

Příspěvek k modifikaci vlastností vápenných malt tradičními organickými přísadami

Dagmar MICHŮINOVÁ

ANOTACE: Článek je příspěvkem k tématu používání přírodních organických látek pro úpravu vlastností tradičních vápenných malt. Přináší vybrané výsledky studia vlastností malt modifikovaných velmi malými obsahy organických přísad. Publikované výsledky dokládají např. vztah míry karbonátace malt a jejich nasákavosti, avšak celkově svědčí o složitosti tématu i o nutnosti celostního přístupu k jeho uchopení.

Úvod

Používání organických látek, jako je např. krev, tvaroh, mléko, oleje, kliš, vejce nebo jen bílek či žloutek, jako přísad do vápenných malt patří stále do poměrně málo prozkoumaných oblastí tradičních řemeslných nebo technologických postupů. Nejčastěji se tak v souvislosti s přidáváním organických přísad do vápenných malt dovídáme, že se tyto látky v minulosti používaly, že mění vlastnosti čerstvých i zatvrdlých malt a že byly a jsou inspirací i pro současné stavebnictví, např. pro úpravy vlastností moderních betonů či malt. Vzhledem k početnosti přísad i jejich předpokládaných, často protichůdných účinků je zjevné, že prozkoumání této pozapomenuté kapitoly tradičních dovedností tvoří vskutku obsáhlý badatelský úkol.¹ Je tomu tak jak mezi materiálovými inženýry, kteří dílčími experimenty ověřují vybrané vlastnosti i optimální dávkování přísad,² tak i mezi analytickými chemiky, kteří současně testují nejcitlivější metody pro identifikaci organických materiálů v historických maltách a omítkách.³

A právě spolupráce analytických chemiků a specialistů na tradiční vápenné malty vyústila ve spolupráci na úkolu, v rámci kterého bylo zkoumáno, jaký vliv mají na vlastnosti vápenných malt velmi malé dávky vybraných organických přísad, a současně byly na připravených vzorcích porovnávány citlivosti různých analytických metod pro identifikaci organických (zejména proteinových) přísad ve vápenných maltách. Vybrané výsledky výzkumu vlastností zkoumaných modifikovaných vápenných malt jsou předmětem tohoto článku.

Stručná experimentální metodika

V návaznosti na předchozí výzkumy⁴ a s cílem postihnout oblast velmi nízkého dávkování byla práce zaměřena na studium vlastností malt upravených velmi malými dávkami vybraných přísad, a to 1 hm. %, 0,1 hm. % a 0,01 hm. % účinné látky z přísady vztaženo na hmotnost čerstvé základní malty. Přísadami byly ze skupiny převážně proteinových přísad vaječný bílek

Tab. 1. Použité modifikační přísady a jejich obsahy bílkovin a tuků v hmotnostních %

přísada	průměrný obsah proteinů [hm. %]	průměrný obsah tuků [hm. %]
převážně proteinové přísady	bílek ⁵	11
	krev ⁶	21
převážně lipidové přísady	lněný olej rafinovaný ⁷	–
	sádlo ⁸	100
výrazně směsné přísady	žloutek ⁹	16
	tvaroh tučný ¹⁰	9,6

Tab. 2. Složení základní malty

vápenná kaše* [g]	kamenivo [g]	voda** [g]
500	1 500	125

* objemová hmotnost vápenné kaše byla 1310 kg.m⁻³, obsah sušiny 62 hm. % ** v případě malty s 1 % bílku a 1 % krve byly přísady dávkovány do základní malty bez záměsové vody, a to v podobě vodních emulzí přísady v odpovídajícím množství vody.

