



## **Disertační práce**

# **Antimikrobiální ochrana geopolymérů a jiných stavebních materiálů**

*Studijní program:*

P0788D270002 Technologie a materiály

*Autor práce:*

**Ing. Vojtěch Růžek**

*Školitel práce:*

prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Katedra materiálu

Liberec 2023

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou disertační práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má disertační práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

## **Poděkování**

Tuto disertační práci si přeji věnovat svým nedávno zesnulým prarodičům, Jarmile Václavíkové a Stanislavu Václavíkovi, a tímto způsobem jim poděkovat za vše, co pro mě kdy udělali.

Dále chci poděkovat svému školiteli, prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. za odborné vedení a pomoc v rámci disertační práce, doktorandského studia i v dalších projektech. Konzultantce Ing. Katarzyně Ewě Buczkowské, Ph.D. děkuji především za pomoc s výzkumem geopolymerů. Ing. Totce Bakalove, Ph.D. děkuji za pomoc s přípravou a vedením projektu SGS, publikacemi v rámci tohoto projektu a prováděním tribologických textů a Ing. Lucii Svobodové, Ph.D. děkuji za testy antimikrobiálních vlastností s využitím její inovativní metodiky.

Též děkuji Technické univerzitě v Liberci za finanční podporu mého výzkumu skrze Studentskou grantovou soutěž (SGS-2022-5066 - Antimikrobiální úpravy geopolymerů). Za administraci projektu děkuji Ing. Daniele Odehnalové.

V neposlední řadě děkuji i svým rodičům za jejich podporu při mém studiu.

## **Abstrakt**

Tato disertační práce je zaměřena na výzkum metod antimikrobiální ochrany geopolymerních materiálů pro zvýšení jejich odolnosti proti mikrobiální degradaci. Teoretická část práce se zabývá především dosavadními poznatky o geopolymerech, tedy především jejich vlastnostmi, přípravou či využitím. V další části se potom věnuje srovnáním geopolymerů s materiály na bázi portlandského cementu a mikrobiální degradací obou těchto typů materiálů. Experimentální část práce se zabývá hledáním vhodných metod antimikrobiální ochrany pomocí mnoha druhů povrchových laků a nátěrů a vlivem těchto úprav na nasákavost a otěruvzdornost geopolymerů. Součástí experimentálního výzkumu bylo také testování kovových mikročástic jako potenciální příměsí do geopolymerů, vhodné pro zlepšení antimikrobiálních vlastností těchto materiálů. Dále jsou testovány epoxidové laky modifikované pomocí kovových mikročástic a povrchová předúprava samotného geopolymery pomocí studeného, atmosférického plazmatu a je hodnocen vliv těchto úprav na vlastnosti modifikovaného geopolymery.

## **Klíčová slova**

Geopolymer, povrchová úprava, hydrofobita, otěruvzdornost, antimikrobiální vlastnosti, plazmatická úprava,

## **Abstract**

This dissertation thesis focuses on the research of antimicrobial protection methods for geopolymer materials to increase their resistance to microbial degradation. The theoretical part of the thesis deals mainly with the existing knowledge about geopolymers, i.e. mainly their properties, manufacturing methods or use. The next part of the thesis focuses on the comparison of geopolymers to Portland cement-based materials and microbial degradation of both types of materials. The experimental part of the thesis deals with the search for suitable methods of antimicrobial protection using various types of surface varnishes and coatings and the effect of these treatments on the hydrophobicity and wear resistance of geopolymers. The experimental research also included testing metal microparticles as potential additives to geopolymers, suitable for improving the antimicrobial properties of these materials. In addition, epoxy varnishes modified with metal microparticles and surface pretreatment of the geopolymer itself with cold, atmospheric plasma are tested and their effect on the properties of the modified geopolymer are assessed.

## **Keywords**

Geopolymer, surface modification, hydrophobicity, wear resistance, antimicrobial properties, plasma surface treatment

## Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů .....	10
Úvod .....	11
1. Geopolymery .....	12
1.1 Materiály pro výrobu geopolimerů .....	13
1.1.1 Metakaolin a tepelně upravené jíly .....	14
1.1.2 Odletový popílek .....	15
1.1.3 Vysokopeční struska .....	17
1.1.4 Sol-gel materiály .....	17
1.1.5 Alkalické aktivátory .....	18
1.2 Geopolymerace .....	19
1.3 Struktura Geopolymerů .....	20
1.4 Porovnání geopolimerů a portlandského cementu .....	23
1.5 Geopolymerní kompozity .....	26
1.5.1 Kompozity .....	26
1.5.2 Materiály používané pro přípravu geopolymerních kompozitů .....	28
2 Biogenní hrozby pro stavební materiály .....	30
2.1 Bakterie .....	31
2.1.1 Gramovo barvení .....	32
2.2 Řasy .....	33
2.3 Houby .....	34
2.4 Lišejníky .....	36
3 Antimikrobiální ochrana stavebních materiálů .....	37
3.1 Příměsi .....	38
3.1.1 Využití nanočástic k ochraně geopolimerů .....	38
3.2 Povrchová ochrana .....	40
3.2.1 Epoxidové pryskyřice .....	42
4 Modifikace povrchů pomocí plazmatu .....	43
4.1 Plazma .....	43
4.1.1 Definice a charakteristiky plazmatu .....	43
4.1.2 Dělení plazmatu .....	45
4.1.3 Generování plazmatu .....	46
4.2 Využití plazmatu k úpravě povrchů .....	48
4.2.1 Čištění povrchu .....	48

4.2.2 Povrchová aktivace .....	48
4.2.3 Leptání povrchu .....	49
4.2.4 Tvorba tenkých vrstev .....	49
4.2.5 Často používané pracovní plyny .....	50
5 Hydrofobie.....	51
5.1 Povrchové napětí, povrchová energie a smáčivost .....	51
5.2 Modifikace povrchové energie geopolymérů .....	53
6 Cíle disertační práce .....	55
7 Experimentální část .....	56
7.1 Použité vybavení a metody .....	56
7.1.1 Drop test .....	56
7.1.2 Tribologické testy .....	57
7.1.3 Konfokální mikroskopie .....	58
7.1.4 Testy antimikrobiálních vlastností, metodika .....	59
7.2 Geopolymerní a pískovcové vzorky .....	61
7.3 Výrobky .....	61
7.3.1 Nátěry, laky a barvy .....	61
7.3.2 Nanočástice .....	64
7.3.3 Mikročástice .....	64
7.4 Provedený výzkum.....	64
7.4.1 Hydrofobizace geopolymérů a pískovce .....	64
7.4.2 Hodnocení koeficientu tření a otěruvzdornosti vybraných vzorků .....	65
7.4.3 Hodnocení tribologických a hydrofobizačních vlastností nátěrů s příměsí nanočástic či mikročástic .....	65
7.4.4 Vliv plazmatické předúpravy na výsledné vlastnosti povrchových úprav geopolymérů .....	66
7.4.5 Hodnocení antimikrobiální aktivity geopolymérů s příměsí mikročástic .....	66
8. Hydrofobizace geopolymérů a pískovce .....	66
8.1 Výsledky penetračních a hydrofobizačních nátěrů .....	66
8.1.1 Stoprim micro .....	66
8.1.2 Lukofob klasik.....	67
8.1.3 Repesil aqua .....	68
8.1.4 Peneco nano .....	70
8.1.5 Penesil .....	71
8.1.6 Fortesil hloubková penetrace .....	72
8.1.7 Fortesil hydrofobizant.....	73

8.1.8 Repesil BKH .....	74
8.1.9 Hloubková penetrace nano.....	75
8.1.10 PENECO .....	76
8.1.11 PENECO K .....	77
8.1.12 Fortesil penetrace S .....	78
8.2 Výsledky epoxidových pryskyřic .....	79
8.2.1 CHS Epoxy 531 .....	79
8.2.2 CHS Epoxy 474 .....	80
8.2.3 CHS Epoxy 324 .....	81
8.3 Výsledky laků a barev .....	82
8.3.1 Sinepox S 2636 .....	82
8.3.2 Izolak .....	83
8.3.3 Gorepox.....	84
8.3.4 Ecolor BKH.....	85
8.3 Shrnutí výsledků .....	86
8.3.1 Hodnocení podle účinnosti .....	86
8.3.2 Hodnocení podle ceny .....	87
9 Hodnocení koeficientu tření a otěruvzdornosti vybraných vzorků.....	88
9.1 Výsledky penetračních a hydrofobizačních nátěrů .....	88
9.2 Výsledky epoxidové pryskyřice CHS Epoxy 531 .....	88
9.3 Výsledky laků a barev .....	89
9.4 Shrnutí výsledků .....	89
9.5 Analýza otěruvzdornosti na konfokálním mikroskopu.....	90
9.5.1 Výsledky vybraných penetračních nátěrů.....	91
9.5.2 Výsledky epoxidové pryskyřice CHS Epoxy 531 .....	93
9.5.3 Výsledky barev a laků.....	93
10 Hodnocení tribologických a hydrofobizačních vlastností nátěrů s příměsí nanočástic či mikročástic .....	95
10.1 Testy hydrofobity.....	95
10.2 Testy otěruvzdornosti.....	97
10.2.1 Analýza na konfokálním mikroskopu .....	101
10.3 Shrnutí výsledků .....	103
11 Vliv plazmatické předúpravy na výsledné vlastnosti povrchových úprav geopolymerů ..	104
11.1 Testy hydrofobity.....	104
11.2 Testy otěruvzdornosti.....	106



11.2.3 Analýza na konfokálním mikroskopu .....	108
11.3 Shrnutí výsledků .....	110
12 Hodnocení antimikrobiální aktivity geopolymérů s příměsí mikročástic.....	111
12.1 Fotodokumentace .....	111
12.2 Shrnutí výsledků .....	114
13 Přínosy disertační práce .....	117
Závěr .....	119
Zdroje .....	121

## Seznam použitých zkratek a symbolů

CAP	Cold atmospheric plasma
CCCWC	Cement-based capillary crystalline waterproofing coating
CoF	Coefficient of friction
EC	Escherichia coli
et al.	A jiní
Ev	Elektronvolt
hm. %	Hmotnostní procenta
KTJ/ml	Kolonie tvořící jednotky bakterií na mililitr
MBC	Minimální baktericidní koncentrace
MBD	Microbially-induced degradation
ML	Micrococcus luteus
mm	Milimetr
NMR	Nukleární magnetická rezonance
OPC	Ordinary Portland Cement
PACVD	Plasma-assisted chemical vapour deposition
PVD	Physical vapour deposition
TEOS	Tetraethyl ortosilikát
μg	Mikrogram
μm	Mikrometr

## Úvod

Geopolymery, tedy anorganické materiály vznikající polykondenzací hlinitokřemičitých materiálů (na bázi amorfního oxidu křemičitého a hlinitého) jsou velice perspektivní materiály, především pro stavebnictví, protipožární ochranu, tepelnou izolaci či dokonce fixaci nebezpečných odpadů, včetně těžkých kovů či radioaktivních látek. Předurčují je k tomu výhodné mechanické, tepelné i chemické vlastnosti, kterými v mnoha ohledech překonávají běžně používané stavební materiály, především ty na bázi běžného portlandského cementu (OPC – Ordinary portland cement), které geopolymery překonávají například pevností v tlaku, odolností vůči teplu, nižší energetickou náročností výroby i dalšími vlastnostmi. Další velkou výhodou je možnost je vyrábět z odpadních komodit, konkrétně popílků z tepelných elektráren a vysokopecní granulované strusky. Též je lze jednoduše tvarovat, především pomocí forem či 3D tisku. Mezi nevýhody však patří vyšší cena a nutnost používat silně zásadité, a tedy žíravé, aktivátory [1].

Materiály na bázi OPC (betony) i geopolymery jsou nicméně náchylné k mikrobiální degradaci (MBI – Microbially induced degradation), i přes jejich přirozené antimikrobiální vlastnosti dané jejich zásaditostí. Především ve vlhkém prostředí dochází ke kolonizaci jejich povrchu síru oxidujícími bakteriemi, které produkcí biogenních kyselých sloučenin, především sulfanu a kyseliny sírové, snižují pH jejich povrchu a umožňují kolonizaci dalšími mikroorganismy (bakteriemi, houbami, lišejníky i řasami), které povrch degradují, a to jak chemicky, tak mechanicky [13]. Jsou zkoumány různé metody, jak povrch geopolymérů i betonů ochránit, především pomocí povrchových úprav či nejrůznějších příměsí. Tyto příměsi většinou buď zlepšují antimikrobiální vlastnosti samotných materiálů, nebo chrání jejich povrch před kolonizací mikroorganismy. Příkladem může být využití nanočástic antimikrobiálně působících kovů (stříbro, měď apod.) [39] a využití ochranných laků na bázi epoxidových pryskyřic [33].

Hlavním cílem této disertační práce je výzkum dalších způsobů, jak chránit geopolymery (a jiné stavební materiály, konkrétně pískovec) proti mikrobiální degradaci, a to jak pomocí povrchové ochrany, tak příměsí do samotného geopolyméru. Jako povrchová ochrana je jednak testována řada komerčně dostupných výrobků a jejich následná modifikace pomocí antimikrobiálních činidel, konkrétně mikročástic a nanočástic. Jako antimikrobiální příměs do geopolymérů jsou též testovány mikročástice jakožto alternativa k nanočásticím, které jsou drahé a škodlivé pro životní prostředí [37], byť s vyšší účinností danou větším měrným povrchem. Též je testována povrchová předúprava pomocí plazmatu, jako metoda pro zlepšení adheze mezi povrchem geopolyméru a povrchovou

úpravou pro zlepšení výsledných užitečných vlastností, u které byla již potvrzena schopnost výrazně zvýšit smáčivost povrchu geopolymery [2].

