Sborník příspěvků ze studentské vědecké konference

Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015



Editoři: Pavla Ryparová a Pavel Tesárek Praha 2015

ii

Sborník příspěvků ze studentské vědecké konference Nanomateriály a nanotechnologie

ve stavebnictví 2015

P. Ryparová a P. Tesárek (Ed.)

Praha 2015

| Autoři (editoři): | Mgr. Pavla Ryparová a Ing. Pavel Tesárek, Ph.D. |
|------------------------|---|
| Název díla: | Sborník konference Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015 |
| Vydalo: Zpracovala: | České vysoké učení technické v Praze Fakulta stavební, Katedra konstrukcí pozemních staveb a Centrum pro nanotechnologie ve stavebnictví, Společná laboratoř technologií polymerních nanovláken FZÚ AV ČR a FSv ČVUT v Praze |
| Kontaktní adresa: | Thákurova 7, 166 29 Praha 6 – Dejvice |
| Tel.: | +420 224 354 332 |
| Tisk: | CD-Room |
| Počet stran: | 115 |
| Náklad: | 40 |
| Pořadí vydání: | první |
| ISBN: | 978-80-01-05767-4 |

Pořadatelé konference:

Katedra konstrukcí pozemních staveb FSv ČVUT v Praze Centrum pro nanotechnologie ve stavebnictví při FSv ČVUT v Praze Společná laboratoř technologií polymerních nanovláken Fyzikálního ústavu AV ČR a FSv ČVUT v Praze

Organizační výbor:

Pavla Ryparová

Zuzana Rácová

Václav Nežerka

Pavel Tesárek

Web konference: http://vmproceedings.com/conferences/2015-nans-cz.htm

Poděkování: Studentská vědecká konference byla podpořena z projektem ČVUT v Praze pod číslem

SVK 02/15/F1.

Předmluva

Do rukou se vám dostává již čtvrtý sborník příspěvků z vědecké studenstké konference "Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví". Organizátory těší zájem studentů z různých fakut ČVUT v Praze, ale i z jiných vysokých škol. Dále nás těší zájem odborné veřejnosti, která se konference pravidelně účastní.

Publikované příspěvky by se podle oblasti svého zájmu daly rozdělit do následujících skupin:

modifikace materiálů na bázi cementu a popílků,

plasmatické úpravy povrchů materiálů,

modelování 2D a 3D struktur nanovlákenných textilií,

měření transportních vlhkostních parametrů nanovlákenných membrán,

ochrana stavebních materiálů proti plísním a dřevokazným houbám,

stanovení mikromechanikých vlastností materiálů.

Za organizační výbor Pavel Tesárek a Pavla Ryparová

Obsah:

| Vliv relativní vlhkosti na míru popraskání modifikovaných organokřemičitých konsolidantů B. Benetková, A. Peterová, M. Slavíková, P. Kotlík1 |
|--|
| Preventivní ochrana před dřevokaznými houbami pomocí nanotechnologií P. Černohorská, Z. Rácová, P. Ryparová5 |
| Měření ekvivalentní difuzní tloušťky nanovláknitých textilií M. Černohorský, P. Semerák, P. Tichá, M. Havrlík11 |
| Studie struktury nanovláknitých membrán M. Havrlík, I. Klicmanová16 |
| Mechanické vlastnosti PVA nanotextilií a jejich závislost na velikosti inkorporovaných nanodiamantových částic K. Indrová, P. Tesárek, J. Topič, Z. Prošek |
| Porovnání modulu pružnosti lepeného lamelového dřeva P. Klapálek, Z. Prošek, V. Králík |
| Vliv technologie výroby na kvalitu nanotextilií I. Klicmanová, M. Havrlík |
| Elektrická vodivosti čerstvých cementových malt a past na počátku tuhnutí a tvrdnutí D. Ladman, P. Demo |
| Influence of different nanoparticles in stone consolidation S. G. Mayo, A. Peterová, P. Kotlík42 |
| Quasicontinuum simulation of nanotextile based on the microplane model K. Mikeš, M. Jirásek |
| Vlastnosti superabsorpčního polymeru T. Otcovská, P. Bittnar, P. Padevět46 |
| Modifikace organokřemičitého gelu nanočásticemi oxidu křemičitého A. Peterová, P. Kotlík |
| Modulus mapping a jeho využití pro stanovení vlivu procesu vysoušení na buňky smrkového dřeva Z. Prošek, J. Topič, P. Tesárek, V. Nežerka, V. Králík |
| Mikroskopické vláknité houby vnášené na stavbu se stavebním materiálem Z. Rácová, P. Černohorská, P. Ryparová |
| Biocidní účinnost nanočástic stříbra na vybrané plísně nacházející se v ovzduší okolo UCEEBu P. Ryparová, J. Trejbal, Z. Rácová |
| Nanotextilie jako nová metoda ochrany a konzervace dřevěných historických konstrukcí M. Šmidtová, K. Kroftová |

| Vliv jemně mletého recyklovaného betonu na mikrostrukturu cementového kompozitního ma | ateriálu |
|--|----------|
| J. Topič, Z. Prošek, J. Fládr, P. Tesárek | 79 |
| Přímá optická metoda pro měření velikosti kontaktních úhlů na mikrovláknech | |
| J. Trejbal, L. Kopecký, Š. Potocký, Z. Remeš | 85 |
| Vliv plazmatických modifikací na smáčivost povrchů křemíkových destiček | |
| J. Trejbal, P. Tesárek, Š. Potocký | 91 |
| Vliv uhlíkových nanotrubiček na základní materiálové parametry vysokohodnotného betonu | (HPC) |
| T. Vlach, L. Laiblova, A. Kumar, A. Chira | 96 |
| Vliv mikrostruktury popílku na vybrané vlastnosti cementového pojiva a betonu | |
| O. Zobal, P. Padevět, Z. Bittnar, L. Kopecký, V. Šmilauer | 101 |

ix



Vliv relativní vlhkosti na míru popraskání modifikovaných organokřemičitých konsolidantů

B. Benetková^{1,*}, A. Peterová¹, M. Slavíková¹, P. Kotlík¹

¹ VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika * benetkob@vscht.cz

Abstrakt: Organokřemičité konsolidanty se v památkové péči používají již přes 40 let. Během této doby se staly nejpoužívanějšími konsolidanty kamene. To je způsobeno zejména jejich vhodnými vlastnostmi při aplikaci, které zajišťují pohodlnou manipulaci a dobrou penetraci do materiálu. Tyto přípravky mají však také své nevýhody, které je třeba potlačit, mají-li pomáhat zachovávat kulturní dědictví pro další generace. Hlavním problémem při použití organokřemičitých konsolidantů, je jejich praskání a postupná ztráta pojivé schopnosti organokřemičitého gelu. Tato práce navazuje na předchozí experimenty, ve kterých jsme se zabývali modifikací organokřemičitých konsolidantů nanočásticemi SiO₂. Aby mohl být modifikovaný konsolidant použit v praxi i v exteriéru, je potřeba zjistit, jaká bude míra jeho popraskání za různých podmínek. Proto je tato práce zaměřena na vliv různých relativních vlhkostí na modifikované gely, které za normálních podmínek vykazovaly menší míru popraskání než nemodifikovaný organokřemičitý gel. Pro vyhodnocení míry popraskání byl vytvořen systém zařazení do čtyř kategorií na základě předchozích zkušeností s různými stupni při postupném praskání organokřemičitého gelu.

Klíčová slova: Organokřemičitan; Konsolidant; Relativní vlhkost; Modifikace; Nanočástice.

1 Úvod

Alkoxysilany neboli organokřemičitany jsou látky, používané již přes 40 let jako konsolidanty stavebních materiálů památkových objektů. Během této doby se staly nejpoužívanějšími konsolidanty ve své kategorii, ale jako u jiných látek, i při použití organokřemičitanů se můžeme setkat s různými omezeními a nevýhodami [1].

Organokřemičitý konsolidant proniká ve formě nízkoviskózní kapaliny do porézního systému materiálu, který je potřeba zpevnit. Tam dochází za přítomnosti vlhkosti k hydrolýze esterových vazeb a kondenzačním reakcím produktů. Opakováním těchto dvou reakcí vzniká z esterů kyseliny křemičité organokřemičitý gel, který částečně nahrazuje materiálu vlastnosti pojiva, které materiál ztratil v důsledku jeho předchozí degradace. Nevýhodou při použití organokřemičitých konsolidantů je praskání organokřemičitého gelu po určité době vlivem napětí, které ve struktuře gelu vzniká při odtěkávání reakčních produktů gelace. Ve chvíli kdy popraskání postoupí do fáze, při které jsou již fragmenty gelu příliš malé, přestává gel plnit svou zpevňovací funkci a konsolidační zásah je třeba opakovat [2].

Aby se praskání organokřemičitého gelu potlačilo, provádí se zpravidla dva typy modifikací konsolidantu. Prvním způsobem je modifikace samotných dvoj/trojfunkčních esterů. Při této modifikaci dochází k prodloužení řetězců mezi uzlovými body sítě gelu. To způsobí vyšší elasticitu gelové sítě, která pak lépe vyrovnává tlaky vznikající při gelaci [3]. Druhým způsobem úpravy je přídavek nanočástic, které se jednak chovají jako mechanická zábrana prostupu praskliny, a jednak upravují pórovitost systému, díky



čemuž je opět vznikající gel odolnější vůči vnitřním tlakům [4]. Jelikož je metoda zahrnující přidávání nanočástic doposud méně prozkoumaná, rozhodli jsme se zaměřit v našich experimentech právě na ni.

V předchozí práci jsme se zabývali vlivem přídavku různého množství několika druhů nanočástic na míru popraskání organokřemičitých konsolidantů [5]. Během experimentu vykazovaly menší míru popraskání oproti nemodifikovanému gelu dvě připravené směsi a to i při dlouhodobém pozorování. Jelikož se organokřemičité konsolidanty běžně používají v exteriéru a předchozí pozorování byla provedena za laboratorních podmínek, bylo potřeba zjistit, jak se budou vybrané směsi a nemodifikovaný konsolidant chovat v prostředích s různou relativní vlhkostí vzduchu.

2 Materiál a metody

- Organokřemičitý konsolidant směs oligomerů tetraethoxysilanu, Dynasylan 40, Evonik Industries.
- Neutrální katalyzátor dibutylcíndilaurát, Sigma Aldrich.
- 1 hm. % roztok methylenové modři v ethanolu.
- SiO₂ nanočástice o velikosti 60 70 nm, US Nano; (SS).
- SiO₂ nanočástice o velikosti 200 300 nm, Sigma Aldrich; (SV).
- Nasycený roztok MgCl₂, Lachner pro udržení relativní vlhkosti (RV) na 33 %.
- Nasycený roztok Mg(NO₃)₂, Lachner pro udržení RV na 54 %.
- Nasycený roztok NaCl, Penta pro udržení RV na 75 %.
- Nasycený roztok K₂SO₄, Lachema pro udržení RV na 98 %.

Nanočástice zmíněné velikosti byly vybrány na základě předcházejících experimentů, při kterých organokřemičitý konsolidant modifikovaný přídavkem 5 hm. % SV či 10 hm. % SS praskal méně než nemodifikovaný konsolidant [5].

Pro přípravu vzorků byl Dynasylan 40 smíchán s dibutylcíndilaurátem v množství 0,03 mol. % o celkovém objemu roztoku 80 ml. Do této směsi bylo přidáno 12 kapek 1 % ethanolového roztoku methylenové modři, pro lepší identifikaci vzniklých prasklin. Díky předchozím experimentům bylo potvrzeno, že takovýto přídavek methylenové modři nemá na praskání gelů žádný pozorovatelný vliv. Po obarvení směsi byl celkový objem rozdělen na tři stejné části. První byla ponechána bez přídavku nanočástic pro přípravu kontrolních vzorků. Do druhé části bylo přidáno 5 hm. % SV a do třetí 10 hm. % SS. Všechny směsi byly důkladně homogenizovány v ultrazvukové lázni. Následně byly z každé směsi připraveny vzorky odpipetováním do Petriho misek o průměru 3 mm a vzorky byly ponechány za laboratorních podmínek zgelovat. Následně byly vždy tři vzorky od každé směsi umístěny do uzavíratelných krabic s roztoky solí. Krabice byly uzavřeny a umístěny do klimatizační komory, kde byly ponechány 16 měsíců při 20 °C. Po této době byly gely porovnány a jejich míra popraskání vyhodnocena v závislosti na složení a podmínkách uložení.

3 Výsledky a diskuse

Na základě zkušeností z předchozích experimentů s různými stádii praskání gelů jsme určili 4 základní, kterými gel při praskání prochází. Tyto stavy popisuje Tabulka 1. Podle Tabulky 1 je zjevné, že čím vyššímu číslu je stav gelu přiřazen, tím víc je gel popraskán. Po uplynutí určeného času byl stav vzorků označen hodnotou stádia praskání, ke kterému podle tabulky náleží. Pro podrobnější odlišení způsobu popraskání byly pomocí značek odlišeny gely popraskané pouze hlavními prasklinami, oddělující fragmenty gelu na samostatné celky, a gely které popraskaly navíc jemnou sítí povrchových prasklin. Tyto hodnoty a označení byly následně vyneseny do grafu (Obrázek 1).



| Kategorie | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|---|---|--|---|
| Vizualizace popraskání | | | | |
| Popis | Gel v Petriho misce je bez prasklin nebo je rozdělen maximálně jednou prasklinou | Gel v Petriho misce je prasklinami rozdělen na velké kusy odpovídající cca 1/4 až 1/8 původního tvaru | Gel v Petriho misce je prasklinami rozdělen na cca1/15 původního tvaru | Gel v Petriho misce je zcela popraskán - střípky jsou velmi malé |

Tabulka 1: Stádia praskání organokřemičitých gelů, odpovídající čtyřem kategoriím.





Z výsledků lze vypozorovat, že za všech zkoumaných podmínek, vykazovaly gely modifikované 5 hm. % nanočástic SV menší či stejnou míru popraskání jako nemodifikovaný gel, zatímco gely modifikované 10 hm. % nanočástic SS vykazovaly lepší vlastnosti pouze u nižších relativních vlhkostí prostředí. Tento fakt je pravděpodobně způsoben nižší rychlostí vzniku gelu za nižší relativní vlhkosti prostředí způsobená menším množstvím molekul vody potřebné k hydrolýze, což souvisí s menším vnitřním pnutím uvnitř gelu. Proto jsou i menší nanočástice schopny zastavit průchod prasklin, či je jimi způsobená změna porézního systému dostačující k potlačení praskání.

Gely modifikované nanočásticemi SV vykazovaly za všech podmínek stejnou, či menší míru popraskání než nemodifikované organokřemičité gely. Velikost těchto nanočástic je pravděpodobně dostatečná k zastavení prasklin vznikajících i větším pnutím v gelu, či je jimi způsobená úprava porézního systému dostatečná k potlačení praskání.



4 Závěr

Podařilo se potvrdit odlišné chování konsolidantů modifikovaných nanočásticemi SiO₂ a nemodifikovaného konsolidantu v prostředí s odlišnými relativními vlhkostmi. Z experimentu vzešel nejlépe konsolidant modifikovaný 5 hm. % nanočástic SiO₂ o velikosti 200 – 300 nm. Takto modifikovaný konsolidant praskal za všech pozorovaných relativních vlhkostí stejně či méně než původní nemodifikovaný konsolidant. Pro využití směsi v praxi by bylo třeba provést ještě řadu dalších experimentů např. chování za různých teplot či měření penetrační schopnosti. Vyhodnocení míry popraskání pomocí čtyř definovaných kategorií, se pro tuto práci osvědčilo jako objektivnější, než slovní popis, který může být zatížen momentálním stavem pozorující osoby. Dalším postupem v objektivním hodnocení bude práce na automatizovaném hodnocení pomocí počítačové techniky.

Poděkování

Práce vznikla s podporou projektu č. DF11P01OVV012 Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči programu Ministerstva kultury NAKI. Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20/2013). Financováno z účelové podpory na specifický výzkum (MŠMT č. 20/2014).

Reference

- [1] G. Wheeler, Alkoxysilanes and the consolidation of Stone, Getty publications, California, 2005.
- [2] P. Kotlík, Stavební materiály historických objektů, 2nd ed., Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha, 2007.
- [3] M. Škrdlantová, Modifikace organokřemičitých konsolidantů kamene. Disertační práce, VŠCHT Praha, 2004.
- [4] Particle modified consolidants. Protection and conservation of the Cultural Heritage of Mediterranean Cities Proceedings of the 5th International Symposium, Sevilla, Spain, 5-8 April 2000, 2002, 425- 429.
- [5] B. Benetková, Modifikace gelů esterů kyseliny křemičité nanočásticemi. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2013.



Preventivní ochrana před dřevokaznými houbami pomocí nanotechnologií

P. Černohorská^{1,*}, Z. Rácová¹, P. Ryparová¹

¹ Fakulta stavební ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika * petra.cernohorska@fsv.cvut.cz

Abstract: Algae are simple organisms that live in many places where there is moisture and light. Their growth is usually undesirable. It is better to prevent the growth of algae, rather than later repair damaged surfaces. Preparations based on chemical composition are used nowadays for preventive protection of structures against algae. Natural substance cinnamaldehyde is used in this experiment. Cinnamaldehyde is contained in cinnamon. Biocidal effect against wood-destroying fungi was demonstrated for cinnamon. In this experiment cinnamaldehyde were tested for its biocidal effect against algae. Cinnamaldehyde were used in two forms – as an aqueous solution and as a nanofibrous textile containing the active ingredient. The mixture of algae commonly occurring in our conditions on the facades of buildings was used as model community.

Key words: Algae; Preventive Protection; Cinnamaldehyde; Nanotechnology.

1 Úvod

Napadení stavebních konstrukcí řasami je jedním z častých problémů. Řasy nezpůsobují přímou rozsáhlou degradaci konstrukce, ale zvyšují vlhkost omítky, což snižuje její životnost. Dalším problémem je estetické znehodnocení objektu. Je důležité se zaměřit především na preventivní ochranu před napadením řasami, protože po zahubení řas mohou na fasádě vzniknout nevratné barevné změny.

V současné době jsou dostupné nátěry pro preventivní ochranu povrchů před řasami, ale ty jsou ve větší nebo menší míře zdravotně závadné. Např. výrobek Algicid plus od firmy Jub obsahuje kvarterní amoniové sloučeniny, benzyl-C8-18-alkyldimethyl, chloridy a 2-octyl-2H-isothiazol-3-one, které jsou zdraví škodlivé a nebezpečné pro životní prostředí [1].

Nanotechnologie patří mezi obory, které se rozvinuly až v posledních letech. V tomto pokusu byly použity nanovláknité textilie s příměsí cinnamaldehydu o různých koncentracích. Výhodou nanovláknitých textilií je použití menšího množství biocidní látky oproti nátěru a delší trvanlivost ochrany. Otázkou však zatím zůstává praktické využití těchto technologií na reálných objektech.

2 Popis problému

2.1 Směr řas

Použitá směs řas byla odebrána z objektu bytového domu v Praze. Tyto řasy nebyly identifikovány, ale vzhledem k místu odběru lze předpokládat, že jde o typické zástupce vyskytující se na fasádách objektů v našich podmínkách (Obrázek 1).





Obr. 1: Severní fasáda objektu znehodnocená napadením řasami.

2.2 Skořice

Skořice je jedním z často používaných druhů koření po celém světě. Používá se v potravinářství pro svoji chuť a vůni [2]. Skořice a její složky nejsou pro člověka škodlivé. Látky obsažené ve skořici inhibují růst plísní, kvasinek a bakterií. Směsi skořicových a hřebíčkových olejů jsou alternativami k jiným chemickým konzervačním látkám [3]. Cinnamaldehyd je účinnou látkou obsaženou ve skořici. Je to aromatický α , β -nenasycený aldehyd a je hlavní složkou éterických olejů některých druhů skořice. Bylo dokázáno, že cinnamaldehyd působí proti širokému spektru mikroorganismů, včetně bakterií, kvasinek a plísní a je nejúčinnější složkou esenciálních olejů ze skořice [4].

3 Metodika a výsledky

3.1 Metodika

Do Petriho misek byly připraveny dva druhy živné půdy. Pro zkoumání růstu řas byla živná půda připravena z Knopova živného roztoku (250 mg KH₂PO₄, 250 mg KCl, 250 mg MgSO₄·7H₂O, 100 mg Ca(NO₃)₂·4H₂O a 12,5 mg FeSO₄·7H₂O na 1 l vody) a z agaru-agaru. Pro zkoumání růstu bakterií byla připravena živná peptonová půda (P-lab, ČR) V první části experimentu byl testován účinek cinnamaldehydu ve formě vodného roztoku, použité koncentrace jsou uvedeny v tabulce 1. Roztok cinnamaldehydu o různých koncentracích byl rozetřen na živnou půdu a po zaschnutí bylo na živnou půdu aplikováno 100 µl roztoku směsi řas a rozetřeno. Polovina těchto vzorků (se živnou půdou z Knopova živného roztoku) byla umístěna na přímé sluneční světlo do teploty 22 °C (což jsou optimální podmínky pro růst řas). Druhá polovina vzorků (na živné půdě z peptone agaru) byla umístěna do tmy do teploty 28 °C (což jsou optimální podmínky pro růst bakterií).

V druhé části experimentu byl testován účinek cinnamaldehydu jako přídavku v nanovláknité textilii. Na živnou půdu bylo aplikováno 100 µl roztoku směsi řas a rozetřeno. Po zaschnutí byl doprostřed misky umístěn vzorek nanotextilie z PVA a spunbondu o průměru 20 mm s různými koncentracemi cinnamaldehydu (použité koncentrace jsou uvedeny v tabulce 1). Nanovláknitá textilie byla připravena podle postupu uvedeného v [6]. Opět byla polovina těchto vzorků (se živnou půdou z Knopova živného roztoku) umístěna na přímé sluneční světlo do teploty 22 °C a druhá polovina vzorků (na živné půdě z peptone agaru) byla umístěna do tmy do teploty 28 °C.





Obr. 2: Vliv různých koncentrací cinnamaldehydu na růst bakterií (vzorky po 7 dnech od inkubace), koncentrace cinnamaldehydu: a) 0 %, b) 0,01 %, c) 0,05 %, d) 0,1 %, e) 0,2 %.



Obr. 3: Vliv různých koncentrací cinnamaldehydu na růst řas (vzorky po 7 dnech od inkubace), koncentrace cinnamaldehydu: a) 0 %, b) 0,01 %, c) 0,05 %, d) 0,1 %, e) 0,2 %.





Obr. 4: Nanovláknitá textilie s příměsí cinnamaldehydu: a) řasy, b) bakterie.

3.2 Výsledky

Pokus, při kterém byl cinnamaldehyd použitý ve formě vodného roztoku, vykazoval biocidní vliv na růst řas i bakterií. Se vzrůstající koncentrací cinnamaldehydu se zpomaloval růst řas i bakterií. Při 0,2 % koncentraci řasy ve dvou vzorcích ze tří nerostly vůbec. Bakterie rostly i při koncentraci 0,2 %, ale bylo patrné, že oproti neošetřené půdě nebo půdě s nižší koncentrací cinnamaldehydu rostou pomaleji. Při druhém pokusu byl cinnamaldehyd použitý ve formě účinné látky v nanovláknité textilii v různých koncentracích. V této formě neměl na řasy ani na bakterie žádný účinek.

| | | - | Pokrytí Petr | riho misky [| %] | |
|-------------------------------|-----|-------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Koncentrace cinnamaldehydu | | Řasy (a, b, | c) | H | Bakterie (a, | b, c) |
| | а | b | с | a | b | с |
| 0 % | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0,01 % | 80 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0,05 % | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 |
| 0,10 % | 20 | 90 | 90 | 35 | 40 | 50 |
| 0,20 % | 0 | 0 | 10 | 20 | 25 | 35 |

Tab. 2: Hodnocení biocidní účinnosti vodného roztoku cinnamaldehydu stanovené jako míra pokrytí Petriho misky.





Obr. 5: Procentuální pokrytí Petriho misky řasami u jednotlivých vzorků. Pro každou koncentraci byly připraveny tři stejné vzorky, které jsou označeny písmeny a, b, c.



Obr. 6: Procentuální pokrytí Petriho misky bakteriemi u jednotlivých vzorků, Pro každou koncentraci byly připraveny tři stejné vzorky, které jsou označeny písmeny a, b, c.

4 Závěr

Cinnamaldehyd ve formě vodného roztoku působí biocidně proti řasám i proti bakteriím. Pro zastavení růstu řas je potřeba použít roztok o koncentraci minimálně okolo 0,2 %. Pro zastavení růstu bakterií je potřeba použít roztok ještě o vyšší koncentraci než 0,2 %. Cinnamaldehyd ve formě účinné látky v nanovláknité textilii neměl na růst bakterií a řas žádný vliv. Bylo to pravděpodobně způsobeno příliš nízkou použitou koncentrací v nanovláknité textilii. Další práce se bude zabývat možností přípravy nanovláknitých textilií s přídavkem cinnamaldehydu ve vyšší a tudíž i účinnější koncentraci.



Poděkování

Tento článek byl vytvořen za přispění grantu SGS14/175/OHK1/3T/11.

Reference

- [1] Převzato z: http://www.jub.cz/malirske-barvy-dekorativa/vyrobky-na-problematicke-povrchy/algicidplus
- [2] K. W. Chan et al., Cinnamon bark deodorised aqueous extract as potential natural antioxidant in meat emulsion system: a comparative study with synthetic and natural food antioxidants, JOURNAL OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY-MYSORE 51 (11) 3269-3276.
- [3] N. Matan et al., Antimicrobial activity of cinnamon and clove oils under modified atmosphere conditions, International Journal of Food Microbiology 107(2) 2006 180-185.
- [4] M. P. Balaguer et al., Antifungal properties of gliadin films incorporating cinnamaldehyde and application in active food packaging of bread and cheese spread foodstuffs, International Journal of Food Microbiology 166(3) (2013) 369-377.
- [5] X. Xu et al. Properties of Novel Polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals/silver Nanoparticles Blend Membranes. Carbohydrate Polymers 98(2) (2013) 1573-1577.
- [6] P. Ryparová, R. Wasserbauer, P. Hrochová, Evaluation Biocidal Effect of Nanofiber Textiles Prepared based on PVA and Biocidal Compounds against Mold and Wood Decaying Fungi, in: NANOCON 2014 Conference Proceedings. Ostrava: TANGER spol. s r.o., 2014, ISBN 978-80-87294-55-0.



Měření ekvivalentní difuzní tloušťky nanovláknitých textilií

M. Černohorský^{1,*}, P. Semerák¹, P. Tichá¹, M. Havrlík¹

¹ Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika * martin.cernohorsky@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Tento článek se zabývá zvolením vhodné metody měření difuze vodní páry u nanovláknitých textilií. Parametrem pro porovnání různých plošných materiálů z hlediska schopnosti zabránit difuzi vodní páry je hodnota ekvivalentní difuzní tloušťky S_d . Hodnota ekvivalentní difuzní tloušťky S_d [m] vyjadřuje ekvivalentní difuzní tloušťku vrstvy vzduchu, která by kladla stejný difuzní odpor jako tloušťka daného materiálu. Pro stanovení hodnoty S_d u difuzně otevřených materiálů, jako jsou nanovláknité materiály, je nutné zvolit vhodnou měřicí metodu. V článku se porovnávají výstupy dvou měřicích metod, metody suché misky a modifikované metody. Měření probíhalo na vzorku nanovláknité textilie na bázi PVDF.

Klíčová slova: Nanovláknitá textilie; Ekvivalentní difuzní tloušťka; PVDF.

1 Úvod

Nanovláknité textilie jsou pro stavebnictví zajímavým materiálem především pro své chemické vlastnosti, které lze modifikovat inkorporací částic do struktury textilie, a pro vlastnosti týkající se šíření vodní páry skrz textilie. U nanovláknitých textilií lze vzhledem k její struktuře předpokládat nízký difuzní odpor. Ekvivalentní difuzní tloušťka se standardně stanovuje metodou suché a mokré misky podle ČSN EN ISO 12572. Metoda je vhodná pro stavební materiály s vyšší hodnotou ekvivalentní difuzní tloušťky S_d . Čím je hodnota S_d vyšší, tím je pro páru obtížnější proniknout tímto materiálem. Pro určení difuzního odporu velmi propustných materiálů a pro sledování závislosti difuzních vlastností na změně jiných parametrů (materiálové báze, gramáže ad.) je možné metodu modifikovat a tím odstranit nepřesnosti této metody.

2 Metodika

2.1 Metoda suché a vlhké misky

Tato metoda uvažuje přirozený vlhkostní tok skrz plošný materiál umístěný na hrdle misky, která je umístěná v exikátoru. V exikátoru a v misce jsou udržována prostředí s požadovanými koncentracemi vodní páry. Difuzní tok je spočítán z přírůstku (suchá miska) resp. úbytku (vlhká miska) hmotnosti média v misce. Schématický obrázek metody suché misky je ukázán na obrázku 1.

V této měřicí metodě se objevuje několik vlivů způsobující nepřesnosti měření: nehomogenita prostředí v exikátoru, nejistota parametrů prostředí uvnitř a okolo misky, velký odpor při přestupu vlhkosti na obou stranách vzorku, vyvětrání prostředí exikátoru při převažování misky, difuzní tok mezi miskou a okolním prostředím v průběhu vážení.



2.2 Modifikovaná trubicová metoda

Metoda vychází z užitného vzoru "Zařízení pro experimentální nestacionární stanovení materiálových parametrů popisujících transport vodní páry v porézních stavebních materiálech" (dále jen trubicová metoda) [1]. Modifikace této metody proti normové metodě miskové spočívá ve změně systému vážení, kontinuálním monitorování a homogenizaci prostředí. Váhy jsou umístěny přímo pod miskami se zvlhčovadlem a desikantem a umožňují tedy kontinuální vážení a kontrolu přírůstku a úbytku hmotnosti na jedné a druhé straně. Tento systém eliminuje chyby způsobené vyvětráním definovaného prostředí při převažování misky a chyby způsobené difuzním tokem mezi miskou a okolním prostředím v průběhu převažování. Umístění kontinuálních měřidel teploty a vlhkosti prostředí umožňuje přesnější vyčíslení gradientu mezi dvěma prostředími, homogenizace prostředí pomocí ventilátoru zaručuje stejné parametry teploty a vlhkosti v celém objemu prostředí. Schéma měřicího zařízení je na obrázku 2.



Obrázek 1: Metoda suché misky podle ČSN EN ISO 12572.



Obrázek 2: Trubicová metoda.