■ Poznámky

- 1 Rešerše k tématu byla publikována ve Zprávách památkové péče v roce 2000: DOUBRAVOVÁ, Kateřina. Přírodní organické materiály používané v minulosti jako přísady do vápenných malt. *Zprávy památkové péče*. 2000, roč. 60, č. 8. ISSN 1210-5538. S. 229–232. Z novějších prací lze uvést ROVNANÍKOVÁ, Pavla. Omítky. Chemické a technologické vlastnosti. Praha: STOP, 2002. ISBN 80-86657-00-0. S. 89, kde se však jedná o vlastnosti malt s vysokými dávkami přísad (od 1 do 10 hm. %). Z dalších prací lze uvést L. VENTOLÀ, L.; VENDRELL, M.; GIRALDEZ, P.; MERINO, L. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabric. *Construction and Building Materials*. 2011, Vol. 25, issue 8. ISSN 0950-0618. S. 3313–3318. Tato práce se zabývá pro naše prostředí poněkud exotickými aditivy, jako jsou např. polysacharidy z opuncie či olivový olej. Vliv lněného oleje, ale opět přidávaného ve velkých dávkách, studovala v disertaci ČECHOVÁ, E. *The effect of linseed oil on the properties of lime-based restoration mortars*. Bologna, 2009. Disertační práce (Ph.D.). University of Bologna.
- 2 Poměrně obsáhlé výsledky z oblasti materiálového výzkumu modifikovaných vápenných malt publikovala ROVNANÍKOVÁ, P., 2002, cit. v pozn. 1. Výzkum byl zaměřen na vysoké dávkování přísad, a to 1,5 a 10 hm. % vztaženo k celkové hmotnosti malty.
- 3 Z novějších prací např. KUČKOVÁ, Štěpánka; SANDU, I.

C. A.; CRHOVÁ, M.; HYNEK, R.; FOGAŠ, I.; SCHAFFER, S. *Porovnání metod hmotnostní spektrometrie využívající enzymové štěpení při analýze proteinových pojiv*. In Fórum pro konzervátory-restaurátory, Brno: AMG, 2012. ISBN 978-80-86413-89-1, ISSN 1805-0050. S. 28–30; BRAUNEROVÁ KUČKOVÁ, Štěpánka; CRHOVÁ, M.; HYNEK, R.; KODÍČEK, M. Identifikace proteinových komponent v historických maltách hmotnostní spektrometrií MALDI-TOF. In Kol. aut. Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů. Znojmo, Brno: AMG, 2007. ISBN 978-80-86413-73-8, ISSN 1805-0050. S. 121.

4 ROVNANÍKOVÁ, P., cit. v pozn. 1.

5 Bílek vaječný, ze slepičích vajec z domácího chovu. Zdroj obsahu modifikujících přísad <http://www.kaloricketabulky.cz>. Bílek obsahuje cca 90 % vody.

6 Krev kravská, neupravená. Zdroj obsahu modifikujících přísad <http://www.kaloricketabulky.cz>. Krev obsahuje cca 80 % vody.

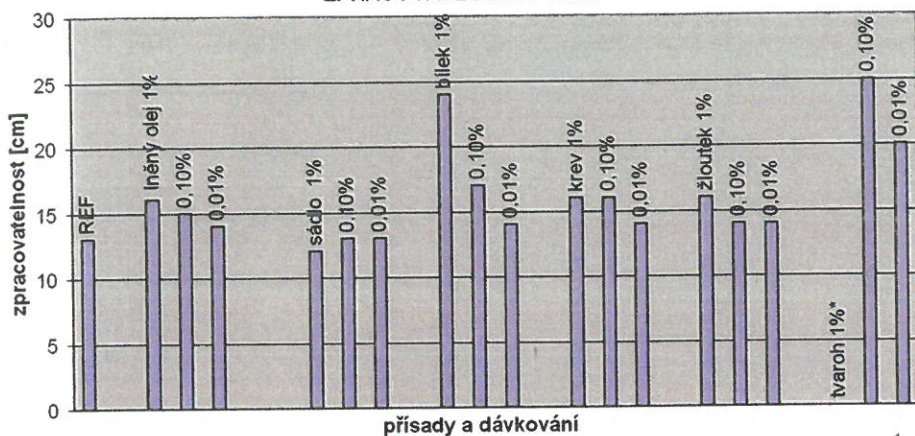
7 Rafinovaný lněný olej (Umton barvy).

8 Sádlo vepřové, domácí neupravené. Zdroj obsahu modifikujících přísad <http://www.kaloricketabulky.cz>.

9 Vaječný žloutek ze slepičích vajec z domácího chovu. Zdroj obsahu modifikujících přísad <http://www.kaloricketabulky.cz>. Žloutek obsahuje cca 50 % vody.