## 1. Geopolymery

Geopolymery jsou anorganické materiály vznikající polykondenzací hlinitokřemičitých materiálů, většinou hlinitokřemičitých hornin, například jílu, nejběžnějších látek v zemské kůře, v silně zásaditém prostředí za normálních podmínek (za pokojové teploty a tlaku). Dochází tím ke vzniku kovalentních vazeb Si-O-Al-O a přechodu hlinitokřemičitanů do dalších forem, například polysialátů. Tato reakce imituje přírodní procesy zpevňování hornin a vzniká při ní zeolitická (mikroporézní) trojrozměrná struktura. [1][2]

Historie využití geopolymery sahá již do dob antiky, kdy například Římané pro stavbu využívali tzv. Římský beton, který se vyráběl z páleného vápna (oxidu vápenatého), mořské vody, sopečného popela (pucolánu) nebo sopečného skla (tufu) a dalších drcených hornin sloužících jako kamenivo. Hydroxid vápenatý, vznikající „hašením“ vápna ve směsi vytvářel zásadité prostředí a reagoval s pucolánem, čímž vytvářel specifickou strukturu. Tento Římský beton sice nedosahoval mechanických vlastností moderních produktů, ale oproti nim je mnohem odolnější vůči zvětrávání, a tedy i trvanlivější, navíc se s časem ještě dále zpevňoval a byl odolnější proti mořské vodě (která ho též dodatečně zpevňovala). Soli obsažené v mořské vodě totiž reagují v tekuté směsi s vulkanickými horninami (např. phillipsitem) a vytváří pevné minerály, například tzv. toberomorit hlinitý, který prorůstal strukturou betonu a vytvářel zpevňující mřížku. Díky tomuto efektu postupného prorůstání krystalů toberomoritu měl římský beton dokonce i jisté samoopravné vlastnosti, kdy rostoucí krystaly zaplňovaly vzniklé praskliny. Samotné slovo „pucolán“ je odvozené od názvu města Pozzuoli, které leží na úpatí Vesuvu a kde byl tento materiál těžen. [1][5]

Pokusy o alkalickou aktivaci a vytvrzování pískových materiálů poprvé proběhly ve třicátých letech 20. století v Německu. Další studie proběhly například v šedesátých letech v Gluchovského institutu v Kyjevě, konkrétně zde byla rozpouštěna struska pomocí hydroxidu sodného a vodního skla. V Sovětském Svazu byly geopolymery vyráběny pod názvem gruntocemy (doslova „půdní cementy“, též „geocemy“). Jejich výzkumem se v SSSR zabýval V. D. Glukhovský z Kyjeva, který svou hlavní publikaci (Geocemy) publikoval v roce 1953. Ve Východní Evropě se gruntocemy používaly například ke stavbě železničních pražců, nicméně našly využití i při konstrukci obytných domů. Například v roce 1990 byl ve městě Novokuzněck postaven panelový dům z betonu vyrobeného z alkalicky aktivované směsi strusek a elektrárenských popílků. Název geopolymer pak poprvé zavedl Joseph Davidovits v 80. letech. Definoval jej jako „látku vznikající anorganickou

polymerací“, přičemž jeho definice byla později rozšířena o alkalickou aktivaci aluminosilikátových látek, neboť původní definice platila pro jakýkoliv anorganický polymer. V Československu byly geopolymery poprvé zkoumány okolo roku 1970. Dnes je v České Republice vyrábí firma České Lupkové závody, a.s. Nové Strašecí, a to pod obchodním názvem Baucis. Vyrábí je z lokálně těženého jílovce. [1][3]

Krom přírodních materiálů (například metakaolinů) lze geopolymery syntetizovat například z bezuhlíkových popílků z tepelných elektráren (anglicky *fly ash*). Tyto popílků jsou složené především z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, oxidu železitého a oxidu vápenatého a běžně se využívají pro výrobu cementu či výplňových materiálů. Dále lze jako základ pro výrobu geopolymérů použít například vysokopecní strusku (materiál vznikající při výrobě železa bohatý na oxidy křemíku, hliníku a vápníku) či materiály vyrobené synteticky pomocí metody sol-gel, konkrétně syntetický kaolinit lze připravit reakcí isopropoxidu hlinitého a tetraethyl ortosilikátu (TEOS). [43][46][47]



**Obr. 1** – Ukázka geopolyméru [4]

## 1.1 Materiály pro výrobu geopolymérů

Geopolymery lze připravovat z různých materiálů, a to jak přírodních, tak antropogenních. Tyto materiály musí mít především vysoký obsah oxidu hlinitého a křemičitého, který umožňuje reakci s alkalickým aktivátorem. Specifickým požadavkem je, aby byly tyto oxidy alespoň částečně v amorfni formě. Prekurzorové materiály s vysokým podílem amorfni složky lze geopolymérizovat za pokojové teploty a s nižší koncentrací zásaditých roztoků, zatímco pro prekurzory s nízkým podílem amorfni složky je potřeba zvýšená teplota a vyšší koncentrace alkalického aktivátoru, aby se překonala vyšší stabilita krystalové mřížky daná energetickou výhodností takové struktury. Nejčastěji jsou využívány

metakaoliny, odletové popílký (fly ash) a vysokopecní strusky, nicméně materiál pro výrobu geopolymery je možné vyrobit i synteticky, například pomocí sol-gel metod. [1]

Obecně se jedná o tzv. latentně hydraulické látky, které při přidání aktivátoru tuhnou a tvrdnou, a to jak na vzduchu, tak pod vodou (hydratace). Tohoto jevu se využívá i při výrobě běžného cementu, kde jako aktivátor slouží oxid vápenatý (CaO), který je základní součástí cementu. [1]

Latentně hydraulické látky (pucolány) se dělí na umělé a přírodní. Mezi přírodní latentně hydraulické látky patří především látky vulkanického původu, například sopečný popel, sopečné sklo, sopečná pemza, vulkanické tufy (zeolity) a další. Tyto látky jsou tvořeny především oxidem křemičitým a oxidem hlinitým, jejichž obsah se obvykle pohybuje nad 70% celkové hmotnosti. Krom toho obsahují další oxidy. [1]

Umělé latentně hydraulické látky se pak dělí na vedlejší produkty při zpracování jiných materiálů a pálené jílové materiály. Vedlejšími produkty s latentně hydraulickými vlastnostmi jsou především granulované vysokopecní strusky (z výroby železa) a elektrárenské popílký. Pálené materiály své latentně hydraulické vlastnosti získávají až tepelnou úpravou, byť mohou také vznikat jako vedlejší produkty zpracování, nicméně lze použít i přírodní materiály, například lupky nebo kaolinit. [1]

### **1.1.1 Metakaolin a tepelně upravené jíly**

Metakaoliny jsou pucolánové materiály vyráběné pomocí tepelné a granulometrické úpravy jílovců a plavených kaolinů o stabilním chemickém složení, čímž se zajišťují homogenní vlastnosti výsledného geopolymery. Tepelná úprava je nutná pro získání pucolánových vlastností. Metakaolin lze také využít též jako plnivo do betonů, maltových směsí či izolačních systémů, kde zvyšuje pevnost, mrazuvzdornost či teplotní odolnost. Hlavními výhodami metakaolinu je nízký obsah nečistot, vysoký obsah oxidu křemičitého i hlinitého a málo proměnlivé chemické složení oproti jiným materiálům, díky čemuž mají metakaolinové geopolymery předvídatelné a stabilní mechanické i chemické vlastnosti. [48][49]

V České republice je výrobcem a dodavatelem metakaolinů firma České Lupkové závody a.s, která je vyrábí z jílovce. Metakaolin používaný k výrobě stavebních materiálů (včetně geopolymery) má obchodní značku Mefisto L05 a jeho složení je specifikováno v tabulce 1. 90% částic tohoto metakaolinu má průměr do 10  $\mu\text{m}$ . [50]

**Tabulka 1 – Složení metakaolinu Mefisto L05 [50]**

	<b>Typický obsah (hm. %)</b>	<b>Garantovaný obsah (hm. %)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54,1	Max. 57
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	40,1	Min. 38
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,8	Max. 2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,1	Max 1,8
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,8	Max. 0,9
<b>MgO</b>	0,18	Max. 0,4
<b>CaO</b>	0,13	Max. 0,2

Krom kaolinitu lze využívat i jiné jílové minerály, například montmorillonit, illit či halloysit. Tyto jílovité suroviny v přírodě vznikají zvětráváním hornin obsahujících velké množství živců, hydrotermálním rozkladem těchto hornin či sedimentací. Dělí se na jíly, jílovce, lupky, jílovité břidlice a slínovce. Je možné využívat i materiály nevhodné pro keramický průmysl, které obsahují ionty železa či větší množství oxidu hlinitého či titaničitého. Mezi tyto odpadní jílovité materiály se řadí především kaoliny, dále dickity či narcity. Tyto látky mohou být tepelně upraveny v rozmezí 600-750°C za vzniku metakaolinů. Úpravou za ještě vyšší teploty (přes 1000 °C) pak vzniká Mullit, který je složkou porcelánu či se například využívá ve formě skelné vaty jako tepelná izolace. [1] [111]

### 1.1.2 Odletový popílek

Odletový popílek z pálení uhlí se dle směrnice ASTM C 618 mezinárodní standardizační organizace ASTM International dělí na třídu F (Class F), která vzniká spálením antracitu či černého uhlí, a třídu C (Class C), vznikající spálením hnědého uhlí či lignitu. Tato směrnice standardizuje odletový popílek a přírodní pucolány pro využití k výrobě betonu. V češtině se popílků třídy F často označují jako černouhelné a popílků třídy C jako hnědouhelné. [1][55]

Popílek třídy F má pucolánové vlastnosti a obsahuje méně než 7% oxidu vápenatého (CaO), díky čemuž je pouze latentně hydraulický a pro vytvrzování musí být smíchán s aktivátorem (například právě oxidem vápenatým, neboli páleným vápnem). Popílků třídy C obsahují velké množství oxidu vápenatého (často přes 20%, což je hranice pro zajištění hydraulických vlastností) a pro vytvrzování často není potřeba přidávat aktivátor. [56]

**Tabulka 2** – Ukázkové složení odletového popílku třídy F [54]

	<b>Obsah (hm. %)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,45
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29,61
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,72
<b>CaO</b>	3,47
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,76
<b>MgO</b>	1,3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,54
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,53
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,31
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,27
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,17

**Tabulka 3** – Ukázkové složení odletového popílku třídy C [59]

	<b>Obsah (hm. %)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	57,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,34
<b>CaO</b>	11,64
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,79
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,44
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,04

Geopolymery připravené z odletových popílků mají mezi geopolymery obecně vyšší pevnost a trvanlivost, především díky vhodnému tvaru a velikosti částic, nicméně popílky mohou obsahovat toxické látky či těžké kovy, což představuje riziko kvůli možnému uvolňování do životního prostředí [1].

Pro přípravu geopolymérů lze použít i odletový popílek se zbytkovým obsahem uhlíku. Při testování vlivu odletového popílku se 76,89 hm. % uhlíku bylo zjištěno, že při obsahu 6 % hmotnosti geopolymerního cementu mechanické vlastnosti kompaktního geopolymery snižuje pouze nepatrně, navíc v rámci statistické chyby. Mechanické vlastnosti vypěněného geopolymery takový popílek



dokonce zlepšuje, pravděpodobně díky snižování míry kolapsu pórů při vytvrzování. Takto připravené geopolymery si též zachovávají vysokou tepelnou odolnost. Krom toho vysokouhlíkatý odletový popílek zvyšuje smáčivost povrchů geopolymérů a barví je do odstínů tmavě šedé či černé, viz Obr. 2. Jedná se tedy o potenciálně užitečný výplňový či barvicí materiál pro výrobu geopolymérů. [2][57][58]



**Obr. 2** – Geopolymery s 0 hm. % (a), 5 hm. % (b) a 10 hm. % (c) vysokouhlíkatého odletového popílku

### 1.1.3 Vysokopecní struska

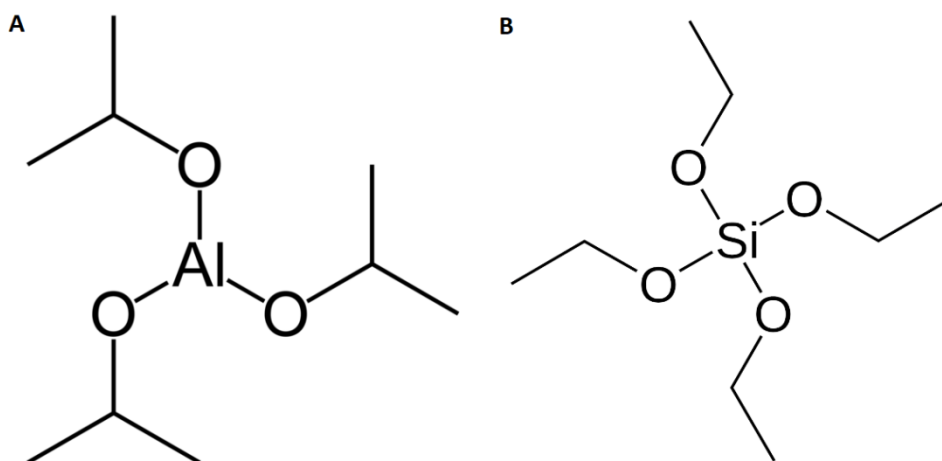
Vysokopecní struska je vedlejší produkt procesu prvotního zpracování železa ve vysoké peci, při kterém je železná ruda, obvykle tvořená oxidy či kombinovanými oxidy železa, redukována pomocí koksu (čistého uhlíku) a vápence jakožto tavidla za vzniku strusky a surového železa (tvrdá a křehká forma železa s vysokým obsahem uhlíku a dalších příměsí). Pokud tato struska vychladne pomalu, je pro výrobu geopolymérů a cementu nepoužitelná, neboť rekrystalizuje. Pokud je zchlazena rychle, zůstane ve skelné formě a získá latentně hydraulické vlastnosti. Jedním ze způsobů rychlého chlazení je granulace, při které je struska vháněna do vody. Platí, že čím vyšší podíl skelné fáze struska má, tím výraznější jsou její latentně hydraulické vlastnosti. [1]

Geopolymery vyrobené z vysokopecní strusky (či alespoň s jejím obsahem) mají obecně lepší mechanické vlastnosti (včetně pevnosti v tahu a tlaku) ve srovnání s jinými druhy geopolymérů (včetně těch z elektrárenských popílků). Důvodem tohoto jevu je například přítomnost iontů železa ve struktuře. Nicméně zároveň se rychleji vytvrzují, což může představovat problém při praktickém využití. [60]

### 1.1.4 Sol-gel materiály

Neobvyklou metodou přípravy hlinitokřemičitého materiálu pro přípravu geopolymérů je syntéza pomocí metody sol-gel, což je skupina metod syntézy založená na přeměně koloidní suspenze na gel, ve kterém vzniká před odpařením rozpouštědla trojrozměrná struktura, metody sol-gel se využívají například pro výrobu keramiky, tenkých vrstev či aerogelů.

