. 54a</b> Výsledky kultivace bakterií a plísní po 10 dnech (nanotextilie PVB) (spolupr. ČVUT) .....	<b>92</b>
<b>Obr. 54b</b> Výsledky kultivace bakterií a plísní po 10 dnech (nanotextilie P) (spolupr. ČVUT)	<b>93</b>
<b>Obr. 55a</b> Biocidní účinnost nanotextilie PVB po roce (spolupr. ČVUT) .....	<b>95</b>



<b>Obr. 55b</b> Biocidní účinnost nanotextilie P po roce (spolupr. ČVUT).....	95
<b>Obr. 56a</b> Zkušební vzorky kamene s „čistými“ nanotextiliemi .....	97
<b>Obr. 56b</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVB .....	98
<b>Obr. 56c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 .....	98
<b>Obr. 56d</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie PVDF .....	98
<b>Obr. 57a</b> Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi PVB bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	99
<b>Obr. 57b</b> Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> .....	99
<b>Obr. 57c</b> Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVB s dopanty Ag .....	99
<b>Obr. 58a</b> Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi Paraloid B72 bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	100
<b>Obr. 58b</b> Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty TiO <sub>2</sub> ....	100
<b>Obr. 58c</b> Detaily vzorků omítek po aplikaci nanotextilie Paraloid B72 s dopanty Ag .....	100
<b>Obr. 59a</b> Zkušební vzorky kamene s nanotextiliemi PVDF bez/s dopantů/y TiO <sub>2</sub> a Ag .....	101
<b>Obr. 59b</b> Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> .....	101
<b>Obr. 59c</b> Detaily vzorků kamene po aplikaci nanotextilie PVDF s dopanty Ag .....	101
<b>Obr. 60a</b> Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi PVB, P a PVDF (spolupr. ČVUT) .....	103
<b>Obr. 60b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi bez dopantů (a) PVB s acetonem; b) PVDF s vápennou vodou; c) PVB s ethanolem; d) PVDF s acetonem (spolupr. ČVUT).....	103
<b>Obr. 61a</b> Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi PVB, PVB s dopanty Ag a PVB s dopanty TiO <sub>2</sub> (spolupr. ČVUT) .....	104
<b>Obr. 61b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi PVB s/bez dopantů/ů Ag a TiO <sub>2</sub> (a) PVB s TiO <sub>2</sub> a vápennou vodou; b) PVB s acetonem; c) PVB s vápennou vodou; d)PVB s TiO <sub>2</sub> s ethanolem) (spolupr. ČVUT) .....	105
<b>Obr. 62a</b> Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi P, P s dopanty Ag a P s dopanty TiO <sub>2</sub> (spolupr. ČVUT) .....	105
<b>Obr. 62b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi P s/bez dopantů/ů Ag a TiO <sub>2</sub> (a) P s TiO <sub>2</sub> a ethanolem; b) P s Ag a acetonem; c) P s Ag a vápennou vodou; d)P s ethanolem) (spolupr. ČVUT) .....	106
<b>Obr. 63a</b> Biodegradace kamene opatřeného nanotextiliemi PVDF, PVDF s dopanty Ag a PVDF s dopanty TiO <sub>2</sub> (spolupr. ČVUT) .....	106