2.3 Výpočetní postup

Výpočet ekvivalentní difuzní tloušťky je odvozen z Fickova zákona. Z měření parametrů vnitřního prostředí, přírůstku resp. úbytku hmotnosti na miskách, z plochy otvoru v upínacím kruhu a z délky časového úseku mezi jednotlivými odečty hodnot můžeme spočítat vlhkostní tok a následně i ekvivalentní difuzní tloušťku podle vzorce (1).



$$S_d = \frac{A \cdot \tau \cdot \Delta p \cdot \delta a}{\Delta m_i} \tag{1}$$

kde:

- S_d je ekvivalentní difuzní tloušťka (m),
- A je plocha zkoušeného materiálu (m²),
- τ je časový úsek (s),
- Δp je rozdíl částečných tlaků vodní páry (Pa),
- δa je difuzní vodivost vodní páry ve vzduchu podle ČSN EN ISO 12572 (kg/(m.s.Pa)),
- Δm_i je rozdíl hmotností za časový interval (1-přírůstek na straně silikagelu, 2-úbytek na straně vody).

3 Výsledky

Měření byla provedena na nanovláknité textilii, vyrobené elektrostatickým zvlákňováním polymerního roztoku PVDF. Gramáž této textilie byla určena vážením $31,3 \pm 0,5$ g/m². Ekvivalentní difuzní tloušťka byla vypočtena z hodnot naměřených metodou suché misky a trubicovou metodou. V případě metody suché misky bylo použito jako zvlhčovadla nasyceného vodného roztoku chloridu sodného, v případě metody trubicové bylo použito destilované vody. V obou případech byl jako desikant použit silikagel. V miskové metodě byly uvažovány hodnoty relativní vlhkosti prostředí převzaté z normy ČSN EN ISO 12572, tj. relativní vlhkost na straně soli NaCl 75 %, na straně silikagelu 0 %. V trubicové metodě byla obě prostředí monitorována. V metodě suché misky byly měřeny dva vzorky, měřenou veličinou byl pouze přírůstek hmotnosti média na straně desikantu, celkem bylo naměřeno 12 hodnot. Trubicovou metodou byl měřen jeden vzorek. Při měření trubicovou metodou byly odebírány hmotnosti přírůstku a úbytku hmotnosti média na straně zvlhčovadla resp. desikantu, celkem bylo naměřeno 22 hodnot. Výsledky první a druhé měřicí metody jsou uvedeny na obrázcích 3 a 4.



Obrázek 3: Naměřené hodnoty ekvivalentní difuzní tloušťky trubicovou metodou pro dva vzorky.





Obrázek 4: Naměřené hodnoty ekvivalentní difuzní tloušťky pro jeden vzorek z měřeného úbytku / přírůstku hmotnosti na straně zvlhčovadla / desikantu.

Provedeným měřením byla zjištěna velmi nízká hodnota ekvivalentní difuzní tloušťky textilie z PVDF. Ekvivalentní difuzní tloušťka textilie s gramáží $31,3 \pm 0,5$ g/m² s vlivem odporů při přestupu vlhkosti je podle měření trubicovou metodou 0,005 m. Vlhkostní tok při měření touto metodou se ustálil přibližně po 5 hodinách. Měřením metodou suché misky byl difuzní odpor stejného vzorku přibližně 0,042 m, k ustálení vlhkostního toku došlo přibližně po 15 hodinách.

4 Závěr a diskuse

Měření ukázalo poměrně velké rozdíly mezi výsledky dvou různých metod. Rozpor mezi měřenými hodnotami ekvivalentní difuzní tloušťky různými metodami vychází pravděpodobně z rozdílných odporů při přestupu vlhkosti na obou stranách zkoušeného materiálu (rozdílná rychlost proudění vzduchu kolem vzorku) a z nejistoty relativní vlhkosti prostředí na straně desikantu při měření miskovou metodou (parametry prostředí nebyly v této metodě měřeny). Při měření trubicovou metodou pravděpodobně dochází vlivem osazení ventilátorů také k přenosu vlhkosti prouděním skrz zkoušený materiál. Výsledné měřené hodnoty jsou ve shodě s měřením R. Hlaváče a kol. [2], kteří uvádí velmi nízké hodnoty faktoru difuzního odporu nanovláknité textilie, které jsou téměř rovny nejistotě měření.

Trubicová metoda vykazuje konzistentnější výsledky a dokáže přesněji měřit prostup vodní páry v průběhu času, při měření touto metodou však nelze vyloučit transport vodních par prouděním. Při sadě zkušebních měření provedených bylo zjištěno, že je zásadní důkladně utěsnit obě komory měřícího zařízení včetně všech prostupujících kabelů a sond skrz parotěsnou obálku komor.

Metoda suché misky je vhodná pro zkoušení více vzorků najednou, což vede k úspoře času. Proti trubicové metodě mají výsledky větší rozptyl hodnot a do výpočtu ekvivalentní difuzní tloušťky vstupuje chyba způsobená nejistotou parametrů suchého i vlhkého prostředí.

Trubicová metoda je vhodná pro měření prostupu vodní páry u difuzně otevřených materiálů, kde je potřeba přesnější určení materiálových vlastností souvisejícími s šířením vodní páry. Přesnost určení ekvivalentní difuzní tloušťky touto metodou pravděpodobně poroste se stoupající vzduchotěsností materiálu. Hodnoty naměřené metodou suché misky jsou pravděpodobně z větší části tvořeny odpory při přestupu vlhkosti na obou stranách materiálu. Tato metoda postrádá přesnější monitorování obou prostředí.

Pro zpřesnění měření ekvivalentní difuzní tloušťky nanovláknitých textilií je vhodné použít trubicovou metodu s monitorováním parametrů prostředí, kontinuálním vážením a homogenizací prostředí, které nezpůsobí vyšší rychlosti proudění vzduchu kolmé na měřený vzorek.



Poděkování

Tato práce vznikla za podpory grantu SGS14/111/OHK/2T/11 a grantu GAČR 14-04431P.

Reference

- [1] Z. Pavlík, M. Pavlíková, Z. Černý, Užitný vzor 21744: Zařízení pro experimentální nestacionární stanovení materiálových parametrů popisujících transport vodní páry v porézních stavebních materiálech, zapsáno 10. 2. 2011.
- [2] R. Hlaváč et al., Propustnost povrchových úprav dřevěných konstrukcí pro vodní páry, Dřevostavby 2014 (2014) 225–230, ISBN 978-80-86837-57-4.



Studie struktury nanovláknitých membrán

M. Havrlík^{1,a}, I. Klicmanová¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7/2077, 166 29 Praha 6, Česká republika ^a michal.havrlik@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Poslední dobou je žhavým tématem modelování fyzikálních vlastností nanotextilií. Poněvadž makroskopické modely nedokážou uspokojivě vysvětlit vlastnosti těchto materiálů, potřebujeme vytvořit modely založené na znalosti mikroskopické struktury nanotextilií. Pro naše studium jsme zvolili dva druhy polymerů – PVDF (polyvinylidene fluoride) a PUR (polyuretane). Výroba membrán byla provedena na přístroji Nanospider[™] – NS 4S1000U na TUL, od které byly výrobky zakoupeny. Membrány byly vyráběny v různých specifických rychlostech tažení (10 – 50 mm / min). Gravimetrickou metodou byla zjištěna lineární závislost plošné hmotnosti membrán na rychlosti tažení. Dále struktura nanotextilií byla analyzována pomocí elektronového mikroskopu Tescan Maia 3. Také byly vytvořeny příčné řezy membrán podobnou plošné struktuře textilie. Na základě těchto poznatků byly určeny parametry pro vytvoření 3D modelu nanotextilie – počet vrstev a porozita jedné vrstvy.

Klíčová slova: Polymer; nanovláknitá textilie; struktura.

1 Úvod

V dnešní době je jedním z hlavních vědeckých témat studium světa v nano rozměrech. Specifická výroba materiálů, jejichž struktura je v řádech nanometrů nabízí nové možnosti, které v mnoha aspektech převyšují dosavadní používané metody výroby materiálů. V této práci jsme se zabývali studiem struktur nanovláknitých membrán. Tyto textilie mají široké pole využití v dnešních odvětvích počínaje od medicíny přes elektroprůmysl až po stavebnictví [1], a proto je jejich výzkum velmi žádaný. V mnoha literaturách jsou zmiňovány jejich výborné vlastnosti např. dobrá prodyšnost vodních par v kontrastu s hydrofobní úpravou povrchu textilie [2]. Tyto vlastnosti mají membrány především díky jejich specifické struktuře, která je velmi složitá a v dnešní době zatím velmi málo prostudovaná. Vzhledem k atraktivnosti materiálu existuje mnoho studií, které popisují viditelné vrstvy na povrchu textilie [3]. V této práci je kladen důraz především na vnitřní morfologii materiálu. Hlavní otázkou je přesné uspořádání vláken v prostoru jednotlivých textilií, které je závislé na mnoha parametrech. Protože každá textilie má originální strukturu vzhledem k náhodnému ukládání vláken při výrobě je nutné vytvořit obecný model, který bude možné aplikovat na větší rozptyl druhů textilií. Struktura se liší odlišnostmi použitého zvlákňovacího materiálu tak i použitým výrobním zařízením a jeho nastavením [4], [5]. Textilie se skládá z mnoha chaoticky uspořádaných nanovláken o rozměrech okolo 500 nm [6] a jejich přesné uspořádání v 3D měřítku je zatím neznámé. Jedním ze základních problémů je určení počtu vrstev, ze kterých se nanovláknitá textilie skládá. V předchozích výzkumech [7] byly textilie často označovány jako jedno nebo dvouvrstvé. Toto označení je vhodné využívat pouze pro technologické postupy výroby textilií. Pro modelování fyzikálních jevů je nutná hlubší analýza. V našem výzkumu se snažíme dokázat, že finálně označovaná "jedna" vrstva obsahuje mnohem více jednotlivých vrstev, jako je uvažováno např. v literatuře [8].



Cílem této práce je základní popsání vnitřní struktury nanotextilie pomocí vytvoření příčných řezů různými metodami, dále zjistit spojitost mezi gramáží a rychlostí tažení substrátu a v poslední řadě prokázání určitého množství vrstev textilie.

2 Materiály a metodika

Roztok na polymerní bázi byl hlavní složkou výrobního procesu nanovláknitých membrán. V této práci byly vybrány čtyři druhy polymerů, ze kterých byly následně zvlákněny textilie. Polymery byly zvoleny na základě jejich vlastností nebo četnosti výskytu v dnešním stavebním průmyslu.

2.1 PVDF

Prvním použitým polymerem byl polyvinyldenfluorid (PVDF). Jedná se o fluoropolymerní termoplast, který je vysoce inertní. Polymer odolává halogenům (Cl, Br, F, I) a silným kyselinám [9]. Materiál má dobré protipožární účinky díky své přirozené schopnosti samozhášivosti. Mimořádná UV stabilita ho činí velmi dobrým kandidátem pro využití v exteriéru. Polymer dosahuje hustoty 1,78 g/cm³ [10].

2.2 PUR

Polyuretan (PUR) byl druhý použitý polymer. PUR je polyester karbamových kyselin [11]. Tento polymer je zdravotně nezávadný. Ve stavebnictví je velmi používanou látkou. Jeho využití je především ve formě tepelných izolací a izolačních pěn. PUR je použitelný v rozmezí teplot -40 °C do + 80 °C, v kontaktu s vysokými teplotami hoří a při spalování uvolňuje množství jedovatých plynů. Hustota látky dosahuje hodnoty 1,27 g/cm³.

2.3 Výroba nanovláknitých membrán

V této práci byl použit přístroj pro zvláknění NanospiderTM – NS 4S1000U. Na tomto zařízení byly zvlákněny textilie z jednotlivých polymerů. Další proměnnou ve výrobním procesu byla rychlost zvláknění. Byly vytvořeny 3 vzorky od každého druhu textilie s rychlostmi 10, 25 a 50 mm/min. Přesné parametry vyrobených textilií jsou zaznamenány (Tabulka 1).

| Polymer | Rychlost tažení [mm/min] | Vzdálenost elektrod [mm] | Napětí [kV] | Šířka elektrody [mm] | Teplota při zvláknění [°C] |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------------|
| PVDF | 10, 25, 50 | 177 | 35 | 0,6 | 24 |
| PUR | 10, 25, 50 | 175 | 40 | 0,6 | 23 |

Tabulka 1: Vyrobené nanovláknité membrány včetně výrobních parametrů a parametrů okolního prostředí během procesu zvláknění.

3 Výsledky

3.1 Závislost plošné hmotnosti na rychlosti tažení

Z jednotlivých vyrobených textilií byly vystříhány vzorky o rozměrech cca 10×10 cm včetně nosné textilie spunbondu. V některých případech z důvodu velmi tenké vrstvy samotné nanovláknité membrány nebylo možné oddělit membránu od spunbondu, a proto bylo nutné pro výslednou gramáž stanovit gramáž membrány i pomocné textilie. Vystříhané vzorky byly zváženy a následně skenovány pro pozdější grafickou analýzu, kde byla stanovena plocha vzorku. Po stanovení plošné hmotnosti byly hodnoty porovnány s rychlostí tažení při výrobě jednotlivých membrán. Pro dosažení lineární závislosti mezi gramáží a rychlostí tažení bylo nutné převést rychlost tažení na její převrácenou hodnotu, kde jsme poté



získali lineární závislost. Pozorování lineární závislosti plošné hmotnosti a převrácené hodnoty rychlosti tažení podkladní textilie je v souladu s teoretickým modelování procesu výroby [12].

| | m vzorku [g] | Plocha [m ²] | m - celek [g/m ²] | Hodnoty bez spunbondu [g/m ²] | Rychlost [mm/min] | 1/v |
|---------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------|--|----------------------|------|
| PVDF 10 | 0,227 | 0,007015 | - | 32,36 | 10 | 0,1 |
| PVDF 25 | 0,289 | 0,009265 | 31,19 | 13,23 | 25 | 0,04 |
| PVDF 50 | 0,223 | 0,008773 | 25,42 | 7,46 | 50 | 0,02 |
| PUR 10 | 0,096 | 0,007751 | - | 12,39 | 10 | 0,1 |
| PUR 25 | 0,045 | 0,008508 | - | 5,29 | 25 | 0,04 |
| PUR 50 | 0,139 | 0,007343 | 18,93 | 0,97 | 50 | 0,02 |

Tabulka 2: Plošné hmotnosti jednotlivých nanovláknitých membrán.



Obrázek 1: Lineární závislost gramáže na rychlosti tažení v, vybraných vzorků PVDF a PUR.

3.2 Analýza řezu textilie

V mnoha literaturách jsou publikovány fotografie povrchu textilií, ale jejich vnitřní struktura je podstatně méně známá. Znalost vnitřní struktury textilie je ale nezbytná pro lepší pochopení jejich vlastností. Ze zvlákněných vzorků byly vytvořeny obdélníky o rozměrech 0,5 × 1 cm. Tyto vzorky byly umístěny pod rastrovací elektronový mikroskop (REM). Pro zřetelné pozorování řezu byl použit speciální držák, na který byla textilie přilepena hliníkovou oboustrannou lepicí páskou. Tvar držáku velmi dobře umožňoval pozorování hrany textilie. V první fázi byla hrana vzorku vytvořena nůžkami. Bylo zjištěno, že nůžky nejsou schopny vytvořit dokonalý příčný řez z důvodu plasticity materiálů. Po střihu zůstává textilie zdeformována a nebylo možné vidět vnitřní stavbu vláken. Jako další možný postup vytvoření řezu byl zvolen trh. Výsledný pohled na hranu vzorku měl vyšší vypovídající hodnotu než vzorek střižen nůžkami. Byly jsme schopni pozorovat vnitřní strukturu textilie do jisté míry. Z důvodu roztřepení hrany textilie není možné pozorovat přesnou vnitřní strukturu.

Dále byl zvolen třetí způsob. Finální řez byl proveden žiletkou. Ze získaných fotografií bylo zřejmé, že tvar řezové roviny zůstal rovnoměrný a nezdeformovaný (Obrázek 3). Po detailním přiblížení na rovinu řezu bylo dosaženo pohledu na vnitřní stavbu textilie. Z obrázku bylo patrné, že struktura textilie v ploše je velmi podobná vnitřní struktuře. Porovnání dvou struktur bylo zaznamenáno na (Obrázek 4). Na řezové rovině bylo zřejmé rozříznutí kuliček, které se vyskytovaly v celé struktuře vzorku.









b) Pohled na hranu textilie vytvořenou trhem.

Obrázek 2: Dva různé druhy příčných řezů.



Obrázek 3: Řez vytvořený žiletkou.



a) Plošná struktura nanovláknité textilie



b) Struktura příčného řezu nanovláknité textilie

Obrázek 4: Porovnání plošné struktury se strukturou řezové roviny vzorku PVDF 25.



3.3 Analýza počtu reálných vrstev

Dle zjištěných fotografií bylo potvrzeno, že názvosloví počtu vrstev, které se uvádí v některých literaturách, je pro modelování fyzikálních jevů na nanovláknité textilie nedostačující. Ve skutečnosti se jedná o velice specifickou a složitě protkanou strukturu velkého množství vrstev. Stanovení počtu vrstev proběhlo ve dvou formách.

Gravimetrická metoda byla zvolena jako první. Z našich dosavadních výsledků byla stanovena plošná hmotnost. Z dosavadních získaných fotografií struktury bylo potřebné graficky vyjádřit, vyčlenit jednu vrstvu a spočítat její plošnou hmotnost. Po stanovení plošné hmotnosti bylo snadné porovnat celkovou gramáž s tímto údajem a stanovit celkové množství vrstev. Grafické vyčlenění jedné vrstvy (Obrázek 5).



a) REM snímek pohledu na strukturu povrchu nanotextilie Pohled na hranu textilie vytvořenou nůžkami



b) Graficky vyčleněna první vrstva stejného vzorku jako na (Obrázek 5 a)

Pro porovnání výsledků byl proveden druhý výpočet počtu vrstev dle zjištěné celkové tloušťky provedeného řezu. Dalším použitým parametrem byl průměrný poloměr vláken. Dále dle fotografií jednotlivých textilií byl zvolen parametr, který určoval kolik je vláken přes sebe, v jedné vrstvě. Po vynásobení parametru a průměru vláken byla stanovena tloušťka jedné vrstvy. Celkový počet vrstev byl podělen tímto číslem.

| Vzorek | Průměr vlákna [um] | Tloušťka řezu [um] | Gramáž [g/m2] | Počet vrstev dle gramáže | Počet vrstev dle tloušťky řezu |
|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| PVDF 10 | 0,21 | 137 | 32,35 | 279 | 139 |
| PVDF 50 | 0,3 | 84 | 7,45 | 51 | 52 |
| PUR 10 | 0,44 | 47,4 | 12,38 | 49 | 21 |
| PUR 50 | 0,32 | 8,1 | 0,97 | 5 | 8 |

Tabulka 3: Porovnání dvou metod a výsledné stanovení počtu vrstev.



4 Závěr

V této práci byla analyzována vnitřní struktura nanovláknitých membrán a prokázána lineární závislost gramáže na rychlosti tažení vláken při výrobě. Od každého druhu polymeru byly testovány tři zvlákňovací rychlosti 10, 25 a 50 mm/min, kde u všech vzorků bylo dosaženo téměř lineární závislosti (Obrázek 1).

V další fázi experimentu byla studie vnitřní struktury prováděna dvěma metodami pouze na vzorcích s rychlostí tažení 10 a 50 mm/min. Ze získaných výsledků byly stanoveny počty reálných vrstev, které textilie obsahuje. Výsledné číslo se v obou metodách v některých případech značně liší. Je to způsobené tím, že v každé z obou metod je vložen subjektivní faktor (lidský faktor), který zatím nelze přesně fyzikálně nebo matematicky definovat a závisí na osobním názoru vědce provádějící experiment. V první metodě bylo hlavním problémem stanovení plochy vyčleněné části, protože bylo obtížné posoudit, která vlákna patří do stejné vrstvy (Obrázek 5). V druhé metodě nastává problém subjektivního faktoru, který říká kolik vláken je v první vrstvě přes sebe.

Ve finálním shrnutí byl potvrzen fakt, že textilie obsahuje velké množství vrstev. Pro další budoucí výzkum je nutné upravit výpočty a eliminovat z výzkumu subjektivní faktory, které způsobují rozdílnost ve výsledcích. Po stanovení správného počtu vrstev lze přistoupit k modelaci digitálního 3D modelu, který bude přesným obrazem reálné nanovláknité membrány.

Poděkování

Tohoto výstupu bylo dosaženo s finanční podporou Českého vysokého učení technického v Praze – SGS projekt SGS14/111/OHK1/2T/11. Poděkování také patří Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví na Fakultě stavební, Českého vysokého učení technického v Praze a Společné laboratoři technologií polymerních vláken Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Reference

- H. G. Kim and J. H. Kim, Preparation and Properties of Antibacterial Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Nanoparticles, Fibers Polym 12 (2011) 602–609, 10.1007/s12221-011-0602-6
- [2] Z.-M. Huang et al., Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, Polymer 45 (2004) 5361–5368, doi:10.1016/j.polymer.2004.04.005
- [3] A. Baji et al., Electrospinning of Polymer Nanofibers: Effects on Oriented Morphology, Structures and Tensile Properties, Compos. Sci. Technol.70 (2010) 703–718, doi:10.1016/j.compscitech.2010.01.010
- [4] J. M. Deitzel et al, The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, Polymer 42 (2001) 261–272, doi:10.1016/S0032-3861(00)00250-0
- [5] B. Yalcinkaya and F. C. Callioglu, The Effect of Supporting Material Type on the Nanofiber Morphology, Nanocon (2011) 3rd International Conference, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, 2011, ISBN 978-8-087294-23-9.
- [6] Z.-M. Huang et al, A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 2223–2253, doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7
- [7] P. Tesárek et al, Mechanical Properties of Single and Double-Layered PVA Nanofibers, Key Eng. Mater.586 (2013) 261–264, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.586.261
- [8] W. Sambaer, M. Zatloukal, and D. Kimmer, 3D Modeling of Filtration Process Via Polyurethane Nanofiber Based Nonwoven Filters Prepared by Electrospinning Process, Chem. Eng. Sci. 66 (2011) 613–623, doi:10.1016/j.ces.2010.10.035
- [9] Převzato z: http://www.resinex.cz/polymerove-typy/pvdf.html.



- [10] Převzato z: http://www.lpm.cz/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1651&lng=1.
- [11] Převzato z: http://www.ekoporadna.cz/wiki/doku.php?id=stavby:co_jsou_to_polyuretany_pur.
- [12] A. Sveshnikov et al, Preliminary Study of Polyvinyl Alcohol Nanotextile Produced by Electrospinning, Proceedings of Development of Materials Science in Research and Education 22 (2012) 66, http://dx.doi.org/10.1166/asem.2013.1343



Mechanické vlastnosti PVA nanotextilií a jejich závislost na velikosti inkorporovaných nanodiamantových částic

K. Indrová^{1, 2, *}, P. Tesárek ³, J. Topič ³, Z. Prošek ^{2, 3}

¹ Fakulta biomedicínského inženýrství, ČVUT v Praze, Nám. Sítná 3105,272 01 Kladno, Česká republika ²Fyzikální ústav AV ČR, Cukrovarnická 10/112, 162 00 Praha 6, Česká republika ³ ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika ^{*}indrova.katka@gmail.com

Abstrakt: Tato studie zkoumala změnu makromechanických vlastností PVA nanotextilií po inkorporaci nanodiamantových částic (NDP) o velikosti v rozmezí 18 až 210 nm, jejichž koncentrace v roztoku PVA je 1 hm. %. PVA nanotextilie byla připravena metodou elektrospinningu na stroji NanospiderTM. Základní roztoky PVA byly pro všechny 4 sady shodné, v homogenizátoru k nim však byly přidány NDP o velikostech 18, 50, 90 a 210 nm. Vždy 6 vzorků z každé sady jsme podrobili tahovým zkouškám, abychom určili tři základní veličiny – pevnost v tahu, tažnost a Youngův modul pružnosti. Na základě výsledků výpočtů veličin můžeme konstatovat, že PVA nanotextilie s NDP o velikosti 90 nm vykazuje téměř dvojnásobnou hodnotu Youngova modulu pružnosti, než je tomu u ostatních vyrobených nanotextilií. Její pevnost v tahu je o 13 % vyšší než u v pořadí druhé nanotextilie NDP-50. Výsledky výpočtů tažnosti naznačují, že v její hodnotě není mezi nanotextiliemi statisticky významný rozdíl. Zdůvodněním trendu může být skutečnost, že inkorporované NDP nedisponují elastickými vlastnostmi, kterými by mohly v tomto smyslu podpořit strukturu PVA nanotextilie. Naopak NDP vynikají nad ostatními nanočásticemi svou tvrdostí, jež je daná fyzikální podstatou, tedy uspořádáním atomů v mřížce.

Klíčová slova: Nanotextilie; Nanodiamanty; PVA; Mechanické vlastnosti; Inkorporované částice.

1 Úvod

Nanotextilie z polyvinylalkoholu (PVA) vynikají unikátními vlastnostmi, jakými jsou mikroporózní struktura, vysoký poměr povrchu vláken vzhledem k jejich objemu, biokompatibilita a dobré mechanické vlastnosti [1]. Jeden z postupů výroby takových submikrometrických vláken využívá metody elektrospinningu na přístroji Nanospider[™]. Otočný válec je zpola namočen do tekutého polymeru a vlivem elektrostatického pole je zvlákněný polymer přitahován na opačnou elektrodu, na které je pro jejich zachycení připevněn podpůrný materiál [2, 3]. Jednotlivá vlákna jsou zcela náhodně uspořádána do extrémně tenkých vrstev a jejich průměr se pohybuje v rozhraní 50-300 nm. Zmíněné vlastnosti nanotextilií lze vylepšit či úplně změnit inkorporací dalších nanočástic [4]. Mnoho studií se zabývá vlivem inkorporovaných částic, např. nanodiamantových částic NDP, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, na teplotní stabilitu či mechanismus rozkladu [5]. Maitra a spol. se ovšem ve své studii zabývali charakteristikou inkorporace NDP do PVA a vlivem na mechanické vlastnosti nanokompozitu. Dle jejich výsledků NDP nejevily známky shlukování a zvýšily krystalinitu nanokompozitu, což svědčí o silné interakci mezi NDP a PVA. Výsledky také ukázaly, že i malá koncentrace inkorporovaných NDP (0,6 hm. %) zvyšuje tvrdost a Youngův modul pružnosti PVA [6]. V současnosti není autorům tohoto článku známa studie, která by se zabývala vlivem velikosti NDP na mechanické vlastnosti PVA nanotextilií.



2 Materiály a vzorky

Vzorky nanotextilií byly připraveny v laboratořích Českého vysokého učení technického v Praze, na Fakultě stavební za použití výše zmíněného přístroje NanospiderTM NS Lab 500 S (Elmarco, Czech Republic). Vodný roztok PVA se skládal z 375 g PVA Sloviol R (Fichema, Česká republika), 117 g destilované vody, 4,4 g glyoxalu a 3 g 75% kyseliny fosforečné. Poslední dvě uvedené složky slouží jako cross-linking látky a zajišťují vhodnou konzistenci roztoku. Tento postup je na pracovišti standardní a byl použit i v jiných studiích Centra pro nanotechnologie ve stavebnictví [7, 8]. Do roztoku bylo v homogenizátoru přidáno 30 ml vodného roztoku NDP tak, aby výsledná koncentrace NDP v roztoku PVA činila 1 hm. %. Rozměry zkoumaných NDP se pohybovaly v rozmezí 18 až 210 nm.

Válcová elektroda (600 mm dlouhá) byla zpola ponořena do roztoku PVA s NDP a její vzdálenost od sběrné elektrody potažené podpůrnou textilií s antistatickou úpravou byla 140 mm. Velikost napětí mezi elektrodami byla pro všechny vzorky stejná 80,4 kV, doba zvlákňování se napříč vzorky také nelišila, trvala 5 minut. Byly vyrobeny celkem 4 sady nanotextilií o různých velikostech inkorporovaných NDP, z nichž bylo odebráno vždy 6 vzorků. Specifika přípravy jednotlivých sad vzorků jsou vyneseny v Tabulce 1.

| Označení sady | Velikost NDP (nm) | Koncentrace NDP v roztoku PVA (%) | Teplota v laboratoři (°C) | Relativní vlhkost v laboratoři (%) | Plošná hmotnost PVA s NDP (g.m ⁻²) |
|------------------|-------------------------|---|---------------------------------|--|--|
| NDP-18 | 18 | 1,0 | 23,0 | 37 | $3,19 \pm 0,22$ |
| NDP-50 | 50 | 1,0 | 23,9 | 40 | 5,91 ± 0,15 |
| NDP-90 | 90 | 1,0 | 23,9 | 42 | $6,53 \pm 0,36$ |
| NDP-210 | 210 | 1,0 | 22,2 | 40 | $9,58 \pm 0,84$ |

Tabulka 1: Definice přípravy a složení jednotlivých sad vzorků.

3 Experimentální metody

V této studii jsme se zaměřili na makromechanické vlastnosti PVA nanotextilií s inkorporovanými NDP. Z každé ze čtyř sad PVA nanotextilií s různými průměry inkorporovaných NDP jsme vystřihli vždy 6 vzorků o rozměrech 20×8 cm. Na vzorcích jsme provedli tahové zkoušky a průběh testů jsme zaznamenali. Ze získaných dat jsme výpočty určili pevnost v tahu, tažnost a Youngův modul.

Pevnost v tahu je brána jako podíl maximální síly, která na vzorek byla vyvinuta těsně před jeho přetržením, a hmotnosti vzorku. Tažnost je vypočítána jako podíl maximálního prodloužení vzorku taktéž před jeho přetržením a jeho původní délky. Youngův modul je poté určen jako směrnice lineární části křivky, jež znázorňuje závislost napětí redukovaného plošnou hmotností na poměrné deformaci (viz Obrázek 3). Makromechanické veličiny jsme určili pro každý ze vzorků, avšak k reprezentaci dat jsme použili jejich průměr a směrodatnou odchylku.

4 Výsledky

Výsledky pevností v tahu pro sady PVA nanotextilií s inkorporovanými NDP jsou vyneseny na Obrázku 1. Uvedená hodnota je průměrem pro vzorky jednotlivých sad. Sloupcový diagram vyhodnocených dat pro tažnosti jednotlivých sad PVA-NDP nanotextilií je znázorněn na Obrázku 2.





Obrázek 1: Sloupcový diagram závislosti pevnosti v tahu jednotlivých sad PVA nanotextilií na velikosti inkorporovaných NDP.



Obrázek 2: Sloupcový diagram závislosti tažnosti jednotlivých sad PVA nanotextilií na velikosti inkorporovaných NDP.