Pro výrobu geopolymérů lze využít například syntetický kaolinit, jehož prekurzorový materiál lze vyrobit pomocí reakce isopropoxidu hlinitého a tetraethyl ortosilikátu (látky používané jako zdroje hliníku a křemíku v organické syntéze). V tomto konkrétním případě byly tyto dvě látky v pravidelných intervalech přidávány do deionizované vody a následně byla směs po dobu 24 hodin míchána, 36 hodin sušena a následně rozemleta za zisku prekurzoru, který byl na syntetický kaolinit přetvořen rozpuštěním v roztoku hydroxidu draselného a autoklávováním za 240°C po dobu od 48 hodin do jednoho týdne. Následně byl produkt ještě přefiltrován a dalších 24 hodin sušen. Tento přístup, byť je zdoluhavý a energeticky náročný, umožňuje vyrábět geopolymerní materiál o specifickém složení (především lze řídit poměr hliníku a křemíku, oproti přírodním metakaolinům, odletovému popílku či vysokopecní strusce, jejichž složení se může výrazně lišit. Tento postup může být dle studie autorů Tsai et al. vhodný například pro medicínské využití geopolymérů. [63]



**Obr. 3** – Chemické vzorce isopropoxidu hlinitého (A) a tetraethyl ortosilikátu (B) [64][65]

### 1.1.5 Alkalické aktivátory

Jako aktivátory se obvykle používají zásadité roztoky vodního skla (alkalických křemičitanů), hydroxidů alkalických kovů (obvykle hydroxid sodný či draselný) nebo směsi těchto látek, například z důvodu snížení cen kvůli nižším cenám hydroxidů oproti vodnímu sklu. Aktivátory je možné používat v tekuté formě či v práškové formě, která je smíchána s práškovým pojivem a následně je směs rozpuštěna ve vodě. Využití aktivátorů na bázi draslíku vede k vyšší pevnosti v tahu výsledného geopolyméru, pravděpodobně díky lepší tvorbě gelu v přítomnosti draselných iontů, které mají oproti sodným iontům větší poloměr a díky tomu nedochází k takové tvorbě výkvětů. [1]

Vodní sklo se vyrábí z pevného křemičitanu sodného, který se vyrábí tavením křemičitého písku v přítomnosti alkalických tavidel (oxidů či hydroxidů alkalických kovů), který je následně rozpuštěn ve vodě za vysoké teploty a tlaku. Jako křemičitan sodný se označují sloučeniny se vzorcem  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,

obecně ve vodním sklu převládá oxid křemičitý (66-79% hmotnosti), tomuto poměru se říká křemičitý modul. [1]

## 1.2 Geopolymerace

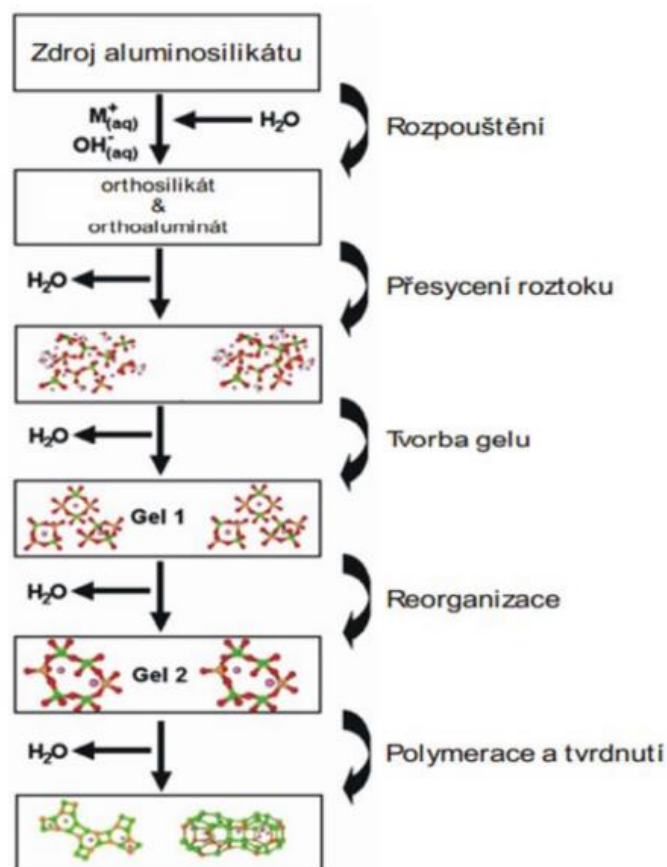
Též nazývaná vytvrzování. Tato exotermní reakce nastává, pokud je hlinitokřemičitý materiál v roztoku s pH vyšším než 12, kterého se dosahuje použitím tzv. „aktivátoru“, obvykle tvořeném roztokem hydroxidu a oxidu alkalického kovu (draslík nebo sodík). Přestože je celý proces podobný výrobě plastů, mají geopolymery vlastnosti bližší keramickým materiálům. Nejčastěji využívaný mechanismus udává několik kroků reakce. [1][2]

- Rozpuštění hlinitokřemičitanu reakcí s hydroxylovými ionty.
- Reorientace iontů a vznik hlinitokřemičitých oligomerů z přesyceného roztoku.
- Polykondenzace oligomerů a vznik trojrozměrné struktury.
- Spojení tuhých částic a vznik polymerní struktury.

Na začátku procesu reagují hydroxilové ionty s povrchem hlinitokřemičitanu a narušují kovalentní vazby Si-O-Si, Si-O-Al a Al-O-Al, za předpokladu, že materiál je amorfní či sklovitý. Do roztoku jsou uvolňovány ionty křemíku a hliníku, přičemž jednodušeji se uvolňují ionty hliníku. Platí, že čím vyšší pH, a tedy větší koncentrace hydroxylových iontů, tím reakce probíhá rychleji. [1]

Rychlost rozpouštění je též ovlivňována kationtem alkalického kovu, konkrétně záleží na iontovém poloměru, jehož nižší velikost vede k rychlejšímu vytváření stabilních iontových párů s oligomery přítomnými v roztoku. Proto je například rozpouštění rychlejší v roztoku NaOH, než v KOH. [1]

Samotná polymerace pak probíhá polykondenzací, tedy vznikem kovalentní vazby mezi oligomery za uvolňování molekul vody. Při této konečné fázi geopolymerace vzniká zeolitická struktura, která je zároveň posledním stupněm přirozené přeměny hlinitokřemičitanů obsahujících sodnou či draselnou složku, které jsou běžně označovány jako Zeolity neboli vroucí kameny (tento název vznikl proto, že ve svých pórech zadržují vodu, která při zahřívání uniká a vyvolává tak zdání „vaření“). Geopolymerace je tedy v podstatě napodobení a výrazné urychlení přírodního procesu vytvrzování hornin. [1]



Obr. 4 – Zjednodušený princip geopolymerace [6]

### 1.3 Struktura Geopolymerů

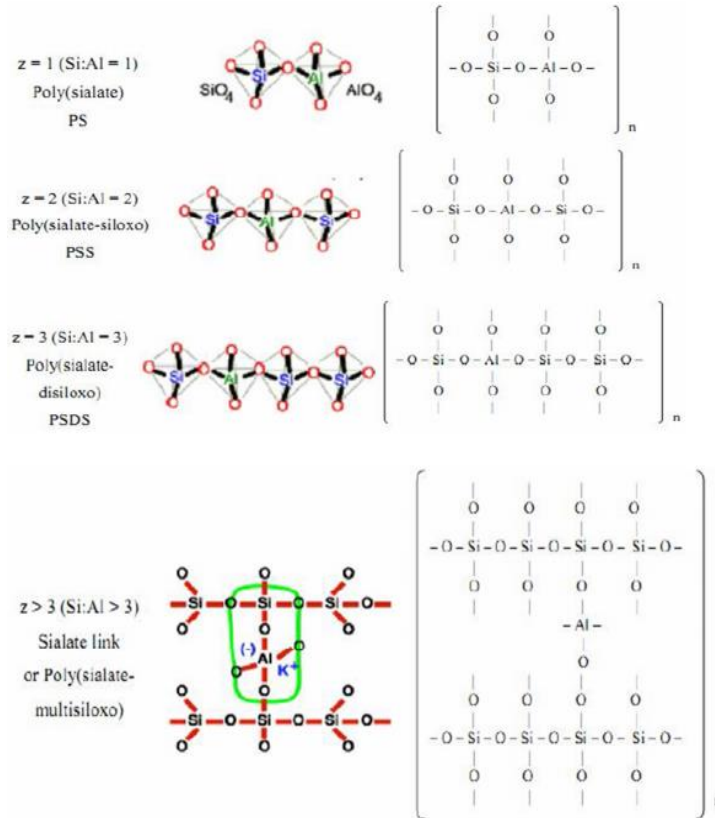
Základem geopolymerů je třírozměrná hlinitokřemičitá fáze s následujícím empirickým vzorcem.



Kde M je jednomocný kation, z je přirozené číslo značící počet jednotek SiO<sub>2</sub> a n stupeň polymerizace. [6] [7]

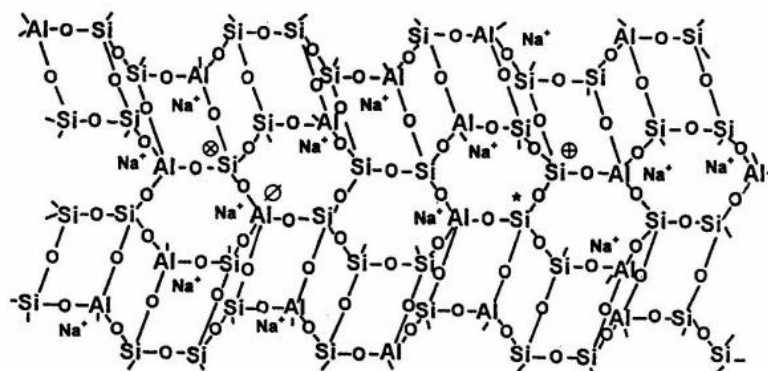
Hliník a křemík spolu s kyslíkem tvoří částečně krystalickou strukturu tvořenou náhodně uspořádanými tetraedry, ve kterých figurují jako centrální atom a můžou se vzájemně nahrazovat, neboť záporný náboj hliníku může být ve struktuře kompenzován přítomností alkalického kovu (především sodíku nebo draslíku) nebo jiného kationtu. V polymerních řetězcích se též mohou objevovat další vazby, což vede k zesíťování struktury, nicméně k tomu může dojít pouze v případě, že je poměr atomů křemíku a hliníku větší než 2. Podle tohoto poměru se polysialáty též dělí. [1][6][7]

- Poly(sialát) – Si:Al = 1:1
- Poly(siloxo-sialát) – Si:Al = 2:1
- Poly(disiloxo-sialát) – Si:Al = 3:1
- Poly(multisiloxo-sialát) – Si:Al > 3:1



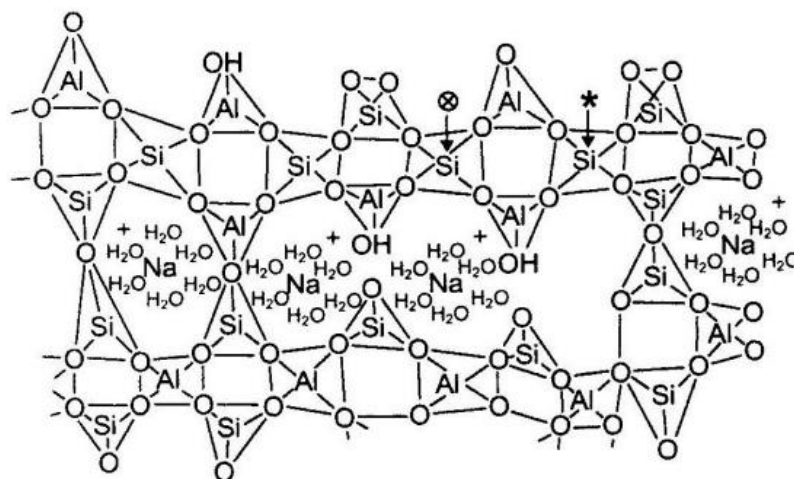
Obr. 5 – Druhy polysialátů [6]

Podle Josepha Davidovitse (viz Obr. 4) dochází v geopolymeru ke vzniku struktur, konkrétně sialátových řetězců propojených příčnými vazbami, které lze považovat za nanovláknna. Též jsou do struktury geopolymeru zabudovány ionty alkalického kovu. [8]



Obr. 6 – Davidovitsův model struktury geopolymerů [8]

Geopolymery jsou též do jisté míry podobné skelným materiálům, například mají podobná spektra při spektroskopii nukleární magnetické rezonance (NMR). Na základě této podobnosti vytvořila Valeria F. F. Barbosa skelný model struktury geopolymerního pojiva (viz Obr. 7). Tento model však nebere v potaz absenci vody ve struktuře skla a jeho neporéznost. [8]



**Obr. 7** – Barbosin model struktury geopolymérů [8]

Pokud jsou ve struktuře geopolymery přítomné příměsi (např. železo či vápník), ovlivňují jak proces geopolymrace, tak výsledné vlastnosti materiálu. Vápník ve formě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů na sebe v aktivačním roztoku váže hydroxylové ionty, čímž vytváří hydroxid vápenatý, který snižuje pH roztoku a ovlivňuje tak procesy rozpuštění či srážení. Pokud je koncentrace hydroxidu sodného dostatečně nízká, vzniká v takové směsi amorfni gel tvořený hydrátem křemičitanu vápenatého, čímž vzniká druhá fáze, jež zvyšuje celkovou pevnost geopolymery. Tímto způsobem je vysvětlována vyšší pevnost geopolymery vytvářených ze strusek z vysokých pecí. Železné ionty v roztoku fungují podobně a díky vychytávání hydroxylových iontů zpomalují rozpuštění hlinitokřemičitanů. Mimo to jsou geopolymery s příměsí železa na sebe například schopny lépe vázat arzen [1].