<b>Obr. 63b</b> Porovnání výsledků biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi PVDF s/bez dopanty/ů Ag a TiO <sub>2</sub> (a) PVDF s Ag a acetonem; b) PVDF s TiO <sub>2</sub> s ethanolem; c) PVDF s acetonem; d) PVB s TiO <sub>2</sub> s acetonem) (spolupr. ČVUT) .....	<b>107</b>
<b>Obr. 64a</b> Nejlepší výsledky biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi (a) PVB s TiO <sub>2</sub> a vápennou vodou; b) P s TiO <sub>2</sub> a ethanolem; c) PVDF s Ag a acetonem; d) PVDF s TiO <sub>2</sub> a ethanolem).....	<b>107</b>
<b>Obr. 64b</b> Nejhorší výsledky biocidní účinnosti vzorků kamene s nanotextiliemi (a) P s ethanolem; b) PVDF s TiO <sub>2</sub> a vápennou vodou; c) PVDF s acetonem; d) PVDF s TiO <sub>2</sub> a acetonem) .....	<b>108</b>
<b>Obr. 65</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA3 .....	<b>115</b>
<b>Obr. 66</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA4 .....	<b>115</b>
<b>Obr. 67</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CA5 .....	<b>116</b>
<b>Obr. 68</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CaMg .....	<b>116</b>
<b>Obr. 69</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie produktu CaLoSiL®E5 .....	<b>116</b>
<b>Obr. 70</b> Fotografická dokumentace sedimentace nanosuspenzí .....	<b>119</b>
<b>Obr. 71</b> Srovnání pH testovaných nanosuspenzí a vody použitých pro konsolidaci rozemleté směsi vápenné omítky .....	<b>122</b>
<b>Obr. 72</b> Aplikace fenolftaleinového indikátoru na vzorky omítek .....	<b>123</b>
<b>Obr. 73</b> Vzorky omítek ošetřených 20 ml konsolidačního prostředku: hloubka penetrace konsolidantu zvýrazněná fenolftaleinovým indikátorem v řezu vzorku .....	<b>124</b>
<b>Obr. 74</b> Vzorky omítek ošetřených vzlínáním: a) vzorky před konsolidací; b) vzorky po konsolidaci - po 28 dnech .....	<b>125</b>
<b>Obr. 75</b> Vzorky historických omítek ošetřených nátěrem: a) vzorky před konsolidací; b) vzorky po konsolidaci - po 28 dnech .....	<b>125</b>
<b>Obr. 76</b> Ukázky snímků z elektronové mikroskopie vzorků omítek ošetřených vzlínáním po 28ti dnech .....	<b>126</b>
<b>Obr. 77</b> Ukázky snímků z elektronové mikroskopie vzorků omítek ošetřených nátěrem po 28ti dnech .....	<b>126</b>
<b>Obr. 78</b> Zkušební vzorky omítek po provedení pěti konsolidačních cyklů .....	<b>127</b>
<b>Obr. 79</b> Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie omítkové drtě: a) referenční vzorek, b) CA, c) CA3, d) CA4, e) CA5, f) CaMg a g)CaLoSiL®E5 .....	<b>128</b>
<b>Obr. 80</b> Měření koheze podpovrchových vrstev omítané kamenné (opukové) zdi v Praze Zprava: omítka po 1. aplikaci, omítka po aplikaci 20 ml konsolidantů .....	<b>130</b>

<i><b>Obr. 81</b> Provádění „Scotch Tape“ testu in-situ – předem připravené a označené lepicí pásky jsou přitlačeny k povrchu materiálu a poté opatrně sejmuty (kolmý úhel odtrhu) a umístěny do transportního sáčku .....</i>	<b>130</b>
<i><b>Obr. 82</b> Fotodokumentace odtrhového „Scotch Tape“ testu: srovnání množství odtrženého materiálu při pátém opakování testu .....</i>	<b>131</b>
<i><b>Obr. 83</b> Testovaná pole 10 x 10 cm po aplikaci konsolidačních prostředků .....</i>	<b>132</b>
<i><b>Obr. 84</b> Měření změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze pomocí spektrofotometru HunterLab MiniScan EZ 4000S .....</i>	<b>133</b>