Poslední vyhodnocovanou makromechanickou veličinou byl Youngův modul. Rozdílné průběhy křivek napětí pro jednotlivé sady jsou vyneseny na Obrázku 3. Každá z křivek napětí představuje medián hodnot, tedy typický průběh, jednotlivých sad PVA-NDP nanotextilií. Veličinu napětí jsme pro naše účely redukovali plošnou hmotností každého vzorku tak, abychom vyloučili její vliv na výsledné hodnoty. Z Tabulky 1 je totiž patrné, že plošná hmotnost jednotlivých sad PVA nanotextilií není srovnatelná a narůstá spolu s velikostí inkorporovaných NDP.



Obrázek 3: Průběh závislosti napětí redukovaného plošnou hmotností na poměrné deformaci pro jednotlivé sady PVA-NDP nanotextilií.



Na témže Obrázku 3 je rovněž naznačen výpočet Youngova modulu pružnosti, jež odpovídá směrnici lineární části křivky. Výsledky výpočtů této veličiny jsou pro přehlednost vyneseny v diagramu na Obrázku 4.



Obrázek 4: Youngův modul pro jednotlivé sady PVA nanotextilií v závislosti na velikosti inkorporovaných NDP.

5 Diskuze a závěr

Vypočtené hodnoty Youngova modulu významně poukazují na odlišné vlastnosti PVA nanotextilie s inkorporovanými NDP o velikosti 90 nm. Modul má téměř dvojnásobnou hodnotu oproti třem ostatním sadám nanotextilií (viz Obrázek 4). Tato dominance nanotextilie NDP-90 se částečně projevuje také ve výsledcích pevnostní zkoušky. Zde vykazuje o 13 % lepší výsledky než druhá nejlepší nanotextilie NDP-50 (viz Obrázek 1). Tento trend může být způsoben tím, že se NDP o velikosti 90 nm nejlépe integrovaly do struktury nanovláken PVA a jejich pevnostní vlastnosti pozitivně ovlivnily celkové makromechanické vlastnosti nanotextilie. Hodnoty Youngových modulů pružnosti ostatních nanotextilií jsou dle Obrázku 4 srovnatelné, přestože se dle Obrázku 3 jeví NDP-18 odlišně. Křivka napětí u každého vzorku sleduje lineární trend pokaždé odlišnou dobu tahové zkoušky, proto může být zavádějící tuto závislost interpretovat přímo.

Oproti tomu tažnost jednotlivých nanotextilií zůstala téměř beze změny, neboť rozdíly hodnot naměřených u jednotlivých sad nanotextilií nejsou statisticky významné kvůli blízkosti středních hodnot a prolínání směrodatných odchylek (viz Obrázek 2). Lze tedy usoudit, že NDP nefungují jako elastické spojky mezi nanovlákny, a tedy nemůže docházet k extenzi jejich vzájemnému posuvu, tj. dodatečnému natahování vzorku.

Z výsledků studie tedy vyplývá, že inkorporace NDP může mít pozitivní vliv na některé makromechanické vlastnosti PVA nanotextilie. Inkorporací NDP o velikosti 90 nm v koncentraci 1 hm. % jsme významně ovlivnili pevnost nanotextilie a především zdvojnásobili její Youngův modul pružnosti.

Poděkování

Tohoto výstupu bylo dosaženo s finanční podporou Českého vysokého učení technického v Praze – SGS projekt SGS14/122/OHK1/2T/11. Poděkování také patří Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví na Fakultě stavební, Českého vysokého učení technického v Praze a Společné laboratoři technologií polymerních vláken Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.



Reference

- [1] N. Cai et al., Preparation and Properties of Nanodiamond/Poly(lactic acid) Composite Nanofiber Scaffolds. Fibers and Polymers 15(12) (2014) 2544-2552. doi: 10.1007/s12221-014-2544-2
- [2] M. El-Newehy et al., Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Application. Journal of Nanomaterials (2011). doi: 10.1155/2011/626589.
- [3] A. L. Andrady, Science and Technology of Polymer Nanofibers. A John Wiley & Sons, Inc., 2008, 404 p. ISBN: 978-0-471-79059-4.
- [4] S. Kango et al., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organicinorganic nanocomposites – A review. Progress in polymer Science 38 (2013) 1232-1261, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
- [5] K. Chrissafis, D. Bikarias, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymer. Termichimica Acta 523 (2011) 1-24, doi:10.1016/j.tca.2011.06.010
- [6] U. Maitra et al., Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer matrix composites. Solid State Communications 149(39-40) (2009) 1693-1697, doi: 10.1016/j.ssc.2009.06.017
- [7] Z. Racova et al., Influence of Dispersed Particles on Utility Properties of Polyvinyl Alcohol-based Nanotextiles: Macromechanical Properties. Nanocon 2013.
- [8] K. Indrova et al., Mechanical Properties of PVA Nanofiber Textiles with Incorporated Nanodiamonds, Copper and Silver Ions.ActaPolytechnica 55(1) (2015) 14-21, doi:10.14311/AP.2015.55.0014


Porovnání modulu pružnosti lepeného lamelového dřeva

P. Klapálek^{1, *}, Z. Prošek^{1, 2}, V. Králík¹

 ¹ Katedra stavení mechaniky, Fakulta pozemního stavitelství, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 160 00 Praha 6, Česká republika
 ² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad, Česká republika
 * pavel.klapalek@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Tento článek se zaměřuje na testování nosníků z lepeného lamelového dřeva a zjišťování jejich vlastností. Přesněji se článek věnuje srovnání naměřených modulů pružnosti za pomoci dvou odlišných metod. První použitou metodou byla metoda zaražení trnu, která je nedestruktivního charakteru. Touto metodou jsme měřili makromechanické vlastnosti lepeného lamelového dřeva (LLD) ve formě modulu pružnosti. Druhá použitá metoda pak zjišťuje mikromechanické vlastnosti materiálu a je jí nanoindentace. V článku také popíšeme zkoušený materiál, princip zkoušení, včetně předvedení naměřených výsledků z obou zkoušek a porovnáme výsledky z jednotlivých měření, s ohledem na procentuální zastoupení jednotlivých fází na mikroúrovni s měřením na makroúrovni.

Klíčová slova: Lepené lamelové dřevo; Nanoindetace; Pilodyn 6J; Modul pružnosti.

1 Úvod

Lepenému lamelovému dřevu, resp. nosníkům z LLD (Obr. 1), se věnujeme v rámci rozsáhlejšího výzkumu tohoto materiálu, protože je to v současnosti ve stavebnictví velice populární materiál, který je často používaný, a to hlavně díky skvělému poměru váhy k únosnosti. Cílem bude získání širokého spektra naměřených hodnot vlastností na mikro i makro úrovni, za použití různých metod měření a jejich následné vzájemné porovnání. Zkoušeným materiálem byly nosníky z lepeného lamelového dřeva o normové pevnosti GL28h a vzorky z nich odebrané. Tyto nosníky jsou dlouhé 4,5 m, široké 0,1 m a vysoké 0,32 m a jsou složené z osmi vrstev lamel ze smrkového dřeva.



Obrázek 1: Zkoušené nosníky z lepeného lamelového dřeva.

Pro zjištění mikromechanických vlastností dřeva je nejčastěji používaná metoda nanoindentace, která byla vynalezena poměrně nedávno v roce 1989 [1]. Poprvé byla použita na dřevě v roce 1997, jako nástroj k zjištění elastických mechanických vlastností buňky dřeva a poté byly poprvé naměřeny hodnoty u



jarního smrkového dřeva, kde byl naměřen modul pružnosti $13,49 \pm 5,75$ GPa a u letního dřeva byl modul pružnosti $21,0 \pm 3,34$ GPa [2].

Pro zjištění modulu pružnosti na makro úrovni byla zvolena metoda zaražení trnu, která patří mezi nedestruktivní metody testování. Není zcela nedestruktivní, protože po měření jsou na povrchu materiálu znatelné drobné vpichy, které ale nemají vliv na mechanické vlastnosti materiálu. Měření se provádí pomocí mechanického zařízení s názvem Pilodyn, které vpichuje normovanou silou trn do zkoušeného materiálu a měří hloubku zaražení trnu. Z těchto hodnot se dá pomocí experimentálně odvozených vzorců vypočítat modul pružnosti.

Pro porovnávání hodnot modulů pružnosti je nutné nejprve porozumět složení dřeva na mikro úrovni, protože dřevo je organický materiál, který se skládá z různých typů buněk a má různé vlastnosti v různých směrech. Tracheidy tvoří 90 až 95 % celkové mikroskopické stavby, jsou to dlouhé (2 až 5 mm) a tenké (10 až 50 µm) buňky, které jsou většinou uloženy vertikálně vůči ose stromu. Mají čtyř až šestiúhelníkový tvar a lze zde zřetelně rozeznat jarní a letní tracheidy.



Obrázek 2: Mikrostruktura LLD pod optickým mikroskopem b) zvětšeno 10 ×, c) zvětšeno 100 ×, d) zvětšeno 250 ×, e) zvětšeno 0,5k ×, f) zvětšeno 1k ×.

Jarní tracheidy (Obr. 2c) jsou tenkostěnné buňky s výrazným vnitřním prostorem lumenem a s četnými dvojtečkami, který mají vodivou funkci mezi jednotlivými buňkami. Tyto dvojtečky se po vyschnutí dřeva většinou uzavírají a tím omezují možnost impregnovat dřevo do hloubky. Letní tracheidy (Obr. 2d) jsou tlustostěnné buňky, které plní vyztužovací funkci. Tloušťka buněčné stěny této tracheidy je v rozmezí 3 až 7 μ m a stěna obsahují podstatně méně dvojteček než jarní tracheidy. Letní dřevo tvoří úzkou vrstvu, které představuje 15 až 25 % z celkového ročního přírůstku. Buňka dále obsahuje tři základní fáze (Obr. 2f) a to: složená střední lamela, která spojuje jednotlivé buňky dřeva, buněčná stěna a lumen, který je buněčnou dutinou. Jednotlivé procentuální zastoupení těchto složek je zobrazeno v tabulce 1.

| Typ tracheidy | Vrstvy v buněčné stěně | Tloušťka [%] |
|-----------------|------------------------|--------------|
| Jarní tracheida | Složená střední lamela | 4,3 |
| | Buněčná stěna | 95,7 |
| Letní tracheida | Složená střední lamela | 2,1 |
| | Buněčná stěna | 97,9 |

Tabulka 1: Jednotlivé zastoupení základních fází v buňce smrkového dřeva [4].



2 Nanoindentace

Nanoindentace využívá jednoduchého principu, kde se vtlačuje velmi malý diamantový hrot do materiálu, přičemž jsou měřeny dva základní parametry: zatěžovací síla a deformace materiálu. Běžně dosahovaná hloubka vpichů je v řádech nanometrů. Tuto hloubku vyvodí síly v měřítku mili až mikronewtonů. Výstupem je pak závislost kontaktní hloubky vpichu, resp. deformace materiálu, na zatěžovací síle. Hlavní výhodou ve srovnání s konvenčními testovacími metodami je, že materiálové parametry jsou získány z velmi malého objemu materiálu, typicky v řádu desítek nanometrů až mikrometrů. Nanoindentace byla provedena na jarní i letní tracheidě.

Standardní test pro jednotlivé indenty se skládal ze tří částí: zatížení, držení na vrcholu a odtížení. Zatížení a odtížení, této lichoběžníkové zatěžovací funkce, trvalo po dobu 5 sekund, část držení na vrcholu trvalo po dobu 8 sekund. Maximální přípustné zatížení bylo v obou případech 400 μ N. Byla použita matice 4 × 5 vpichů s minimální vzdáleností 3 μ m od sebe, aby se výsledky jednotlivých vpichů neovlivňovaly. Výsledky z nanoindentace jsou ve shodě s ostatními autory [1, 5, 6] a jsou zobrazeny v tabulce 2.

| | у F F | |
|------------------------|-----------------|---------|
| | Modul pružnosti | st. dev |
| Faze | [GPa] | [GPa] |
| Jarní tracheida | 10,2 | 0,9 |
| Letní tracheida | 12,9 | 1,3 |
| Složená střední lamela | 12,5 | 1,9 |

Tabulka 2: Hodnoty indentačního modulu pružnosti

3 Zaražení trnu – Pilodyn

Pro další hodnocení vlastností nosníků z LLD byla použita nedestruktivní metoda zarážení trnu, která patří mezi dostupné způsoby hodnocení dřevěných prvků, a to bez většího mechanického poškození prvku, které by změnilo mechanické vlastnosti celku. Při této metodě byl pro hodnocení použit mechanický přístroj Pilodyn 6J [8]. Ten funguje tak, že po přiložení ke zkoušenému povrchu vzorku vystřelí trn normovanou silou a změří se hloubka zaražení ocelového trnu do dřeva s přesností odhadnutou na půl milimetru. Před každým měřením se musí trn zatlačit zpět do přístroje a tím zařízení opět nabít. Maximální měřitelná hloubka zaražení trnu je 40 mm. Z takto naměřených dat je pak následně možné dopočítat Youngův modul pružnosti. Rovnice pro zjištění modulu pružnosti je odvozena experimentálně a popisuje závislost modulu pružnosti na hloubce zaražení trnu [7].

Na nosníku, ze kterého byly odebrány vzorky pro měření pomocí nanoindentace, bylo provedeno celkem 225 měření na každé lamele z obou stran, celkem tedy bylo pro daný nosník naměřeno 3600 hodnot. Tyto hodnoty byly vyhodnoceny pomocí normálního rozdělení v softwaru Matlab a střední hodnoty modulu pružnosti byly použity pro výpočet modulu pružnosti daného nosníku, tyto výsledky jsou pak v tabulce 3 pro každou lamelu zvlášť a dohromady pro všechny.



| | Střední hodnota – E [GPa] | Směrodatná odchylka [GPa] |
|----------|---------------------------|---------------------------|
| Lamela 1 | 10,9 | 0,7 |
| Lamela 2 | 12,7 | 0,5 |
| Lamela 3 | 13,2 | 0,5 |
| Lamela 4 | 12,9 | 0,5 |
| Lamela 5 | 13,1 | 0,4 |
| Lamela 6 | 13,0 | 0,4 |
| Lamela 7 | 12,6 | 0,5 |
| Lamela 8 | 13,1 | 0,5 |
| Průměr | 12,7 | 0,5 |

Tabulka 3: Naměřené hodnoty modulu pružnosti pomocí Pilodynu.

4 Závěr

V článku jsme se věnovali lepenému lamelovému dřevu, u kterého jsme měřili Youngův modul pružnosti a to na makro a mikro úrovni. Na mikro úrovni byl modul měřen pomocí nanoindentace a na makroúrovni byl modul měřen pomocí nedestruktivní metody zarážení trnu s pomocí přístroje Pilodyn.

Hodnota průměrného modulu pružnosti zjištěná pomocí makromechanické metody byla 12,7 GPa. Hodnota modulu pružnosti zjištěná pomocí nanoindentace a zároveň přepočítána dle zastoupení jednotlivých fází dřeva byla 11,9 GPa. Tyto hodnoty se liší v mezích směrodatných odchylek jednotlivých měření. Je tedy možné data z těchto typů měření v budoucnu použít pro mikromechanické a konečně prvkové modely lepeného lamelového dřeva. Toto může vést k lepšímu využití lepeného lamelového dřeva jako stavebního materiálu.

Poděkování

Poděkování patří ČVUT v Praze, která podpořila tento výzkum projektem SGS č. 14/122/OHK1/2T/11. Tyto výsledky byly také dosaženy za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, projekt č. LD12023 Pokročilé metody pro návrh, vyztužování a hodnocení lepeného lamelového dřeva.

Reference

- W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res 7 (1992) 1564–1583. doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [2] Wimmer, R. et al.: Longitudinal hardness and elastic stiffness of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. Wood Science and Technology 31 (1997) 31–141, doi: 10.1007/BF00705928.
- [3] L. Gandelová, P. Horáček, J. Šlezingerová, J., Nauka o dřevě. Brno, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2002, p. 1-176, ISBN 80-7157-577-1.
- [4] R. Wagenfuhr, Anatomie des Holzes: unter besonderer Berücksichtigung der Holztechnik 4., neubearbeitete Aufl. Leipzig: Fachbuchverlag, 1989. ISBN 978-334-3004-553.
- [5] Z. Prošek a kol., Microstructure Description and Micromechanical Properties of Spruce Wood, Acta Polytechnica 55 (2015) 39–49, http://dx.doi.org/10.14311/AP.2015.55.0039.



- [6] Z. Prošek a kol., Micromechanical Properties of Spruce Tissues Using Static Nanoindentation and Modulus Mapping, Applied Mechanics and Materials 732 (2015) 115–118, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.732.115.
- [7] L. Melzerová, M. Šejnoha, Results of Penetration Tests Performed on Timber GLT Beams, in: WCTE 2014 – World Conference on Timber Engineering, Proceedings. Quebec: World Conference on Timber Engineering (WCTE), 2014, ISBN 978-0-86488-561-6.
- [8] P. Klapálek, L. Melzerová, Non-destructive Evaluation of Timber Structures, in: 52nd International Conference on Experimental Stress Analysis 2014. Plzeň: Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., 2014, ISBN 978-80-261-0377-6.



Vliv technologie výroby na kvalitu nanotextilií

I. Klicmanová^{1, *}, M. Havrlík¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika * iveta.klicmanova@fsv.cvut.cz

Abstract: Polymer-based nanotextiles are produced by electrostatic spinning. Nanospider technology developed by Prof. Jirsák at Technical University in Liberec also uses electrospinning. This technology has been modified over time. The aim of this paper is to compare two modifications of this technology and determine which one is more suitable for the production of nanotextiles for civil engineering applications. The comparison was performed using images from scanning electron microscope and measurements of weight per square meter of the fabrics. For the civil engineering applications it is important for the fabric to be as homogeneous at macroscale as possible, so that properties of different parts of the fabric are approximately equal. We have found that modification of Nanospider technology using rotating roller provides better results than a modification which involves movable slider.

Key Words: Polymer; Nanotextilie; Structure; Homogeneity; Nanospider Technology.

1 Elektrostatické zvlákňování

Nanovlákna mají několika výjimečnými vlastnostmi, mezi které patří velký měrný povrch vláken, velká pórovitost vlákenné vrstvy a malý rozměr pórů. Proto mohou být nanovlákna využívána ve spoustě důležitých aplikací. Pomocí elektrostatického zvlákňování jsou připravována ultra jemná (0,1 µm) vlákna z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny pomocí elektrostatických sil. Ve většině případů jsou zvlákňovány polymery ve formě roztoku, protože viskozita polymerních tavenin dosahuje vyšších hodnot a nedovoluje tak vytvoření jemných vláken. Pro zvlákňování se využívají polymery jak polymery přírodní tak i syntetické. Nanovlákna vytvořena pomocí elektrostatického zvlákňování mají řadu významných vlastností, které je činí výbornými kandidáty pro širokou škálu aplikací. Používají se ve formě vysoce účinných filtrů, separačních membrán, výztuh pro kompozitní materiály, biologických aplikací, v tkáňovém inženýrství, ale také jako nanoelektrická zařízení a vodíkové nádrže pro palivové články.

2 Technologie Nanospider

Nanovlákna lze vytvořit z roztoků či tavenin pomocí metody electrospinning. Principem této metody je přítomnost silného elektrostatického pole, díky němuž mohou být tvořena nanovlákna. Díky velké velikosti měrného povrchu jsou vlákna vysušena ještě před dopadem na opačnou elektrodu. Tato metoda má však i své nevýhody. Mezi hlavní patří nestejnoměrnost vzniklé vrstvy a neschopnost zvlákňovacího zařízení vyrobit velké množství látky. Na tyto nevýhody se zaměřil prof. Jirsák se svým týmem na Technické univerzitě v Liberci. V roce 2001 se jim podařilo vyvinout technologii zvanou Nanospider, který je založena na poznatku, že na tenké vrstvě polymerního roztoku se mohou tvořit Taylorovy kužely [1]. Profesor Jirsák a jeho tým svou technologii později modifikovali. V jednotlivých podkapitolách jsou tyto dvě modifikace popsány a následně jsou porovnány vzniklé nanotextilie.



2.1 Technologie Nanospider s rotujícím válcem

Pro technologii Nanospider (Obr. 1) vyvinutou v roce 2001 je charakteristická elektroda ve tvaru válce. Ta je částečně ponořena do polymerního roztoku, v němž rotuje. Tato rotující elektroda vynáší polymer blíže k opačné elektrodě. Díky elektrostatickému poli působícímu mezi elektrodami se na hladině polymeru vytvářejí skupiny Taylorových kuželů (Obr. 2). Vzniklá vlákna se pomocí elektrostatického pole formují a následně se ukládají ve formě netkané textilie na opačné elektrodě, na které je umístěná nosná vrstva nově vzniklé nanotextilie [1, 2].

Vysoká produktivita technologie Nanospider je způsobena vyšším počtem Taylorových kuželů. Všeobecně totiž platí, že čím více Taylorových kuželů, tím vyšší produktivita. Při této technologii se často využívají toxická rozpouštědla, proto je tato metoda určena především pro vodorozpustné systémy [1].



Obr. 1: Technologie Nanospider s rotujícím válcem [1].



Obr. 2: Válcová elektroda, na níž se tvoří Taylorovy kužely [2].

2.2 Technologie Nanospider s pohyblivým jezdcem

Modifikace technologie Nanospider s pohyblivým jezdcem funguje na stejném principu jako technologie Nanospider s rotujícím válcem. Při této modifikace je však místo rotujícího válce natažen drát, po kterém jezdí jezdec, který dávkuje polymer (obr. 3). Na drátu se pak pomocí elektrostatického pole opět tvoří skupiny Taylorových kuželů, ze kterých jsou tvořena vlákna, která se pak ukládají opět na opačné elektrodě ve formě netkané textilie [3].





Obr. 3: Technologie Nanospider s pohyblivým jezdcem [3].

2.3 Vliv technologie výroby na kvalitu nanotextilie

Pro stavebnictví, jelikož se pohybujeme v makroměřítku, je důležité, aby textilie byla, co nejhomogennější a proto je nutné porovnat nanotextilie vyrobené pomocí obou modifikací technologie Nanospider. Na Fakultě stavební ČVUT v Praze byly vyrobeny nanotextilie z polyvinylalkoholu (PVA) pomocí modifikace s rotujícím válcem. Nanotextilie na bázi polyvinyldifluoridu (PVDF), polyuretanů (PUR) a polyakrylonitrilu (PAN), které vznikly pomocí pohyblivého jezdce, byly vyrobeny na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Po analýze těchto vzorků na elektronovém mikroskopu nebyli vidět žádné velké rozdíly, protože vzorky vkládané do mikroskopu jsou relativně malé. Proto byly vyrobené vzorky nakonec porovnávány pomocí jejich plošné hmotnosti. Díky ní lze spolehlivě zjistit homogenitu textilie, což bylo již prokázáno v dřívějších experimentech [4]. Vzorky nanotextilií byly změřeny a následně zváženy elektronickými vahami (přesnost 0,0001 g). V následující tabulce (tab. 1) jsou uvedeny jednotlivé textilie a jejich plošná hmotnost.

| Polymer | Hmotnost vzorku [g] | Plocha [m ²] | Rychlost tažení textilie[mm/min] | Plošná hmotnost [g/m²] |
|---------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | 2,081 | 0,0928 | 5 | 22,43 |
| PVA | 3,376 | 0,1575 | 10 | 21,43 |
| | 6,866 | 0,3168 | 15 | 21,67 |
| | 0,227 | 0,0070 | 10 | 32,36 |
| PVDF | 0,289 | 0,0093 | 25 | 31,19 |
| | 0,223 | 0,0088 | 50 | 25,42 |
| | 0,096 | 0,0078 | 10 | 12,39 |
| PUR | 0,045 | 0,0085 | 25 | 5,29 |
| | 0,139 | 0,0073 | 50 | 18,93 |
| | 0,311 | 0,0083 | 10 | 37,57 |
| PAN | 0,293 | 0,0105 | 25 | 27,88 |
| | 0,209 | 0,0089 | 50 | 23,62 |

Tabulka 1: Různé druhy nanotextilií a jejich vlastnosti.



3 Závěr

Cílem toho článku bylo posouzení vlivu technologie výroby na kvalitu nanotextilií. V článku byla popsaná technologie Nanospider využívaná k výrobě nanotextilií i se svými dvěma modifikacemi. Pomocí těchto dvou modifikací byly vyrobeny různé nanotextilie. U těchto textilií bylo nutné především porovnat jejich homogenitu, která patří ke klíčovým vlastnostem nanotextilií, které by mohly být v budoucnu používány ve stavebnictví. Cílem tohoto porovnání bylo vybrání jedné ze dvou zadaných modifikací, která je pro stavební účely nejvhodnější.

Porovnávány byly čtyři druhy nanotextilií, tj. na bázi polyvinylalkoholu, polyvinyldifluoridu, polyuretanu a polyakrylonitrilu. Bylo zjištěno, že nanotextilie vyrobené pomocí technologie Nanospider s rotujícím válcem, tj. nanotextilie na bázi PVA, jsou homogennější, nežli textilie vyrobené pomocí pohyblivého jezdce. Toto je nejspíše způsobeno tím, že jezdec na začátku nabere větší množství polymeru a tak se na začátku procesu nemohou tvořit Taylorovy kužely. K tomuto efektu u technologie s rotujícím válcem nedochází, protože na válec se polymer nabaluje rovnoměrně.

Poděkování

Ráda bych poděkovala Mgr. Alexeyovi Sveshnikovi, Ph. D. za podporu a cenné rady při zpracování tohoto tématu. Tato práce vznikla v rámci projektu SGS14/111/OHK1/2T/11.

Reference

- [1] J. Hrůza, Nanovlákenné filtry a jejich použití v sanačních technologiích. In: Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy [online]. 2009 [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: http://artec.tul.cz/?content=upload/ARTEC-kapitola6-sidlof-hruza.pdf&lang=cs
- [2] ELMARCO. Technologie Nanospider[™] společnosti Elmarco, in: Zelená úsporám [online]. 2010
 [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: http://japtech.zelenausporam.cz/gallery/0/30 5_technologie_nanospider_spolecnosti_elamrco_stanislav_petrik.pdf
- [3] W. Sambaer, M. Zatloukal, D. Kimmer, 3D air filtration modeling for nanofiber based filters in the ultrafine particle size range, Chem. Eng. Sci. 82 (2012) 299-311.
- [4] I. Klicmanová, Využití nanotechnologií ve stavebnictví, bakalářská práce, Fakulta stavební ČVUT v Praze, 2012.



Elektrická vodivosti čerstvých cementových malt a past na počátku tuhnutí a tvrdnutí

D. Ladman^{1,*}, P. Demo¹

¹ Katedra fyziky, Fakulta stavební ČVUT, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika ^{*} david.ladman@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Znalost průběhu úrovně elektrické vodivosti cementových malt a past nám umožňuje popsat děje, ke kterým dochází na nanoskopické úrovni při jejich tuhnutí a tvrdnutí. Při hydrataci cementu dochází k disociaci iontů, zejména pak kationtu vápenatého Ca²⁺ a hydroxidového aniontu OH⁻. Tyto ionty (o velikostech řádu 10⁻¹² m) zprostředkovávají přenos elektrického náboje v uvažovaném systému a přímo souvisí s elektrickou vodivostí prostředí. Aplikací moderní teorie fázových přechodů, zvláště pak teorie nukleace, můžeme teoreticky popsat změnu agregátního stavu cementové pasty, tedy přeměnu kapalné fáze ve fázi pevnou na mikroskopické úrovni a dát tento popis do kontextu s výsledky měření elektrické vodivosti

Klíčová slova: Elektrická vodivost; Hydratace cementu; Fázový přechod; Nukleace.

1 Úvod

Elektrická vodivost cementových malt je úzce spjatá se stupněm hydratace cementu. Systém se postupně nasycuje zejména vápenatými ionty Ca²⁺ a ionty hydroxylové skupiny OH⁻ v důsledku exotermních chemických reakcí. Tyto částice pak tvoří základní stavební kameny pro vytváření oblastí nové, pevné fáze na nanoskopické úrovni. V počáteční fázi evoluce systému se jedná především o nukleaci zárodků portlanditu (hydroxidu vápenatého) Ca(OH)₂.

Z makroskopického hlediska se tyto procesy projeví netriviální časovou závislostí elektrické vodivosti systému a konzistencí malty. Byla vyvinuta vhodná metoda měření spolu s konzistentním vyhodnocením naměřených dat umožňující popsání průběhu hydratace a to jak z mezoskopického, tak makroskopického hlediska. Vyvinuté experimentální zařízení spolu s uvedenou metodikou měření a vyhodnocením experimentálních dat rozšiřuje znalostní potenciál v dané oblasti materiálového výzkumu a má perspektivní dopad i na příslušný sektor stavitelství a architektury.

2 Teorie

2.1. Fázový přechod

Přidáním záměsové vody k danému množství cementu dochází z elektrochemického hlediska k disociaci alkalických solí a hydroxidu vápenatého obsaženého v cementu a tím ke vzniku elektrolytu. Přenos elektrického náboje je tedy zprostředkován disociovanými ionty a elektrická vodivost daného prostředí je tak v raném stádiu hydratace závislá na stupni disociace, tedy na množství nositelů náboje: kladných vápenatých iontů, resp. záporných hydroxylových skupin.



Tento proces je v dalším stádiu evoluce systému komplikován fázovým přechodem I. druhu, kdy dochází ke změně agregátního (skupenského) stavu, kdy cementová pasta přechází z kapalné fáze do fáze pevné. Tento komplexní proces je možno rozdělit do třech stádií: nukleaci, spojováním nově vzniklých klastrů pevné fáze (koalescence) a konečně (makroskopický) růst nové fáze.



Obrázek 1: Časový vývoj tuhnutí cementové pasty z fyzikálního hlediska [1].

Na obrázku jsou znázorněna tři časová období procesu tuhnutí cementové pasty. V průběhu *nukleaci* dochází k vytváření nanoskopických zárodků nové, pevné fáze v cementové pastě v důsledku dostatečně masívních fluktuací v nerovnovážném systému. Tyto nově vzniklé klastry pevné fáze se v průběhu *koalescence* spojují ve větší celky, které dále rostou a vytvoří – ve stádiu *růstu* – makroskopické fázové rozhraní a jeho pohybu uvnitř systému (až do úplného ztuhnutí cementové pasty).