Strukturu geopolymery, a tedy jeho vlastnosti (včetně mechanických, tepelných, chemických apod.) ovlivňuje mnoho dalších faktorů, včetně podmínek reakce, typu geopolymerního pojiva, alkalického aktivátoru, příměsí či poměru křemíku a hliníku v geopolymery. Při nízkých poměrech ( $\text{Si}:\text{Al} < 1,4$ ) není struktura geopolymery homogenní a je vysoce pórovitá. S růstem tohoto poměru se zvyšuje homogenita materiálu a klesá pórovitost, což vede ke zlepšování mechanických vlastností. Míra, kterou poměr křemíku a hliníku ovlivňuje výsledné vlastnosti geopolymery, je zvyšována použitím draselného aktivátoru. Pokud je použita směs draselného a sodného aktivátoru, případně čistě draselný aktivátor, je možné dosáhnout homogenních vlastností i s nižšími poměry křemíku a hliníku. [88]

## 1.4 Porovnání geopolymérů a portlandského cementu

Portlandský cement je nejčastěji využívaným druhem cementu a základní složkou výroby betonu a malty. Jedná se o mletou, kamenitou směs tvořenou převážně oxidem vápenatým (páleným vápnem – 65%) a oxidem křemičitým (silikou – 21%), dále například oxidem hlinitým (5,6%) či oxidem železitým (3,4%), přičemž tyto látky jsou přítomny především v následujících formách [15].

- Trikalciumpsilikát -  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$ , triviálním názvem alit, běžně označován jako  $\text{C}_3\text{S}$ .
- Dikalciumpsilikát -  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ , triviálním názvem belit, běžně označován jako  $\text{C}_2\text{S}$ .
- Tetrakalciumaluminátferit -  $(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , triviálním názvem celit, běžně označován jako  $\text{C}_4\text{AF}$ .
- Trikalciumaluminát -  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , běžně označován jako  $\text{C}_3\text{A}$

Vyrábí se mletím a pálením směsi uhličitánu vápenatého (ve formě vápence, křídly či jiných hornin), oxidu křemičitého (ve formě písku či jílu, lze však použít i staré sklo), bauxitu (jakožto zdroje oxidu hlinitého, lze však použít i recyklovaný hliník), železné rudy (jakožto zdroje oxidu železitého, lze však použít i recyklované železo či elektrárenský popílek), sádrovce a dalších přísad. Tato směs je při rozpuštění ve vodě hydratována a tuhne díky vzniku hydroxidu vápenatého (díky čemuž může cement tuhnout i pod vodou). Geopolymer se tedy od portlandského cementu liší především reakcí, která probíhá při tuhnutí. Zatímco v geopolymerech probíhá polykondenzace, v cementu probíhá hydratace. Z toho pramení i velká výhoda, kterou má portlandský cement oproti geopolymerech. Cement stačí smíchat s vodou, zatímco geopolymery vyžadují aktivační roztoky pro dosažení vysokého pH. Tyto roztoky jednak zvyšují cenu geopolymerech, a jednak představují logistický a potenciální zdravotní problém díky své vysoké zásaditosti a tedy žíravosti. [9][10]

**Tabulka 4 – Složení Portlandského cementu [9]**

Constituent	Ordinary Portland cement % by Weight
Lime (CaO)	64.64
Silica (SiO <sub>2</sub> )	21.28
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.60
Iron Oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.36
Magnesia (MgO)	2.06
Sulphur Trioxide (SO <sub>3</sub> )	2.14
N <sub>2</sub> O	0.05
Loss of Ignition	0.64
Lime saturation factor	0.92
C3S	52.82
C2S	21.45
C3A	9.16
C4AF	10.2

Běžný portlandský cement je základní složkou betonu (konkrétně cementového betonu – cement concrete – alternativně může být místo cementu použit asfalt, sádra či jiné látky), který je světově

nejpoužívanějším kompozitním materiálem pro stavbu budov, a to jak pro stavbu základů, tak svislých i vodorovných prvků. Cement v něm ve své hydratované podobě slouží jako pojivo a matrice. Krom něj beton obsahuje ještě plnivo (často též nazývané kamenivo, sloužící pro vytvoření odolné tlakové kostry, která vzniká díky vzájemnému zaklínění jednotlivých zrn, což zvyšuje celkovou pevnost v tlaku), pro které je obvykle používán písek, štěrk či kamenná drť (o různé velikosti částic). Krom toho jsou obvykle do betonu přidávány i další přísady, například kovová či polymerní vlákna (sloužící pro zvýšení pevnosti v tahu a za ohybu), další minerální či tekuté příměsi a urychlovače či superplastifikátory, které zlepšují zpracovatelnost a konzistenci betonové směsi. Kombinací betonu a železné či ocelové výztuže pak vzniká železobeton (reinforced concrete), který oproti samotnému betonu lépe snáší tahové zatížení. [61][62]

Geopolymery mají proti betonům vyrobeným z portlandského cementu lepší některé mechanické vlastnosti, především výrazně vyšší pevnost v tlaku (okolo 100 MPa u geopolimerů, u cementu běžně 30 MPa, se speciálními úpravami až 60 MPa). Nižší je naopak například pevnost v tahu a za ohybu. Nicméně tento jev lze kompenzovat pomocí výztuží používaných u klasických betonů, například tyčí z uhlíkové či antikorozi oceli. Nicméně pro výrobu geopolymerních kompozitů nelze využívat žádné lehké kovy či jejich slitiny, dokonce ani běžné sklo. Tyto látky totiž díky silné zásaditosti geopolimerů rychle ztrácí svou pevnost. Pokud chceme vyrobit geopolymerní kompozit na bázi skleněných vláken, je nutné použít alkalivzdorná skelná vlákna, vyrobená například z organických polymerů. [1]

Jednou z nejvýznamnějších výhod je vyšší tepelná odolnost geopolimerů. Zatímco beton při zahřátí na teplotu nad 300°C rychle degraduje díky tepelnému rozkladu, při kterém navíc dochází k uvolňování toxických látek. Geopolymery jsou stabilní až do bodu roztavení, který se pohybuje okolo teploty 1265°C. Nicméně i tak dochází při jejich zahřívání k určitým změnám ve struktuře či složení. V teplotním intervalu 100-200°C dochází ke zvyšování pórovitosti a poklesu hmotnosti v důsledku uvolnění vody vázané (hydratované) ve struktuře. Při dalším zvyšování teplot dochází k dalšímu poklesu hmotnosti, například při teplotách vyšších než 600°C pravděpodobně dochází k rozpadu sialátových vazeb a uvolňování hydroxilových iontů. Při dalším zvyšování teplot (nad 800°C) dochází ke snižování pórovitosti, pravděpodobně v důsledku částečného natavení či slinování geopolimerů do kompaktnější struktury. Tyto změny jsou však výrazně méně destruktivní, než změny v betonu vystavenému příliš vysokým teplotám. [1]

Geopolymery mají dále nízkou tepelnou vodivost, kterou lze navíc ještě snížit pomocí jejich vypěnění pomocí práškového hliníku, který v tekuté geopolymerní směsi reaguje s alkalickými



látkami, například s hydroxidy, přičemž se uvolňuje plynný vodík, což dělá z geopolymérů ideální materiály pro výrobu pasivní protipožární ochrany. [1] [6]

Geopolymery jsou též mnohem odolnější proti chemickým vlivům, díky čemuž jsou vhodné pro využití za zhoršených podmínek, například při kyselých deštích, čističkách odpadních vod či komínů. Krom toho vykazují i výrazné adsorpční schopnosti, což je činí potenciálně využitelnými například při samotném čištění odpadních vod, kde mohou sloužit například jako adsorbenty či filtrační média. Za tímto účelem mohou být i funkcionalizovány antibakteriálními činidly, například kovovými nanočásticemi. Krom toho jsou schopné i zapouzdřovat různé částice, které jsou při geopolymeraci zabudovány do struktury a nehrozí tak jejich únik do okolního prostředí. Díky tomu je možné je využít k depozici nebezpečného odpadu či jiných odpadních komodit, například průmyslových či elektrárenských spalin. [1][2][11]

Hlavní výhodou geopolymérů je však výrazně nižší spotřeba energie při výrobě a nižší emise. Pro výrobu geopolymerních cementů je potřeba přibližně 1230-1310 MJ/t, přičemž většina energie je spotřebována na výpal jílovitých materiálů, při výrobě portlandského cementu je spotřebováván téměř trojnásobek, okolo 3500 MJ/t, například při pálení vápna. Při výrobě portlandského cementu je též produkováno velké množství oxidu uhličitého (přibližně jedna tuna na tunu cementu), přičemž toto množství nelze výrazně snížit, neboť oxidu uhličitého je nevyhnutelným vedlejším produktem pálení vápna. V roce 2005 představovala produkce cementu zdroj 1,8 miliardy tun oxidu uhličitého, což odpovídá přibližně 8% jeho celkových emisí v tomto roce. Při produkci geopolymérů jsou emise geopolymérů o 50-80% nižší, především díky nižším nárokům na teplotu (což tedy snižuje energetické nároky). Pro výrobu cementu je nutné dosahovat teploty až 1500°C, u geopolymérů stačí 600-700°C, a to pro tepelnou úpravu jílovitých složek [1].

Na druhou stranu je hlavní nevýhodou geopolymérů nutnost jejich alkalické aktivace, což jednak představuje logistický problém, vzhledem k nutnosti jejich nákupu či výroby, distribuce i složitějšího použití na místě, vzhledem k jejich silné zásaditosti (žíravosti). Materiály na bázi běžného portlandského cementu stačí smíchat s vodou. Druhou nevýhodou je pak riziko proměnlivého složení a struktury materiálů používaných pro jeho výrobu, a to především popílků či strusky. Proměnlivé složení aktivátorů i pojiv vede k nesourodým vlastnostem výsledného materiálu, což představuje problém například z hlediska tvorby norem či bezpečnosti. Oproti tomu složení a vlastnosti portlandského cementu jsou jasně dané. Nicméně tento problém by šlo řešit přijetím adekvátních norem pro složení geopolymerních pojiv a používaných aktivátorů. [1]

## 1.5 Geopolymerní kompozity

Přestože geopolymery sám není kompozitním materiálem (při procesu jeho vytvrzování dochází k polymerizaci oligomerů polysialátů a vzniku zeolitické 3D struktury), bývá většinou používán v podobě kompozitního materiálu, což umožňuje vyřešit jeho slabé stránky či dále zlepšit jeho žádané vlastnosti.

### 1.5.1 Kompozity

Kompozitní materiály, nebo krátce kompozity, jsou takové materiály, které jsou složené ze dvou nebo více materiálních složek, které se od sebe výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními či chemickými vlastnostmi. Charakteristický je tzv. synergický efekt, tedy zlepšení výsledných vlastností kompozitu nad rámec prostého součtu vlastností jednotlivých složek. Složky kompozitu se obvykle dělí na matrici, tedy spojitou a obvykle poddajnější složku (například právě geopolymery) a výztuž, pevnější a nespojitou složku (například železné tyče v železobetonu). Historicky prvním kompozitem byly pravděpodobně cihly z nepálené hlíny se slámou [3].

Matrice – Spojitá složka fungující jako pojivo a ochrana výztuže. Obvyklá je nižší pevnost v tahu, která je kompenzována právě použitím výztuže. Krom pojivové funkce matrice také zajišťuje rovnoměrné rozmístění výztuže v příčném řezu, pro zajištění dobrých a homogenních mechanických vlastností. Matrice také zajišťuje kompozitu odolnost vůči korozi, elektrické vlastnosti (vodivé či izolační), odolnost proti vysokým teplotám a další vlastnosti. Příklady materiálů používaných jako matrice v kompozitu mohou být polymery, kovy, keramika či cement [3].

Výztuže – Tvrdší, tužší, pevnější a nespojitá složka kompozitu. Jejím účelem je zajistit výhodné mechanické znalosti kompozitu, především pevnost v tahu či za ohybu a tuhost. Vodivost výztuže také ovlivňuje elektrické vlastnosti kompozitu. Kompozity se také dělí v závislosti na typu výztuže, konkrétně na částicové, s krátkými vlákny a s dlouhými vlákny. Z částicových výztuží se nejčastěji používají přírodní materiály, například písek, šamot, mletý kámen a další látky, zatímco z vláknenných výztuží se používají vlákna skleněná, kovová, polymerní, uhlíková, čedičová a další, a to jak přírodního, tak syntetického původu [3].

Podobného účelu, jako u kompozitů, je dosahováno i výrobou slitin. Hlavními rozdíly mezi kompozity a slitinami je především nutnost přítomnosti alespoň jednoho kovu ve slitině (další mohou být nekovy, například ocel je slitina železa, uhlíku a dalších legujících prvků) a také faktu, že ve slitině dochází ke splynutí složek do tzv. tuhého roztoku, ve kterém jsou legující prvky zabudovávány do struktury základního kovu, přičemž si celá struktura zachovává kovové vlastnosti. V kompozitech zůstávají všechny složky odlišitelné a nedochází ve větší míře k jejich fyzikálním či chemickým

změnám. Speciálním případem jsou pak vícefázové slitiny, které mohou být tvořeny jednou fází, ve které například zůstávají zrna tvořená jinou fází (například ocel může být tvořena čistým železem, které odpovídá definici matrice, a zrna cementitu, tedy karbidu železitého, který odpovídá definici výztuže), jedná se tedy o pomezí mezi slitinami a kompozity [66].