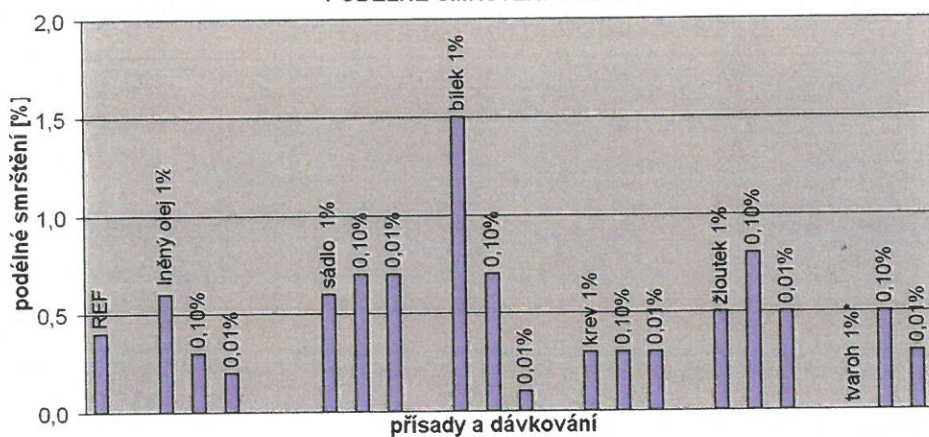
10 Tvaroh Milko tučný, Polabské mlékárny, a. s., (sušina min. 22 %, tuk min. 8,6 %, bílkoviny 9,6 %, sacharidy 3,3 %).

ZPRACOVATELNOST MALT



1

PODÉLNÉ SMRŠTĚNÍ MALT



2

Autorkou všech vyobrazení je Dagmar Michořinová.

Obr. 1. Výsledky měření zpracovatelnosti malt metodou rozlivu na střásacím stolku. Referenční malta je bez přísad.

Obr. 2. Výsledky měření podélného smrštění referenční malty bez přísad a modifikovaných malt.

rozlivu větší, tím je malta tekutější. Touto metodou bylo možné porovnat zpracovatelnost (tekutost) neupravené malty, tedy referenční malty s maltami modifikovanými. Výsledky (průměry ze tří měření) jsou uvedeny v grafu na obrázku 1 a v tabulce 5.

Z výsledků vyplývá, že se jako neúčinnější ztekucovadlo¹³ z testovaného souboru přísad ukázal tvaroh. Již setina procenta tvarohu (tj. 0,58 g tvarohu přidaného do 500 g čerstvé malty) vedla k významnému ztekucení malty. Malty s 1 % tvarohu dokonce nebylo možné zaformovat, ztekucené pojivo malty při snaze o zaformování vytékalo netěsnostmi z formy. Proto v následujících přehledech vlastností hodnoty pro malty s 1 hm. % tvarohu chybí. Výrazným ztekucovadlem se ukázal být i bílek.¹⁴

Lze zobecnit, že čím vyšší je ztekucení malty s přísadou, tím nižší podíl vody lze do malty přidávat při zachování dobré zpracovatelnosti. Nízký vodní součinitel má v případě vápenných malt pozitivní vliv např. na podélné smrštění malty, odolnost vůči mrazu a rychlost karbonatce malty.¹⁵

Tab. 3. Množství přísad přidávaných do 500 g základní čerstvé malty

příseď	žloutek	bílek	krev	tvaroh tučný	lněný olej rafinovaný	sádlo	referenční vzorek
dávkování v (g)							
0,01 %	0,16	0,5	0,24	0,58	0,05	0,05	0
0,1 %	1,6	5	2,38	5,8	0,5	0,5	0
1 %	16	50	23,8	-	5	5	0

a kravská krev, ze skupiny převážně lipidových přísad lněný olej a vepřové sádlo a ze skupiny směsných přísad pak žloutek a tvaroh. Obsahy proteinů (bílkovin) a lipidů (tuků) ve vybraných přísadách jsou uvedeny v tabulce 1, složení základní a referenční malty, jejich vlastnosti byly přísadami modifikovány, jsou uvedeny v tabulce 2, tabulka 3 pak uvádí množství přísad přidávaných do 500 g základní čerstvé malty.

Postupy přípravy malt i zkušebních těles, podmínky uložení, ošetřování i zkoušení těles byly standardizovány a po celou dobu experimentu byly dodržovány jednotně pro všechna tělesa.¹¹ Snahou bylo eliminovat nežádoucí ovlivnění výsledků testů. Výsledky byly hodno-

ceny prostým porovnáním vlastností malty základní (referenční) a vlastností malt modifikovaných.

Testována byla čerstvá základní a modifikovaná malta (zkouška zpracovatelnosti), po zatvrdnutí bylo měřeno podélné smrštění malt, průběh karbonatce malt, nasákavost malt a pevnosti v tlaku a ohybu. Popis metod a velikost hodnoceného souboru jsou uvedeny v další části textu.