V průběhu nukleace dochází k postupnému úbytku iontů v systému v důsledku jejich shlukování a tvorby již elektricky neutrálních klastrů pevné fáze. Nukleaci je tedy možno chápat jako stochastický proces, při kterém dochází ke vzniku zárodků nové, pevné fáze náhodnými srážkami částic (atomů, iontů). Tyto shluky náhodně vznikají a rostou připojováním dalších částic, nebo se spontánně rozpadají. Při dodržení určitých podmínek mohou tyto zárodky růst do té míry, že dosáhnou určité velikosti, která se nazývá kritický rozměr zárodku. Po dosažení této velikosti se již zárodek nerozpadne, stává se stabilním a proces fázové přeměny může pokračovat následnou koalescencí a růstem. Nukleace může přitom probíhat dvojím mechanizmem.

Při *homogenní nukleaci* vznikají stabilní zárodky náhodnými fluktuacemi částic v libovolném místě objemu metastabilního systému cement + voda. Tento způsob nukleace je energeticky relativně náročný a proto je pravděpodobnost realizace tohoto procesu poměrně malá.

V průběhu *heterogenní nukleace* vznikají zárodky nové fáze na nečistotách, površích nádob (ve kterých je systém umístěn), anebo na různých typech podložek.

V průběhu nukleačního procesu tedy dochází k úbytku nabitých částic (zejména vápenatých iontů a hydroxylových skupin) jako důsledek jejich vzájemného spojování – a tudíž jejich neutralizaci. Tento fakt je nutno mít na paměti při měření elektrické vodivosti tuhnoucí cementové pasty.

2.2. Pohyb iontů v elektrickém poli

Je-li prostředí obsahující nositele proudu, tj. pohyblivé částice (ionty) vystaveno vnějšímu elektrickému poli, dojde ke změně statisticky neuspořádaného pohybu těchto částic v pohyb usměrněný uspořádaný a systémem začne procházet elektrický proud.

Přenos náboje v roztocích elektrolytů je realizován pohybem iontů. M*igrace* iontů popisujeme pomocí jejich *absolutní rychlosti*, nebo *pohyblivosti*, což je rychlost pohybu v elektrickém poli o jednotkové intenzitě, bez ohledu na směr působení elektrického pole a intenzity elektrického pole. Při vystavení vzorku stejnosměrnému napětí U nastává v roztoku elektrolytu pohyb kladných a záporných iontů v opačných směrech, což je vzhledem k jejich nesouhlasným nábojům ekvivalentní dvěma proudům stejného směru. Jejich součet je roven výslednému proudu.



2.3. Vliv nukleace na pohyb iontů v elektrickém poli

Postupnou přeměnou kapalného elektrolytu tvořeného disociovanými ionty zejména Ca^{2+} a OH^{-} v pevnou fázi dochází k úbytku nosičů elektrického náboje. Nově vznikající a rostoucí zárodky nové fáze se stávají elektricky neutrálními, zahušťují prostředí a stávají se bariérami bránícími pohybu iontů vystavených elektrickému poli. Tento efekt se pak projeví ve změně elektrické vodivosti tuhnoucí cementové pasty s rostoucím časem.



Obrázek 2: Schématické zobrazení stádií hydratace cementu a koncentrace vápenatých iontů [2].

3 Experiment

Pro měření elektrické vodivosti byl vybrán cement CEM I 42,5R dle EN 197-1 z cementárny Radotín. Receptura pro vzorek byla stanovena na 1200 g cementu a 600 g destilované vody (vodní součinitel w = 0,5). Rozmíchaná cementová pasta byla vložena do měřicího kontejneru tvaru krychle o objemu 1 dm³. Kontejner je vytvořen z tepelněizolačního materiálu a pro snazší vyjmutí zatvrdlého cementu byl vystlán HDPE folií.

Po kalibraci konduktometru pomocí vodivostního standardu 12880 μ S/cm došlo k rozmíchání cementové pasty a uložení do měřicího kontejneru a osazení měřicí sondy. Konduktometr zapisuje do tabulky neměřené hodnoty elektrické vodivosti a teploty vzorku v intervalu 60 s.



3.1. Měřicí zařízení

Zařízení řízené mikrokontrolérem generuje střídavý proud obdélníkového průběhu. U čtyřpólového zapojení je proudovými elektrodami proud přiveden do měřeného vzorku a napěťovými elektrodami je snímán potenciálový úbytek, jakožto napětí na měřicím usměrňovači. Při dvoupólovém zapojení je napětí snímáno společnými elektrodami dodávajícími proud. Zařízení současně s úbytkem napětí měří i teplotu vzorků pomocí termistorů. Naměřené hodnoty jsou přepočítány pomocí kalibračních funkcí na elektrickou vodivost v Siemens, resp. na teplotu ve stupních Celsia, nebo rovnou poslány pomocí terminálového programu přes USB port do PC pro zpracování programy tytu Excel.



Obrázek 3: Konduktometr se sondou.

4 Výsledky měření

Výsledkem měření je graf udávající časovou závislost elektrické vodivosti a teploty měřeného vzorku. Teplota je udávána ve stupních Celsia (zelená křivka) a elektrická vodivost v jednotkách S/cm (modrá křivka). Elektrická vodivost je podle teploty přepočítána uplatněním Arrheniusovy funkce [3] na elektrickou vodivost při 20 °C.



Obrázek 3: Časový průběh teploty a elektrické vodivosti při 20 °C.



5 Závěr

Výsledky měření elektrické vodivosti cementových malt a past nám umožnují popisovat procesy, ke kterým dochází během procesu tuhnutí a tvrdnutí na submikronové, mezoskopické úrovni. Z průběhu elektrické vodivosti lze vyčíst nasycení roztoku ionty, zejména kationtu vápenatého Ca²⁺ a tím definovat jednotlivá období hydratace cementu. Z experimentálních dat je zároveň vidět, že průběh závislosti elektrické vodivosti na čase odpovídá průběhu nukleačního procesu v metastabilním systému cement + voda, kdy dochází k vytváření pevných, neutrálních zárodků portlanditu – a tím k postupnému ubývání vápenatých iontů, resp. hydroxylových skupin. Další část doktorského studia bude zaměřena na analýzu vlivu dalších parametrů systému (např. vodní součinitel, teplota, typ cementu) na elektrickou vodivost.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory studentského grantového systému SGS. Rád bych také poděkoval panu Jakubu Ladmanovi za pomoc s konstrukcí konduktometru.

Reference

- [1] P. Demo, přednášky pro doktorandy, FSv ČVUT.
- [2] L. Svoboda, Stavební hmoty, Jaga, Bratislava, 2005.
- [3] W. Brameshuber, T. Brockmann, Institute of Building Materials Research (ibac), RWTH Aachen. Electrical conductivity measurements to characterize the setting and hardening of mortars. Non-Destructive Testing in Civil Engineering 2003, International Symposium (NDT-CE 2003).



Influence of Different Nanoparticles in Stone Consolidationt

S. G. Mayo^{1,*}, A. Peterová¹, P. Kotlík¹

¹ University of Chemistry and Technology of Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic * garciams@vscht.cz

1 Introduction

Weathering and air pollution compromise the preservation of historic buildings made of stone. The concept of the consolidation of materials is introduced to overcome this problem, or at least to reduce its severity. The consolidation consists of introducing a chemical substance into damaged stone for restoring its original mechanical properties, or into undamaged stone for preserving it. Silicon compounds, such as tetraethoxysilane (TEOS), are frequently used for this purpose. Here, we present a time domain study of the sol-gel process using Dynasylan 40 with the addition of various nanoparticles.

2 Materials and methods

The consolidation mixtures were prepared from Dynasylan 40 (Evonik Industries, Germany), a mixture of tetramer and pentamer of tetraethoxysilane. Dibutyltin diacetate (DBTDA) was used as a catalyst to accelerate the polycondensation of silanol groups. The nanoparticles used were silica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), titanium dioxide (TiO₂) and calcium carbonate (CaCO₃). The mixtures contained 1, 3, 5 and 10 wt. % of nanoparticles.

All the mixtures were prepared with and without the addition of a water-ethanol solution to assess its impact on the time needed to form the gel. The reason for using ethanol was to make the reaction system homogeneous. Water alone is immiscible with Dynasylan 40.

Four Petri dishes were filled with 2.5 ml of each mixture. The samples were left to form the gel under laboratory conditions. The gelation was monitored by assessing the viscosity every 10 minutes by naked eye.

3 Results

Solutions containing water and ethanol were faster to solidify. The first step in polycondensation is hydrolysis, which is accelerated by water. The solidification was thus faster with its addition. Increasing the concentration of nanoparticles led to a faster solidification. The type of nanoparticles influenced the speed of solidification. Solutions with TiO_2 took the least amount of time to solidify whereas those with Al_2O_3 were taking the longest.

The addition of water-ethanol mixture had no observable effect on the cracking. The concentration of nanoparticles influenced also the time to shrink or crack. The solutions that cracked the first were those with 10 wt. % of nanoparticles. In contrast, those solutions that contained 1 and 3 wt. % were the last ones to crack. Solutions containing SiO₂ shrank instead of cracking.



4 Conclusions

The speed of solidification was increased when adding water and ethanol to the mixture, but no influence to the cracking process was observed. Both the solidification and the subsequent cracking of the gel depended on the concentration and type of the nanoparticles. With SiO₂, it was possible to avoid the cracking. Adding it to the regular Dynasylan 40 could therefore improve the efficiency of stone consolidation.

Acknowledgement

This work was supported by the project No. DF11P01OVV012 New materials and technologies for the conservation of historical materials of monuments and the preventive conservation care in a program NAKI of the Ministry of Culture of the Czech Republic.



Numerická simulace nanotextilu pomocí kvazikontinua a microplane modelu

K. Mikeš^{1,a}, M. Jirásek¹

¹ Fakulta stavební ČVUT v Praze, Česká republika ^akarel.mikes.1@fsv.cvut.cz

1 Úvod

Článek se zabývá efektivní numerickou simulací vzorků s předem známou mikrostrukturou, která může být libovolně nepravidelná. Přesná geometrie mikrostruktury materiálu je reprezentována sadou nepravidelně rozmístěných částic vzájemně interagujících pomocí vazeb konečného dosahu, které reprezentují jednotlivá vlákna nanotextilu. Vazby jsou uvažovány jako elasto-plastické a předpokládá se, že k plastickému přetváření dochází pouze při tahovém namáhání. Pokud však chceme tímto způsobem zachytit přesnou strukturu materiálu na mikroúrovni a zároveň simulovat vzorky reálné makroskopické velikosti, zjišťujeme, že počet stupňů volnosti (SV) takového systému je neskutečně velký a výpočetní nároky jsou extrémně vysoké a často prakticky neúnosné. Proto je třeba přistoupit ke kvazikontinuální metodě, která je schopna počet SV efektivně zredukovat, a zároveň neztratit přesnost popisu původní mikrostruktury [1].

2 Základní myšlenka kvazikontinua

Kvazikontinuální metoda byla navržena v roce 1996 pro pravidelné atomistické mřížky [2, 3]. Základní myšlenkou je zredukovat počet SV a s ním spojenou výpočetní náročnost řešeného systému, ovšem bez ztráty přesnosti v oblastech, kde to není žádoucí. Proto jsou v této metodě uvažovány dva typy řešených oblastí. V oblasti zvýšeného zájmu je materiál reprezentován přesnou geometrií mikrostruktury a při výpočtu jsou použity všechny částice. Naproti tomu v oblasti nízkého zájmu je možné použít předpoklady kontinua a materiál je zde reprezentován jen pomocí speciálně vybrané podmnožiny reprezentativních částic, které nesou nezávislé SV a zároveň představují vrcholy interpolační sítě [4]. Zjednodušení v podobě kvazikontinua je pak možné realizovat ve dvou krocích. Prvním je *interpolace* SV částic, které nebyly vybrány jako reprezentativní. Druhým krokem je *homogenizace* v oblasti nízkého zájmu, pomocí které lze převést vlastnosti diskrétní mikrostruktury na spojité interpolační prvky. Při aplikaci tohoto kroku je však nutné na rozhraní interpolované a přesně řešené oblasti určité vazby zachovat, aby se zamezilo vzniku sil nefyzikálního charakteru [5, 6].

3 Microplane model

Pro potřeby kvazikontinuální metody bylo nutné zvolit model plastického spojitého materiálu, který je schopen reprezentovat vlastnosti původní mikrostruktury. Za tím účelem byl zvolen microplane model, který reprezentuje materiálový bod pomocí nekonečně mnoha mikroplošek [7]. Konstitutivní vztahy jsou definovány na jednotlivých mikroploškách a výsledná odezva se získá integrací přes všechny přípustné směry mikroplošek. Výhodou tohoto modelu je, že na mikroploškách lze definovat chování, které svým



fyzikálním charakterem odpovídá chování jednotlivých vazeb dané mikrostruktury. Proto se tento model velice dobře osvědčil pro elasto-plasticitu a je i velmi slibný pro implementaci dalších jevů jako plastické zpevnění, změkčení či poškození. V článku jsou odvozeny vztahy mezi materiálovými parametry mikrostruktury, parametry na úrovni mikroplošek a výslednými makroskopickými parametry.

4 Závěr

Numerické simulace byly provedeny pomocí volně šiřitelného objektově orientovaného konečně prvkového softwaru OOFEM [8], do kterého byly příslušné metody implementovány. Výsledky ukazují, že kombinace kvazikontinuální metody s microplane modelem, reprezentujícím plastický materiál, je schopna výrazně snížit počet SV a zároveň zachovat požadovanou přesnost v kritických místech.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT v Praze č. SGS 15/031/OHK1/1T/11 a projektem Grantové agentury České republiky č. GAČR 14-00420S.

Reference

- R. E. Miller and E. B. Tadmor, The quasicontinuum method: Overview, applications and current directions, Journal of Computer-Aided Materials Design 9 (2002) 203–239, http://dx.doi.org/10.1023/A:1026098010127.
- [2] E. Tadmor, R. Phillips and M. Ortiz, Mixed atomistic and continuum models of deformation in solids, Langmuir 12 (1996) 4539–4534, http://dx.doi.org/10.1021/la9508912.
- [3] E. B. Tadmor, M. Ortiz and R. Phillips, Quasicontinuum analysis of defects in solids, Philosophical Magazine A 73 (1996) 1529–1563, http://dx.doi.org/ 10.1080/01418619608243000.
- [4] L. Beex, R. Peerlings and M. Geers, A multiscale quasicontinuum method for dissipative lattice models and discrete networks. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 64 (2014) 154–169, http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.08.001.
- [5] R. E. Miller and E. Tadmor, A unified framework and performance benchmark of fourteen multiscale atomistic/continuum coupling methods, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 17 (2009), http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/17/5/053001.
- [6] V. Shenoy et al., An adaptive finite element approach to atomic-scale mechanics—the quasicontinuum method, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 47 (1999) 611–642, http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00051-9.
- Z. P. Bažant and B. H. Oh, Microplane model for progressive fracture of concrete and rock, Journal of Engineering Mechanics, 111 (1985) 559–582, http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1985)111:4(559).
- [8] D. Rypl and B. Patzák, From the finite element analysis to the isogeometric analysis in an object oriented computing environment, Advances in Engineering Software, 44 (2012) 116–125, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.advengsoft.2011.05.032.



Vlastnosti superabsorpčního polymeru

T. Otcovská^{1,*}, P. Bittnar¹, P. Padevět¹

¹Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 16629 Praha 6, Česká republika ^{*} tereza.otcovska@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Článek je věnován porovnání vlastností super absorpčních polymerů, použitelných do betonů. Myšlenkou použití super absorpčních polymerů (SAP) je nahrazení ošetřovací vody v betonových konstrukcích. V textu jsou porovnány vlastnosti z hlediska změny objemu a schopnost rozlévání cementové směsi, která obsahuje SAP.

Klíčová slova: SAP; Nasákavost; Optická mikroskopie; Zkouška rozlití.

1 Úvod

Super absorpční polymery nacházejí uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti jako například v dětských plenkách, zavlažování rostlin, v obalech zboží. Použití SAP ve stavebnictví není obvyklou záležitostí. V betonových směsích a následně v betonových konstrukcích se naskýtá použití SAP ve formě donátora vody potřebné k průběhu kvalitní hydratace. Problematika dostatečného množství vody je spojena s množstvím vody potřebným k zamísení směsi, množstvím vody potřebné pro chemickou reakci a ošetřovací vody potřebné v době tvrdnutí.

Schopnost přijmout a vyloučit vodu ze super absorpčního polymeru je ovlivněna prostředím, v kterém je SAP vystaven působení [1]. Situace SAP při přijímání vody a tedy zvětšování objemu je spjata v čerstvé směsi se schopností okamžitě při přidání vody v jejím přesunu do polymeru a jeho okamžitému zvětšení objemu. Podstatným činitelem je fakt, že nesmí dojít ke změně tekutosti čerstvé betonové směsi v neprospěch oddělování smáčených cementových zrn od volné vody a dalších plniv.

Na druhou stranu po zatuhnutí směsi musí docházek k postupnému uvolňování vody vázané v super absorpčním polymeru ven směrem do vytvářející se struktury betonu. Správným výsledkem je zacelení prostoru, který byl vymezen nasáklým zrnem polymeru krystalickou strukturou cementové matrice.

V obou případech je třeba, aby zrna absorpčního polymeru byla dostatečně malá a v případě saturace vody z něho do cementové matrice došlo k zacelení nasáklého zrna SAP. V počáteční fázi je také třeba rovnoměrné rozložení srn super absorpčního polymeru, aby směs vykazovala stejné vlastnosti ve všech místech objemu.

2 Porovnávaný materiál

Pozornost v tomto článku je zaměřena na dva typy super absorpčního polymeru. Z dostupných zdrojů na trhu byly vyprány:

- Hydromax,
- Aquasorb 3005 S.

Hydromax je super absorpční polymer určený k použití ve stavebnictví, konkrétně do betonových směsí. Mimo polymerů v definované zrnitosti obsahuje produkt další látky jako vysokopecní struska, amorfní silika, krystalická silika, sojový olej a barvivo. Hydromax vykazuje modré zabarvení a hrubou



práškovou konzistenci. Na obrázku 1 je patrná struktura zrna polymeru. Z obrázku vyplývá, že velikost zrna je okolo 50 μm. Po styku s vodou dochází k sorpci vody do polymeru a ten následně začne zvětšovat svůj objem.



Obr. 1: Hydromax na počátku sorpce vodou.

Druhým z porovnávaných polymerů je Aquasorb 3005 S. Tento je určen k použití v zemědělské výrobě. Jeho barva je čistě bílá a struktura je hrubě krystalická, přičemž tvar zrn je poměrně ostře hraněný. Velikost zrn tohoto polymeru je přibližně 250 µm. Tvar zrn odpovídá tvaru hranolů a krychlí. Směs polymeru prakticky neobsahuje jehlicovitě tvarovaná zrna.



Obr. 2: Aquasorb před počátkem styku s vodou.





a) Aquasorb

b) Hydromax



3 Změny vlastností

Po absorpci vody do polymeru dochází ke změnám velikosti zrn SAP. V obou případech je tento proces poměrně rychlý. Během dvou minut jsou zrna obou produktů schopna změnit velikost díky možnosti přísunu vody k jejich povrchu do konečného rozměru. Zajímavou skutečností je to, že není nutno celé zrno zcela zavodňoval, ale postačuje pouze "dotyk" kapky vody se zrnem polymeru. Voda se následně přesouvá do struktury polymeru.

V případě polymeru Aquasorb 3005 S je z obrázku 3a patrno, že došlo ke zvětšení objemu k velikosti 1,8 až 1,9 mm. Lze říci, že v každém směru se může rozměr zrna zvětšit až 8 krát. V případě zrna Hydromaxu, jež je zobrazeno na obrázku 3b se jeho každý rozměr zvětší na velikost až 1 mm. V tomto případě se jedná o 20-ti násobné zvětšení rozměru v každém směru.



Obr. 4: Aquasorb nasycený vodou.

Pokud zrno polymeru není následně po saturaci vodou udržováno ve stavu vlhkosti dochází k desorpci. Ta je ukončena přibližně po 20 minutách od počátku sycení zrna SAPu. Vlivem povrchových napětí mezi zrnem a podložkou dochází při vysychání ke změně tvaru původního zrna polymeru, viz obrázek 4.





a) Aquasorb

b) Hydromax

Obr. 5: Porovnání polymerových zrn v cementové pastě.

Tab. 1: Zkouška rozlití cementové pasty s obsahem super absorpčního polymeru.

| Složení | Cementová pasta | Aquasorb |
|------------------|-----------------|----------|
| Rozlití [cm] | 31 | 30,5 |
| Přidaná voda [g] | 0 | 435 |

4 Závěr

Z tabulky vyplývá, že v případě použití polymeru Aquasorb v množství 0,92 % z hmotnosti cementu bylo třeba přidat do připravované cementové směsi o 435 g více než v první záměsi cementové pasty bez polymeru. Množství vody v první záměsi bylo 305,8 g k množství cementu 926,7 g. Množství plastifikátoru bylo v obou případech stejné.

Super absorber ve formě polymeru je schopen i v alkalickém prostředí cementové pasty přijímat značné množství vody, která v době zpracování nemá vliv na tekutost čerstvé směsi. Otázka, která vyvstává z tohoto závěru je, jaké je optimální množství SAP v cementové matrici, aniž by docházelo k výraznému snížení pevnosti a tedy i struktury tvrdé cementové pasty, jejíž struktura je naznačena na obrázku 5.

V porovnání obou použitých výrobků se z hlediska schopnosti zvětšení objemu výhoda kloní k SAP Hydromax, jehož schopnost se zvětšit pojmutím vody je téměř dvojnásobná než Aquasorbu. Další jeho výhodou je obsah siliky a strusky. Těmito složkami primárně do zemědělství použitelná SAP není doplněn. Další nabízející se otázka, která z experimentu vyplývá, je možnost Aquasorb 3005 S doplnit potřebnými aditivy, které by jeho vlastnost dokázaly udělat konkurenceschopnější vůči Hydromaxu.

Poděkování

Výsledky měření byly dosaženy díky podpoře projektu SGS č. 14/122/OHK1/2T/11.

Literatura

[1] A. M. Soliman, M. L. Nehdi, Effect of partially hydrated cementitous materials and superabsorbent polymers on early-age shrinkage of UHPC, Construction and Building Materials 41 (2012) 270-275.



Modifikace organokřemičitého gelu nanočásticemi oxidu křemičitého

A. Peterová^{1,*}, P. Kotlík¹

¹ VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Praha 6, Česká republika * peterova@vscht.cz

Abstrakt: Organokřemičité konsolidanty jsou široce používány pro konsolidaci zdegradovaných anorganických stavebních památek. Zpevňující efekt těchto konsolidantů probíhá polykondenzační reakcí, při které dochází ke smrštění a v některých případech i k popraskání gelu. Proto organokřemičité konsolidanty nemají dlouhodobou životnost a je nutné památky znovu ošetřovat. Cílem naší práce bylo zjistit, jak nanočástice oxidu křemičitého ovlivňují tvorbu gelu, a jestli omezí smrštění a popraskání gelu. Přídavek nanočástic zvýšil viskozitu reakční směsi a zároveň urychlil tvorbu gelu, ale gely praskaly nezávisle na množství přidaných nanočástic.

Klíčová slova: Organokřemičitan; Nanočástice; Dynasylan 40; Konsolidant.

1 Úvod

Zachování historických památek je hlavním cílem památkové péče a restaurátorů ve všech zemí světa. Památky jsou vystaveny povětrnostním vlivům a znečištěnému ovzduší. Aby se zabránilo dalšímu poškození památky, zavádí se do materiálu chemické látky. Pesticidy a fungicidy památku chrání před biologickým napadením, konsolidanty se používají pro její zpevnění. Poslední dobou se využívají přípravky na bázi dvou až čtyřfunkčních alkoxysilanů. Zpevňování probíhá sol-gel procesem, kdy výchozí alkoxysilan polykondenzuje postupným opakováním hydrolýzy a následné kondenzace. Během těchto reakcí dochází ke smrštění výsledných gelů a jejich popraskání. Praskání ovlivňuje složení reakční směsi i vnější podmínky, jako je relativní vlhkost, teplota a proudění vzduchu [1–10].

Tato práce se zaměřuje na sledování vlivu složení reakční směsi na tvorbu a praskání gelu při stabilních laboratorních podmínkách. Reakční směs výchozího Dynasylanu 40 byla modifikována přídavkem různého množství nanočástic oxidu křemičitého. Nanočástice upravují porézní systém gelu a mohou částečně zabránit šíření prasklin pohlcením vnitřního pnutí způsobeného tuhnutím gelu.

2 Experimentální část

Komerční alkoxidový oligomer tetraethoxysilanu Dynasylan 40 (Evonik Industries AG) byl modifikován přídavkem různého množství nanočástic oxidu křemičitého (60–70 nm, US Nano, USA). Sol byl připraven tak, že do navážky výchozího oligomeru byly přidány nanočástice oxidu křemičitého v množství 0; 1; 3; 5 a 10 hmotnostních procent. Poté bylo pro urychlení polykondenzace do směsi přidáno 0,03 molárních procent neutrálního organocíničitého katalyzátoru dibuthylcíndilaurátu (DBCDL, Sigma-Aldrich) nebo dibuthylcíndiacetátu (DBCDA, Sigma-Aldrich). Celý experiment byl prováděn za kontrolovaných laboratorních podmínek v gloveboxu, relativní vlhkosti vzduchu 33 % a teploty 25 °C.



Konstantní vlhkost vzduchu uvnitř gloveboxu byla udržována pomocí nasyceného roztoku chloridu hořečnatého.

Pro stanovení distribuce velikosti částic byl použit přístroj Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie), který využívá rozptylu laserového paprsku. Po namíchání reakční směsi byla změřena její viskozita pomocí vibračního viskozimetru SV-10 (A&D Company, Limited, Japonsko).

Vliv nanočástic na tvorbu a stárnutí gelu byl pro každou směs sledován na čtyřech Petriho miskách. Přibližný objem jednotlivých směsí solu nalitých na Petriho miskách byl 2,5 ml. Průběh tvorby gelu byl vyhodnocen na základě subjektivního pozorování změny viskozity při naklánění Petriho misek. Definovali jsme tři stavy systému – sol, gelaci a gel. Tekutá směs je sol. Přechod od solu ke gelaci byl určen zvýšenou viskozitou pozorovatelnou lidským okem. Do třetího stavu, gelu, se směs dostala, když po naklonění Petriho misky nejevila žádné známky toku. Po 28 dnech od namíchání směsí byla porovnána míra popraskání gelů. Následně byl glovebox otevřen a byl sledován vliv náhlé změny podmínek na popraskání gelů. Smrštění gelu bylo vypočítání pomocí grafického programu ImageJ 1.48v (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA).

3 Výsledky a diskuze

3.1 Charakterizace nanočástic

Amorfní nanočástice oxidu křemičitého měly deklarovanou velikost 60–70 nm (Obrázek 1). Průměrná změřená velikost částic měla hodnotu 7,4 μ m (Obrázek 2). Rozdíl této hodnoty oproti deklarované hodnotě může být vysvětlen nestabilitou nanočástic, které mohly vytvořit shluky [11]. Zeta potenciál vodného roztoku nanočástic byl totiž jen -23,6 ± 1,6 mV [12].



Obrázek 1: Snímek nanočástic oxidu křemičitého z transmisního elektronového mikroskopu [13].







3.2 Charakterizace reakční směsi

Přídavek nanočástic oxidu křemičitého zvýšil viskozitu reakční směsi (Tabulka 1). Viskozita reakčních směsí s přídavkem 10 hm. % nanočástic vzrostla 3,5× oproti směsím bez přídavku nanočástic. Rozdíly hodnot mezi oběma katalyzátory byly zanedbatelné.

| DBCDL | DBCDA |
|-------|--|
| 5,0 | 4,8 |
| 6,0 | 5,5 |
| 7,8 | 7,4 |
| 10,0 | 10,0 |
| 17,0 | 17,3 |
| | DBCDL 5,0 6,0 7,8 10,0 17,0 |

Tabulka 1: Viskozita solů v mPa·s při 22,9 °C.

3.3 Sol-gel proces

Přídavek nanočástic urychlil tvorbu gelu u směsí katalyzovaných DBCDL (Obrázek 3). Když se množství nanočástic zvýšilo z nuly na deset hmotnostních procent, čas nutný pro tvorbu gelu se snížil o 21 %, z 19 hodin na 15 hodin.



Obrázek 3: Časová závislost tří stavů systému u směsí katalyzovaných dibutylcíndilaurátem. Prázdná místa v grafu znázorňují dobu, kdy směsi nebyly pozorovány.

Přídavek nanočástic urychlil tvorbu gelu i u směsí katalyzovaných DBCDA (Obrázek 4). Nicméně čas potřebný na vytvoření gelu byl nižší než při použití DBCDL. Když se množství nanočástic zvýšilo z nuly na deset hmotnostních procent, čas nutný pro tvorbu gelu se snížil o 18 %, ze 17 hodin na 14 hodin. Reakční rychlost může být ovlivněna sterickými vlivy, protože molekula laurátu je mnohem větší než molekula acetátu. Mechanismus reakce a vliv sterických efektů molekul v katalyzátorech ale nebyl prozatím potvrzen.



Obrázek 4: Časová závislost tří stavů systému u směsí katalyzovaných dibutylcíndiacetátem. Prázdná místa v grafu znázorňují dobu, kdy směsi nebyly pozorovány.



Smrštění gelu bylo vypočítáno z průměrných hodnot jednotlivých obsahů gelů v Petriho miskách (Tabulka 2). Přídavek nanočástic do 3 hm. % neovlivnil smrštění gelu ani u jednoho z obou typů katalyzátorů. Až přídavek 5 hm. % snížil smrštění o 8 % u gelu katalyzovaného DBCDL a o 11 % u gelu katalyzovaného DBCDA. Vyhodnocení bylo do značné míry ovlivněno malým kontrastem gelu oproti Petriho misce a popraskáním gelu.

| | DBCDL | DBCDA |
|---------------------------|-------|-------|
| 0 hm. % SiO ₂ | 27 | 27 |
| 1 hm. % SiO ₂ | 26 | 28 |
| 3 hm. % SiO ₂ | 27 | 28 |
| 5 hm. % SiO ₂ | 25 | 24 |
| 10 hm. % SiO ₂ | 20 | 22 |

Tabulka 2: Průměrné smrštění 28denních gelů ze čtyř Petriho misek.