Pro označení vícefázového materiálu jakožto kompozitu je nutné splnit následující podmínky [3].

- Podíl výztuže musí být vyšší než 5%, nicméně v závislosti na typu kompozitu může být i nižší.
- Vlastnosti výztuže a matrice se výrazně liší. Výztuž je obvykle pevnější v tahu a tužší než matrice.
- Kompozit musí být vyroben pomocí smíchání složek.

Pro kompozity je charakteristický tzv. synergický efekt, díky kterému jsou vlastnosti výsledného kompozitu lepší, než vlastnosti jednotlivých složek či prostý součet těchto vlastností. Příkladem může být například železobeton, tedy kompozit získaný vyztužením běžného betonu pomocí železné či ocelové výztuže. Samotný beton má totiž velice špatnou pevnost v tahu a za ohybu, a nehodí se tedy pro stavbu struktur, u kterých se předpokládá ohybové namáhání. Ocel a železo jsou na druhou stranu mnohem dražší a mají vyšší hustotu oproti betonu, a též jsou náchylné ke korozi. Výsledný materiál, tedy železobeton, má tedy vysokou pevnost v tlaku a cenu (danou betonem) a odpovídající pevnost v tahu (danou výztuží). Alternativním příkladem je kompozit tvořený keramickou maticí a keramickými vlákny, výsledný kompozitní materiál je díky synergickému efektu méně křehký, přestože obě jeho složky křehké jsou. [3][62]

V průmyslu a stavebnictví se kompozity obvykle dělí na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity.

Makrokompozity – Rozměry výztuže jsou v řádu milimetrů či větší. Nejčastěji používaným makrokompozitem je právě železobeton. Řadí se mezi ně také samotný beton, který obvykle obsahuje výplň v podobě drceného kameniva, a další konstrukce, například silnice či plátované kovy.

Mikrokompozity – Rozměry výztuže jsou v řádu mikrometrů. Takto připravené kompozity mají příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě.

Nanokompozity – Rozměry výztuže jsou v řádu nanometrů. Řadí se mezi ně například geopolymery či beton upravené nanočásticemi (například za účelem zlepšení antimikrobiálních vlastností) či nanovláknů.

### 1.5.2 Materiály používané pro přípravu geopolymerních kompozitů

Geopolymery mají, podobně jako materiály na bázi portlandského cementu, špatnou pevnost v tahu a za ohybu. Krom toho jsou také dražší, a přestože tolik nepotřebují plnivo (kamenivo) pro zvýšení pevnosti v tlaku, díky jejich struktuře odpovídající přírodním kamenům (zeolitům), je stále vhodné plnivo používat pro snížení celkové ceny (i k dodatečnému zlepšení mechanických vlastností) či pro zlepšení jiných vlastností (například tepelných). Hlavními přísadami, které jsou používány pro výrobu geopolymerních kompozitů, jsou tedy nejrůznější druhy vláken jakožto výztuže. Je nicméně nutné používat materiály odolné vůči zásaditému prostředí.

Možných materiálů, ze kterých lze vyrobit geopolymerní kompozit, je samozřejmě celá řada, zmíněny jsou tedy především ty, které byly zkoumány na Technické univerzitě v Liberci či jsou využívány běžně.

Písek (quartz sand) – Křemičitý písek se běžně využívá jako jemné kamenivo při výrobě betonu, a je výhodné jej používat i pro výrobu geopolymerních kompozitů, jeho použití snižuje celkovou cenu a zlepšuje mechanické vlastnosti, především pevnost v tlaku. Z těchto důvodů je písek běžnou přísadou při přípravě geopolymerních kompozitů (betonů, malt apod.). [67]

Šamot (chamotte nebo fireclay) – Šamot je žáruvzdorná hmota složená z oxidu hlinitého, oxidu křemičitého a přísad dalších prvků. Běžně se využívá pro stavitelství. Na Technické univerzitě v Liberci je šamot zkoumán jako možný výplňový materiál (v jemné i hrubé formě) do geopolymerních, za účelem zvýšení jejich teplotní odolnosti.

Mikrokuličky (microspheres) – Duté mikrokuličky vyrobené ze skla, keramiky či z jiného materiálu, vyráběné například firmou 3M, představují zajímavý materiál pro vyplňování geopolymerních (i betonu), mají totiž velice nízkou hustotu a geopolymerní kompozit tak výrazně odlehčují a snižují jeho tepelnou vodivost, byť za cenu zhoršení mechanických vlastností, především pevnosti v tlaku. [69]

Silika (silica fumes) – Vedlejší produkt při redukcí křemene pro výrobu slitin s přísadami křemíku či ferosilicia. Jedná se o amorfní nanočástice oxidu křemičitého s pucolánovými vlastnostmi. Silika se běžně používá jako přísada do betonů, kterým zlepšuje mechanické i chemické vlastnosti, včetně pevnosti v tlaku, otěruvzdornosti i odolnosti vůči chemickým vlivům (snižuje permeabilitu materiálu chloridovými ionty, což je vhodné především pro struktury vystavené mořské vodě). Z těchto důvodů se jedná i o běžně používanou přísadu do geopolymerních. Alternativně je silika používána pro výrobu karbidu křemíku. [69]

Sádra (gypsum) – Chemicky hemihydrát síranu vápenatého s možnými dalšími příměsemi. Sádra je na technické univerzitě v Liberci zkoumána jako možná příměs do geopolymerních kompozitů, pro zrychlení jejich schnutí a zlepšení adheze na vertikální povrchy. Nicméně příliš vysoký obsah vede k praskání povrchu při schnutí. [70]

Uhlíková vlákna (carbon fibers) – Vlákna složená z atomů uhlíku ve formě mikroskopických krystalů orientovaných paralelně k ose vlákna, obvykle o průměru 4-8  $\mu\text{m}$ . Jejich struktura jim dává vysokou pevnost. Při použití v geopolymerech výrazně zvyšují pevnost v tahu a za ohybu výsledného kompozitu, a stejně tak jeho nárazovou pevnost. Uhlíková vlákna též dobře odolávají zásaditému prostředí v geopolymerní směsi a ve výsledném kompozitu. Z těchto důvodů se jedná o běžně používanou příměs do geopolymerů. Alternativně je možné geopolymer vyztužit textilií z uhlíkových vláken či pomocí uhlíkové sítě, jejíž oka jsou spletená z uhlíkových vláken. [71][72]

Další vlákna používaná k výrobě geopolymerních kompozitů mohou být například vlákna čedičová, polymerní, ocelová a další. Jedinou podmínkou je, aby byla odolná vůči alkalickému prostředí v geopolymerech.

Odletový popílek s vysokým obsahem uhlíku (coke dust waste) – Tento neobvyklý materiál byl jako příměs do geopolymerů zkoumán na Technické univerzitě v Liberci, jakožto možná metoda pro jeho likvidaci. Jedná se o spaliny z elektrostatických odlučovačů v tepelných elektrárnách, které mohou obsahovat velké množství uhlíku. Dále obsahují oxid křemičitý, oxid hlinitý a další oxidy. Pokud je uhlík dokonale spálen, je tento druh spalin (fly ash) možné použít jako pojivo pro geopolymery, díky jeho latentně hydraulickým pucolánovým vlastnostem. Tyto spaliny zabarvují geopolymer do tmavě šeda až do černa, v závislosti na obsahu spalin. Při přidání do kompaktního geopolymeru zhoršují výsledné vlastnosti pouze mírně, zatímco vlastnosti vypěněných geopolymerů dokonce zlepšují. Také mají vliv na smáčivost povrchu geopolymeru, kterou mírně zvyšují. [2][73][74]

Další odpadní komodity – Jakožto výplň či vlákna lze při přípravě geopolymerních kompozitů využít velké množství dalších odpadních komodit, které je tímto způsobem možné recyklovat. Mezi příklady se řadí například odpadní skelná vata či guma a ocelové dráty z odpadních pneumatik. [75][76]

Přírodní materiály – Geopolymery lze vyztužovat za pomoci přírodních vláken či je použít pro depozici určitých druhů organického odpadu. Mezi testované přírodní materiály patří například konopná vlákna, lněná vlákna či biomasa ze dřeva. Potenciál z těchto materiálů mají především konopná vlákna, známá svými dobrými mechanickými vlastnostmi a odolností (historicky byla využívána především pro výrobu lodních lan a plachet, nicméně je lze využít i pro výrobu alternativy

běžného betonu, tzv. hempcrete (konopný beton), v kombinaci s konopným pazdeřím (dřevitá dužina vznikající jako odpad při výrobě konopných vláken), páleným vápnem, pískem, pucolány a dalšími látkami. Hempcrete je poměrně lehký a je výborný tepelný izolant, využívá se tedy především pro obklady budov, je však náchylný na vlhkost, kvůli přítomnosti biologických struktur. [77][78][79][80]

Speciálním případem je pak práškový hliník, který sice netvoří s geopolymery kompozit, ale způsobuje jeho vypěnění.

## 2 Biogenní hrozby pro stavební materiály

Jednou z hlavních hrozeb pro běžně používané stavební materiály, především cementy, je mikrobiálně vyvolávaná degradace (MID - *Microbiologically induced deterioration*), která postupně narušuje jejich integritu pomocí kyselin (organických i anorganických) produkovaných mikroorganismy. Tento jev se objevuje především tam, kde jsou stavební materiály vystavovány výrazné vlhkosti a biologickému znečištění, například v nádržích na odpadní vody či v kanalizačních systémech. [13]

Beton má za dobrých podmínek (nízká vlhkost a znečištění) přirozené antimikrobiální vlastnosti díky své zásaditosti, která je důsledkem tvorby hydroxidu vápenatého při procesu jeho hydratace. Geopolymery jsou zase silně zásadité díky přítomnosti iontů alkalických kovů ve své struktuře (dle Davidovitsova i Barbosina modelu). Nicméně vodní eroze či otěr jiných materiálů vede ke zdrsnění jeho povrchu, které v kombinaci s dostupnou vlhkostí a živinami umožňuje určitým mikroorganismům (především síru oxidujícím bakteriím, které jsou schopny ji oxidovat na sulfan a kyselinu sírovou) kolonizovat jeho povrch a postupně snižovat jeho pH produkcí kyselých sirných sloučenin. Postupné snižování pH povrchu umožňuje jeho kolonizaci dalšími mikroorganismy, například určitými druhy bakterií, hub, řas a lišejníků, které na povrchu vytvářejí biofilm a produkují další kyselá sloučeniny (například kyselinu octovou, mléčnou, máselnou apod.) které dále urychlují pokles pH. Biogenní kyselina sírová následně reaguje s látkami v betonu na bázi OPC a vytváří sádro (síran vápenatý), která může sloužit jako ochranná vrstva, podobně jako koroze u kovů. Nicméně pokud je tato vrstvička odstraněna (například vodou, pokud je materiál vystaven dešti či tekoucí vodě), materiál postupně degraduje. Navíc mikroorganismy mohou proniknout i do vnitřní struktury betonu přes mikrotrhliny či kapilární struktury, které uvnitř něj vznikají, a tak způsobovat i degradaci jeho vnitřní struktury. [13]

Kyselina sírová je destruktivní i pro geopolymery. Předpokládá se, že reaguje s ionty přítomnými v geopolymerech (tedy sodnými, vápenatými apod.) a přímo narušuje polymerní vazby Si-

O-Al. Reakcí síranových anionů a vápenatých kationů zde, podobně jako u portlandského cementu, vzniká síran vápenatý, který na povrchu tvoří ochrannou vrstvu. Na rozdíl od cementu nevzniká uniformní vrstva, síran vápenatý se na povrchu vytváří ve větším množství vrstev paralelních k povrchu. Krom toho též vznikají jeho krystaly v pórech geopolymery, kde vyvolávají vnitřní pnutí, které způsobuje popraskání zkorodované vrstvy, nicméně tento efekt není dostatečně silný, aby způsoboval její oddrolování. Vliv kyseliny sírové na geopolymery je podobný, jako její vliv na cement, nicméně geopolymery mohou být náchylnější k poškození díky své pórovitější struktuře, především pokud jsou zároveň vypěněné. [14]



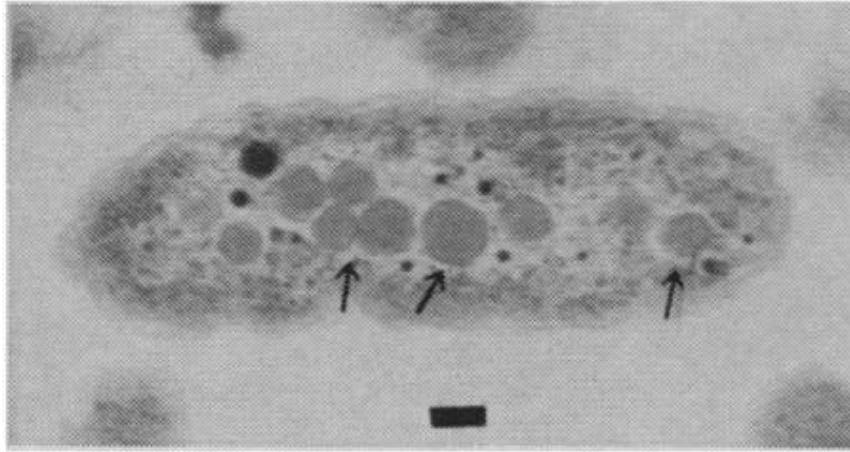
**Obr. 8** – Biogenními kyselinami zdegradovaný beton na bázi OPC v kanalizačním systému [18]

## 2.1 Bakterie

Bakterie jsou jednobuněčné organismy s velikostí v řádu desetin či jednotek mikrometrů. Jedná se o prokaryotické organismy, nemají tedy buněčné jádro (jejich nukleoid se volně vznáší v cytoplazmě) ani organely a jejich ribozomy jsou odlišné od těch v eukaryotických buňkách. V přírodě jsou prakticky všudypřítomné a hrají v ní nezastupitelnou úlohu (například v rozkladu organických látek a recyklaci živin či v zachytávání a vázání vzdušného dusíku do forem využitelných jinými organismy).