Výsledky a jejich diskuse

Zpracovatelnost malt byla studována metodou rozlivu definovaného množství čerstvé malty na střásacím stolku.¹² Čím je hodnota

■ Poznámky

11 Příseďy (v množství dle tabulky 3) byly přidávány do základní malty (složení malty v tabulce 2). Doba homogenizace základní malty byla 10 minut, domíchání malty s přísadami trvalo dalších 10 minut. Rychlost otáčení zásobníku byla 23 otáček za minutu, rychlost otáčení dvou hnětačích nástavců pak 850 otáček za minutu. Malty byly zaformovány do tvaru trámečků o rozměrech 2 x 2 x 10 cm. Tělesa byla uložena v laboratorních podmínkách s teplotou 18 °C ± 2 °C a RH 50 % ± 5 % po celkovou dobu 90 dnů.

12 ČSN EN 1015-3. Stanovení konzistence čerstvé malty s použitím střásacího stolku. Jsou uvedeny průměrné hodnoty ze tří testů. Chyba měření zásadním způsobem neovlivnila výsledky.

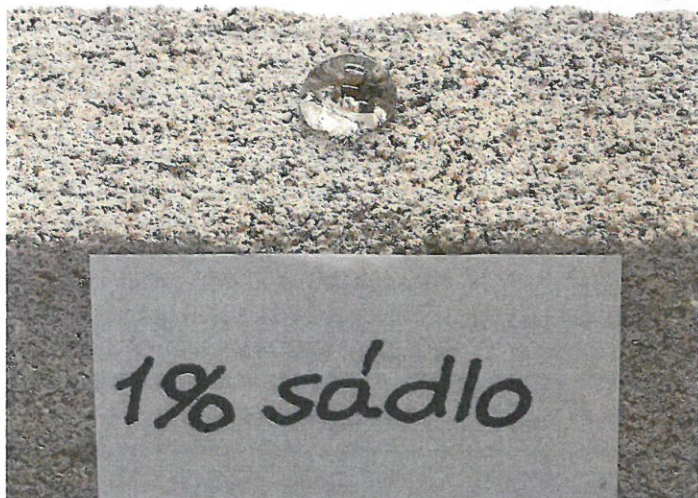
13 Ztekucovadla jsou přísady, které se používají pro zlepšení zpracovatelnosti (pro ztekucení) malty nebo betonu při nízkém vodním součiniteli směsi.

14 I když se jedná jen o hypotézu, možná, že právě těchto technologických výhod mohlo být využito pro urychlení stavby Karlova mostu. V této souvislosti stojí za pozornost také pevnostní charakteristiky malt s bílkem.

15 Tyto výsledky vyplývají z práce MICHORINOVÁ, Dagmar *Studium historických postupů přípravy vápenných malt pro péči o architektonický památkový fond*. Disertační práce (Ph.D.). Brno, 2007. 214 str., 246 str. s příl. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.

Tab. 4. Tabulka naměřených hodnot, včetně chyb měření

malta/ přísada	míra karbonatace v %	nasákavost za 24 hodin v %	pevnost v ohybu v MPa	pevnost v tlaku v MPa
REF/_	99	12,3	1,6	3,2
1 % lněný olej	35	3,8	0,6	1,0
0,10 % lněný olej	53	4,5	1,1	1,8
0,01 % lněný olej	72	11,2	1,4	3,4
1 % sádlo	24	1,9	0,5	0,7
0,10 % sádlo	66	3,2	1,2	2,5
0,01 % sádlo	74	8,8	1,7	3,2
1 % bílek	80	16,4	2,0	4,0
0,10 % bílek	79	10,9	1,9	3,8
0,01 % bílek	76	10,8	1,6	3,4
1 % krev	86	8,5	1,1	2,3
0,10 % krev	76	10,6	1,5	4,1
0,01 % krev	71	10,7	1,5	3,4
1 % žloutek	38	2,3	0,5	0,75
0,10 % žloutek	69	2,1	1,5	2,9
0,01 % žloutek	73	11,0	1,5	3,7
0,1 % tvaroh	50	2,3	1,0	2,3
0,01 % tvaroh	73	10,8	1,7	4,1



3



4

Obr. 3. Smáčivost povrchu malty s 1 hm. % sádla, vzorek s nasákavostí 1,9 %. (Foto: Josef Slaviček, 2013)

Obr. 4. Smáčivost povrchu malty s 1 hm. % lněného oleje, vzorek s nasákavostí 3,8 %. (Foto: Josef Slaviček, 2013)

Podélné smrštění malt bylo měřeno na maltě po prvním vysušení normovaným postupem.¹⁶ Hodnota podélného smrštění malty nepřímo vypovídá o tendenci malty vytvářet smršťovací trhliny. To je významné hlavně pro omítkové malty. Srovnání výsledků referenční malty a modifikovaných malt jsou uvedena v grafu na obrázku 2.