3.4 Praskání gelu

Nanočástice oxidu křemičitého nevykazovaly jasný vliv na tvorbu prasklin. Vznik praskliny je vázán na aktivační energii spojenou s pevností chemických vazeb, která musí být překonána. U defektů se síla může soustředit na malém místě a zdánlivá aktivační energie je v takovém místě nižší. Snížení aktivační energie je závislé na charakteru defektu. Charakter defektu závisí hlavně na tloušťce gelu, jeho lpění na spodní ploše a přítomnosti nečistot. Tyto proměnné se lišily vzorek od vzorku (Tabulka 3). Proto se časy vzniku první trhliny významně liší i pro shodné složení směsi nalité do různých Petriho misek. To lze demonstrovat na příkladu gelů katalyzovaných DBCDL se 3 hmotnostními procenty nanočástic oxidu křemičitého, kdy jeden gel nepraskl během 28 dnů, další dva gely praskly během druhého dne a čtvrtý praskl v průběhu šestého dne. Vzhledem ke značnému rozpětí tak nebyl určen specifický vliv nanočástic na tvorbu prasklin.

Tabulka 3: Čas vzniku první viditelné praskliny v gelech. Symbol × označuje nepopraskaný gel během 28denního experimentu.

| | | DBC | DL | | | Dł | BCDA | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 hm. % SiO ₂ | 61 h | 60 h | 499 h | 60 h | × | х | 63 h | 181 h |
| 1 hm. % SiO ₂ | 574 h | 493 h | × | 668 h | 668 h | 573 h | × | 689 h |
| 3 hm. % SiO ₂ | 132 h | 36 h | 36 h | × | 204 h | 132 h | 132 h | 212 h |
| 5 hm. % SiO ₂ | 45 h | 32 h | 32 h | 45 h | 32 h | 155 h | 45 h | 201 h |
| 10 hm. % SiO ₂ | 36 h | × | 36 h | 567 h | 40 h | 36 h | 40 h | 92 h |

Také nebylo možné jednoznačně stanovit vliv použitého katalyzátoru a množství nanočástic oxidu křemičitého během 28denního experimentu. Z dlouhodobého hlediska byl vliv nanočástic na kvalitu gelu minimální, ale gely katalyzované DBCDA popraskaly po otevření gloveboxu, kdy se skokově změnila relativní vlhkost vzduchu z původních 33 % na 53 %. Oproti tomu gely katalyzované DBCDL zůstaly po otevření gloveboxu stabilní (Obrázek 5). Tento rozdíl mohl být způsoben tím, že v gelech katalyzovaných DBCDA po 28 dnech již neprobíhala polykondenzace. Tyto gely tak na rozdíl od gelů katalyzovaných DBCDL nemohly pružně reagovat na změnu relativní vlhkosti po otevření gloveboxu a vlivem vnitřního pnutí popraskaly.





a) gely katalyzované DBCDA s 0 hm. % SiO2



c) gely katalyzované DBCDA s 1 hm. % SiO₂



e) gely katalyzované DBCDA se 3 hm. % SiO₂



g) gely katalyzované DBCDA s 5 hm. % SiO₂



i) gely katalyzované DBCDA s 10 hm. % SiO2



b) gely katalyzované DBCDL s 0 hm. % SiO₂



d) gely katalyzované DBCDL s 1 hm. % SiO2



f) gely katalyzované DBCDL s 3 hm. % SiO₂



h) gely katalyzované DBCDL s 5 hm. % SiO2



j) gely katalyzované DBCDL s 10 hm. % SiO₂

Obrázek 5: Fotografie popraskání 28denních gelů před (0 s) a po otevření gloveboxu (60 a 120 s).

4 Závěr

Doba pro vytvoření gelu byla vyšší při použití DBCDL, než při použití DBCDA. Přídavek nanočástic oxidu křemičitého urychlil sol-gel proces, ale nezlepšil odolnost gelu vůči popraskání. Nicméně 28denní gely katalyzované DBCDL zůstaly při náhlé změně laboratorních podmínek stabilní na rozdíl od gelů katalyzovaných DBCDA. Přídavek 5 a 10 hm. % nanočástic oxidu křemičitého snížil smrštění gelu.



Poděkování

Práce vznikla s podporou projektu č. DF11P01OVV012 Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči programu Ministerstva kultury NAKI a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014).

Reference

- [1] V. Horie, Materials for conservation, 2nd ed., Milton Park, Routledge, 2011.
- [2] G. Wheeler, Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, California, Getty publications, 2005.
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego, Academic Press, 1990.
- [4] G. W. Scherer, G. S. Wheeler, Silicate Consolidants for Stone, Key Engineering Materials 391 (2009) 1–25, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.391.1.
- [5] M. R. Escalante et al., Particle-modified Consolidants, ve sborníku: Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities (2002), ed. E. Galán a F. Zezza, Balkema, Lisse, The Netherlands, 425–429.
- [6] J. Douce et al, Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings. Thin Solid Films 466 (2004) 114–122, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.tsf.2004.03.024.
- [7] E. K. Kim et al., Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants. Journal of Cultural Heritage 10 (2009) 214–221, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.culher.2008.07.008.
- [8] C. Miliani et al., Particle–modified consolidants: A study on the effect of particles on sol–gel properties and consolidation effectiveness, Journal of Cultural Heritage 8 (2007), 1–6, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.culher.2006.10.002.
- [9] M. J. Mosquera et al., New Nanomaterials for Consolidating Stone, Langmuir 24 (2008) 2772–2778, http://dx.doi.org/doi:10.1021/la703652y.
- [10] L. de Ferri et al., Study of silica nanoparticles polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection, Journal of Cultural Heritage 12 (2011) 356–363, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.culher.2011.02.006.
- [11] Definition of electrokinetic potential, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997, http://dx.doi.org/doi:10.1351/goldbook.
- [12] B. Benetková, Modifikace gelů esterů kyseliny křemičité nanočásticemi, diplomová práce, VŠCHT Praha, 2013.
- [13] Převzato z: http://www.us-nano.com/inc/sdetail/411.



Modulus mapping a jeho využití pro stanovení vlivu procesu vysoušení na buňky smrkového dřeva

Z. Prošek^{1, 2, *}, J. Topič¹, P. Tesárek¹, V. Nežerka¹, V. Králík¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika
² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad, Česká republika

* zdenek.prosek@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Tento článek se zabývá možného vlivu umělého vysoušení na jednotlivé buňky respektive na buněčné stěny, které procházejí během procesu vysoušení k rychlé ztrátě vody. Pro stanovení vlivu vysoušení byl použit parametr v podobě mikromechanických vlastností. Pro zjištění mechanických vlastností na nano, mikro úrovni byla použita jedna z nových metod s názvem "Modulus mapping". Bylo zjištěno, že modul pružnosti uměle vysoušeného vzorku byl nižší než u přirozeně vysoušeného vzorku.

Klíčová slova: Modulus mapping; Mikromechanické vlastnosti; Smrk ztepilý; NanoDMA; Buněčná stěna.

1 Úvod

Dřevo je jedním z nejstarších používaných stavebních materiálů. V dnešní době jeho popularita stoupá, protože se jedná o obnovitelný zdroj a také o materiál, který má vysokou pevnost při zachování nízké hmotnosti. V České republice je z celkové rozlohy lesů okolo 76 % jehličnatých stromů a více než polovinu tvoří smrky a to přímo smrk ztepilý, který je jediný původní smrk v Evropě [1]. Proto se tento článek bude zaobírat pouze touto dřevinou. Smrkové dřevo jako stavební materiál má jednu velkou nevýhodu a to odolnost proti dřevokazným houbám a škůdcům.

Odolnost dřeva se dá zvýšit za použití vysoušení, protože dřevo s nižší vlhkostí než 20 % je odolné proti dřevokaznému hmyzu a dřevo s vlhkostí nižší než 12 % je odolné proti dřevokazným houbám a plísní [2]. V minulosti se dřevo přirozeně vysoušelo v tzv. hrání po dobu několika měsíců až let. V dnešní době je tento druh vysoušení neekonomický, proto se dřevo vysouší uměle, např. za použití teplovzdušných sušáren, mikrovlnného vysoušení nebo vakuového vysoušení. Nejčastější způsobem je teplovzdušné vysoušení v sušárnách. Takto vysušené dřevo má zhoršené vlastnosti z důvodu vzniku výsušných trhlin, které vznikají ve složené střední lamele (SSL), tj. na hranici dvou buněk [3]. Vliv na jednotlivé buňky dřeva, z dostupných zdrojů zatím nebyl zkoumán.

K zjištění vlivu způsobu vysoušení na buňky dřeva je potřeba znát mikromechanické vlastnosti jednotlivé buňky. Jayne [4] byl průkopníkem ve zjištění mikromechanických vlastností jednotlivé buňky, když v roce 1959 provedl tahovou zkoušku na jednotlivém dřevěném vláknu s typickou délkou 0,5 až 30 mm a průměrem od 15 do 40 μm.

V dnešní době se stala nejpopulárnější metodou na zjištění mikromechanických vlastností nanoindentace. Wimmer a kol. [5] poprvé použil v roce 1997 statickou nanoindetaci jako nástroj k zjištění mechanických vlastností buňky dřeva a poté zjistil hodnoty modulu pružnosti u jarního smrkového dřeva



13,5 GPa GPa a letního dřeva 21,0 GPa [6]. V poslední době byly určeny hodnoty z dynamické indentace (nanoDMA) na buňce smrkového dřeva [7] a posléze byly tyto hodnoty porovnávány s hodnotami ze statické nanoindentaci, kde došlo ke shodě hodnot [8].

2 Materiály a vzorky

Pro zkoumání vlivu procesu vysoušení na mikromechanické vlastnosti dřeva byly použity dva druhy vzorků, které jsou oba ze smrkového dřeva. První byl přirozeně vysoušen při teplotě 23 °C po dobu 7 dní, druhý byl teplovzdušně vysoušený při teplotě 100 °C. Oba byly vysoušeny až na požadovanou vlhkost dřeva 9 %. Vzorky dřeva, o průřezu 10 × 10 mm, byly nařezány dle potřebných směrů vláken a poté zality epoxidem Struers Epofix Kit. Po zatvrdnutí epoxidu byly vzorky nařezány na jednotlivé plátky a poté broušeny ve více krocích pro dosažení co nejlepší kvalitu povrchu vzorku. V prvním kroku byl použit smirkovým papír s hrubostí 800 zrn/cm², aby odstranil největší nerovnosti po řezání. V dalších krocích byl použit jemnější smirkový papír a to 1200 zrn/cm² po dobu 3 minut, 2400 zrn/cm² 7 minut a 4000 zrn/cm² 7 minut. Celý proces broušení byl prováděn pod vodou. V posledním kroku byla na vzorek použita emulze s obsaženými nanodiamanty o velikosti 0,25 μm po dobu 15 minut. Po každém kroku byl vzorek čištěn v ultrazvukové lázni. Takto připravený vzorek dosahoval dostatečné drsnosti povrchu pro další měření.

3 Experimentální metody

Pro zmapování mikrostruktury smrkového dřeva v příčném řezu byla použita optická mikroskopie (Carl Zeiss Axio Imager M2m). Nanoindentace byla provedena na zařízení Hysitron Tribolab, které je umístěno na Fakultě strojní ČVUT v Praze. Elastické vlastnosti buněk byly vyhodnoceny metodou tzv. modulus mapping. Modulus mapping je kombinací metod nanoDMA (metoda dynamické analýzy) a in-situ SPM (mikroskopie skenovací sondou), které vytvářejí unikátní schopnost charakterizace materiálu. NanoDMA je založena na dynamickém modelu systému indentoru a zkoumaného vzorku s jedním stupněm volnosti. Tento model zahrnuje všechny tuhosti a tlumení celého systému, jako je tuhost K*s* a tlumení C*s* vzorku, tak i tuhost K*i* a tlumení C*i* systému indentoru. Celý model je znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1: Dynamický model systému indentoru v kontaktu se vzorkem, kde m je hmotnost systému indentoru, C_i je koeficient tlumení systému indentoru v okolním vzduchu, C_s je koeficient tlumení materiálu vzorku, K_s je kontaktní tuhost, K_i je konstanta tuhosti pružiny, na které je upevněn hrot. Tuhost rámu je podstatně větší než ostatní tuhosti, proto jeho hodnota je nekonečno [9].

V nanoDMA je dynamická síla $P_{(t)}=P_0 \sin \omega_t$ s amplitudou P_0 a frekvencí $f=\omega/2\pi$ superponovaná na kvazi-statické zatížení P_{max} . Řešení vzniklých pohybových rovnic je popsáno v práci S. A. S. Asif [10]. Během procesu systém neustále monitoruje amplitudu výchylky a fázový posun jako funkci polohy



(Obr. 1 a 2.). Ze zaznamenané amplitudy deformace a fázového zpoždění deformace vůči budící síle se stanový v každém pixelu obrazu storage modulu a loss modulu (obvykle 256×256 px). Současně je také možné získat informace o morfologii povrchu vzorku (Obr 2. a 3.). Velikost storage modulu odpovídá elastickému zotavení vzorku, což je množství energie obnovené po zatěžovacím cyklu zpět ze vzorku (tuhost materiálu). Loss (nebo také ztrátový) modul odpovídá tlumení materiálu a je znázorněn časovou prodlevou mezi maximální silou a maximální deformací. Poměr loss a storage modulu (tan δ) vyjadřuje stupeň viskozity materiálu. Jedná se o materiálový parametr, který je nezávislý na velikosti kontaktní plochy (Obr. 2 a 3).



a) kontaktní síla (μN)



-80 -75 -70 -65 -60 -55 -50 -45 -40 -35 -30 -25



b) fázové zpoždění (deg)

Obrázek 2: Vstupní parametry do pohybových rovnic modulus mappingu přirozeně vysoušeného dřeva, $50 \times 50 \ \mu m.$





Obrázek 3: Vstupní parametry do pohybových rovnic modulus mappingu uměle vysoušeného dřeva, $50\times50~\mu m.$

4 Výsledky a diskuze

Test proběhl pouze na buňkách letního dřeva, které jsou tlustostěnné a tvoří nosnou funkci ve dřevu. Měření pomocí metody modulus mapping bylo provedeno nanesením malého oscilační síly za frekvence (80 Hz). Amplituda síly pro oscilaci byla 2 μ N a nominální kontaktní síla byla 5 μ N. Pro modulus mapping na letních buňkách smrkového dřeva byla použita velikost skenu 50 × 50 μ m jak v případe přirozeně vysoušeného dřeva tak také uměle vysoušeného dřeva. Vzhledem k malé viskozitě byly hodnoty



loss modulu relativně malé ve srovnání s hodnoty storage modulu, což naznačuje, že storage modul je prakticky roven modulu pružnosti získaném metodou kvazi-statické nanoindentace.

Mapa storage modulus ve vybrané oblasti, je znázorněn na obrázku 4 pro přirozeně vysoušené dřevo a na obrázku 5 pro uměle vysoušené dřevo. Z těchto obrázků lze pozorovat, že buněčné stěny mají vyšší modul pružnosti než lumen a SSL. Avšak buněčná stěna uměle vysoušeného dřeva obsahuje významné lokální odchylky, které lze pozorovat v příčném řezu (Obr. 3). Uvedené lokální odchylky jsou způsobeny s největší pravděpodobností nanotrhlinami, které vznikly rychlou ztrátou vody z buněčné stěny během procesu vysoušení. Průměrná hodnota modulu pružnosti je u přirozeně vysoušeného dřeva buněčné stěny a SSL 15,47 \pm 0,73 GPa, a 12,93 \pm 1,18 GPa. Uměle vysoušené dřevo má průměrné hodnoty modulu pružnosti buněčné stěny a SSL 12,37 \pm 0,81 GPa, a 11,41 \pm 0,93 GPa.



4.5 7.5 10.0 12.5 15.0 17.5 20.0 22.5 25.027.0 a) storage modulus $50 \times 50 \ \mu m$ (GPa)

b) hodnoty storage modulus v příčném řezu

Obrázek 4: Storage modulus přirozeně vysoušeného dřeva.



Obrázek 5: Storage modulus uměle vysoušeného dřeva.

5 Závěr

Z výsledků, které lze vidět na obrázku 4 a 5, je patrný vliv procesu vysoušení na buňky dřeva, kde hodnota modulu pružnosti umělé vysoušené buňky je menší o 20 %. Toto snížení hodnoty modulu pružnosti je způsobeno lokálními odchylkami, které způsobili nanotrhliny vzniklé rychlou ztrátou vody z buněčné stěny. V budoucnu bude provedena elektronová mikroskopie, která by odhalila skutečné umístění a velikost těchto nanotrhlin a také budou provedeny zkoušky na makro úrovni za použití nedestruktivní impulzní metody, která již byla využita pro výzkum dřevěných prvků [11].



Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory Fakulty stavební ČVUT v Praze (SGS projekt SGS14/122/OHK1/2T/11). Zvláštní poděkování patří Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví na Fakultě stavební ČVUT v Praze a Společných laboratoří technologií polymerních nanovláken na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Reference

- [1] M. Riedl et al., Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky za rok 2013, Praha, Ministerstvo zemědělství, 2014.
- [2] O. Ševců, J. Vinař, M. Pacáková, Metodika ochrany dřeva, Praha, Nakladatelství Jalna, 2000.
- [3] D. Bousquet, Lumber Drying: An Overview of Current Processes, Vermont, University of Vermont Extension, 2000.
- [4] B. A. Jayne, Mechanical properties of wood fibers, Tappi 42 (1959) 461–467.
- [5] R. Wimmer a kol., Longitudinal Hardness and Elastic Stiffness of Spruce Tracheid Secondary Walls Using Nanoindentation Technique, Wood Science and Technology 31 (1997) 31–141, http://dx.doi.org/10.1007/BF00705928.
- [6] R. Wimmer et al., Comparing Mechanical Properties of Secondary Wall and Cell Corner Middle Lamella in Spruce Wood, IAWA 18 (1997) 77–88.
- [7] Z. Prošek et al., Microstructure Description and Micromechanical Properties of Spruce Wood, Acta Polytechnica 55 (2015) 39–49, http://dx.doi.org/10.14311/AP.2015.55.0039.
- [8] Z. Prošek et al., Micromechanical Properties of Spruce Tissues Using Static Nanoindentation and Modulus Mapping, Applied Mechanics and Materials 732 (2015) 115–118, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.732.115.
- [9] S. A Syed Asif, K. J. Wahl, R. J. Colton, Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer, Review of Scientific Instruments 70 (1999) 2408-2414, http://dx.doi.org/10.1063/1.1149769.
- [10] S. A. Syed Asif et al., Quantitative imaging of nanoscale mechanical properties using hybrid nanoindentation and force modulation, Journal of Applied Physics 90 (2001) 1994-1200, http://dx.doi.org/10.1063/1.1380218.
- [11] P. Klapálek, L. Melzerová, Methods of non-destructive assessment of timber, Applied Mechanics and Materials 732 (2015) 369–372, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.732.369.



Mikroskopické vláknité houby vnášené na stavbu se stavebním materiálem

Z. Rácová^{1,*}, P. Černohorská¹, P. Ryparová¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika ^{*} zuzana.racova@fsv.cvut.cz

Abstract: The more and more discussed issue of molds in buildings is related mainly to their development and growth after completion of the construction works. The presented paper suggests an experiment in which a sample of a building material was exposed at appropriate conditions for mold growth (humidity and temperature), and the identified fungal species are compared with the species of fungi in the air at the place where the follow-up experiment is carried out. The process is based on the swab method. The results indicate that the findings of mold materials in air mutually correspond. This findings will be considered in further experiments.

Key words: Mold; Humidity; Temperature; Wood; Board Materials.

1 Úvod

Nezávadnost vnitřního prostředí a biologické napadení stavebních materiálů se dostává stále více do popředí zájmu odborníků, ale i širší veřejnosti [1]. Většinou dochází k biologickému napadení stavebních materiálů v důsledku nevhodně zvoleného materiálu, špatným provedením konstrukčních detailů apod. Tento článek prezentuje jeden z řady experimentů zaměřených na konstrukci "crawl space" (průlezný prostor pod zvýšenou podlahou). Tento typ konstrukce je více než ve střední Evropě rozšířený v severní Americe. Právě spodní povrch konstrukce je v podmínkách střední Evropy resp. České republiky problematický z hlediska kondenzace vodních par na spodním povrchu konstrukce podlahy a následného napadení plísněmi. Bylo provedeno několik studií zabývajících se predikcí růstu plísní na materiálech na bázi dřeva na základě experimentů [2, 3].

V tomto příspěvku je prezentován experiment, který ukazuje na fakt, že již se zabudovanými materiály (na bázi dřeva a sádry) vnášíme do stavby potenciální biodeteriogeny. Další část je věnována výskytu plísní ve volném prostředí, v místě, kde bude proveden polní experiment se sledovanými deskovými materiály.

2 Materiály

Pro experiment byly zvoleny deskové materiály (Tabulka 1) používané ve stavebnictví (vč. konstrukce crawl space). Jednalo se o dvě skupiny materiálů: na bázi dřeva (masivní smrkové dřevo, 2 typy OSB desek, dřevovlákno a dřevotříska) a na bází sádry (sádrokarton běžný, sádrokarton impregnovaný, konstrukční sádrokarton a typy sádrovláknitých desek. Materiály zakoupené v místech pro běžné uživatele nebyly následně opatřeny žádnou ochranou, z nich byly vyrobeny čtvercové vzorky o rozměru 40×40 mm ve třech opakováních.



Další část experimentu byla zaměřena na plísně vyskytující se ve vzduchu ve volném prostředí severozápadně od Prahy, kde proběhne další experiment. Konkrétně stavba reálného modelu crawl space, který bude využit pro další experimenty studentů Fakulty stavební.

| Číslo materiálu | Materiál | Tloušťka desky [mm] |
|-----------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | Masivní smrkové dřevo | 20,0 |
| 2 | Sádrokarton běžný | 12,5 |
| 3 | Sádrokarton impregnovaný | 12,5 |
| 4 | Konstrukční sádrokarton | 12,5 |
| 5 | OSB | 18,0 |
| 6 | OSB | 16,0 |
| 7 | Dřevovlákno | 22,0 |
| 8 | Sádrovlákno | 10,0 |
| 9 | Sádrovlákno | 15,0 |
| 10 | Dřevotříska | 16,0 |

Tabulka 1: Tabulka použitých deskových materiálů.

3 Metodika

Vzorky deskových materiálů byly bez jakéhokoliv ošetření umístěny na sladinový agar (P-lab, ČR). Vzorky byly po dobu 5 dní v termostatu s teplotou 23 ± 3 °C. Následně byla zhotovena fotodokumentace a byly připraveny laboratorní preparáty metodou visutých kapek a nativní preparáty.

Pro zjištění plísní ve vzduchu byly otevřené Petriho misky se sladinovým agarem (P-lab, ČR) exponovány vedle stavby reálného modelu crawl space po dobu 24 hodin, z 22. 4. na 23. 4. 2015. Následující den byly uloženy do termostatu s teplotou 23 ± 3 °C. Po 5 dnech byly připraveny vzorky metodou visutých kapek a plísně byly identifikovány.

Pro identifikaci plísní byl použit v případě obou experimentů mikroskop Olympus BX 41, zvětšení 400×. Identifikace byla provedena podle identifikačních klíčů [4]. Hodnocení procent pokrytí materiálu plísněmi byla provedena vizuálně, stejně tak i procentuální zastoupení jednotlivých druhů plísní v Petriho miskách.



a) vzorek č. 1

b) vzorek č. 2

c) vzorek č. 3

Obrázek 1: Vzorky s plísněmi ze vzduchu po 5 dnech kultivace.


4 Výsledky

Výsledkem experimentů je identifikovaná skupina plísní ve vzduchu a na stavebních materiálech. Provedená analýza ukázala, že v období jara severozápadně od Prahy vyskytovaly následující rody plísní: *Alternaria, Aspergillus, Aureobasidium, Cladosporium, Epicoccum, Fusarium, Mucor* a *Penicillium* (Obrázek 1).

Druhý experiment poukázal na fakt, že stavební materiály samotné jsou nositeli spor plísní a představují riziko pro konstrukci a také pro uživatele objektů. Vizuálně byla ložiska plísní pozorována na všech materiálech a to jak ze skupiny materiálů na bázi dřeva, ale také sádry. Bylo sledováno poměrné množství plísní na jednotlivých materiálech. Tyto výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2. Obrázek 2 zobrazuje, jak jsou testované materiály náchylné respektive, jak velké množství zárodků plísní s nimi vnášíme do konstrukce. Je zřejmé, že materiály na bázi dřeva jsou nositeli většího množství plísní než materiály na bázi sádry, ale ani v těchto materiálech není množství plísní zanedbatelné. Souhrnně byly materiály při tomto experimentu napadeny v řadě: dřevotříska (povrch porostlý ze 100 %), OSB deska (tl. 18 mm), dřevovlákno, sádrovlákno (tl. 10 mm), sádrovlákno (tl. 15 mm), masivní smrkové dřevo, OSB deska (tl. 16 mm), konstrukční sádrokarton, běžný sádrokarton a sádrokarton impregnovaný. V Tabulce 3 jsou pak uvedeny testované materiály a plísně, které se na nich objevily vč. procentuálního zastoupení jednotlivých typů plísní v Petriho misce. Pro ilustraci je zařazen Obrázek 3 zachycující stav vzorku se sádrovláknitou deskou po 5 a 16 dnech od počátku experimentu.

| M. 4 | | Číslo vzorku | |
|--------------------------|------|--------------|------|
| Material | 1 | 2 | 3 |
| Masivní smrkové dřevo | 95% | 60% | 85% |
| Sádrokarton běžný | 10% | 10% | 15% |
| Sádrokarton impregnovaný | 10% | 5% | 5% |
| Konstrukční sádrokarton | 30% | 70% | 5% |
| OSB | 100% | 100% | 90% |
| OSB | 100% | 80% | 30% |
| Dřevovlákno | 95% | 100% | 85% |
| Sádrovlákno | 90% | 100% | 80% |
| Sádrovlákno | 80% | 80% | 100% |
| Dřevotříska | 100% | 100% | 100% |

Tabulka 2: Poměrné množství plísní na jednotlivých materiálech.



Obrázek 2: Procento napadené plochy testovaných materiálů.



Tabulka 3: Procentuální zastoupení identifikovaných druhů plísní na deskových materiálech.

| | Číslo vzorku/druh plísně; její procentuální zastoupení v misce | | | | | |
|--------------------------|--|-------------------|--------------------|--|--|--|
| Material | 1 | 2 | 3 | | | |
| | Mucor; 100% | Aspergillus; 20% | Trichoderma; 40% | | | |
| | | Trichoderma; 15% | Aspergillus; 30% | | | |
| Masıvni smrkové dřevo | | Mucor; 50% | Mucor; 30% | | | |
| | | Penicillium; 15% | | | | |
| | Mucor; 30% | Mucor; 60% | Mucor; 20% | | | |
| Sádrokarton běžný | Epicoccum; 20% | Epicoccum; 30% | Epicoccum; 60% | | | |
| | Alternaria; 50% | Alternaria; 10% | Alternaria; 20% | | | |
| | Mucor; 50% | Mucor; 60% | Mucor; 100% | | | |
| Sádrokarton impregnovaný | Alternaria; 40% | Epicoccum; 40% | | | | |
| | Epicoccum; 10% | - | | | | |
| | Mucor; 100% | Mucor; 75% | Aureoasidium; 70% | | | |
| Konstrukční sádrokarton | | Aspergillus; 10% | Epicoccum; 30% | | | |
| | | Cladosporium; 5% | | | | |
| | Mucor; 60% | Mucor; 60% | Mucor; 70% | | | |
| 0.00 | Penicillium; 40% | Penicillium; 20% | Penicillium; 20% | | | |
| OSB | | Aspergillus; 10% | Aureobasidium; 10% | | | |
| | | Trichoderma; 10% | | | | |
| | Mucor; 90% | Penicillium; 90% | Mucor; 80% | | | |
| OSB | Aspergillus; 5% | Mucor; 10% | Aspergillus; 10% | | | |
| | Cladosporium; 5% | | Epicoccum; 10% | | | |
| | Mucor; 85% | Mucor; 70% | Trichoderma 80% | | | |
| | Penicillium; 15% | Penicillium; 10% | Penicillium; 20% | | | |
| Dřevovlákno | | Cladosporium; 10% | | | | |
| | | Trichoderma; 5% | | | | |
| | | Alternaria; 5% | | | | |
| | Trichoderma; 40% | Trichoderma; 40% | Trichoderma; 30% | | | |
| | Aspergillus; 40% | Epicoccum; 30% | Epicoccum; 20% | | | |
| Sádrovlákno | Alternaria; 20% | Alternaria; 20% | Alternaria; 40% | | | |
| | | Mucor; 5% | Mucor; 10% | | | |
| | | Chaetomium; 5% | | | | |
| Sádrovlákna | Mucor; 100% | Mucor; 50% | Mucor; 50% | | | |
| Sadroviakno | | Penicillium; 50% | Epicoccum; 50% | | | |
| | Mucor; 60% | Mucor; 75% | Mucor; 80% | | | |
| Dřevotříska | Penicillium; 40% | Alternaria; 5% | Alternaria; 10% | | | |
| | | Penicillium; 20% | Penicillium; 10% | | | |





a) vzorek po 5 dnech

b) vzorek po 16 dnech

Obrázek 3: Vzorek sádrovláknité desky s vizuálně pozorovatelným nárůstem plísní.



Obrázek 4: Poměrná skladba plísní identifikovaných na jednotlivých materiálech.

5 Závěr

Výsledkem experimentů je identifikovaná skupina plísní ve vzduchu a na stavebních materiálech. Provedená analýza ukazuje na skutečnost, že do konstrukce zabudováváme potenciální riziko rozvoje růstů plísní a to jen zabudováním běžných stavebních materiálů. Z tohoto důvodu je nutné dbát na preventivní opatření za použití biocidní ochrany (ať už klasickou cestou ve formě postřiků a nátěrů nebo využití nových metod jako např. nanotechnologie [5]) a dodržování technologických postupů s minimalizací vzniku tepelných mostů.

Téměř identická skupina plísní identifikovaných ve vzdušném prostředí a na povrchu materiálů by v budoucnu mohla vézt k mylné myšlence, že materiály byly napadeny plísněmi ze vzduchu až po zabudování do konstrukce reálného modelu crawl space.

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory Studentské grantové soutěže ČVUT s názvem "Tepelně technická analýza prostoru pod zvýšenou podlahou (crawl space) včetně studie biologické degradace konstrukčních prvků" č. SGS14/175/OHK1/3T/11.