Hlavní hrozbou pro stavební materiály jsou bakterie, které získávají energii pomocí oxidace síry (tzv. síru oxidující bakterie), neboť některé jejich druhy jsou schopny ji oxidovat až na biogenní kyselinu sírovou, která následně snižuje pH povrchu (což umožňuje jeho kolonizaci dalšími

mikroorganismy) a zároveň na povrchu či v trhlinách vytváří síran vápenatý, který může být snadno odplavován vodou. Nejčastěji tuto degradaci vyvolává rod *Thiobacillus* (*intermedius*, *neapolitanus*, *novellus* etc.), který se v přírodě významně podílí na koloběhu síry, krom toho ji jsou schopny vyvolávat například bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans* či *Thiomonas perometablis*.



**Obr. 9** – Bakterie *Thiobacillus neapolitanus*, měřítko 100 nm, šipky označují karboxyzomy [17]

Nebezpečné pro stavební materiály jsou též nitrifikační bakterie (např. rod *Nitrosomonas*), které v přírodě zajišťují oxidaci amoniaku (který se uvolňuje při některých rozkladných procesech) na kyselinu dusitou či dusičnou ( $\text{HNO}_2$  a  $\text{HNO}_3$ ), které následně reakcí s amoniakem vytvářejí dusitan amonný ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ) a dusičnan amonný ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Pokud jsou tyto bakterie přítomny na betonu vystaveném vodě (například v kanalizačních systémech – kde je též dostatek amoniaku, či na fasádách budov, které jsou vystavovány dešti), dochází podobně jako u síry oxidujících bakterií k reakci vznikajících kyselin s vápníkem a vzniku vysoce rozpustných solí, konkrétně dusitanu vápenatého [ $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ] a dusičnanu vápenatého [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ], které jsou následně smyty vodou, což vede k postupné degradaci cementu. Tento jev byl v Československu pozorován například na střechách zemědělských budov využívaných k ustájení zvířat a postavených z azbestového cementu. Pravděpodobnou příčinou je vysoká koncentrace amoniaku v těchto budovách. Nitrifikační bakterie též způsobují degradaci pískovcových monumentů a fasád historických staveb, například katedrál. [19] [20].

### 2.1.1 Gramovo barvení

Tato často využívaná metoda (anglicky Gram staining) je pojmenovaná podle dánského mikrobiologa Hanse Christiana Grama, který ji objevil v roce 1884. Spočívá ve využití specifických barviv k obarvení bakterií, které jsou obarveny na tmavě fialovo (grampozitivní) či na červenou



(gramnegativní). Grampozitivní a gramnegativní bakterie se liší složením a stavbou bakteriální stěny. [51][52]

Při Gramově barvení jsou na bakteriální vzorek postupně nanášeny různé barvicí roztoky, dle zkratky VLAS (nebo VLAK).

- Krystalová violeť (též hexamethylpararosanilin chlorid či genciánová violeť)
- Lugolův roztok (Roztok elementárního jodu a jodidu draselného)
- Alkohol
- opláchnutí vodou
- Safranin nebo Karbofuchsin

Buněčná stěna grampozitivních bakterií (též a bakterie) je tvořena peptidoglykanem a polysacharidy, kterými prochází kyselina teichoová (označení polysacharydů složených z glycerolfosfátů či ribitolfosfátů). Krystalová violeť prochází buněčnou stěnou a spolu s lugolovým roztokem tvoří modře zbarvený komplex. Alkohol buněčnou stěnou neprojde a komplex nemůže rozpustit. Safranin následně dodává bakteriím tmavě fialovou barvu. Mezi grampozitivní bakterie se řadí například rody *Streptococcus*, *Clostridium*, *Listeria* nebo *Bacillus*. [51]

Buněčná stěna gramnegativních (též G- bakterie) bakterií je tvořena vrstvou peptidoglykanu a vrstvou lipopolysacharidu, kterou může procházet alkohol, který tak ve třetím kroku vyplaví komplex a bakterie odbarví. Safranin je následně obarví červeně. Mezi gramnegativní se řadí například rody *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Salmonella* či druhy *Escherichia coli* či *Helicobacter pylori*. [51]

Některé bakterie se po dlouhé kultivaci nebo při přežití vystavení určitým antibiotikům mohou změnit z G+ na G-. Bakterie s velkým obsahem mastných kyselin a vosků v buněčné stěně (například *Mycobacterium tuberculosis*) se při Gramově barvení nemusí zbarvit vůbec. [51]

Gramovo barvení se využívá v mikrobiologii či lékařství k označení bakterií, aby se zjednodušilo jejich sledování pod mikroskopem, či jako test jejich samotné přítomnosti, především za účelem diagnózy probíhající bakteriální infekce, například umožňuje rychlé určení vhodných antibiotik. [53]

## 2.2 Řasy

Řasy jsou eukaryotické organismy schopné fotosyntézy. Vzhledem k tomu, že k životu potřebují vysokou vlhkost, obvykle žijí ve vodě (slané i sladké), nicméně existují druhy žijící na souši, například v lišejnících. Přestože bývají přirovnávány k rostlinám, podobné jim jsou jen některé. Jedná se o polyfyletickou skupinu organismů, nemají tedy společného předka a jejich různé druhy se mohou

výrazně lišit, spojuje je především schopnost fotosyntézy (a tedy obsah chlorofylu), eukaryotická buňka a výrazná náchylnost k vysychání, díky které může většina žít pouze ve vodě či ve velmi vlhkém prostředí (což z nich dělá ekologickou skupinu, nelze je označit za taxonomickou skupinu), byť některé dokáží na suchu existovat v symbióze s houbou, se kterou tvoří lišejník. Někdy bývají k řasám řazeny i sinice, fotosyntetizující bakterie, nicméně ty jsou prokaryotní. Existují jednobuněčné druhy, mnohobuněčné druhy i druhy, které vytvářejí stélku a jsou tedy velmi podobné rostlinám, byť například nemají kořeny. Na souši obvykle dokáží přežít pouze mikroskopické řasy. [21]

Beton, nacházející se na souši, je náchylný ke kolonizaci řasami především, pokud je dlouhodobě vlhký. Přestože řasy neprodukují škodlivé látky, kterými by vyvolávaly korozi betonu, jsou schopné pronikat do celé jeho struktury a mimo jiné zvyšovat její porozitu, což může urychlit opotřebování povrchu a napomáhat degradaci vyvolávané jinými mikroorganismy. Tuto vlastnost mají především rozsivky (Diatomeae). [13]

Pokud se beton nachází pod vodou, především mořskou, mohou řasy vyvolávat jeho degradaci přímo. Bylo zjištěno, že ji vyvolávají například druhy *Chaetomorpha antennina* či *Ulva fasciata*, které jsou schopny beton rozkládat a trávit za účelem získávání vápníku či dalších látek. Druh *Ulva fasciata* v laboratorním prostředí dokázal zcela odstranit veškerý oxid vápenatý i hlinitý, zatímco druh *Chaetomorpha antennina* odstranil určité krystalické fáze, například portlandit (hydroxid vápenatý). [22] [23]



**Obr. 10** – Nárůst mořských řas druhu *Ulva Fasciata* na betonu [22]

## 2.3 Houby

Houby jsou eukaryotické organismy, které byly dříve řazeny k rostlinám, nicméně na rozdíl od nich nejsou schopny fotosyntézy, díky čemuž se musí žít heterotrofně (podobně jako živočichové) a

liší se i strukturou buňky, například pro stavbu buněčných stěn využívají chitin, nikoliv celulózu. Další vlastnosti pak sdílejí se živočichy, například mají v buňkách lysozomy, jako zásobní látku využívají glykogen a konečným produktem jejich metabolismu je močovina. Jejich jedy jsou navíc podobné těm živočišným. S rostlinami je spojuje například přítomnost buněčné stěny. Stejně jako u řas, existují jednobuněčné i mnohobuněčné druhy. Obvykle v přírodě figurují jako rozkladači, parazité (jak rostlin, tak zvířat), či žijí v mutualistickém vztahu s vyššími organismy (mykorrhiza). Některé žijí ve specifickém symbiotickém vztahu s řasami či sinicemi, toto společenství je nazýváno lišejník. [24] [25]

Houbám v kolonizaci povrchu betonu napomáhá, stejně jako bakteriím či řasám, především výrazná vlhkost. Pro beton jsou nebezpečné z několika důvodů. Jednak díky schopnosti produkovat organické kyseliny, například kyselinu octovou, šťavelovou či glukuronovou, přičemž vápník přítomný v betonu produkci těchto kyselin zvyšuje. Tyto kyseliny mohou beton rozpouštět či měnit jeho složení, kyselina šťavelová například reaguje s vápenatými sloučeninami a vytváří nerozpustný šťavelan vápenatý. Další hrozbou je schopnost některých druhů hub odčerpávat z betonu vápník, křemík, hliník i železo, což vede k měřitelnému poklesu celkové hmotnosti a změně mechanických vlastností. Třetí hrozbou je pak schopnost hub betonem prorůstat a způsobovat tak jeho degradaci ve větším měřítku. [26] [27]

Díky těmto vlastnostem může být houbová degradace betonu rychlejší nežli u bakterií, které ji též vyvolávají tvorbou biogenních kyselin. Například bylo zjištěno, že bakterie *Thiomonas intermedia* degraduje beton výrazně pomaleji, než houby rodu *Fusarium* (Srpovnička), navzdory tomu, že tento druh bakterie je vůči betonu velice agresivní a degraduje jej rychle. Mezi dalšími druhy, které způsobují degradaci betonu, lze najít například houby druhu *Penicillium oxalicum*, *Aspergillus niger* či rody *Mucor*, *Alternaria* a *Exophiala*. [13] [27]



**Obr. 11** – Beton zamořený plísní *Stachybotrys chartarum* [28]

## 2.4 Lišejníky

Lišejníky, též lichenizované houby, jsou symbiotické organismy tvořené mykobiontem (obvykle vřeckovýtrusou houbou) a fotobiontem (zelenou řasou či sinicí), přičemž mykobiont obvykle tvoří větší část stélky. Mykobiont poskytuje celému organismu přísun anorganických látek a vody a ochranu, zatímco fotobiont pomocí fotosyntézy vytváří organické látky. Řasy jsou v lišejníku (díky ochraně houby) schopny přežít i v suchém prostředí, aniž by vyschly. Lišejníky jsou nesmírně odolné a schopné přežít na stanovištích s extrémními životními podmínkami, například za vysoké či naopak nízké teploty či s nedostatkem živin (například na holých skalách, kmenech stromů či zdech). Jsou však citlivé na znečištění prostředí (například na přítomnost oxidu siřičitého v atmosféře), lze je tedy využívat jako bioindikátory. [29]

Za biodegradční schopnost lišejníků je zodpovědný mykobiont, který je v přímém kontaktu se substrátem. Biodegradace bývá připisována kombinaci fyzikálních vlivů (tlak vyvíjený stélkou, průnik do struktury apod.) a chemických faktorů, například produkce organických kyselin či látek s komplexačními vlastnostmi. Jedním z možných mechanismů je produkce šťavelové kyseliny, která je schopna reagovat s ionty v substrátu a vytvářet tak šťavelany (vápenatý, železnatý apod.), které mohou změnit vzhled povrchu, ale na rozdíl od síranů nevedou k postupnému odmyváání, neboť jsou málo rozpustné, existuje však riziko oddrolování v důsledku změn fyzikálních vlastností v kombinaci s mechanickými vlivy lišejníků. Lišejníky jsou tedy obecně menším rizikem pro stavební materiály, především jejich epilittické druhy, které pouze vytvářejí krustu na povrchu bez pronikání do jeho

struktury. Existují však i nebezpečné druhy, například *Dirina massiliensis f. soredata*, který se vyskytuje v pobřežních oblastech, byť se v důsledku atmosférického znečištění, které likviduje jiné druhy lišejníků, v Evropě dramaticky šíří. Tento druh dokáže pronikat až do 20mm substrátu a pomocí kyseliny šťavelové v něm vytvářet šťavelan vápenatý, který může povrch zohydit a vést k jeho biodegradaci. Problémem též je, že vliv lišejníků na stavební materiály bývá často podceňován, vzhledem k jejich pomalému růstu, a to nejen na běžných stavebních materiálech, ale i na památkách či sochách. [30]



**Obr. 12** – Lišejník druhu *Dirina massiliensis f. soredata* [31]

### **3 Antimikrobiální ochrana stavebních materiálů**

Vzhledem k tomu, že mikroorganismy schopné kolonizovat povrch mimo jiné vytvářejí snížením pH vhodné podmínky pro jiné mikroorganismy, je nezbytné zabránit jakékoliv kontaminaci povrchu a znemožnit jeho kolonizaci, a to například nanesením ochranné vrstvy či posílením přirozených antimikrobiálních vlastností betonu a geopolymérů (daných jejich zásaditostí). V kontextu ochrany stavebních materiálů tedy například nemá cenu uvažovat čištění, neboť to nemusí být schopno odstranit mikroorganismy, které již pronikly do vnitřní struktury, a jednak by mohlo napomoci jejich degradaci, především pokud je daný stavební materiál zamořen mikroorganismy, které pomocí svých biogenních kyselin produkují snadno rozpustné sloučeniny,

například bakterie rodu *Thiobacillus*, které pomocí kyseliny sírové vytvářejí mimo jiné snadno rozpustný síran vápenatý. Navíc čištění neřeší problém s nutností prevence.