### 13. SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Požadované vlastnosti nanotextilií, vybrané materiály na základě požadovaných vlastností</i> .....	33
<i>Tab. 2 Celkový přehled vyrobených a testovaných nanotextilií</i> .....	36
<i>Tab. 3 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického dřeva s vybranými adhezivy</i> .....	44
<i>Tab. 4 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického omítky s vybranými adhezivy</i> .....	44
<i>Tab. 5 Výsledky první aplikace nanotextilií na povrch historického kamene s vybranými adhezivy</i> .....	44
<i>Tab. 6 Shrnutí výsledky aplikace nanotextilií na povrch historického dřeva s vybranými adhezivy</i> .....	50
<i>Tab. 7 Shrnutí výsledků SEM historického dřeva s nanotextiliemi</i> .....	54
<i>Tab. 8 Vyhodnocení celkové změny barevnosti vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií</i> .....	57
<i>Tab. 9 Shrnutí výsledků změn barevnosti vzorků dřeva po aplikaci nanotextilií</i> .....	57
<i>Tab. 10 Úhly smáčivosti po aplikaci nanotextilií (spolupr. VŠCHT)</i> .....	58
<i>Tab. 11 Úhly smáčivosti po odstranění nanotextilií (spolupr. VŠCHT)</i> .....	59
<i>Tab. 12 Shrnutí výsledků odstranitelnosti nanotextilií pomocí úhlu smáčení (spolupr. VŠCHT)</i> .....	59
<i>Tab. 13 Shrnutí výsledků odstranitelnosti nanotextilií pomocí infračervené spektroskopie (spolupr. VŠCHT)</i> .....	64
<i>Tab. 14 Shrnutí výsledků změn barevnosti dřeva po odstranění nanotextilií (spolupr. VŠCHT)</i> .....	65
<i>Tab. 15 Shrnutí výsledků biocidní účinnosti nanotextilií na povrchu dřeva</i> .....	69
<i>Tab. 16 Shrnutí výsledky aplikace nanotextilií na povrch historické omítky s vybranými adhezivy</i> .....	76
<i>Tab. 17 Shrnutí výsledků SEM historických omítek s nanotextiliemi</i> .....	80
<i>Tab. 18 Vyhodnocení celkové změny barevnosti</i> .....	82
<i>Tab. 19 Shrnutí výsledků změn barevnosti vzorků omítky po aplikaci nanotextilií</i> .....	83
<i>Tab. 20 Úbytek hmotnosti zkušebních vzorků</i> .....	84
<i>Tab. 21 Míra propustnosti</i> .....	86
<i>Tab. 22 Propustnost pro vodní páru</i> .....	86
<i>Tab. 23 Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy</i> .....	86

<b>Tab. 24</b> Shrnutí výsledků difúzního ekvivalentu tloušťky vzduchové vrstvy .....	<b>87</b>
<b>Tab. 25</b> Shrnutí laboratorních výsledků zkoušky přilnavosti nanotextilií na reálných vzorcích omítky .....	<b>88</b>
<b>Tab. 26</b> Shrnutí výsledků zkoušky přilnavosti nanotextilií na reálných vzorcích omítky in-situ .....	<b>92</b>
<b>Tab. 27</b> Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti plísním .....	<b>94</b>
<b>Tab. 28</b> Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti bakteriím .....	<b>94</b>
<b>Tab. 29</b> Shrnutí výsledků zkoušky účinnosti nanotextilií proti řasám .....	<b>94</b>
<b>Tab. 30</b> Shrnutí výsledků aplikace nanotextilií na povrch historického kamene s vybranými adhezivy .....	<b>102</b>
<b>Tab. 31</b> Shrnutí výsledků biocidní účinnosti nanotextilií na povrchu kamene .....	<b>108</b>
<b>Tab. 32</b> Reakce, prekurzory, navážky a získané výtěžky .....	<b>112</b>
<b>Tab. 33</b> Výsledky DLS měření .....	<b>118</b>
<b>Tab. 34</b> Výsledky jednotlivých měření hmotností odloučeného materiálu pomocí odtrhové zkoušky v nekonsolidovaném a na konsolidovaném místě omítky .....	<b>131</b>
<b>Tab. 35</b> Naměřené hodnoty změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze .....	<b>133</b>
<b>Tab. 36</b> Výpočet změny barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze .....	<b>134</b>