Reference

- [1] E. Piecková et al., Microscopic fungi in dwellings and ther health implications, Annals of agricultural and environmental medicine 6 (1999) 1-11.
- [2] E. Vereecken et al., A comparison of different mould prediction models, in: Proceedings building Simulation, 12th Conference of International Building Performance Simulation Association, Sydney, 14-16 November 2011.
- [3] E. Vereecken et al., Review of mould prediction models and their influence on mould risk evaluation, Building Environment 51 (2012) 296-310, doi:10.1016/j.buildenv.2011.11.003
- [4] R. A. Samson et al., CBS Laboratory Manual Series 2 Food and Indoor Fungi, Hardcover, 2010.
- [5] P. Hrochová et al., Treatment of timber by nanofiber fabric with biocide compound, Advanced Materials Research 1000 (2014) 154-157, ISSN 1022-6680, 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.154



Biocidní účinnost nanočástic stříbra na vybrané plísně nacházející se v ovzduší okolo UCEEBu

P. Ryparová^{1,*}, J. Trejbal^{1,2}, Z. Rácová¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7/2077, 166 29 Praha 6, Česká republika ² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad, Česká republika * pavla.ryparova@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Stavební konstrukce jsou součástí životného prostředí, do kterého patří i plísně. Plísně spolu s dalšími mikroorganismy patří do skupiny biodeteriogenů, které se ve velké ve velké míře nacházejí i na vnitřních a vnějších površích stavebních konstrukcí. V ovzduší na pozemku UCEEB v Buštěhradu byly identifikovány následující rody plísní: *Cladosporium, Aspergillus, Penicillium, Aureobasidium, Epiccocum, Alternaria, Mucor.* Byla studována minimální inhibiční koncentrace nanočástic stříbra proti vybraným plísním (*Cladosporium, Aspergillus, Penicillium, Aureobasidium, Epiccocum, Alternaria*). Z výsledků je zřejmé, že minimální inhibiční koncentrace u většiny plísní se je 1,5 g/m² s výjimkou rodu Apergillus, kde je minimální inhibiční koncentrace dvojnásobná.

Key Words: Nanoparticles of Silver; Mold; Natural; Consortium in the Air; Minimal Inhibition Concentration.

1 Úvod

Mikroorganismy jsou součástí přírody a ovlivňují koloběhy na naší planetě. Tento článek se zabývá mikroskopickými vláknitými houbami, v běžné praxi nazývané plísně. Tyto organismy existují na naší planetě již několik stovek miliónů let a lidé se je naučili využívat ve svůj prospěch, například v medicíně roku 1928 Sir Alexander Fleming objevil penicilin, který je metabolitem plísně *Penicillium notatum*. Toto často používaného antibiotikum penicilín má silné biocidní účinky. Na druhou stranu plísně jsou nebezpečné pro zdraví člověka, především imunitně deficientních jedinců, protože produkují množství toxinů. V současné době se plísně vyskytují v daleko větší míře, protože člověk narušil biologickou rovnováhu přírody, s čímž souvisí i větší výskyt na fasádách budov, ale i v jejich vnitřním prostředí. V současné době nejsou ucelené publikace o běžném složení mikroflóry v ovzduší ani na fasádách. V literatuře, např. [1], se hojně vyskytují informace o mikroorganismech, které se nacházejí ve vnitřním prostředí budov. Verdier et al. [2] na příklad ve své zprávě uvádí jako nejrozšířenější následující plísně: *Cladosporium sphaerospermum, Penicillium chrysogenum, Aspergillus niger, Aspergillus versicolor, Alternaria alternata* a *Stachybotrys chartarum*.

Z důvodů vyššího výskytu mikroorganismů, a to především řas a plísní, je potřeba používat bezpečnou a efektivní biocidní ochranu vnějších a vnitřních povrchů budov. Poslední roky přinesly velké změny v legislativě biocidů. Chemické biocidně aktivní látky se používají v různých oblastech lidského života od zemědělství, medicíny, stavebního průmyslu až po potravinářství. V současné době se běžně biocidy rozdělují do čtyř skupin [3], prvními jsou oxidanty (chlór, peroxidy); elektrofilní sloučeniny (stříbro, měď,



rtuť); organické biocidy (formaldehyd, isothioazoly) a kationtové aktivní biocidy (chlor-hexan, kvarterní amoniové soli). Biocidy jsou převážně malé molekuly, jejichž toxicita pro přírodní prostředí bývá významná a také jejich efektivnost je časově omezená. Trvanlivost biocidní aktivity látek je dána především s mírou možnosti kontrolovat volnou difúzi a mírou vyluhovatelnosti ze stavebního materiálu. Současným trendem ve stavebnictví je vytvářet různé polymerní biocidy, které výše zmíněné nedostatky omezuje.

Stříbro je používáno již od nepaměti jako biocid, dokonce již Alexandr Veliký používal stříbrné nádoby na uchovávání pitné vody [4]. Historický vývoj používání stříbra přešel od používání formy kovové (antika), po formu iontovou (středověk – např. dusičnan stříbrný), zeolity (nedávná současnost) až po nově studovanou formu nanočástic [5-7].

Nanočástice stříbra (dále NAg) je možné vyrobit mnoha cestami od chemických až po čistě fyzikální. Každá z metod má své limity, jednou z nich je velikost částic a jejich čistota. Dalším velkým problémem příprava homogenního disperzního roztoku a zabránění tvorby klastrů [8]. Pro snahu snížení ekologické zátěže se také využívají mikroorganismy [9, 10].

Sloučeniny stříbra mají silný biocidní vliv proti velkému spektru mikroorganismů, z literatury jsou popsány účinky proti gram-pozitivním a gram-negativním bakteriím, plísním, ale i virům [11-14]. Velkou výhodou využívání stříbra je jeho nízká toxicita pro lidský organismus [15].

Přestože bylo prováděno mnoho studií, v současné době není zcela objasněný mechanismus účinku NAg na mikroorganismy, ale předpokládá se pomalé uvolňování iontů stříbra, které následně reaguje s thiolovými skupinami proteinů a s DNA při její replikaci [11, 16-17]. Druhá teorie uvádí, že NAg generuje volné radikály, které následně ničí bakteriální membránu [18]. Poslední možný způsob účinku je přímý kontakt buněk a NAg, který následně poškozuje buněčnou membránu [19].

2 Metodika

Stanovení plísní ve vzduchu okolo experimentálního domu (UCEEB – ČVUT v Praze, Buštěhrad) typu dřevostavba se zvýšeným přízemím (*crawl space*) bylo použito metody sedimentace. Tři Petriho misky, umístěné okolo jednoho metru od experimentálního zařízení, obsahující Maltozový agar (P-lab, CZ) byly vystaveny po dobu 24 hodin přirozenému spadu z ovzduší. Mikroorganismy byly následně kultivovány 7 až 14 dní při teplotě 22 \pm 3 °C. Identifikace složení konsorcia plísní proběhla pomocí mikroskopu za využití nativních preparátů a metody visutá kapka.

Získané plísně byly rozočkovány na jednotlivé druhy a následně použity pro experimenty. Jako biocidní látka bylo vybráno stříbro a to ve formě nanočástic, které bylo použito na stanovení minimální inhibiční koncentrace (MIC). Nanočástice stříbra měly velikost 2 nm a byly dispergovány ve vodném roztoku na finální koncetraci 847 ppm. Na Petriho misky s Malt agarem byla nanesena vodná disperze nanočástic stříbra NAg (USA patent, USA) v množství 50 až 400 μ l, ekvivalentní množství je uvedeno v tabulce 1. Takto připravená živná půda byla temperována 60 minut při pokojové teplotě, aby se roztok vstřebal do agaru. Po té byly na médium přeneseny kultury plísní v objemu 50 μ l, které byly rozetřeny rovnoměrně na celou plochu. Inkubace probíhala při 22 ± 3 °C po dobu 14 dní. Biocidní aktivita byla hodnocena jako míra pokrytí mikroorganismy.

3 Experimentální výsledky a diskuze

Na Petriho miskách s živným médiem sedimentovaly mikroorganismy, které byly následně inkubovány a identifikovány. Byly nalezeny následující rody *Cladosporium, Aspergillus, Penicillium, Aureobasidium, Epiccocum, Alternaria, Mucor* viz Obrázek 1. Jedná se běžně se vyskytující převážně saprofytické mikroskopické houby, které z našich nepublikovaných výsledků se běžně nacházejí na vnějších površích budov.



Tabulka 2: Použitá koncentrace NAg.

| Použité množství [µl] | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Koncentrace NAg [g/m ²] | 1,50 | 2,25 | 3,00 | 3,75 | 4,50 | 5,25 | 6,00 |

Z identifikovaných plísní byly vybrány jako modelové organismy tyto rody: *Cladosporium, Aspergillus, Penicillium, Aureobasidium, Epicoccum.* Rod Mucor a Alternaria se nepodařilo-izolovat jako čisté kultury a rod *Epicoccum* má delší dobu inkubace a tudíž výsledky budou publikovány až následujících článcích.



Obrázek 1: Mikroskopické snímky plísní, zleva do prava a ze shora dolů: Penicillium (zvětšení 100x), Penicillium (zvětšení 400x) a dále rody při zvětšení 400x Epiccocum, Cladosporium, Epiccocum, Alternaria, Mucor.

Výsledky publikované v tabulce 2 ukazují silný biocidní účinek od koncentrace 3 g/m² po 7 dnech inkubace. Jediný rod *Aspergillus* má důmyslnější obranné mechanismy a minimální inhibiční koncentrace je dvojnásobná, tj. 6 g/m². Inhibiční účinek byl stabilní po do 14 dní. Ostatní rody vykazovaly minimální růst a to pouze po okrajích plotny a bez zjevné sporulace. Na plotnách bez přidané biocidní ochrany byly pokryty ze 100% a vykazovaly sporulaci.

| Plíseň/koncentrace | 1,5 | 2,25 | 3 | 3,75 | 4,5 | 5,25 | 6 |
|--------------------|-----|------|---|------|-----|------|-----|
| NAg $[g/m^2]$ | | | | | | | |
| Aspergillus | 4 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1/0 |
| Aureobasidium | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cladosporium | 2 | 1/0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Penicillium | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabulka 2: Biocidní efekt NAg proti plísním vyskytujícím se ve vzduchu po 7 dnech inkubace. Hodnotící škála: 0 – 100 % účinnost, 4 – porostlá plotna, 5 – sporulace.



Cílem tohoto experimentu bylo zjistit plísně vyskytující se v ovzduší a dále zjistit minimální inhibiční koncentraci nanočástic stříbra.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za přispění grantu SGS14/175/OHK1/3T/11 v Mikrobiologické a chemické laboratoři Katedry pozemních staveb na FSv ČVUT v Praze. Speciální dík patří laborantce Ivaně Loušové za pomoc při experimentech. Poděkování dále patří projektu TAČR č. TA04010837.

Reference

[1] B. Gutarowska and Z. Żakowska, "Elaboration and application of mathematical model for estimation of mould contamination of some building materials based on ergosterol content determination," Int. Biodeterior. Biodegradation, vol. 49, no. 4, pp. 299–305, Jun. 2002.

[2] T. Verdier, M. Coutand, A. Bertron, and C. Roques, "A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods," Build. Environ., vol. 80, pp. 136–149, Oct. 2014.

[3] G. Lu, D. Wu, and R. Fu, "Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate," React. Funct. Polym., vol. 67, no. 4, pp. 355–366, 2007.

[4] S. Silver, L. T. Phung, and G. Silver, "Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds," J. Ind. Microbiol. Biotechnol., vol. 33, no. 7, pp. 627–634, 2006.

[5] B. Kwakye-Awuah, C. Williams, M. A. Kenward, and I. Radecka, "Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X," J. Appl. Microbiol., vol. 104, no. 5, pp. 1516–1524, 2008.

[6] A. Petica, S. Gavriliu, M. Lungu, N. Buruntea, and C. Panzaru, "Colloidal silver solutions with antimicrobial properties," Mater. Sci. Eng. B-Advanced Funct. Solid-State Mater., vol. 152, no. 1–3, pp. 22–27, 2008.

[7] K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, and O. Kozák, "Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites," Appl. Clay Sci., vol. 53, no. 4, pp. 642–645, 2011.

[8] A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, "A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds," Chem. Pap., vol. 61, no. 3, pp. 151–170, 2007.

[9] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, and C. G. Granqvist, "Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated," Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., vol. 96, no. 24, pp. 13611–13614, 1999.

[10] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S. R. Sainkar, M. I. Khan, R. Parishcha, P. V Ajaykumar, M. Alam, and R. Kumar, "Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis," Nano Lett., vol. 1, no. 10, pp. 515–519, 2001.

[11] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," Nanotechnology, vol. 16, no. 10, p. 2346, 2005.



[12] J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, and M. J. Yacaman, "Interaction of silver nanoparticles with HIV-1," J nanobiotechnol, vol. 3, no. 6, pp. 1– 10, 2005.

[13] S.-D. Yoon, M.-H. Park, and H.-S. Byun, "Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly(methyl methacrylate-co-acrylamide) particles," Carbohydr. Polym., vol. 87, no. 1, pp. 676–686, 2012.

[14] V. Edwards-Jones, "The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare," Lett. Appl. Microbiol., vol. 49, no. 2, pp. 147–152, 2009.

[15] A. B. G. Lansdown, "Critical observations on the neurotoxicity of silver," CRC Crit. Rev. Toxicol., vol. 37, no. 3, pp. 237–250, 2007.

[16] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus," J. Biomed. Mater. Res., vol. 52, no. 4, pp. 662–668, 2000.

[17] S. Y. Liau, D. C. Read, W. J. Pugh, J. R. Furr, and A. D. Russell, "Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterialaction of silver ions," Lett. Appl. Microbiol., vol. 25, no. 4, pp. 279–283, 1997.

[18] J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, and C.-Y. Hwang, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med., vol. 3, no. 1, pp. 95–101, 2007.

[19] S. A. Kumar, M. K. Abyaneh, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, R. Pasricha, A. Ahmad, and M. I. Khan, "Nitrate reductase-mediated synthesis of silver nanoparticles from AgNO3," Biotechnol. Lett., vol. 29, no. 3, pp. 439–445, 2007.



Nanotextilie jako nová metoda ochrany a konzervace dřevěných historických konstrukcí

M. Šmidtová^{1,*}, K. Kroftová¹

¹ Fakulta stavbení, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29, Česká republika ^{*} smidtmar@fsv.cvut.cz

Abstract: The paper presents some partial results of test suggesting possible use of nanotextiles on the surface of historic wooden structures with the aim ensuring stabilization, biocidal protection and slowing degradation processes. The proposed solution consists in possibility of new technologies suitable for conservation and restoration work the historic and listed buildings. The presented laboratory tests focus on the applicability of selected polymers and spun acrylates (Paraloid B72, PVB) and their biodegradation characteristics. The paper was developed with the support of NAKI DF12P010VV37: Progressive non-invasive methods of stabilization, preservation and strengthening of historic structures and parts of composite materials based fibers and nanofibers.

Klíčová slova: Nanotextilie; PVB; Paraloid B72; Památková péče; Dřevo; Biocidní ochrana.

1 Úvod

1.1 Nanotechnologie

Zachování kulturního dědictví je založeno především na ověřených metodách a použití konvenčních materiálů, které často postrádají potřebnou kompatibilitu s původními uměleckými díly. Současný přístup k obnově, restauraci a konzervaci historických a památkově chráněných objektů klade důraz na minimalizaci zásahů a jejich neinvazivnost, tak aby byla zachována jejich autenticita a historická hodnota. Splnění těchto požadavků vyžaduje nejen rozsáhlé znalosti o historické stavbě samotné, ale také klade vysoké nároky na technologie obnovy.

Aplikace kompozitních materiálů a nanomateriálů by mohla představovat technologii, které splní vysoké nároky na památkově citlivou obnovu a zároveň splní stavebně technické požadavky [1]. Užití nanomateriálů ve stavebnictví a památkové péči je ověřováno zejména ve formě nanodisperzí a nanosuspenzí.

Neověřenou oblast představují nanotextilie, které by mohly historický materiál chránit před postupující degradací a UV zářením, ovlivnit biocidní vlastnosti nebo např. čistit za pomocí fotokatalytických jevů apod. [2].

2 Experimentální výzkum

Cílem experimentálního výzkumu bylo ověření možnosti použití vybraných nanotextilií na povrchové vrstvy historického dřevěného materiálu za účelem ověření biocidní ochrany pomocí nanotextilií. Výběr vhodných nanotextilií byl proveden na základě požadovaných vlastností (odolnost vůči UV záření, odolnost proti stárnutí, optická čirost, použití v památkové péči aj.), a zároveň tak, aby byly dodrženy



vysoké nároky památkové péče (např. citlivost zásahu, zachování vlastností historické materie, reverzibilita apod.). Dále byly v této fázi výzkumu subjektivně hodnoceny vlastnosti takto vzniklého systému (nanotextilie – dřevo).

2.1 Výroba nanotextilií

Nanotextilie představují "netkaný" materiál složený z velmi jemných neuspořádaných polymerních vláken, např. akrylátových vláken. Vyrábějí se z kapalné formy polymerních roztoků nebo taveniny pomocí dvou základních technologií [3].

Jednou z možností výroby nanovlákenných textilií je elektrostatické zvlákňování (Electrospinning), prováděné v České republice na patentovaném přístroji Nanospider. Principem této metody je elektrostatické pole mezi zvlákňovací tryskou, kterou prochází polymerní roztok, kolektorem a textilní podložkou, na kterou jsou tažená vlákna (po odpaření rozpouštědla nebo vychladnutí taveniny) nahodile ukládána [4].

Druhou možností výroby nanovlákenných textilií je technologie Cyclone (Forcespinning), která je založena na zvlákňování polymerních roztoků a taveniny pomocí centrifugických odstředivých sil.

2.2 Nanotextilie

Pro vhodnost použití v památkové péči a splnění požadovaných mechanicko-fyzikálních vlastností byly testovány: polymer PVB složení (polyvinylbutyral, roztok v etanolu 10 hm. %, plošná hmotnost 1,6 g/m²) a akrylát Paraloid B72 (roztok teluen/acetylaceton, 35 hm. %, plošná hmotnost 14,5 g/m²), které se používají při restaurování v památkové péči.

Zvlákněné polymeru PVB proběhlo pomocí technologie bezjehlového elektrostatického zvlákňování (struna na stroji NANOSPIDERTM NS 4S1000U, ve spolupráci s firmou Nanotrade), použité napětí bylo - 15,8 kV na kolektor a +61,2 kB na strunu při rychlosti odtahu 45mm/min. Charakteristika připravené nanotextilie byla provedena pomocí skenovací elektronové mikroskopie na přístroji Tescan Vega 3 (Oxford Instuments) (Obrázek 1a).

Zvláknění akrylátu Paraloid B72 bylo provedeno pomocí technologie forcespinningu doplit viz před tím (Obrázek 1b). Zvlákněné nanotextilie byly během procesu výroby naneseny na nosnou tkaninu (spunbond), které umožnovala snadnější manipulaci s nanotextilií.



Obrázek 1: SEM snímky nanovlákenné textilie a) PVB průměr vláken 300 – 1000 nm); b) Paraloid B72 (průměr vláken 900 – 5000 nm).

2.3 Nanotextilie s nanočásticemi

V rámci experimentální zkoušek byly pro účely laboratorních zkoušek připraveny nanotextilie PVB a Paraloid B72 dopované nanočásticemi Ag a TiO_2 pro ověření možnosti biocidní ochrany dřevěných prvků. Do zvlákněného roztoku PVB nylo přidáno 100 hm. ppm Ag nanočástic (plošná hmotnost 1,6 g/m²) (Obrázek 2a). Zvlákňovací roztok PVB obsahující 5 % TiO_2 nanočástic Degussa Aeroxid P25 byl připraven za použití ultrazvukového dispergátu Schwego (plošná hmotnost 2,2 g/m²) (Obrázek 2b).





Obrázek 2: SEM snímky nanovlákenné textilie a) PVB s Ag (průměr vláken 300 – 1000 nm); b) PVB s TiO₂ (průměr vláken 300 – 1500 nm).

V případě zvlákněného akrylátu Paraloid B72 bylo na plochu 1,5 m² vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti 10 g/m² postupně naneseno 200 g disperze o koncentraci 50 ppm Ag nanočástic a 1 % pojiva (vodního skla) 588 ppm Ag (Obrázek 3a).

V případě nanášení TiO₂ nanočástic na nanotextilii Paraloid B72 bylo na plochu 1,5 m² vrstvy nanovláken o plošné hmotnosti $10g/m^2$ postupně naneseno 35g disperse o koncentraci 0,87 % TiO₂ nanočástic a 0,48 % pojiva (sipurino) (2 hm. % Ti O₂) (Obrázek 3b).



Obrázek 3: SEM snímky nanovlákenné textilie: a) Paraloid B72s Ag (průměr vláken 900 – 5000 nm); b) Paraloid B72 s TiO₂ (průměr vláken 900 – 5000 nm).

2.4 Vzorky dřeva

Pro účely experimentálních zkoušek bylo připraveno několik sad dřevěných vzorků, které byly vyrobeny ze stropních trámů (smrkové dřevo z 18. století, odebráno z historického objektu Hájčí Dvůr, Praha 5, objemová hmotnost 420 kg/m³). Vzorky byly vyrobeny ve dvou velikostech o kruhovém průřezu: a) průměr 6 cm, tl. 1cm – pro zkoušky: aplikace nanotextilií na povrch vzorku, ověření biocidního účinku nanotextilie; b) průměr 2 cm, tl. 6 mm – pro skenovací elektronovou mikroskopii.

2.5 Adheziva

Přilnavost vybraných nanotextilií bez použití adheziva k povrchu historického materiálu je velmi špatná, resp. nulové. Předmětem výzkumných prací bylo určení prostředků, tzv. adheziv, pro aplikaci nanotextilií na podklad. Výběr vhodných rozpouštědel byl proveden na základě chemického složení vyrobených nanotextilií. Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilií bylo testováno několik prostředků (aceton, etanol, voda, vápenná voda, dimethylformamit, xylen, polyvinylacetátová disperze, veropal UV40), z nichž byly pro další laboratorní zkoušky vybrány: etanol (E), aceton (A) a vápenná voda (VV).



2.6 Zkoušky přilnavosti

Experimentální ověřené přilnavosti nanotextilií na povrch historického dřeva proběhlo za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 52 %.

Za účelem zajištění přilnavosti nanotextilií (PVB, P) na povrch dřeva byla horní strana zkušebních vzorků opatřena pomocí štětečku příslušným rozpouštědlem (E, A, VV) a následně byla nanesena a houbičkou vtlačena nanotextilie. Při vizuálním posouzení vzorku byly hodnoceny především optické změny povrchu dřeva po aplikace nanotextilie (optická čirost vzorku, smršťování nanotextilie a míra přilnutí resp. rozpuštění nanotextilie na povrchu vzorku).

Z přiložené fotodokumentace (Obrázek 4) je zřejmé, že při použití organických rozpouštědel (A, E) došlo k rozpuštění vláken a vizuálně nedošlo ke změně barevnost vzorku.

V případě použití vápenné vody jako rozpouštědla, nedošlo k zapojení nanotextilií do struktury dřeva. Nanotextilie zůstaly na povrchu vzorku, kde vytvořily mléčnou až bílou vrstvu, která negativně ovlivnila vzhled historického dřeva.



Obrázek 4: Aplikace nanotextilií na povrch historického dřeva a) PVB + A; b) $PVB \ s \ TiO_2 + A$; c) $PVB \ s \ Ag + A$; d) P+VV; e) $P \ s \ TiO_2 + VV$; f) $P \ s \ Ag + VV$.

2.7 Skenovací elektronová mikroskopie

Struktura nanotextilií nanesených na dřevěné vzorky byla následně zkoumána skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Vega 3 (Oxford Instuments) při zvětšení 570x (Obrázek 5). Na snímcích (Obrázek 5d, 5f) jsou dobře patrná vlákna nanotextilie Paraloidu B72. Pomocí infračervené mikroskopie byl potvrzen výskyt polymeru, resp. akrylátu na vzorcích dřeva, kde došlo k rozpuštění nanotextilie.



Obrázek 5: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu a) PVB + A; b) PVB s $TiO_2 + A$; c) PVB s Ag + A; d) P+VV; e) P s $TiO_2 + VV$; f) P s Ag + VV.



2.8 Biodegradace vzorků

Vzorky s nanotextiliemi aplikovanými pomocí adheziv byly vloženy v biologické laboratoři FSv ČVUT v Praze do Petriho misek s předem infikovanou živnou půdou podle Czapka – Doxxe (P-lab, ČR). Vzorky byly následně umístěny do biologického termostatu BT120 při teplotě 24 °C a vlhkosti 95 %. Růst plísní byl sledován po dobu 14 dnů (Obrázek 6, Obrázek 7).



Obrázek 6: Biodegradace dřeva s nanotextiliemi výsledky po 7 dnech kultivace a) referenční vzorek s nanotextilií PVB s acetonem; b) PVB; c) PVB s Ag; d) PVB s TiO₂; e) referenční vzorek s nanotextilií P a vápennou vodou; f) P; g) P + Ag; h) P + TiO₂.

Pozitivních výsledků po 7 dnech kultivace dřeva v agaru (tj. zabránění růstu plísní = vzorek bez plísně) bylo docíleno v případě aplikace nanotextilií PVB a P bez dopantů s acetonem). V ostatních případech použitých nanotextilií (PVB a P s dopanty) a rozpouštědel (E, VV) došlo k menšímu rozvoji plísní, zejména v případě nanotextilie PVB s Ag a etanolem.

Obrázek 6: Biodegradace dřeva s nanotextiliemi výsledky po 14 dnech kultivace a) referenční vzorek s nanotextilií PVB s acetonem; b) PVB; c) PVB s Ag; d) PVB s TiO₂; e) referenční vzorek s nanotextilií P a vápennou vodou; f) P; g) P + Ag; h) P + TiO₂.

Nejlepších výsledků po 14 dnech kultivace vzorků dřeva bylo docíleno pouze v jednom případě a to při aplikaci nanotextilie PVB bez dopantů s vápennou vodou. Nevýhodou této kombinace je lehce bělavý povrch historického materiálu po aplikaci nanotextilie.

V ostatních případech použití nanotextilií a rozpouštědel nebyl pozorován pozitivní biocidní účinek po aplikaci nanotextilií. Došlo k velkému rozvoji plísní, zejména v případě nanotextilie Paraloid B72 s TiO₂ a vápennou vodou.

3 Závěr

Předmětem této práce je výzkum zaměřený na obnovu historického materiálu pomocí nanotextilní povrchové úpravy při uchování charakteristických materiálových vlastností tak, aby došlo k prodloužení životnosti. V případě nanotextilií oproti nanosuspenzím, popř. jiným prostředkům [3], je situace složitější v důsledku spolupůsobení samotné nanotextilie a látky, pomocí které je aplikována na povrch ošetřovaného materiálu.

Výsledky dosažené pomocí uvedených laboratorních testů jsou rozporuplné zejména v souvislosti s rozpuštěním nanotextilií (aplikovaných pomocí acetonu a ethanolu) a s tím spojenou změnou charakteru aplikované materie. Pouze v případě aplikace pomocí vápenné vody zůstala nerozpuštěná nanotextilie na povrchu dřeva, kde vytvořila bělavý povlak.

Provedené laboratorní zkoušky také neprokázaly vhodnost užití zvolených nanotextilií pro biocidní účely. V případě nanotextilií dopovaných nanočásticemi Ag a TiO₂ došlo k masivnímu rozvoji plísní na všech sledovaných vzorcích. V případě pozitivních výsledků nanotextilie PVB aplikované pomocí vápenné vody je možné předpokládat nezanedbatelný vliv tohoto adheziva s vysokým pH.

Je zřejmé, že problematika výběru vhodných nanotextilií, jejich nanášení na podklad a možnosti biocidní ochrany povede přes řadu dalších laboratorních a ověřovacích kroků.

Poděkování

Tento článek vznikl v rámci výzkumné 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).

Reference

- [1] P. Baglioni, R. Giorgi, L. Dei, Soft condesend matter for the conservation of cultural heritage, Science Direct 12 (2008) 61–69, http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2008.05.017.
- [2] R. Giorgi, D. Chelazzi, P. Baglioni, Nanoparticles of Calcium hydroxide for wood conservation: The Deacidification of the Vase Warship. Langmuir 21²³ (2005) 10743–10748, http://dx.doi.org/10.1021/la0506731.
- [3] R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni, Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, Chemistry a European Journal 16 (2008) 9374–9382, http:// dx.doi.org/10.1016/j.culher.2008.06.012.
- [4] D. Chelazzi a kol., Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbon materials, Journal of Colloid and Interface Science 392 (2012) 42–49, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069.
- [5] F. Valentini a kol., New cleaning strategies based on carbon nanomaterials applied to the deteriorated marble surfaces. A comparative study with enzyme based treatments, Applied Surface Science 258 (2012) 5965–5980, http://dx.doi.irg/10.1016/j.apsusc.2012.01.076

Vliv jemně mletého recyklovaného betonu na mikrostrukturu cementového kompozitního materiálu

J. Topič^{1,*}, Z. Prošek¹, J. Fládr¹, P. Tesárek¹

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika

Abstrakt: Tento článek se věnuje problematice využití recyklovaného betonu v cementových kompozitních materiálech. V současných studiích je recyklovaným betonem v cementových kompozitních materiálech využíván především jako kamenivo. Avšak my zkoumáme možnost využití jemně mletého recyklovaného betonu jako mikroplniva nebo částečné náhrady cementu. Konkrétně se zaměřujeme na vliv množství jemně mletého recyklovaného betonu na mikrostrukturu cementové pasty. Experiment obsahoval celkem 4 materiálové varianty, které obsahovaly 0, 33, 50 a 67 hm. % jemně mletého recyklovaného betonu. Pro zkoumání mikrostruktury, rozlišení fází a definování vlivu množství recyklátu jsou použity snímky vytvořené pomocí optického a skenovacího elektronového mikroskopu. Prvotní výsledky naznačují, že pasta s 33 hm. % jemně mletého recyklovaného betonu má srovnatelné parametry jako referenční cementová pasta. Náhrada cementu jemně mletým betonovým recyklátem vede k finanční úspoře a umožňuje likvidaci hromadícího se stavebního odpadu.

Klíčová slova: Cement; Kompozitní materiál; Recyklovaný beton; Mikrostruktura.

1 Úvod

V současné době roste tlak na používání recyklovaných stavebních materiálů z důvodu rostoucího množství těchto odpadů na skládkách, snížení ceny materiálů a šetření neobnovitelných zdrojů [1]. V zásadě je důležitý původ a třídění recyklátu, které je v dnešní době již hlídán a původ lze vysledovat. Obecně lze říci, že díky použití recyklovaného kameniva beton nedosahuje takových vlastností jako betony s přírodním kamenivem. Je to dáno hlavně vyšší pórovitostí kameniva a s tím související vyšší nasákavostí kameniva. Avšak při použití vhodných postupů lze negativní dopad na mechanické vlastnosti zmírnit, ba dokonce téměř eliminovat. Základní podmínkou je použití superplastifikátoru [2, 3] z důvodu vysoké nasákavosti recyklovaného betonového kameniva, která negativně ovlivňuje zpracovatelnost.