### 3.1 Příměsi

První možností, jak ochránit stavební materiál, je ochrannou látku přidat do jedné ze složek (práškové či tekuté směsi – u geopolymérů), či ji přidat do tekuté směsi při procesu výroby. Cílem je zajistit rovnoměrný obsah ochranných přísad v celé struktuře stavebního materiálu, což jednak zajistí, že mikroorganismy nebudou moci prorůst dovnitř, a že stavební materiál si své antimikrobiální vlastnosti zachová i v případě poškození povrchu. Jakožto antimikrobiální činidla lze pro tyto účely používat řadu anorganických i organických látek. Mnoho látek využívaných při výrobě stavebních materiálů pro jejich antimikrobiální vlastnosti lze též použít pro výrobu speciálních malt, kterými je následně upraven pouze povrch. [9]

Z anorganických látek jsou jakožto antimikrobiální látky využívány především kovy a jejich oxidy (například stříbro, měď či nikl). Dále se využívají další kovové sloučeniny (molybdenan stříbrný, wolframan sodný, bromid sodný) či různé komerční produkty. Relativní antibakteriální působení kovů a jejich nanočástic má následující pořadí: Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe. [36]

Z organických látek jsou využívány například ftalokyaniny (například výše zmíněný ftalokyanin měďnatý – ftalokyaninová modř BN), mravenčan vápenatý, kvartérní amoniové sloučeniny či různé komerční produkty (například ConBlock MIC či ConShield). [36]

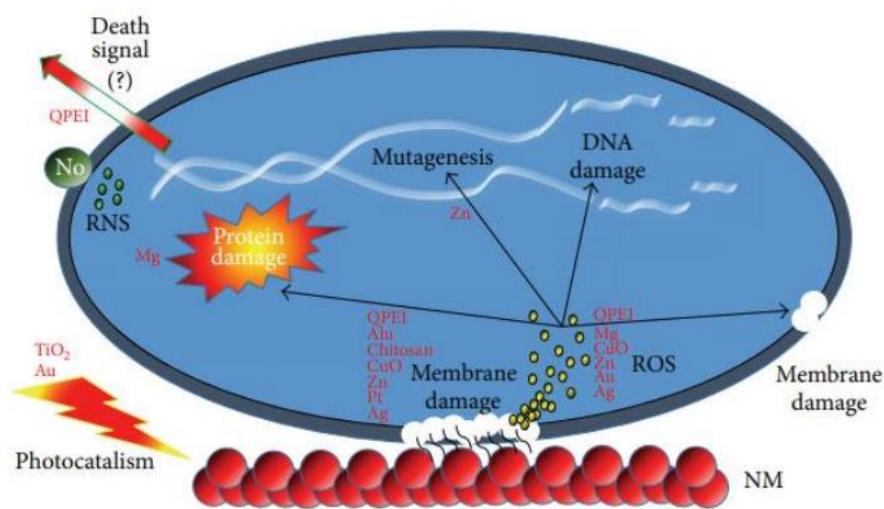
Obvykle platí, že anorganická antimikrobiální činidla mají vyšší odolnost proti vlivům prostředí i teploty, což jim zajišťuje vyšší trvanlivost a jimi upravené stavební materiály si déle udrží antimikrobiální vlastnosti. Na druhou stranu u nich existuje riziko toxicity a uvolňování toxických látek do svého okolí. Organická antimikrobiální činidla jsou málo odolná vůči vyšším teplotám a mikroorganismy se proti nim mohou stát rezistentními, což z nich nedělá vhodné kandidáty pro antimikrobiální úpravu stavebních materiálů. [36]

#### 3.1.1 Využití nanočástic k ochraně geopolymérů

Jakožto nanočástice jsou označovány částice, jejichž rozměry se pohybují v rozmezí 1-100 nm, vyznačují se vysokým specifickým povrchem (Plocha povrchu vztahovaná na jednotku hmotnosti), což jim propůjčuje unikátní fyzikální, optické i chemické vlastnosti. [38]

Pro antimikrobiální aplikace se využívají především nanočástice z kovů a jejich oxidů, které při kontaktu s buňkami (například bakteriálními) dokáží narušit elektrostatický potenciál a integritu jejich membrán a vytvářet vysoce reaktivní formy kyslíku (ROS – *reactive oxygen species* – například

kyslíkové radikály či peroxid vodíku). Nanočástice navíc mohou pronikat buněčnými membránami a jejich produkty tedy poškozují DNA i vnitrobuněčné proteiny. Tento efekt však samozřejmě funguje i na jiné než mikrobiální buňky, což z nanočástic tvoří potenciální nebezpečí pro životní prostředí či pro život a zdraví člověka, a to i z hlediska rizika bioakumulace nebo biomagnifikace v potravinovém řetězci. Například stříbrné nanočástice (neboli koloidní stříbro) mohou vyvolat nemoc zvanou agryrie, při které se hromadí pod kůží a způsobují její nezvratné šedomodré zbarvení. [37]



**Obr. 13** – Baktericidní mechanismus kovových nanomateriálů [35]

Stříbrné nanočástice jsou však též často zkoumané jakožto možná antimikrobiální příměs do stavebních materiálů, neboť ze všech kovů vykazují nejsilnější antimikrobiální vlastnosti, které si navíc zachovávají i při nízké koncentraci. Jejich hlavní nevýhodou je vysoká cena. Ve studii zkoumající vlastnosti geopolymery s příměsí stříbrných nanočástic připravených pomocí bioredukce dusičnanu stříbrného bylo zjištěno, že takový geopolymery dokázal účinně inhibovat množení různých druhů bakterií (nebyl zkoumán žádný specifický kmen, vzorky byly pouze vystaveny běžnému prostředí) na svém povrchu, byť je zcela nezničil. Též bylo zjištěno, že příměs stříbrných nanočástic nemění tepelnou vodivost geopolymery (stříbro má jakožto kov vysokou tepelnou vodivost, zatímco geopolymery velmi nízkou), díky čemuž je možné takto upravené geopolymery bez problémů využívat jako tepelnou izolaci (jedno z častých využití geopolymery). [39]

Často využívané a zkoumané jsou též částice oxidu titaničitého, a to především pro své fotokatalytické vlastnosti, které při ozáření UV světlem vytvářejí hydroxylové radikály a radikály kyslíku, což zvyšuje jejich antibakteriální vlastnosti a umožňuje vytvářet samočistící povrchy, neboť mohou fungovat i jako katalyzátor rozkladu organických látek. Při testování vlivu nanočástic oxidu

titaničitého na růst zelených řas a hub druhu *Aspergillus niger* bylo změřeno snížení růstu řas na 54% a hub na 24% při použití 5 hm. % nanočástic oxidu titaničitého. Též bylo změřeno pouze mírné zhoršení mechanických vlastností (především pevnosti v tlaku). [41] V jiné studii, zaměřené mimo jiné na změny mechanických vlastností geopolymérů s příměsí nanočástic oxidu titaničitého, však bylo pozorováno, že vyšší obsah této příměsi může mechanické vlastnosti i zlepšovat. Konkrétně při 10 hm. % nanočástic oxidu titaničitého bylo pozorováno zvýšení pevnosti v tahu o 41% ve srovnání s kontrolním vzorkem. [42] Tyto studie se lišily použitým geopolymerním základem. V první studii (snížení pevnosti v tlaku) byly testovány vzorky popílkového geopolyméru, zatímco v té druhé (zvýšení pevnosti v tlaku) byly testovány vzorky metakaolinového geopolyméru).[45]

Krom samotných nanočástic či jiných nanostruktur lze využívat i tzv. nanohybridy, tedy nanomateriály tvořené různými složkami. Ve studii zabývající se zvýšením trvanlivosti geopolyméru byla testována příměs nanotyčinek z oxidu zinečnatého, na jejichž povrchu byly navázány nanočástice oxidu křemičitého (siliky). Takto upravený geopolymér nejen že vykazoval odolnost vůči biodegradaci (vytvářením reaktivních forem kyslíku, narušováním buněčných membrán a poškozováním DNA), ale díky přítomnosti nanotyčinek došlo ke zlepšení pevnosti v tlaku ve srovnání se vzorky s příměsí samotné siliky. [44]

### 3.2 Povrchová ochrana

Pro ochranu stavebního materiálu je možné látkou, jež má antibakteriální vlastnosti či alespoň dokáže odolat vlivu biogenních kyselin, pokrýt pouze povrch. Běžně se používají malty (anglicky *mortar*), tedy tuhnoucí směsi tvořené vodou, pískem, vápnem, cementem či dalšími přísadami, a laky. Malty mají podobné či identické složení jako beton nebo geopolymerní cement, kvůli čemuž jsou náchylné k mikrobiálně vyvolávané degradaci, mohou však být modifikovány antimikrobiálními příměsemi, což kolonizaci povrchu zabrání. Za předpokladu, že je použita příměs drahá, může použití malty či nátěru výrazně snížit náklady na ochranu stavebního materiálu, nicméně v případě, že se lak či malta smyjí či oddrolí, stavební materiál zůstane bez ochrany, což znamená dodatečné náklady na opakované nanesení ochranné vrstvy.

Jako možná ochrana proti formování biofilmů byly ve studii hodnotící možnosti ochrany betonu v geotermálních elektrárnách před sirnými bakteriemi na betonu testovány epoxidové laky (např. Sikagard 62 či Ameron), epoxidy modifikovaná malta (např. Sikagard 75 Epocem), latexem modifikovaná malta připravená pro účely dané studie a komerční malta určená pro využití v kanalizačním systému (SewperCoat), tvořená kalciumaluminátovým cementem a kalciumaluminátovým agregátem s obchodním jménem Alag. Vzorky betonu modifikované těmito látkami byly následně vystaveny působení bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* a byla hodnocena



odolnost jednotlivých ochranných vrstev. Nejvyšší odolnost vykazovaly epoxidové laky a kalciumaluminátová malta, na kterých ani po 60 dnech nedošlo k vytvoření biofilmu, byť u některých z nich došlo ke změně barvy či vzniku puchýřků, což může znamenat možné narušení ochranné vrstvy při dlouhodobém vystavení bakteriím. Epoxidy či latexem modifikované malty též zvýšily odolnost betonu vůči bakteriálnímu působení ve srovnání s kontrolními vzorky betonu o různém složení bez povrchové úpravy (z nichž nejmenší náchylnost k biodegradaci vykazovaly vzorky s příměsí strusky z vysokých pecí a siliky – ultrajemného oxidu křemičitého), nicméně i u nich došlo ke zformování biofilmu a jejich degradaci. [32]

V jiné studii byly testovány další možnosti povrchové úpravy pro zajištění odolnosti vůči biodegradaci v odpadní vodě. Pro povrchovou úpravu vzorků portlandského cementu byl použit epoxidový lak s příměsí uhelného dehtu, malta modifikovaná pomocí CCCWC (cement-based capillary crystalline waterproofing coating) - směsi tvořené alkalickými kovovými solemi, komplexními sloučeninami a dalšími látkami, která je určena k zajištění vodotěsnosti a zaplňování a zacelování trhlin a pórů v betonu, což může též zabránit v průniku i bakteriím) a malta modifikovaná baktericidními látkami (ftalokyaninová modř BN – ftalokyanin měďnatý, oxid měďnatý a dusičnan draselný v poměru 1:1:1). Tyto vzorky byly následně po dobu 60 dní vystaveny působení uměle vytvořenému koncentrátu odpadní vody a byl měřen úbytek hmotnosti a další parametry. Bylo zjištěno, že z těchto tří povrchových úprav zajistil nejvyšší odolnost proti biodegradaci epoxidový lak s příměsí uhelného dehtu, jehož úbytek hmotnosti byl nejmenší ze všech, též však byla pozorována tvorba puchýřků na jeho povrchu. Malta s baktericidními příměsemi byla též zhodnocena jako dobrý způsob, jak omezit biodegradaci betonu. Vodotěsná malta však zvyšovala odolnost betonů proti biodegradaci pouze mírně ve srovnání s kontrolním vzorkem. [33]

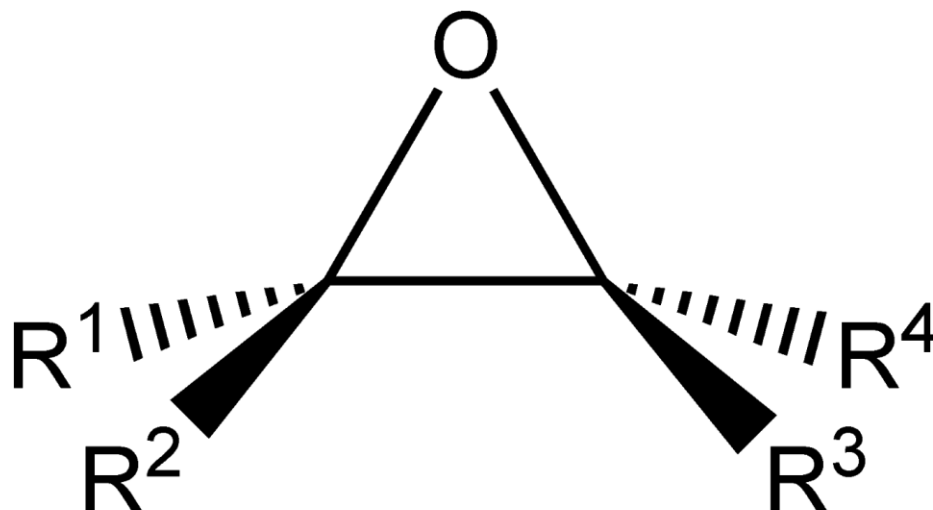
Pro zajištění antimikrobiálních vlastností je možné při výrobě povrchové ochrany je možné využít i kovové nanočástice či hybridní nanomateriály na jejich bázi. Ve studii zabývající se vyvinutím antibakteriální geopolymerní malty byly použity stříbrné nanočástice o velikosti 3-7 nm, které byly adsorbovány na povrch nanosiliky (částice oxidu křemičitého o velikosti 20-50 nm) a použity jako příměs při výrobě geopolymerní malty. Následně byly testovány jejich antibakteriální vlastnosti. Malta vykazovala baktericidní vlastnosti už při velmi nízké koncentraci stříbrem modifikované siliky, konkrétně její MBC (minimální baktericidní koncentrace) byla stanovena na 0,43 µg/ml pro eliminaci bakterie druhu *Staphylococcus aureus*, tedy Zlatý Stafylokok (gram pozitivní bakterie známá svou schopností způsobovat obtížně léčitelné infekce a rezistencí vůči antibiotikům) a 0,32 µg/ml pro eliminaci bakterií druhu *Escherichia coli* (gram negativní bakterie). MIC (Minimální inhibiční koncentrace) byla pro *S. aureus* stanovena na 0,15 µg/ml a pro *E. coli* na 0,1 µg/ml. Krom toho bylo

těž zjištěno, že využití stříbrem funkcionalizované siliky nemění mechanické vlastnosti malty oproti použití ekvivalentního množství samotné siliky. [34]