## 14. SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf 1</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVB (spolupr. VŠCHT) .....	55
<b>Graf 2</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií P (spolupr. VŠCHT) .....	55
<b>Graf 3</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVDF (spolupr. VŠCHT) .....	56
<b>Graf 4</b> Ukázka spekter prokazujících přítomnost PVB ( $1105 - 1134 \text{ cm}^{-1}$ ) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT) .....	61
<b>Graf 5</b> Ukázka spekter prokazujících přítomnost Paraloidu B72 ( $1724 \text{ cm}^{-1}$ ) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT) .....	61
<b>Graf 6</b> Ukázka spekter prokazujících přítomnost PVDF ( $1180 \text{ cm}^{-1}$ ) na povrchu vzorků dřeva (spolupr. VŠCHT) .....	62
<b>Graf 7</b> Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT) .....	62
<b>Graf 8</b> Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT) .....	63
<b>Graf 9</b> Identifikace polymerů na povrchu vzorků dřeva po odstranění pomocí mikroemulze (spolupr. VŠCHT) .....	63
<b>Graf 10</b> Změna barevnosti dřeva po odstranění nanotextilie PVB (spolupr. VŠCHT) .....	64
<b>Graf 11</b> Změna barevnosti dřeva po odstranění nanotextilie P (spolupr. VŠCHT) .....	64
<b>Graf 12</b> Změna barevnosti po odstranění nanotextilie PVDF (spolupr. VŠCHT) .....	65
<b>Graf 13</b> Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanotextilií na povrch historického dřeva .....	70
<b>Graf 14</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVB (spolupr. VŠCHT) .....	81
<b>Graf 15</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií P (spolupr. VŠCHT) .....	81
<b>Graf 16</b> Změna barevnosti vzorků po aplikaci nanotextilií PVDF (spolupr. VŠCHT) .....	82
<b>Graf 17</b> Grafické vyhodnocení změny (úbytku) hmotnosti vzorků 1 .....	85
<b>Graf 18</b> Grafické vyhodnocení změny (úbytku) hmotnosti vzorků 2 .....	85
<b>Graf 19</b> Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanotextilií na povrch historické omítky .....	96
<b>Graf 20</b> XRD difraktogram CA1 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ....	113
<b>Graf 21</b> XRD difraktogram CA2 a jeho srovnání a jeho srovnání s knihovním difraktogramem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	113
<b>Graf 22</b> XRD difraktogram CA3 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ...	113

<b>Graf 23</b> XRD digraktogram CA4 a jeho srovnání a jeho srovnání s knihovním difraktogramem Ca(OH) <sub>2</sub> .....	<b>113</b>
<b>Graf 24</b> XRD difraktogram CA5 a jeho srovnání s knihovním difraktogramem Ca(OH) <sub>2</sub> ...	<b>114</b>
<b>Graf 25</b> XRD digraktogram CaMg a jeho srovnání a jeho srovnání s knihovním difraktogramem Ca(OH) <sub>2</sub> a Mg(OH) <sub>2</sub> .....	<b>114</b>
<b>Graf 26</b> Srovnání práškových difraktogramů .....	<b>114</b>
<b>Graf 27</b> Srovnání distribučních křivek vzorků vápenné vody, CA3, CA4, CA5, CaMg a CaLoSilu®E5 .....	<b>117</b>
<b>Graf 28</b> Průběh sedimentace vzorků CA, CA3, CA4, CaMg a CaLoSiL®E5 Průběh sedimentace: zleva po 24 hodinách, po 14ti dnech, po 28 dnech a po 60ti dnech .....	<b>120</b>
<b>Graf 29</b> Srovnání sedimentačních křivek vzorků po 28ti dnech CA, CA3, CA4, CaMg a CaLoSiL®E5 .....	<b>121</b>
<b>Graf 30</b> Výsledky změn barevné vrstvy omítané kamenné (opukové) zdi in situ v Praze .....	<b>134</b>
<b>Graf 31</b> Celkový přehled dosažených výsledků zkoušek nanosuspenzí .....	<b>135</b>