Trendy výsledků jsou velmi rozmanité. Poměrně blízké hodnoty smrštění byly naměřeny pro malty modifikované krví, sádem či olejem.

Výrazný vliv na smrštění měl přídavek 1 hm. % bílku, což je překvapivé v porovnání s pevnostními vlastnostmi malt s bílkem. Zatímco podélné smrštění malty s rostoucím množstvím bílku prudce roste, pevnostní charakteristiky této malty (na grafu na obrázku 6 a 7) také rostou. Tato závislost mezi podélným smrštěním a pevností rozhodně není obvyklá, její interpretace je uvedena dále.

Další hodnocenou vlastností malt byla jejich nasákavost. Byla hodnocena na tělesech o stáří 90 dnů.¹⁷ Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Výsledky ukazují, že velmi nízké hodnoty nasákavosti (pod 5 hm. %) byly naměřeny u malt modifikovaných 1, nebo dokonce jen 0,1 hm. % sádla, lněného oleje, žloutku, ale také jen

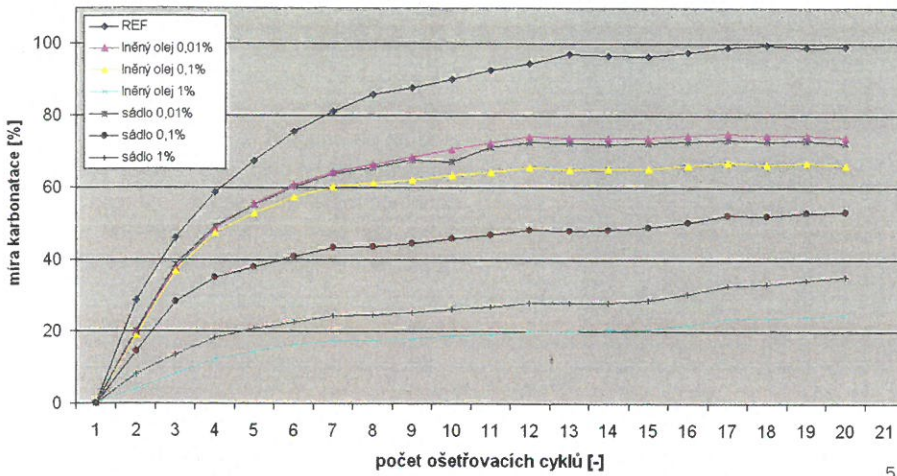
0,1 hm. % tvarohu. U malt omezeně nasákavých je přitom možné zpravidla pozorovat nižší míru karbonatace pojivové matrice malt. Jak uvádí tabulka 4, výjimkou je malta modifikovaná

■ Poznámky

16 ČSN EN 12808-4 Stanovení objemové stálosti malty, resp. podélného smrštění po vyschnutí malty. Uvedeny jsou průměrné hodnoty z pěti měření. Chyba měření neovlivnila výrazně anomální výsledky v rámci souboru, u hodnot velmi blízkých byla velikost chyby měření srovnatelná s naměřenými odchylkami.

17 Nasákavost malty byla určena stanovením procenta nárůstu hmotnosti vzorku po 24 hodinách uložení pod vodou. Uvedeny jsou průměrné hodnoty ze tří měření. Chyba měření zásadním způsobem neovlivnila výsledky zkoušky.