Použití jemného kameniva z recyklovaného betonu není již tak probádané, je to pravděpodobně zvýšenými nároky na drcení, třídění a případné mletí, které snižují možnou finanční úsporu. Studie věnující se této problematice naznačují, že negativní dopady na mechanické vlastnosti betonu s částečnou nebo kompletní náhradou jemného přírodního kameniva jemným recyklovaným kamenivem jsou pouze minimální [5, 6].

Dosud téměř nezkoumanou oblastí se zdá být využití mikomletého recyklovaného betonu jako mikroplniva nebo využití reaktivních vlastností nezhydratovaých cementových zrn [7]. I když množství nezhydratovaných cementových zrn v mikromletém betonovém recyklátu je díky vysokému obsahu kameniva poměrně nízké. Přesto by ho bylo možné použít alespoň jako částečnou náhradu cementu v konstrukcích s relativně nízkými požadavky na mechanické vlastnosti.

2 Materiály a vzorky

Směsi použité pro jednotlivé zkoušky tvořila cementová pasta s různým množstvím jemně mletého betonového recyklátu (FRGC) bez přidání plastifikátoru. Směs A sloužila jako referenční a obsahovala pouze cement. Směsi B až D obsahovaly 33, 55 a 67 hm. % (Tab. 1). FRGC byl získán z železničních pražců typu PB2 a SB 8. Pražce byly nejprve nahrubo rozdrceny a byly z nich vyseparovány kovové součásti a betonářská výztuž. Tímto způsobem byl získán hrubý betonový recyklát frakce 0 – 32 mm, ze kterého byla následně vyseparována frakce 0 - 16 mm. Betonová drť frakce 0 - 16 mm byla pro potřeby využití jako mikroplniva a částečné náhrady pojiva ve dvou krocích namleta na výsledný produkt frakce 0 – 1 mm. Dále byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R ze závodu Radotín. Vzhledem k rozdílnému chování cementu a FGRC po smíchání s vodou měly směsi rozdílný vodní součinitel, který se pohyboval od 0,35 (směs A) do 0,417 (směs D). Sjednocujícím parametrem pro tyto směsi byla tedy zpracovatelnost, definovaná rozlivem. Toto řešení u všech variant zajišťuje obdobnou homogenitu a u směsí s obsahem FGRC omezuje velikost a četnost technologických pórů obsažených ve ztvrdlém kompozitu. Pro potřeby mikroskopického zkoumání byly ze zmíněných směsí vyrobeny vzorky, které byly po dobu 28 dní uchovány ve vodě při teplotě 21 ± 2 °C. Vzorky měli tvar válce o průměru 30 mm a výšce 50 mm. Po dosažení stáří 28 dnů, byly vzorky pomocí diamantové pily nařezány na plátky o přibližné tloušťce 5 mm. Povrch vzorků byl následně broušen a leštěn pomocí křemičito-karbidového brusného papíru o jemnosti 300, 500, 1200, 2400 a 4000. V posledním kroku byly vzorky leštěny emulzí s nanodiamanty o velikosti 0,25 μm. Po každém kroku broušení byly vzorky zbaveny nečistot v ultrasonické lázni se 100 % lihem [8].

Tab. 1: Složení směsí.

| Směs | Cement (CEM I 42.5 R) [g] | FGRC [g] | Voda [g] | Rozliv [mm] |
|------------------------|------------------------------|----------|----------|-------------|
| A (REF., 0 hm. % FGRC) | 1000 | - | 350 | 130 |
| B (33 hm. % FGRC) | 670 | 330 | 383 | 130 |
| C (50 hm. % FGRC) | 500 | 500 | 400 | 130 |
| D (67 hm. % FGRC) | 330 | 670 | 417 | 130 |

3 Experimentální metody

Pro určení zrnitosti vstupního FGRC a určení velikosti středního zrna byl použit laserový granulometr Fritsch Anlysette 22 MicroTec plus. Jemnost mletí recyklátu definuje měrný povrch, který byl změřen vzdušnou permeabilní metodou (Blaineova metoda) přístrojem Matest E009.

Měření vývinu hydratačního tepla bylo prováděno na kalorimetru TAM Air. TAM Air je isotermní kalorimetr pro přesné stanovení tepelného toku (produkce i spotřeby) a množství vyprodukovaného. Pro měření bylo použito celkem 8 komor, pro směs A tvořenou pouze cementem byly použity 2 komory a pro vzorky C s 50 hm. % FGRC byly využity tři komory. Zbylé tři komory byly využity pro směs obsahující 100 hm. % FGRC, avšak výsledky nebyly pro tuto směs relevantní. Směsi byly podrobeny 7 dennímu měření vývinu hydratačního tepla při stálé teplotě 20 °C. Směsi byli uloženy v plastových uzavíratelných nádobkách, které byly před vložením do kalorimetru popsány, zváženy a nakonec zhutněny. Každá nádobka obsahovala přibližně 25 až 38 g směsi. Výstupem z kalorimetrického měření byl tepelný tok ve W. Výsledky z kalorimetrického měření byly na základě hmotností směsí v nádobce převedeny na hodnoty vztažené na 1 g cementu.

Mikrostruktura kompozitu byla zkoumána dvěma způsoby. Nejprve pomocí optického metalurgického mikroskopu NEOPHOT 21 při $100 \times$ zvětšení za účelem zjištění kvality přípravy povrchu a detekci množství a rozložení pórů. Snímky vytvořené skenovacím elektronovým mikroskopem XL30 ESEM-TMP FEI Philips při $100 \times$ zvětšení sloužili především k odlišení jednotlivých fází kompozitního materiálu. Snímky byly pořízeny BSE detektorem při nízkém vakuu (10 až 20 Pa) a urychlovacím napětí 30 kV.

4 Výsledky

Na základě laserová granulometrie FGRC byla vyhodnocena křivka zrnitosti (Obr. 1). Z křivky je zřejmé, že 34 % zrn bylo větších než 20 µm a pouze 10 % zrn bylo větších než 45 µm. Největší zrno mělo rozměr 130 µm a střední zrno mělo rozměr 12 µm. Zkouška Blaineovou metodou stanovila měrný povrch na 412 m²/kg. Použitý portlandský cemente má 45 % zrn větších než 20 µm a 12 % zrn větších než 45 µm. Největší zrno nepřesahuje 90 µm a střední zrno má rozměr 18 µm. Měrný povrch cementu CEM I 42,5R je 351 m²/kg. Při porovnání zrnitosti a měrného povrch můžeme konstatovat, že betonový recyklát se podařilo namlít na úroveň cementu, což by mohlo mít za následek odhalení starých nezhydratovaných částí cementových zrn obsažených v recyklovaném betonu a jejich další hydrataci. Na druhou stranu nejsou zrna FGRC natolik malá, aby obalovala zrna cementu a bránila tak pronikání vody a hydrataci cementu.

Obr. 1: Křivka zrnitosti jemně mletého recyklovaného betonu (FGRC).

Průběh kalorimetrického měření zobrazený na Obr. 2 ukazuje, jaký vliv měl FGRC na průběh hydratace směsi. Díky přepočtení tepelného toku na 1 g cementu (nikoliv celé směsi s FGRC) se podařilo vyzdvihnout rozdíly v hydratačním procesu. U směsi C s 50 % obsahem FGRC došlo po 8 hodinách od začátku míchání k patrnému zvýšení tepelného toku při hydrataci C3S. Navíc mezi 8 a 12 hodinami, kdy se obvykle zpomaluje hydratační proces C3S a začíná hydratace C2S, nedošlo u vzorku s FGRC k zásadnímu poklesu hodnot tepelného toku. Další rozdíl nastává po 12 hodinách, kdy je u směsi C navíc umocněn vliv hydratace C2S na vývoj tepla. Přestože kalorimetrické měření podporuje domněnku o kladném vlivu FGRC na hydratační proces, tak jednoznačně nedefinuje přesný způsob ovlivnění. Jednak by mohlo jednat o žádanou hydrataci zbytků slínkových minerálů obsažených v recyklovaném betonu a zároveň by tyto změny mohly být způsobeny fungováním FGRC jako mikroplniva.

Obr. 2: Křivka vývoje hydratačního tepla pro směsi A (REF., 0 hm. % FGRC) a C (50 hm. % FGRC).

Snímky mikrostruktury vytvořené optickým mikroskopem (Obr. 3) potvrdily minimální rozdíly ve výskytu a velikosti technologických pórů ve vzorcích s FGRC v porovnání se samotnou cementovou pastou. Díky tomu se potvrdilo, že sjednocení konzistence bylo vhodným krokem. Zároveň se však ukazuje, že rostoucí podíl FGRC vede ke snížení soudržnosti matrice a dochází k vylamování zrn při broušení a leštění povrchu, což se promítlo na zhoršení kvality připravovaného povrchu. Vylamování je nejvýraznější na vzorcích D v oblasti pórů a jiných podobných nerovností. Při porovnání snímků pořízených elektronovým mikroskopem (Obr. 4) lze dobře rozlišit jednotlivé fáze kompozitního materiálu. Ve vzorcích s obsahem FGRC je při porovnání se vzorkem A jasně vidět nová fáze tmavě šedé barvy, která v tomto případě zastupuje kamenivo z recyklovaného betonu. Při porovnání je navíc zřejmý pokles množství nezhydratovaného cementu (bílé části) s rostoucím množstvím FGRC. I když by na základě poměru cementu a FGRC mezi vzorky A a B mělo dojít k poklesu množství nezhydratovaného cementu o cca 33 %, tak u vzorku B došlo k poklesu o téměř 60 %, což podporuje předpoklad o zlepšení procesu hydratoce z kalorimetrické zkoušky.

a) Vzorek A (REF., 0 hm. % FGRC)

c) Vzorek C (50 hm. % FGRC)

b) Vzorek B (33 hm. % FGRC)

d) Vzorek D (67 hm. % FGRC)

Obr. 3: Snímky mikrostruktury vzorku z optického mikroskopu při 100 × zvětšení.

a) Vzorek A (REF., 0 hm. % FGRC)

b) Vzorek B (33 hm. % FGRC)

c) Vzorek C (50 hm. % FGRC)

d) Vzorek D (67 hm. % FGRC)

Obr. 4: Snímky mikrostruktury vzorku ze SEM při 100 × zvětšení.

5 Závěr

Na základě výsledků provedených zkoušek prezentovaných v tomto článku je zřejmé, že jemně mletý recyklovaný beton může mít při vhodném dávkování pozitivní vliv na vlastnosti cementového kompozitu. Zároveň by při aplikaci v širokém měřítku mohlo dojít k úspoře finančních i nerostných zdrojů a díky nižší spotřebě cementu by také došlo ke snížení dopadu výroby cementu na životní prostředí. Z provedených zkoušek vyplývá následující:

- měření vývinu hydratačního tepla a změna zastoupení nezhydratovaých cementových zrn na snímcích z elektronového mikroskopu ukazují pozitivní vliv přítomnosti jemně mletého recyklovaného betonu na hydratační proces a mikrostrukturu kompozitního materiálu,
- ze zkoušek není zřejmé, jestli změny zapříčinila hydratace zrn cementu obsažených v recyklovaném betonu nebo funkce mikroplniva, a proto bude nutné provézt další zkoušky zaměřené na rozlišení zmíněných možností,
- bude nutné najít optimální poměr mezi cementem a FGRC tak, aby byly zachovány požadované vlastnosti materiálu a zároveň došlo ke snížení ceny výsledného kompozitního materiálu ve srovnání s podobnými materiály
- prvotní výsledky mechanických zkoušek naznačují, že v případě cementových past se jeví jako nejvhodnější náhrada 30 hm. % cementu.

Poděkování

Tohoto výstupu bylo dosaženo s finanční podporou Českého vysokého učení technického v Praze – SGS projekt SGS14/122/OHK1/2T/11. Poděkování také patří Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví na Fakultě stavební, Českého vysokého učení technického v Praze a Společné laboratoři technologií polymerních vláken Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Literatura

- K. Seps, J. Vodicka, Fibre Reinforced Concrete with Recycled Concrete and Insulation Material STERED, Special Concrete and Composites 1054 (2014) 162–266, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1054.262.
- [2] D. Matias et al., Mechanical properties of concrete produced with recycled coarse aggregates Influence of the use of superplasticizers, Construction and Building materials 44 (2013) 101–109, http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.011.
- [3] A. Barbudo et al., Influence of water-reducing admixtures on the mechanical performance of recycled concrete, Journal of Cleaner Production 59 (2013) 93–98, http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.022.
- [5] L. Evangelista, J. Brito, Mechanical behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates, Cement and Concrete Composites 29 (2007) 397–401, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004.
- [6] A. G. Khoskenari et al., The role of 0–2 mm fine recycled concrete aggregate on the compressive and splitting tensile strengths of recycled concrete aggregate concrete, Material and Design 64 (2014) 345–354, http://dx.doi.org/ 10.1016/j.matdes.2014.07.048.
- M. Lidmila et al., Mechanical properties of recycled binder/micro-filler cement-based material, Advanced Materials Research 1054 (2014) 234–237, http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1054.234.
- [8] J. Topič et al., Effect of PVA Modification on the Properties of Cement Based Composite, Acta Polytechnica 55 (1) (2015) 64–75, http://dx.doi.org/10.14311/AP.2015.55.0064.

Přímá optická metoda pro měření velikosti kontaktních úhlů na mikrovláknech

J. Trejbal^{1, 2,*}, L. Kopecký^{1, 2}, Š. Potocký³, Z. Remeš³

¹ Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha, Česká republika
² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad,
Česká republika

³ Fyzikální ústav Akademie věd České Republiky, v. v. i., Cukrovarnická 10, 162 00 Praha, Česká republika
* jan.trejbal@fsv.cvut.cz

Abstract: This paper deals with contact angle metering on microfibers using as reinforcement in modern composites materials. At first, the dependence of contact angle size and surface wettability was explained, then the dependence of wettability and adhesion of two different surfaces in ITZ (interfacial transition zone) was explained too. All available direct and indirect methods using usually in practice were summed. An applications possibilities, advantages and disadvantages of mentioned methods above were discussed. The new direct optical methods enabling direct reading of contact angle size on microfibers was presented. The shape of the water body adhering on fiber surface was photo scanned and then evaluated. The method was described in detail in this paper. A results obtained during contact angle metering on micro fibers with diameter about $10 - 100 \,\mu$ m were shown.

Key words: Microfiber; Contact Angle; Wettability; Adhesion.

1 Úvod

V současné době se pro své příznivé mechanické vlastnosti napříč všemi průmyslovými obory velmi často uplatňují kompozitní materiály. Jejich nedílnou fází je výztuž, která přebírá tahová napětí, zabraňuje vzniku velkých trhlin a zvyšuje tak užitné vlastnosti materiálu. Z různých důvodů je vyžadováno, aby aplikovaná výztuž dosahovala co nejmenších rozměrů (poměr mezi objemem a povrchem, nízký vliv na zpracovatelnost, požadavky na rozměry materiálu a jeho jednotlivých složek atd.). Často jsou tedy pro tento účel používána vlákna, jejichž průměr leží v rozmezí pouhých několika desítek či stovek mikrometrů [1, 2]. Pro efektivní spolupůsobení vláken s okolní matricí vyztužovaného materiálů je nutné zajistit adhezi na rozhraní mezi těmito dvěma materiály. Adheze je kromě morfologie závislá i na smáčivosti povrchů kapalinami [3, 4]. Smáčivost je nepřímo úměrná velikosti kontaktního úhlu [5]. Celá řada vláken (skleněná, čedičová, polymerní) však vykazují nízkou povrchovou smáčivost vodou, a je tedy žádoucí jejich povrchy modifikovat [6, 7]. Za tímto účelem je vhodné provádět moderní metody chemických [8, 9] a plazmatických úprav [10, 11, 12]. Změnu smáčivosti povrchu vláken po úpravách lze sledovat jako změnu velikosti kontaktního úhlu. V případě miniaturních rozměrů mikrovláken ovšem vyvstává problém s jeho měřením. Dostupné jsou různé nepřímé silové metody, které ale neposkytují jasně prokazatelné údaje [13]. Větší vypovídající hodnotu podávají metody přímé optické, při kterých je zaznamenán obraz nebo obrys rozhraní povrchu vlákna a kapaliny, a z něho jsou následně velikosti kontaktních úhlů

odměřovány [14]. Nutné je ovšem mnohonásobné zvětšení skutečného obrazu a přesná příprava jednotlivých přístrojových komponentů.

2 Smáčivost

Smáčivost je fyzikální veličina udávající schopnost kapaliny přilnout k povrchu pevných látek. Definována je pomocí kontaktního úhlu, který kvantitativně vyjadřuje rozsah smáčivosti pevných látek kapalinami. Kontaktní úhel má tečný tvar výslednice mezi kohezními a adhezními vektory povrchové energie působícími mezi pevnou látkou a kapalinou. Rovnováha vektorů je vyjádřena Yungovou rovnicí (rovnice (1)) a je zobrazena na obrázku níže (Obrázek 1) [5].

Obrázek 1: Vztah mezi povrchovými energiemi na rozhraní látkových skupenství.

$$F_1 = F_3 + F_2 \cos \alpha \tag{1}$$

Kde F₁ je povrchová energie tuhého tělesa,

F₂ je povrchová energie kapaliny

F3 je povrchová energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny

2.1 Smáčivost vláken

Smáčivost kapalinami (v běžné stavební praxi vodou, která je přítomna v širokém množství materiálů) je jedním z rozhodujících parametrů soudržnosti mezi povrchem vlákna a matricí vyztužovaných materiálů. Dána je, zrovna tak jako v případě materiálů s rovinným povrchem, velikostí kontaktního úhlu. Kvůli absenci potřebné plošné roviny na povrchu vlákna je nutné provádět měření velikosti kontaktních úhlů buď s velmi malým objemem kapky kapaliny [12], nebo pomocí umístění vláken do vertikální polohy tak, aby vystupovala z hladiny kapaliny [5].

Velikost kontaktního úhlu se měří mezi svislou hranicí obrysu vertikálně umístěného vlákna a tečnou k hyperbolické křivce obrysu menisku kapaliny uplívající na jeho povrchu. Pokud velikost kontaktního úhlu leží v intervalu (0°; 90°), jedná se o vlákna smáčivá (hydrofilní). Pokud je hodnota úhlu větší než 90°, jedná se o vlákna nesmáčivá (hydrofobní) [5]. Vztah mezi hodnotami kontaktních úhlů sledovaných na horizontálních plochách a vertikálně umístěných vláknech je na obrázku níže (Obrázek 2).

Obrázek 2: Vztah velikostí kontaktních úhlů mezi vodorovnými plochami a povrchy vláken.

3 Měření kontaktních úhlů vláken

3.1 Nepřímé silové metody

Nepřímé silové metody využívají zákonitostí vycházející z Yungovy rovnice (Rovnice (1)) o rovnováze povrchových napětí všech zúčastněných složek. Ve všech případech je nutné znát povrchové napětí a viskozitu kapaliny a přesnou geometrii průřezu a povrchu vlákna. Sledována je hmotnost kapaliny ulpívající na površích vláken. Hmotnost kapaliny je vyjádřena jako síla, kterou je možné za znalosti obvodu vláken vyjádřit v podobě povrchového napětí. Jednou z nepřímých metod je Wilhelmyho metoda. Používá se pro analýzu na jednotlivých kusech velmi tenkých vláken. Vlákna uchycená do manipulátoru ve vertikální poloze jsou opakovaně a pomalu kolmo ponořována do kapaliny. Během tohoto procesu je sledována vnitřní normálová síla působící ve vláknu (resp. v mechanizmu zavěšení vlákna). V některých případech ale může docházet k ohybu vláken přes tuhost povrchového napětí kapaliny [5]. Naměřené síly jsou velmi malé, nutná je tedy velmi přesná měřicí soustava.

Dalšími zástupci jsou metody Straw a Packed cell, které jsou vhodné pro flexibilní vlákna. V případě metody Straw je svazek protažen skrz teflonovou trubičku (straw) s vnitřním průměrem asi 1 mm a délkou zhruba 20 mm. Trubička s vlákny je zavěšena do měřícího zařízení. Svazek vláken uvnitř trubičky má vlastnosti porézní pevné látky. Spodní část trubičky je umístěna do kontaktu s kapalinou, která jí začne vzlínat. Sleduje se hmotnost kapaliny, která je po určité době obsažena v trubičce. Záleží na viskozitě, objemové hmotnosti a povrchovém napětí kapaliny. Několika vztahy pak lze vyjádřit hodnotu kontaktního úhlu. Stejného principu využívá metoda Packed cell, ovšem s tím rozdílem, že jsou v tomto případě vlákna uložena do speciální nádoby s perforovaným dnem [13]. Nevýhodou obou metod je nutnost stanovení některých materiálových konstant před provedením výpočtu. Dále je potřeba mít takové přístrojové vybavení, které dokáže vážit velmi nízké hmotnosti. Metoda je limitována na stanovování kontaktních úhlů o velikosti maximálně 90°.

3.2 Přímé optické metody

Přímé metody spočívají ve fotografování kapek malého objemu kapaliny ulpívajících na povrchu vlákna. Možné je též snímat meniskus kapaliny ulpívající na povrchu vláken, která z kapaliny kolmo vystupují [5]. Nutná je horizontální optická soustava, pomocí které je obraz předmětu mnohonásobně zvětšen. Následuje zpracování pořízeného obrazu a měření velikosti kontaktního úhlu. Problémem může být zachycení správné roviny ostrosti tak, aby procházela svislou osou vlákna – rovinou kolmou na čip digitální kamery.

4 Metoda snímání menisku

Částečné eliminace nedostatků výše zmíněných metod lze dosáhnout pomocí 2D optické metody snímání obrysu kapaliny ulpívající na povrchu vlákna. Vlákno (7) je plastickou hmotou vetknuto (9) do dna nádoby (8) naplněné tekutinou (destilovanou vodou), z jejíž hladiny kolmo vystupuje. Mezi horizontální rovinou hladiny kapaliny a vertikální rovinou povrchu vlákna vzniká meniskus kapaliny (10) ulpívající na povrchu vlákna. Geometricky se jedná přibližně o rotační hyperboloid s křivkou rotující po kružnici kolem povrchu vlákna. Princip metody spočívá ve focení obrazce kapaliny v protisvětle. Světlo prochází horizontální rovinou až na těleso rotačního hyperboloidu.

Veškeré optické komponenty jsou připevněny na vodící zařízení (1). Tok paprsků světla (5) je rovnoběžný, čehož je docíleno pomocí spojné čočky s ohniskem f 68 mm (3) a kruhové clony (4). Zdroj světla (2) je umístěn do ohniska čočky. Výškové umístění všech optických komponentů je ve stejné úrovni a je totožné s hlavním paprskem (6) čočky ve všech částech sestavy. Část světla je odražena vláknem a tělesem kapaliny do okolního prostoru a část pokračuje dále. Na čip (15) fotoaparátu (Canon EOS 600 D; formát čipu APS-C 22,2x14,8 mm, crop factor 1,6) dopadá stín snímaného objektu.

Fotoaparát je vybaven teleobjektivem (14) nastaveným na ohnisko 300 mm a zaostřen na nekonečno (Tamron 70 – 300 f/4-5,6 SP DI VC USD). Aby nebyla snímaná scéna přeexponována, před objektivem je umístěn (12) ND šedý filtr snižující intenzitu světla v poměru 1/1000. Zorný úhel objektivu vyznačený hranicemi (13) je korigován spojnou čočkou (12) s ohniskem f 50 mm, díky níž je možné objektiv fotoaparátu ostřit na nekonečno. Čočka je od svislé osy vlákna umístěna na takovou vzdálenost, aby bylo vlákno postaveno v jejím ohnisku.

Na obrázku (Obrázek 4) je vidět zvětšená fotka PET vlákna o průměru 330 μm a fotka skleněného vlákna o průměru 12 μm. Z obou obrázků je možné odečíst hodnotu kontaktního úhlu poté, co jsou znázorněny hranice hladiny kapaliny, povrch menisku kapaliny a obrys vláken. Optické zvětšení této metody je dáno poměrem mezi ohniskem objektivu (17) a spojné čočky (12).

K následnému zvětšení dochází poměrem velikostí obrazových bodů na snímači fotoaparátu a obrazových bodů na zobrazovacím zařízení (monitor). Dalšího zvětšení lze dosáhnout digitálně za cenu ztráty rozlišení. Pro zachování potřebné obrazové kvality je možné provést celkové zvětšení až 1k×. Schéma optické soustavy je na obrázku níže (Obrázek 3).

Obrázek 3 – Schéma přímé optické metody snímání menisku.

Obrázek 4 – Příklady z měření velikostí kontaktních úhlů metodou Ještěd.

Mezi výhody této metody patří přímé získání hodnot kontaktních úhlů. Není nutná přesná znalost tvaru průřezů vláken a vlastnosti použité kapaliny. Snadné je ostření optiky na snímaný předmět. Metoda je vhodná pro získávání hodnot kontaktních úhlů na vláknech s průměrem vyšším než 100 µm, která nejsou transparentní.

Nevýhodou je omezení použití této metody pouze pro vlákna s hydrofilním povrchem. Je-li jejich povrch *hydrofobní* (hodnota kontaktního úhlu je větší než 90 °), *nelze metodu aplikovat*. Další nevýhodou může být nesnadné určení hranic obrysu transparentních vláken. Obtížné je zaručit přesnou svislost vláken tak, aby vystupovala kolmo z roviny hladiny kapaliny.

5 Závěr

V předloženém článku byla představena nová metoda pro měření kontaktních úhlů na mikrovláknech. Metoda snímání menisku je přímá optická metoda, která umožňuje měření kontaktních úhlů hydrofilních vláken o průměru řádově stovek a desítek mikrometrů. Je vhodnou alternativou k doposud zavedeným a běžně používaným přímým a nepřímým metodám. Umožňuje sledovat velikosti kontaktních úhlů povrchů mikrovláken díky velkému optickému zvětšení. Nepřímé metody překonává jasně prokazatelnými výsledky. K měření není nutná znalost povrchového napětí, viskozity kapaliny ani geometrie průřezu vláken. Omezení zůstává u transparentních vláken, u kterých je v důsledku nasvícení protisvětlem obtížné určit hranice jejich obrysu. Metoda neumožňuje měření kontaktních úhlů na hydrofobních vláknech. V články byly ukázány praktické aplikace této metody při měření kontaktních úhlů na PET (o průměru cca 330 µm) skleněných vláknech (o průměru 14 µm).

Poděkování

Práce mohla být provedena díky podpoře Českého vysokého učení technického v Praze a projektu Grantové agentury ČR 15-12420S. Autoři dále děkují Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví Fakulty stavební Českého vysokého učení technického v Praze a dále Společné laboratoři polymerních nanovláken Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Reference

- J. Trejbal a kol., Modifikace povrchů skleněných vláken za účelem jejich aplikace při vyztužování maltových směsí, ve sborníku: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví (2014), ed. V. Nežerka a kol., FSv ČVUT v Praze, Praha, 144–151.
- [2] J. Bartoš a kol., Možnosti modifikace povrchu PET mikrovláken za účelem dosažení lepší soudržnosti s cementovou matricí, ve sborníku: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví (2014), ed. V. Nežerka a kol., FSv ČVUT v Praze, Praha, 12–19.
- [3] A. T. Hamou, Y. Vanhove, N. Petrov, Microstructural analysis of the bond mechanism between polyolefin fibers and cement pastes, Cement and Concrete Research 35 (2005) 364–370, doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.046.
- [4] L. Yan, R. L. Pendleton, C. H. M. Jenkins, Interface morphologies in polyolefin fiber reinforced concrete composites, Composites: Part A 29 (1998) 643–650, doi:10.1016/S1359-835X(97)00114-0.
- [5] Y. Yuan, T. R. Lee, Surface Science Techniques, Berlín, Springer, 2013.
- [6] V. Cech a kol., Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification, Composites: Part A 58 (2014) 84–89, doi:10.1016/j.compositesa.2013.12.003.
- [7] A. M. López-Buendía a kol., Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete, Cement and Concrete Research 54 (2013) 29–35, doi:10.1016/j.cemconres.2013.08.004.
- [8] S. E. Elsaka, Influence of chemical surface treatments on adhesion of fiber posts to composite resin core materials, Dental materials 29(2013) 550–558, doi:10.1016/j.dental.2013.03.004.
- [9] G. J. Wang a kol., Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 6565–6568, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.069.
- [10] V. Cech a kol., Plasma surface treatment and modification of glass fibers, Composites: Part A 33 (2002) 1367–1372, doi:10.1016/S1359-835X(02)00149-5.
- [11] R. Li, L. Ye, Y. W. Mai, Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, Composites: Part A 28 (1997) 73–86, doi:10.1016/S1359-835X(96)00097-8.
- [12] S. Li a kol., Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment, Journal of Applied Polymer Science 131 (2014) 2–6, DOI: 10.1002/app.40250.
- [13] Převzato z: http://www.kruss.de/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-ar206-en.pdf
- [14] C. A. Fuentes a kol., Equilibrium contact angle measurements of natural fibers by an acoustic vibration technique, Colloids Surf Physicochem Eng Asp. 455 (2014) 164–173, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.04.054.

Vliv plazmatických modifikací na smáčivost povrchů křemíkových destiček

J. Trejbal^{1, 2,*}, P. Tesárek¹, Š. Potocký³

¹ Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha, Česká republika ² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad, Česká republika ³ Fyzikální ústav Akademie věd České Republiky, v. v. i., Cukrovarnická 10, 162 00 Praha, Česká republika

* jan.trejbal@fsv.cvut.cz

Abstract: The presented paper tackles the issue of modification of any loose and fibrous material. First way represents the typical modification strategy, when silicon wafers are plasma treated in bulk position in a chamber of plasma treatment machine. Second way consists of storing the silicon wafers in a funnel closed by Petri dish while the same treatment as the first case is processed. Using the latter the technological cost is significantly reduced since the internal machine components cannot be damaged by material transfer. The experiment proved no difference of plasma surface treatment on silicon wafers. The experimental data were obtained after 4, 8 and 16 minutes of treatment. Maximum contact angle difference obtained by the direct optical method was 0.5° .

Key words: Silicon wafer; Plasma Surface Treatment; Contact Angle; Wettability.