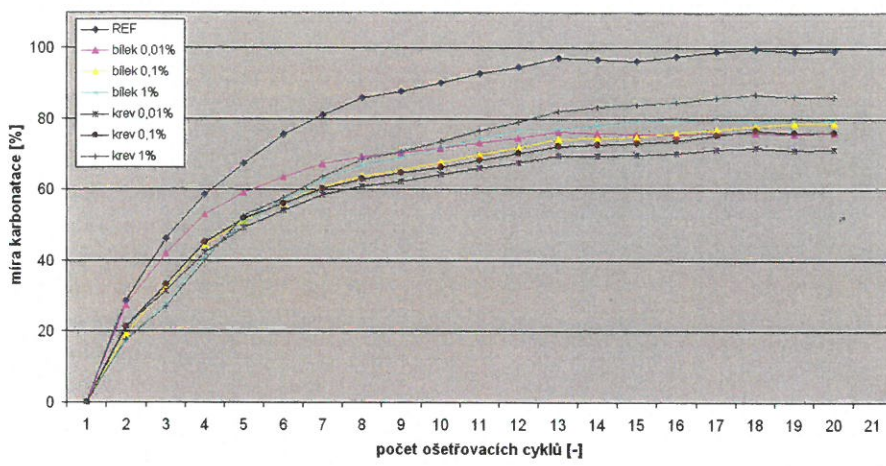
POSTUP KARBONATACE MALT - LIPIDOVÉ PŘÍSAKY



Obr. 5. Výsledky měření postupu karbonatace referenční malty bez přísad a malt modifikovaných lněným olejem a sádlem.

Obr. 6. Výsledky měření postupu karbonatace referenční malty bez přísad a malt modifikovaných vaječným bílkem a kvasnou krví.

POSTUP KARBONATACE MALT - PROTEINOVÉ PŘÍSAKY



Přísady, které byly zahrnuty do skupiny směsných modifikantů (obr. 5), vykazují vlastnosti v souladu se skutečností, že čím jsou přísady z chemického hlediska složitější, tím rozdílnější chování ve vlastnostech malt lze očekávat.

To konečně potvrzují i výsledky pevnosti v tlaku a ohybu malt se směsnými přísadami (s tvarohem a žloutkem), které jsou uvedeny v grafech na obrázcích 6 a 7.

Pevnost v tahu za ohybu²² modifikovaných malt (s výjimkou vaječného bílku) spíše klesala ve srovnání s maltou referenční.²³ V případě bílku je trend právě opačný (s rostoucím množstvím přísady pevnosti rostou).²⁴

■ Poznámky

18 Žloutek obsahuje až 30 hm. % tuků, jak udává tabulka 1.

19 Princip metody je založen na skutečnosti, že s postupující karbonatací vápenného pojiva v maltě roste v souvislosti s přeměnou Ca(OH)₂ na CaCO₃ hmotnost zkušební tělesa. Zkušební tělesa známého složení byla v pravidelných intervalech (po 72 hodinách) vážena (s přesností na tisícinu gramu), po vážení byla ošetřována ponořením a samovolným nasycením čistou pitnou vodou (po dobu 30 min) a byla sušena za standardních laboratorních podmínek (po dobu 71,5 hodiny). Nárůst hmotnosti tělesa v čase byl vyjádřen při známém složení malty a za využití stechiometrie karbonatace v hmotnostních procentech. Přitom hodnota 100% nárůstu hmotnosti odpovídá kompletní karbonataci pojiva. Přírůstky hmotnosti v čase byly zpracovány do grafu. Uvedeny jsou průměrné hodnoty z pěti měření, uvedené hodnoty nejsou zkráceny přesností vážení.

20 Hodnoty nasákavosti malt (po 24 hodinovém ponoření ve vodě) jsou uvedeny v tabulce 4.

21 Podobný trend platí pro i pevnostní charakteristiky malt s proteiny (s bílkem a krví).

22 Pevnost v tahu za 4bodového ohybu se stanovovala výpočtem mezního napětí malty pomocí měření maximálního ohybového momentu při porušení zkušební tělesa. Uvedeny jsou průměrné hodnoty z pěti měření. Chyba měření byla často blízká naměřeným odchylkám hodnot.

23 To platí překvapivě i pro malty modifikované tvarohem, kde byl předpokládán vznik kaseinátu vápenatého jako součásti pojivě matrice malty.

24 V případě bílku lze předpokládat, že se uplatňuje jeho vysoká povrchová aktivita v alkalickém prostředí, lepivost a vznik albuminátů vápenatých jako součástí pojivě matrice.

0,1 hm. % žloutku,¹⁸ kde bylo dosaženo při velmi nízké nasákavosti 2,1 hm. % téměř 70 % míry karbonatace.

Postup a celková míra karbonatace vápenných materiálů významně ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti i trvanlivost. Proto byl tento časově náročný test proveden i pro studované malty. Protože karbonatace probíhá v laboratorních podmínkách po prvním vyschnutí malty relativně pomalu, v případě studované souboru malt byl postup karbonatace zrychlen opakovaným ošetřováním malt vlhčením čistou vodou. Pro hodnocení postupu karbonatace byla zvolena nedestruktivní gravimetrická zkouška.¹⁹ Karbonatace byla sledována po dobu 75 dnů od prvního vyschnutí čerstvé malty.

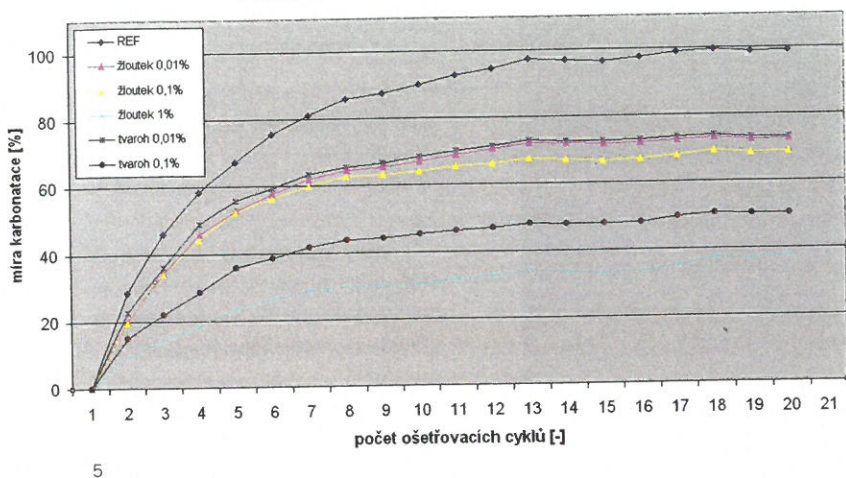
Výsledky průběhu karbonatace nepřinesly v případě vyšších obsahů přísad sádla a lněného oleje (přísad na bázi lipidů) překvapivé průběhy křivek. V souladu se sníženými hodnotami nasákavosti se potvrdilo, že s rostou-

cím obsahem vodu odpuzujících látek (zde lipidů) se snižuje nasákavost malty. Současně se potvrdilo, že s rostoucím podílem lipidů v maltě rychlost karbonatace výrazně klesá, jak je zachyceno na obr. 3. Jsou-li malty v celém objemu hydrofobizované (omezeně nasákavé), karbonatují zpravidla pomaleji než nasákavější malty.²⁰

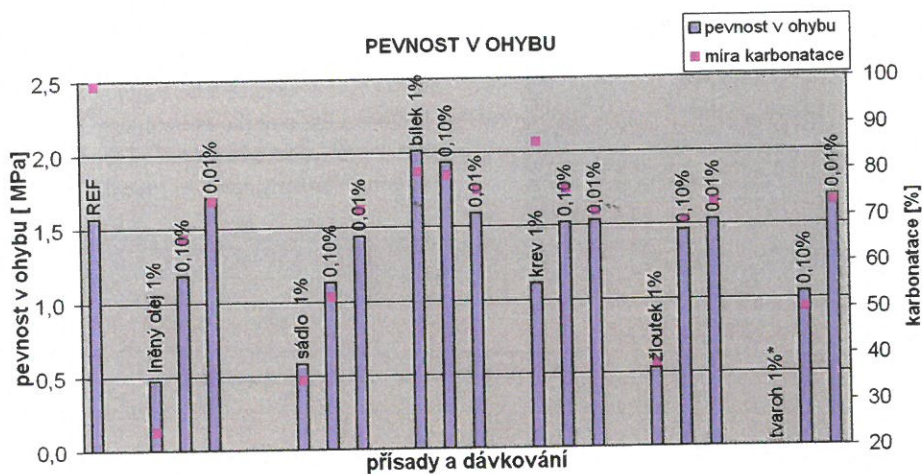
Postup karbonatace byl u všech modifikovaných malt pomalejší ve srovnání s referenční nedomodifikovanou maltou, s výjimkou malty s 1 hm. % bílku byla také nasákavost modifikovaných malt nižší ve srovnání s referenční nedomodifikovanou maltou.

U přísad s převahou bílkovin (proteinů) nebyly rozdíly tak zásadní, avšak zajímavé je zjištění, že na rozdíl od lipidových přísad u proteinových přísad s rostoucím podílem přísady míra karbonatace roste. To platí pro maltu modifikovanou jak krví, tak i bílkem.²¹ Oba průběhy jsou uvedeny na obr. 4.