1 Úvod

Konvenční materiály používané v průmyslových oborech již v řadě případů nedokážou splňovat veškeré požadavky, které jsou na ně kladeny. Mezi ně patří mechanická odolnost, životnost, funkce, ale i vzhled [1]. Postupně jsou nahrazovány za materiály s lepšími užitnými vlastnostmi, které jsou založeny na kompozitní bázi. Typickým kompozitem jsou mimo jiné i materiály s obsahem rozptýlené výztuže z mikrovláken. Na takto vyztužené materiály lze narazit v automobilovém průmyslu, kde se dokonce objevují na nejvíce exponovaných místech, jako jsou disky kol, pružiny zavěšení náprav a podobně [2, 3]. V literatuře se objevují i experimenty s dentálními materiály pro výrobu zubních náhrad, které jsou vyztuženy obdobně [4]. Zcela běžně jsou podobné materiály používány pro výrobu těl digitálních zrcadlovek, kde postupně nahrazují kovy [5]. Pozvolný progres těchto technologií lze pozorovat i ve stavebnictví. Rozptýlenou vláknitou výztuž je možné nalézt v maltových směsích používaných nejen pro omítky budov, v betonových konstrukčních prvcích a v mnoha dalších případech [6, 7]. Vláknitá výztuž výrazně modifikuje užitné vlastnosti materiálů. Především jim udává přetvárnou kapacitu, díky čemuž materiály při expozici zatížením po překročení lineárně pružné odezvy působí i nadále kompaktně. Nevznikají velké trhliny, které mají často fatální důsledky na celkové mechanické vlastnosti konstrukcí. Přemosťováním trhlin prostřednictvím jednotlivých vláken je tahové napětí dále efektivně přenášeno za vzniku akceptovatelných mikro trhlin. Při stále trvajícím nebo zvětšujícím se zatížení jsou vlákna postupně vytahována z matrice vyztužovaného kompozitu, což absorbuje velké množství energie [7].

Mezi vhodné materiály používané pro výrobu mikro vláken patří sklo (obecněji horninová vlákna), různé druhy polymerů (PET, PP, atd.), uhlík apod. [8]. Za mikro výztuž lze považovat vlákna s průměrem v řádech jednotek až desítek mikrometrů. Společným jmenovatel všech výše zmíněných materiálových variací je vysoká pevnost v tahu a relativně nízká objemová hmotnost. V případě skleněných vláken může být tahová pevnost až o řád vyšší, než jakou vykazuje běžná ocel, přičemž objemová hmotnost je zhruba třetinová [8]. Další společnou vlastností je ovšem nedostatečná smáčivost povrchů, která souvisí s nízkou adhezí na rozhraních povrchů vlákno/matrice. Zmíněný jev značně omezuje efektivní využití materiálových výhod vláken. Vlákna mohou být z matrice snadno vytahována, aniž by došlo k jejich odpovídajícímu tahovému namáhání. Smáčivost lze zlepšit několika způsoby prostřednictvím pokročilých technologií. Jako vhodná varianta se jeví plazmatické modifikace [9]. Tato fyzikální metoda je kromě své účinnosti relativně levná a snadno aplikovatelná. Ošetřením v plazmatu dochází k dvojímu typu úprav povrchů. Jednak k mechanickému, kdy se fyzikálním narušením povrchů zvyšuje kontaktní povrchová plocha pomocí účinku rozprašovacího efektu a dále k chemické úpravě povrchů, která spočívá v implementaci aktivních polárních skupin na povrch vláken, které snižují povrchovou energii [10]. Dochází-li k plazmatickým modifikacím v evakuovaném prostředí, je nutné vlákna zajisti proti pohybu tak, aby nemohla být během evakuace přemísťována z plazmatické komory do útrob aparatury. Vzhledem k tomu, že délka vláken může být jen v řádech jednotek milimetrů, jako celek mají charakter sypkých materiálů. Plazmatické úpravy takových vláken je tedy vhodné provádět v téměř uzavřených nádobách nejlépe z laboratorního skla. Nutné je ovšem prokázat, že uzavřením do nádob nebude výrazně ovlivněn výsledný efekt úprav. Pro snadno zpracovatelné výsledky je vhodné experiment provést na rovinných vzorcích.

2 Smáčivost pevných látek

Smáčivost je fyzikální veličina, která udává schopnost molekul pevných látek interagovat s kapalinami. Určena je velikostí kontaktního úhlu, který vyjadřuje rozsah smáčivosti pevných látek kapalinami v libovolné oblasti mezi hydrofobii a hydrofilií (Obrázek 1). Kontaktní úhel má tečný tvar výslednice mezi kohezními a adhezními vektory povrchové energie působícími mezi pevnou látkou a kapalinou [11].

Obrázek 1: Měřítko vztahu smáčivosti a velikosti kontaktního úhlu.

3 Plazmatické modifikace

3.1 Proces plazmatických modifikací

Veškeré plazmatické úpravy probíhaly na přístroji Diener Femto PCCE. Používaný byl vždy plyn O₂. Při veškerých modifikacích povrchů materiálů byly shodně použity následující postupy a parametry procesu (Tabulka 1).

- čištění systému,
- terminace bez vzorků (pouze s laboratorním sklem za účelem odstranění povrchových nečistot),
- terminace se vzorky,
- uvedení přístroje do Stand-by režimu.

| č. | Název | Plyn | Tlak [mbar] | Výkon [%] | C1 | C2 |
|----|----------------------|-------|-------------|-----------|----|----|
| 1 | Čištění systému | O_2 | 1 | 50 | 35 | 50 |
| 2 | Terminace bez vzorků | O_2 | 1,1 | 100 | 42 | 33 |
| 3 | Terminace se vzorky | O_2 | 1,1 | 100 | 42 | 33 |
| 4 | Uvedení do klidu | O_2 | - | 0 | - | - |

Tabulka 1: Parametrové charakteristiky jednotlivých procesů.

3.2 Křemíkové destičky

Jako kontrolní vzorky určené k modifikacím byly použity křemíkové destičky. Plošný rozměr destiček je přibližně 100 mm². Vždy byly provedeny dvě varianty plazmatických úprav. V prvním případě byly destičky vloženy do komory přístroje volně, ve druhém případě byly vloženy do kádinky z laboratorního skla, které byly přiklopeny petriho miskami. Expozice vzorků plazmatu probíhala ve třech různých časech: 4, 8 a 16 minut.

3.3 Stanovení velikosti kontaktních úhlů:

Pro stanovení velikost kontaktních úhlů byla na každou upravenou křemíkovou destičku mikropipetou nanesena kapka destilované vody o objemu 5 µl. Kontaktní úhly byly měřeny přímou optickou metodou pomocí CCD kamery. Testována byla vždy čtveřice vzorků z každé sady.

4 Výsledky

Z provedeného experimentu lze sledovat vliv plazmatických úprav na velikost kontaktních úhlu křemíkových destiček (Obrázek 2). Nejdůležitějším výstupem je rozdíl velikostí kontaktních úhlů mezi dvěma destičkami, které byly upravovány po stejný čas (odlišnost pouze v provádění úprav). Velikost kontaktního úhlu je v případě neupravené destičky 26 ° (±1 °). V případě čtyřminutové expozice plazmatu je to 4,5 ° (± 1,5 °) ve variantě volně loženého vzorku a 4 ° (± 1 °) ve variantě vzorku uloženého v laboratorním skle. Po osmiminutových úpravách byl změřen úhel 4 ° (± 1 °) a 4,5 ° (±1,5 °) v případě volného položení destičky, resp. uložení destičky v laboratorním skle. Po 16 minutách byl kontaktní úhel 11 ° (± 1 °) a 11,5 ° (±0,5 °) v opět shodném pořadí.

Z naměřených hodnot vyplývá, že nezáleží na vlivu dvou prováděných způsobů plazmatických modifikací. Výsledky velikosti kontaktních úhlů se ve stejném čase téměř shodují. Vzájemný rozdíl je minimální. Pro získání přesnějších výsledků by bylo nutné provést větší počet měření a především realizovat experiment se stejnou metodikou, ale s více časovými body v prvních čtyřech minutách, kde je nejpatrnější změna velikosti kontaktních úhlů. Nutné je zmínit, že hodnoty kontaktních úhlů mohou být v důsledku velice malých a obtížně odečitatelných velikostí zavádějící.

5 Závěr

Experiment si kladl za cíl ověřit, jaký vliv má uložení předmětů do laboratorního skla na výsledný efekt plazmatických modifikací. Porovnávány byly změny smáčivosti volně ložených křemíkových destiček do komory přístroje pro plazmatické modifikace v evakuovaném prostředí s destičkami upravovanými shodnými procesy, ovšem s uzavřením do laboratorního skla. V druhém případě byly destičky vloženy do nálevky, která byla uzavřena obrácenou petriho miskou. Vzorky upravované v tomto uspořádání odráží potřeby při modifikací sypkých nebo vláknitých materiálů. I přes značnou nepřesnost experimentu lze pozorovat, že obě sady vykázaly téměř shodné výsledky. Po 4, 8 a 16 minutách nebyl u obou sad zaznamenán rozdíl ve výsledném efektu modifikací, který by přesáhl 0,5 °. Experiment prokázal, že sypké a vláknité materiály lze plazmaticky modifikovat v obalu z laboratorního skla.

Poděkování

Práce mohla být provedena díky podpoře Českého vysokého učení technického v Praze a projektu Grantové agentury ČR 15-12420S. Autoři dále děkují Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví Fakulty stavební Českého vysokého učení technického v Praze a dále Společné laboratoři polymerních nanovláken Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Reference

- P. K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, USA, CRC Press, 2007.
- [2] Převzato z: http://www.auto.cz/audi-vybavi-sve-modely-plastovymi-pruzinami-81915
- [3] Převzato z: http://www.ronalgroup.com/cs/hauptseitefelgen/ueberuns//ROG_Medienmitteilung_130924_ENG_fi nal.pdf
- [4] S. E. Elsaka, Influence of chemical surface treatments on adhesion of fiber posts to composite resin core materials, Dental materials 29(2013) 550–558, doi:10.1016/j.dental.2013.03.004
- [5] Převzato z: http://www.fotoaparat.cz/article/10972/1
- [6] M. Prinosil, P. Kabele, Prediction of the Behavior of Lime Mortar Reinforced with Fibers based on their Micromechanical Parameters, in proc.: Structural Analysis of Historical Constructions (2012), ed. J. Jasienko, Wroclaw Poland, 883–889.

- K. Seps, J. Vodicka, Fibre Reinforced Concrete with Recycled Concrete and Insulation Material STERED, Special Concrete and Composites 2014, 1054 (2014) 162–266, DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.1054.262.
- [8] J. Trejbal a kol., Modifikace povrchů skleněných vláken za účelem jejich aplikace při vyztužování maltových směsí, ve sborníku: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví (2014), ed. V. Nežerka a kol., FSv ČVUT v Praze, Praha, 144–151.
- [9] G. J. Wang a kol., Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 6565–6568, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.069.
- [10] S. Li a kol., Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment, Journal of Applied Polymer Science 131 (2014) 2–6, DOI: 10.1002/app.40250.
- [11] Y. Yuan, T. R. Lee, Surface Science Techniques, Berlín, Springer, 2013.

Vliv uhlíkových nanotrubiček na základní materiálové parametry vysokohodnotného betonu (HPC)

T. Vlach^{1, 2, *}, L. Laiblova^{1, 2}, A. Kumar^{1, 2}, A. Chira^{1, 2}

¹ Fakulta stavební, ČVUT v Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Česká republika
² Centrum energeticky efektivních budov, ČVUT v Prague, Třinecká 1024, 273 43 Buštěhrad, Česká republika
* tomas.vlach@fsv.cvut.cz

Abstract: The aim of this work is to study the influence of carbon nanotubes in cement matrix of HPC on flexural strength and compressive strength. This paper describes the samples preparation to obtain the flexural strength and compression. In order to understand the effect of carbon nanotubes in the matrix SEM analysis was also carried out. This article presents that it is possible also get the negative influence of nanoparticles because of their bad dispersion. Carbon nanotubes dispersion in concrete matrix is the most important aspect to get the predicated influence on mechanical properties.

Klíčová slova: Nanočástice; Uhlíkové nanotrubičky (CNT); Vysokohodnotný beton (HPC).

1 Úvod

Cementové kompozity jsou velice rozšířeným materiálem ve stavebnictví pro různé typy infrastruktury. Nicméně tyto materiály se vyznačují poměrně velkou křehkostí a nízkou pevností v tahu. Z tohoto důvodu jsou cementové kompozity vyztužovány běžně ocelovými pruty. Pozdějším použitím ocelových vláken namísto prutů se dostaly tyto kompozity z makro na mikro úroveň. Použitím nanočástic do betonů se posunul rozvoj až na nano úroveň. Přidáním těchto velmi drobných plniv se zlepšují mechanické vlastnosti a odolnost cementových kompozitů stejně tak jako elektrická či tepelná vodivost [1, 2]. Probíhá mnoho výzkumů, které se snaží demonstrovat potenciál různých uhlíkových nanomateriálů (NCM) včetně uhlíkových nanovláken (CNF), uhlíkových nanotrubiček (CNT) či nanografitových destiček (NGP) na zlepšení mechanických vlastností cementových kompozitů [3-8]. Například Li a kol. zjistili, že přídáním 0,5 % hmotnosti CNT může zlepšit pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a zvýšení protažení před úplným kolapsem kompozitu o 25 %, 19 % a 27 %, respektive [4]. Ohybová tuhost prvku může být zvýšena až o 400 %. Gao a kol. objevili, že pevnost v tlaku cementových kompozitů s 0,16 % hmotnosti CNF je vyšší až o 42,7 % [5]. Huang získal maximální nárůst pevnosti v tahu za ohybu o 82 % přidáním NGP do cementových kompozitů [6].

Při přidávání nanočástic do betonu vzniká však několik problémů, které je nutno řešit. Jedním z největších je rozmíchávání částic v roztoku. Van der Waalsovy síly způsobují shlukování částic, což může mít klíčový vliv na konečné vlastnosti. Špatná disperze může vést dokonce až ke zhoršení či jiné modifikaci. Během posledních deseti let došlo ke spoustě významných objevů v oblasti použití uhlíkových nanomateriálů a jejich vliv na cementové kompozity.

2 Použité materiály

2.1 Použitá směs vysokohodnotného betonu HPC

Směs HPC použita pro tento experiment, která využívá lokálních zdrojů surovin, byla vyvíjena a optimalizována 5 let na Fakultě stavební ČVUT v Praze. Jedná se o samozhutnitelný jemnozrnný cementový kompozit z cementu třídy CEM I 42,5R, technického křemenného písku s dvěma velikostmi zrnitosti, křemenné moučky, mikrosiliky a kombinace dvou typů superplastifikátorů na bázi polykarboxilátů. První ze dvou typů superplastifikátorů zlepšuje tekutost směsi, tím omezuje množství záměsové vody. Používá se zejména pro transportbetony. Druhý typ též zlepšuje tekutost směsi a urychluje počáteční nárůst její pevnosti. Směs pro experiment byla použita bez vláken. Složení je prezentováno v Tabulce 1. Vodní součinitel směsi byl 0,25 a pojivový součinitel byl pouhých 0,20.

| Tabulka 1: Složení směsi HPC použité | pro experime | nt. |
|--------------------------------------|--------------|-----|
|--------------------------------------|--------------|-----|

| složka betonu | množství na 1 m ³ |
|-------------------------------|------------------------------|
| cement CEM I 42,5R [kg] | 680 |
| technický křemenný písek [kg] | 960 |
| křemenná moučka [kg] | 325 |
| mikrosilika [kg] | 175 |
| superplastifikátory [kg] | 29 |
| voda [kg] | 171 |
| celkem [kg] | 2340 |

2.2 Přidání uhlíkových nanočástic

Pro experiment byly použity uhlíkové nanotrubičky ve formě prášku od společnosti Sigma-Aldrich. Nanotrubičky mají dle technického listu průměr 6 až 9 nanometrů a délku 5 mikrometrů. Prášek má 98 % čistotu a jeho objemová hmotnost je pouhých 0,22 g/cm³. Tyto uhlíkové nanotrubičky jsou určeny například pro aplikace a vylepšování vlastností v optických vláknech, elektricky vodivých polymerech, bateriových katodách a ve vysokopevnostních kompozitech [9].

Dávkování uhlíkových nanotrubiček bylo navrženo v procentech hmotnosti vzhledem k použitým superplastifikátorům ve dvou množstvích, a to 0,25 % a 0,50 %. Byly vytvořeny celkem tři sady vzorků po třech kusech pro testování 3, 7 a 28 denní pevnosti. Sledovanými parametry byla pevnost betonu v tlaku a pevnost betonu v tahu za ohybu. Uhlíkové nanočástice byly dispergovány ve vodě s přidanými plastifikátory s použitím ultrazvuku. Přidané nanočástice viditelně neovlivňovaly parametry čerstvé směsi. Rozlití referenční směsi bez nanotrubiček bylo 23 cm, s 0,25 % nanotrubiček bylo 26 cm a s množstvím 0,50 % hmotnosti superplastifikátorů bylo 22 cm.

3 Výsledky experimentů

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, hlavními sledovanými charakteristikami HPC s přidanými uhlíkovými nanotrubičkami byla pevnost ztvrdlého betonu v tlaku a v tahu za ohybu a její vývoj v čase, proto se tyto parametry měřily ve stáří 3, 7 a 28 dní. Zkoušení pevnosti HPC v tahu za ohybu tříbodovým ohybem bylo provedeno na hranolech s průřezem 40×40 mm a délkou 160 mm dle ČSN EN 1015-11. Výsledky jsou prezentovány na Obrázku 1. Z prezentovaného obrázku je patrný nárůst pevnosti s přidáním nanočástic, zejména u koncentrace 0,50 % hmotnosti superplastifikátoru přibližně o 30 %.

Zlomky hranolů ze zkoušky tříbodovým ohybem byly použity pro stanovení pevnosti betonu v tlaku. Výsledky z experimentu jsou prezentovány na Obrázku 2. Závěr této zkoušky není jednoznačný. Ukázal se spíše negativní vliv na pevnost při koncentraci nanočástic 0,25 % a zlepšení pevnosti přibližně o 15 % při koncentraci 0,50 % hmotnosti použitého superplastifikátoru. Dále byla stanovena pevnost betonu

v tlaku na krychlích o délce hrany 100 mm dle ČSN EN 12390-3, která je prezentována též na Obrázku 2. Z výsledků je patrné, že u tohoto experimentu mělo přidání uhlíkových nanotrubiček negativní vliv na výslednou tlakovou pevnost u obou koncentrací. Pozitivnější vliv přidání nanočástic do HPC se ukázal tedy zejména v pevnosti betonu v tahu za ohybu.

Obrázek 1: Pevnost HPC v tahu za ohybu na hranolech $40 \times 40 \times 160$ mm.

Obrázek 2: Pevnost zkoušeného HPC v tlaku.

Byla provedena i mikroskopická analýza. Obrázek 3 prezentuje snímky z elektronového mikroskopu se zvětšením 2000 krát na referenční směsi a), směsi s koncentrací nanočástic 0,25 % b) a poslední s koncentrací 0,50 % c). Uhlíkové nanotrubičky jsou nejmenší částice viditelné na snímcích. Na snímku b) jsou nanočástice viditelné jako shluky, nejsou dobře dispergované, což vedlo k negativnímu vlivu na pevnostní charakteristiky. Na snímku c) jsou již viditelné i jednotlivé nanotrubičky, proto došlo k výraznějšímu zlepšení zkoušených mechanických vlastností, zároveň také ale jejich shluky.

a) směs bez nanočástic b) směs s koncentrací 0,25 % c) směs s koncentrací 0,50 %

Obrázek 3: Snímky směsí HPC z elektronového mikroskopu se zvětšením 2k×.

4 Závěr

Článek ukazuje důležitost dispergování nanočástic, respektive uhlíkových nanotrubiček na výsledné vlastnosti cementového kompozitu. Jak ukazují snímky z elektronového mikroskopu, nepodařilo se dostatečně rozptýlit nanotrubičky rovnoměrně po cementové matrici, což u některých experimentů vedlo dokonce ke zhoršení vlastností oproti referenční směsi. Bylo by tedy s potenciálem tohoto materiálu jistě vhodné použít jinou metodu dispergace nanočástic.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen díky podpoře Evropské Unie, OP RDI projektem č. CZ CZ.1.05/2.1.00/03.0091 – Univerzitní centrum energeticky efektivních budov ČVUT (UCEEB ČVUT) a dále za finanční podpory grantového projektu GAČR 13-12676S – Pokročilý výzkum UHPC matrice pro ultra tenké prvky s nekonvenční výztuží.

Reference

[1] S. Sun et al., In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: a review. Const Build Mater 49 (2013) 835–840.

[2] B. Han et al., Nanotip-induced ultrahigh pressure-sensitive composites: principles, properties and applications. Compos Part A: Appl Sci Manuf 59 (2014) 105–114.

[3] S. Parveen et al., A review on nanomaterial dispersion, microstructure and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. J Nanomater 2013;71017580:19pp.

[4] G. Li, P. Wang, X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon 43(6) (2005) 1239–1245.

[5] D. Gao, M. Sturm, Y. Mo, Electrical resistance of carbon-nanofiber concrete. Smart Mater Struct 18 (2009) 7 p.


[6] S. Huang, Multifunctional graphite nanoplatelets (GNP) reinforced cementitious composites. Dissertation for the Degree of Master of Engineering, National University of Singapore, Singapore, 2012.

[7] B. Han, X. Yu, J. Ou, Multifunctional and smart carbon nanotube reinforced cement-based materials. Nanotechnology in Civil Infrastructure. Springer, 2011, pp. 1–47.

[8] B. Han et al. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites. J Mater Eng Perform 22(1) (2013) 184–189.

[9] Převzato z: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/724769?lang=en®ion=CZ.



Vliv mikrostruktury popílku na vybrané vlastnosti cementového pojiva a betonu

O. Zobal^{1,*}, P. Padevět¹, Z. Bittnar¹, L. Kopecký¹, V. Šmilauer¹

¹Fakulta stavební ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika * ondrej.zobal@fsv.cvut.cz

Abstrakt: Popílek se běžně používá jako substituce slínku ve směsných cementech či do směsí betonu. Jako aktivní složka cementových a betonových směsí má popílek jak pozitivní tak i negativní vliv na vlastnosti výsledné směsi. Tento příspěvek se věnuje vlivu mikrostruktury popílku na vybrané vlastnosti cementových a betonových směsí, konkrétně nasákavosti, vývoji hydratačního tepla a výsledné pevnosti.

Klíčová slova: Popílek; Cement; Beton; Nasákavost, Hydratační teplo.

1 Úvod

Popílek je primárně odpadní materiál, který vzniká při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. V současné době je legislativně řazen mezi vedlejší energetické produkty (VEP) a existuje snaha tento materiál vhodně a ve větší míře využívat jako druhotnou surovinu, například ve stavebnictví. Jedná se o jemný prášek kulovitého sklovitého charakteru (viz Obrázek 1), který vykazuje pucolánové vlastnosti [1].

Díky této vlastnosti se popílek používá jako aktivní složka do cementu a betonu. Popílek jako produkt používaný do směsí betonu musí dle normy ČSN EN 450-1+ A1 splňovat chemické a fyzikální vlastnosti a požadavky na trvanlivost [2]. Když přidáme popílek do betonu, ovlivní nám to vlastnosti čerstvé i zatvrdlé směsi. Pozitivní vliv je například snížení hydratačního tepla či smršťování a dotvarování, negativní je vliv na počátek tuhnutí či nárůst pevnosti [3, 4].

Kromě těchto vlastností má popílek zásadní vliv při výrobě betonu na zpracovatelnost směsi. Ta je přímo ovlivněna nasákavostí popílku. Velikost zrna má vliv na hutnost směsi a tím pádem i na výslednou pevnost zatvrdlé směsi.

Největším problémem popílku se jeví jeho vysoká variabilita vlastností [4]. Variabilita vlastností popílku je přímo ovlivňována spalovaným materiálem a způsobem spalováním. Tento příspěvek se věnuje popílkům z různých lokalit v České republice a jejich vlastnostem na mikroúrovni, které mají přímý vliv na vlastnosti výsledného cementového pojiva a směsí betonu.





Obrázek 1: Mikroskopický snímek kulovitých částic popílku z elektrárny Chvaletice.

2 Vlhkost a nasákavost popílků

Velikost částic popílku je v literatuře uváděna v rozmezí 0,01 až 1000 µm [5, 6], někdy dokonce až 1 mm [7]. Větší část částic popílku má kulovitý tvar, ovšem některé částice jsou výrazně pórovité. Na Obrázku 2 je uveden mikroskopický snímek cemento-popílkového kompozitu. Jedná se o směs s 50 % cementu CEM I 42,5R (lokalita Radotín) a 50 % popílku do betonu dle ČSN EN 450-1°(lokalita Mělník). Vodní součinitel je 0,4 a stáří vzorku je 180 dní. Na mikroskopickém snímku jsou vidět nezreagované pórovité částice popílku.



Obrázek 2: Mikroskopický snímek cementové pasty s 50 % popílku s nezreagovanými pórovitými částicemi popílku.

Částice mající houbovitý charakter způsobují problémy při zpracování kompozitních směsí. Během míchaní suché směsi s vodou pojmou mnohem více vody než kulovité částice. Tabulka 1 ukazuje měření vlhkosti a nasákavosti pro popílky z různých lokalit (Le – Ledvice, Dě – Dětmarovice, Pc – Počerady, Tu – Tušimice, Le F – Ledvicce fluidní popílek) v porovnání s referenčním cementem. Materiály byly vysušeny na 105 °C na Petriho miskách. Poté byly dány do vody na cca 4 hodiny. Přes vývěvu byla odsáta přebytečná voda a nasáklý materiál zvážen.



| vzorek | m _{přirozená} | m _{vysušená} | vlhkost | m _{vzorek} | m _{nasáklá} | obsah vody |
|-------------|------------------------|-----------------------|---------|---------------------|----------------------|------------|
| [-] | [g] | [g] | [%] | [g] | [g] | [g] |
| CEM I 42,5R | 204 | 203 | 0,37 | 53 | 80 | 33 |
| ELe- F | 212 | 212 | 0,09 | 54 | 113 | 52 |
| EDě | 204 | 203 | 0,17 | 41 | 60 | 32 |
| EPc | 203 | 202 | 0,39 | 73 | 113 | 35 |
| ETu | 200 | 200 | 0,20 | 53 | 80 | 34 |
| Ele | 203 | 202 | 0,26 | 43 | 60 | 28 |

| Tabulka 1: Porovnání vlhkosti a nas | sákavosti cementu a po | pílků z různých lokalit. |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|

3 Vývoj hydratačního tepla

Popílek v pojivu snižuje hydratační teplo. Na cementových pastách byla provedena série měření. Náhražka cementu popílkem byla 25 % hmotnosti. Vodní součinitel všech past byl 0,45. Izotermální kalorimetr TamAIR byl použit pro určení tepelných toků a integraci na uvolněné reakční teplo. Výsledky kalorimetrie ukazují na podobné chování všech cementových past s náhražkou popílku (viz Obrázek 3). Kinetika hydratace je urychlena v případě fluidního Ledvického popílku, což se projeví i na hydratačních teplech. Fluidní popílek se liší technologií spalování i chemickou analýzou. Naopak, mírné zpomalení kinetiky (zejména hydratace C3S), vykazuje popílek z elektrárny Ledvice. Tento popílek byl výrazně tekutější již při přípravě cementových past, proto je může dojít k adsorpci cementových zrn na jeho povrch a zamezení dostatku vody pro hydrataci (což potvrzuje i měření nasákavosti).



Obrázek 3: Vývoj hydratačního tepla při izotermálních 20 °C.

Popílek byl použit jako řešení popraskání betonu z důvodu vysokého nárůstu hydratačního tepla při výstavbě přehrady Orlík [8]. Jak ukazují i další příklady z praxe z České republiky i zahraničí a vytvořené modely a nomogram [9], použití popílku pro masivní betonové konstrukce je velkým přínosem.

4 Vývoj pevnosti betonu s popílkem

Ačkoliv popílek oddaluje počátek tuhnutí a nárůst pevnosti betonu, při vhodně zvolené aplikaci lze tyto nedostatky zanedbat. Vhodnou aplikací jsou například již zmiňované masivní betonové konstrukce, kde není požadavek na rychlý nárůst pevností. Provedené analýzy betonu z tělesa přehrady Orlík, kde bylo nahrazeno 28 % cementu popílkem, nám ukázaly, že se jedná o vynikající hutný materiál s minimem pórů a charakteristickou pevností v tlaku po 50 letech téměř 40 MPa [10].





Obrázek 4: Vývoj pevnosti betonu z tělesa přehrady Orlík v čase.

5 Závěr

Popílek je sice materiál s velkou variabilitou vlastností, ale jak ukazují provedená měření a modely, lze s tímto materiálem perspektivně pracovat. Problémem ovšem zůstávají pórovité částice, které výrazně zvyšují nasákavost popílku. To ovlivňuje obsah vody ve směsi a tedy i následnou životnost a mechanické vlastnosti betonu. Jak však ukázala mikroskopická analýza spolu s mechanickými zkouškami betonu z přehradního tělesa přehrady Orlík po 50 letech v provozu, můžeme dostat při použití popílku a správném přístupu beton s vynikajícími vlastnostmi.

Poděkování

Tento článek vznikl za podpory Fakulty stavební České vysoké učení technické v Praze (SGS projekt No. SGS14/122/OHK1/2T/11) a Evropské unie (projekt OP VaVpI č. CZ.1.05/2.1.00/03.0091 – Univerzitní centrum energeticky efektivních budov).

Reference

- [1] W. Berg et al., Příručka Popílek v betonu základy výroby a použití, ČEZ Energetické produkty, s.r.o., 2013, s. 9, ISBN 978-80-260-4226-6.
- [2] ČSN 450-1+A1: Popílek do betonu Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody, Praha, 2008.
- [3] A. M. Neville, Properties of concrete, New York, 2009. ISBN 0-582-23070-5
- [4] M. J. McCarthy, R. K. Dhir, Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction, Fuel 84 (2005) 1423-1432.
- [5] P. Lochman, Velikost částic tuhých popelovin. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2013.
- [6] M. Boháč, Vývoj cementových směsí pro sklovláknobetonový kompozit. Disertační práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2011.
- [7] P. Fečko et al., Popílky, Vysoká škola báňská, Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0327-5, 2003.
- [8] J. Keil et al., Výstavba vodního díla Orlík sborník statí, Národní podnik vodní stavby, 1966, s. 389-399.



- [9] V. Šmilauer et al., Využití úletového popílku pro betonáž masivních konstrukcí, Beton TKS 02 (2014) 60-65.
- [10] O. Zobal et al.: Analýza betonu z tělesa přehrady Orlík po padesáti letech, Beton TKS 02 (2014), 28-34.