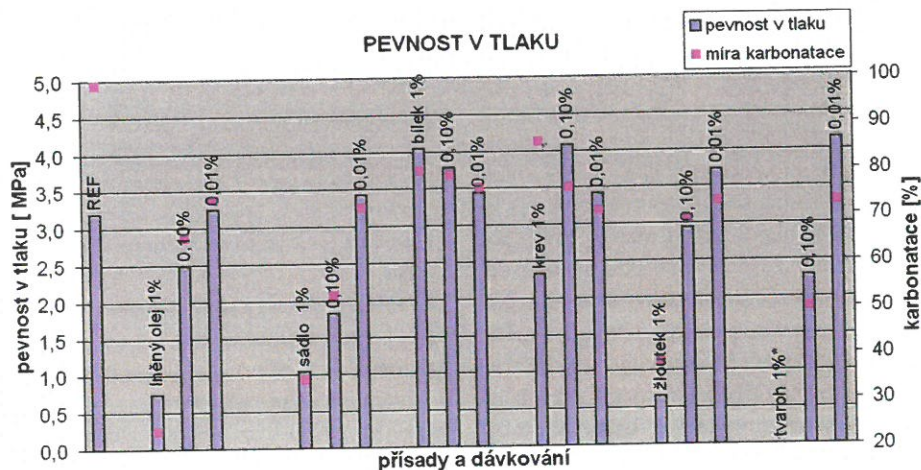
POSTUP KARBONATACE MALT - SMĚSNÉ PŘÍSDY



5



6



7

Obr. 5. Výsledky měření postupu karbonatace referenční malty bez přísad a malt modifikovaných vaječným žloutkem a tučným tvarohem.

Obr. 6. Výsledky měření pevnosti v tahu za ohybu a míry karbonatace referenční malty bez přísad a modifikovaných malt.

Obr. 7. Výsledky měření pevnosti v tlaku a míry karbonatace referenční malty bez přísad a modifikovaných malt.

Pevnosti v tlaku²⁵ byly naměřeny v relativně velkém intervalu hodnot. Protože pro posuzování pevnostních charakteristik je nezanedbatelná znalost míry karbonatace malt, je tato hodnota uvedena u každého výsledku v grafech na obrázcích 6 a 7. S výjimkou malt modifikovaných křví platí, že s rostoucí mírou karbonatace roste i tlaková pevnost malt.

Pro přehlednost jsou naměřené hodnoty zpracovány také do tabulky č. 5.

Závěr

Jak již bylo konstatováno, výzkum přinesl zajímavé a dobře interpretované výsledky zejména ve vztahu k nasákavosti a míře karbonatace modifikovaných malt. Celkově je však třeba na výsledky nahlížet spíše jako na dílčí příspěvek k tématu modifikace vápenných malt organickými přísadami. Interpretace výsledků i trendů měření není jednoznačná a výsledky opakovaně potvrzují, že se jedná o zvláště složitou oblast bádání. Ve srovnání s dosud publikovanými výsledky²⁶ je navíc možné konstatovat, že jen v hodnotách zpracovatelnosti malt modifikovaných typově blízkými přísadami (křví, tvarohem a bílkem) bylo pro 1 hm. % dosaženo jistého souladu výsledků. Ostatní zkoumané parametry vápenných malt jsou zřejmě silně ovlivněny také složením základní malty (zejména vlastnostmi kameniva), vodním součinitelem, mírou karbonatace malt nebo průběhem zkušebních postupů. Proto lze odůvodněně předpokládat, že pochopení vlivu přírodních organických přísad na vlastnosti vápenných malt by bylo vhodné studovat podle ucelené, nejlépe jednotné metodiky výzkumu, aby bylo možné dílčí výsledky vzájemně srovnávat.

Opakovaně se ukazuje, že zkoumání vlivu přírodních přísad na vlastnosti vápenných malt je na samém začátku. A v těchto fázích výzkumu není neobvyklé, když bádání přináší více otázek než odpovědí.

Článek vznikl v rámci výzkumného cíle Technologie a materiály financovaného z institucionální podpory Ministerstva kultury dlouhodobého koncepčního rozvoje (DKRVO) výzkumné organizace NPÚ.

Poznámky

²⁵ Měřeno dle ČSN EN 1015-11. Pevnost v tlaku. Uvedeny jsou průměrné hodnoty ze tří měření. Chyba měření byla zpravidla nižší než naměřené rozdíly souvisejících hodnot.

²⁶ ROVNANÍKOVÁ, P., cit. v pozn. 1. Jedná se zatím o nejobsáhlejší příspěvek k tématu.