V jiné studii byly testovány antibakteriální vlastnosti geopolymerní malty s příměsí nanočástic oxidu titaničitého (10 hm. %) a oxidu měďnatého (5 hm. %) na bakteriích druhu *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Escherichia coli*. Bylo zjištěno, že příměs nanočástic oxidu titaničitého dokázala zamezit růstu populace těchto druhů bakterií, nicméně příměs nanočástic oxidu měďnatého (při dané koncentraci) nikoliv. [40]

### 3.2.1 Epoxidové pryskyřice

Epoxidy jsou cyklické ethery, jejichž molekula obsahuje tříatomový kruh tvořený atomem kyslíku a dvěma atomy uhlíku. Do tohoto kruhu lze přibližně vepsat rovnostranný trojúhelník a tvoří se v něm velké pnutí (kruhové napětí), díky čemuž jsou epoxidy silně reaktivní. [82]



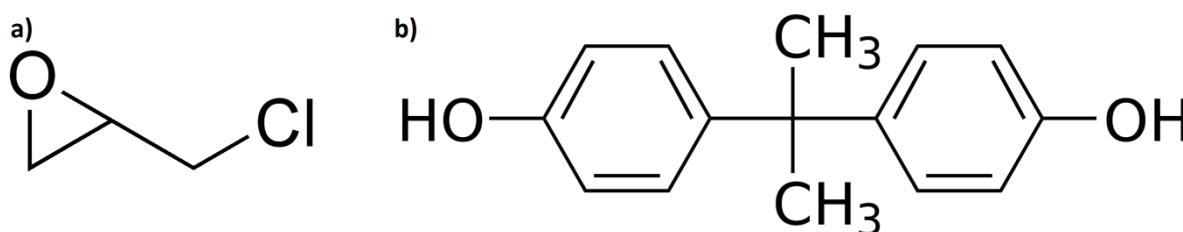
Obr. 14 – Obecná molekula epoxidu [82]

Polymerizací epoxidů vznikají polyepoxidy, často triviálně označované jako epoxidové pryskyřice. K této reakci je obvykle potřebný aktivátor (tvrdidlo), obvykle polyaminy (DETA), anhydridy polykarboxylových kyselin, polythioly nebo formaldehydové pryskyřice. Samotné epoxidové pryskyřice jsou viskózní tekutiny či křehké pevné látky, a pro další využití je nutné je vytvrdit. [83]

Při vytvrzování dochází ke vzniku trojrozměrné sítě, kterou nelze rozpustit pomocí zvýšení teploty, epoxidové pryskyřice tedy patří mezi reaktoplasty. Z chemického hlediska dochází k polymeraci epoxidových skupin (otevření kruhu s kyslíkem a vznik vazby), polyadici sloučenin s aktivním vodíkem na epoxidovou vazbu či polykondenzaci hydroxilových skupin. [83]

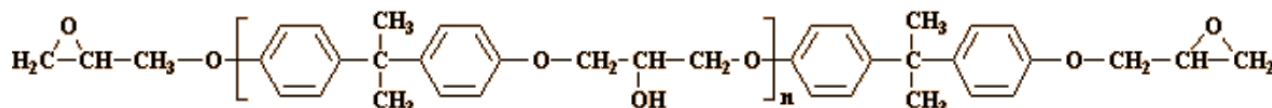
Epoxidové pryskyřice mají výbornou adhezi k mnoha materiálům a velice výhodnou mechanickou, tepelnou i chemickou odolnost. Z těchto důvodů jsou široce využívány jako lepidla, zalévací či lisovací hmoty, barvy či matrice pro přípravu kompozitních materiálů. Tyto vlastnosti z nich také činí vhodného kandidáta pro povrchovou ochranu geopolymerů a jiných stavebních materiálů. [83]

Jedněmi z nejběžněji využívaných epoxidových pryskyřic jsou produkty polykondenzace epichlorhydrinu a bisfenolu A [85].



Obr. 15 – Molekuly epichlorhydrinu (a) a bisfenolu A (b) [84][86]

Tyto dvě látky spolu mohou reagovat za přítomnosti chloridu sodného a vzniku následující epoxidové pryskyřice.



Obr. 16 – Epoxidová pryskyřice [87]

## 4 Modifikace povrchů pomocí plazmatu

### 4.1 Plazma

#### 4.1.1 Definice a charakteristiky plazmatu

Plazma je směs delokalizovaných elektronů a kladných iontů, spolu s neutrálními atomy či molekulami. Vzniká při vystavení plynu vysokoenergetickému záření, oscilujícímu elektrickému poli či dostatečně vysoké teplotě. Aby bylo plynné těleso považováno za plazma, musí vykazovat kvazineutralitu a kolektivní chování. [2][90]

Kvazineutralita je jev, při kterém se plazmatem tvořené těleso pro vnějšího pozorovatele jeví jako elektricky neutrální, byť je tvořeno elektricky nabitými částicemi. Je důsledkem rozdělení

neutrálních atomů a molekul na elektrony a ionty, které mají opačný a v součtu ekvivalentní náboj, který je tedy celkově roven nule. [2] [91]

Kolektivní chování je důsledkem přítomnosti vysoké koncentrace nabitých částic. Pokud je těleso tvořené pouze neutrálním plynem, nemohou se částice ovlivňovat působením sil (gravitační působení může být zanedbáno), pouze vzájemnými srážkami. Nabitě částice se mohou ovlivňovat i na základě Coulombova zákona. Elektrická a magnetická (pokud se částice pohybují) pole, vytvářená nabitými částicemi, působí na ostatní nabitě částice až do vzdálenosti Debyeovy stínící délky (při které poklesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na  $1/e$  (kde  $e$  je Eulerovo číslo) své původní velikosti (tedy zhruba na 37% původní hodnoty), s každou další Debyeovou délkou se potenciál opět sníží o  $1/e$ . Pohyb částic v plazmatu tedy nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu v jiných oblastech tělesa. Jedním z důsledků tohoto jevu je zdánlivě nepředvídatelné chování magnetického pole Slunce a jiných hvězd, ve kterých magnetické pole vzniká pohybem elektricky nabitých částic a zároveň tok těchto částic řídí. Výsledkem je zpětnovazební smyčka nazývaná jako sluneční dynamo, které je příčinou veškeré sluneční aktivity (sluneční erupce, výrony koronární hmoty, sluneční bouře a superbouře apod.). [2][92]

Kolektivní chování také plazma odlišuje od jiných plynných těles, které jsou částečně ionizované, například plamene (byť se nabitě částice objevují i ve vzduchu). V těchto tělesech není dostatečně vysoká koncentrace nabitých částic, aby zajistila kolektivní chování. [2]

Plazma objevil v roce 1879 anglický vědecký pracovník Sir William Crookes, který prováděl výzkum vlivu elektrického napětí ve vakuové (katodové) trubici. Vzhledem k nově dostupnému vyššímu vakuu (paralelní zapojení Sprengelových vývěv) byl pozorován temný prostor, který se se zvyšujícím se vakuem rozšiřoval až k anodě. Ze skla za anodou nakonec vycházela záře a byl na ní patrný stín ve tvaru stínítka. Crookes tento jev vysvětloval jako „čtvrté skupenství hmoty“, na které přechází plyn ve vysokém vakuu a při kterém je amplituda vibrací částic srovnatelná s prostorem, ve kterém se nachází, aplikace elektrického napětí pak měla částice rozpohybovat jedním směrem, což při nárazech do stěny produkovalo záři. Tento nesprávný pohled byl způsoben tehdejšími představami o atomu jako nedělitelném objektu. Elektrony byly objeveny až v roce 1897 anglickým fyzikem Josephem Johnem Thompsonem, a to pomocí ohybu „katodových paprsků“ pomocí magnetu, což umožnilo popis plazmatu jakožto ionizovaného plynu. Výraz „plazma“ pak zavedl americký vědec Irving Langmuir, pravděpodobně na základě podobnosti mezi pohybem částic v plazmatu a v krevní plazmě. Samotný výraz plazma pochází z řeckého „πλάσμα“, neboli „vytvarovaná hmota“. [2]

Ve vesmíru se plazma vyskytuje především v podobě vodíkového a heliového plazmatu tvořícího hvězdy, ve kterých vzniká v důsledku extrémních teplot a tlaků. Do jisté míry se vyskytuje i v kosmickém prostoru, v podobě protonů, elektronů a částic alfa ( $\text{He}^{2+}$ ), pozůstatků slunečního větru. Na Zemi se plazma vyskytuje v menší míře, především v blescích a polární záři (krom lidských výtvorů). [2]

Plazma se obvykle charakterizuje podle teploty, jejímž důsledkem je především vyšší míra ionizace, která se popisuje podle Sahovy rovnice pro plyny. Tato rovnice popisuje stupeň ionizace na základě kinetické energie vyvolané zvýšením teploty, která vede k častějším srážkám a častější ionizaci.

$$\frac{P_+^2}{1-P_+} = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \quad (\text{Rovnice 1})$$

Kde  $C \sim 2,4 \cdot 10^{21}$ ,  $P_+$  je stupeň ionizace,  $U_i$  ionizační potenciál,  $T$  termodynamická teplota plazmatu a  $k$  Boltzmannova konstanta. [2][93]

Dalšími charakteristikami plazmatu jsou elektrická vodivost (plazma je výborným vodičem elektřiny, opět závisí na stupni ionizace), Debyeovo stínění, Debyeova stínící délka a plazmová oscilace (kmitání elektronů s frekvencí danou jejich koncentrací v plazmatu, vyšší koncentrace znamená vyšší frekvenci). [2]

#### 4.1.2 Dělení plazmatu

Plazma se obvykle dělí podle teploty nebo stupně ionizace. Přestože je stupeň ionizace sám závislý na teplotě, ovlivňují ho i jiné faktory, například ionizační energie rozdílných plynů. Dále se dělí podle termodynamické rovnováhy či tlaku. [2]

Dle stupně ionizace se plazma dělí na slabě ionizované, silně ionizované či zcela ionizované. Podle termodynamické rovnováhy se dělí na izotermní, ve kterém mají částice stejnou teplotu, a neizotermní, ve kterém je výrazný rozdíl mezi teplotou iontů a elektronů. Podle tlaku se plazma dělí na nízkotlaké či vysokotlaké. Speciálním případem je pak atmosférické plazma, vznikající za atmosférického tlaku či přímo z atmosféry. [2]

Podle teploty se plazma dělí na vysokoteplotní plazma a nízkoteplotní plazma, které se dále dělí na studené a horké plazma. Vysokoteplotní plazma se vyskytuje ve hvězdách. Jedná se o plazma o teplotě vyšší, než  $10^6$  K. Další zvyšování teploty vede k dalšímu rozpadu částic, a proto je možné další rozdělení plazmatu, tentokrát podle míry rozpadu částic, které jej tvoří. Běžné plazma je tvořeno

částečně ionizovanými molekulami či atomy. V jádrech hvězd se plazma vyskytuje ve formě termonukleárního plazmatu, ve kterém jsou jádra atomů zcela ionizována a plazma je tvořeno pouze elektrony a jádry atomů. Při explozích supernov dochází ke vzniku nukleonového plazmatu, tvořeného elektrony, protony a neutrony. A za ještě extrémnějších podmínek, o kterých se předpokládá, že ve vesmíru panovaly pouze několik miliontin sekundy po velkém třesku, může dojít i k rozpadu nukleonů na kvarky a gluony a vzniku kvark-gluonového plazmatu. Uměle tato forma hmoty může vzniknout v urychlovačích částic, při srážkách těžkých iontů (obvykle zlata či olova) urychlených na energii v řádu bilionů ( $10^{12}$ ) elektronvoltů. Poprvé byla vyrobena v CERNu v roce 2000. [2][94]

Hlavní rozdíl mezi horkým a studeným plazmatem spočívá v termodynamické rovnováze. Horké plazma je izoterní, zatímco studené plazma je neizoterní. Zatímco elektrony obvykle dosahují vysokých teplot, určených především jejich kinetickou energií, teplota iontů nemusí výrazně přesahovat teplotu okolí, či ji být dokonce rovna. Z tohoto důvodu je studené plazma možné použít k úpravám povrchů, a to včetně organických látek, existují dokonce i metody využívající studené plazma k dezinfekci ran, podpoře jejich léčení či podpůrné léčbě některých druhů rakoviny. Horké plazma se obvykle používá pro naprašování, likvidaci toxinů či likvidaci odpadů. [95][96]

#### **4.1.3 Generování plazmatu**

Vysokoteplotní plazma, které má potenciální využití jako zdroj energie ve fúzní energetice, se vyrábí zahřátím pracovního plynu na teplotu přesahující  $10^6$  K. Jednou z možností, jak této teploty dosáhnout, je kombinace ohmického ohřevu (silné, oscilující magnetické pole, které plyn ionizuje a rychle zahřeje), ohřevem neutrálními svazky (urychlenými a zpětně neutralizovanými částicemi) a mikrovlnami. Vzniklé vysokoteplotní plazma je následně zadrženo pomocí zařízení zvaných tokamaky a stellarátory (magnetické udržení). Alternativní metodou je iniciace „malé“ termonukleární exploze pomocí ohřevu a stlačení paliva pomocí laserů (inerciální udržení). [2]

Nízkoteplotní plazma je obvykle generováno pomocí aplikace elektrického pole na těleso tvořené neutrálním plynem. I neutrální plyn obsahuje malé množství ionizovaných molekul v důsledku interakce s vysokoenergetickým zářením či samovolné ionizace. Elektrické pole tyto částice urychluje a vyvolává srážky s dalšími částicemi, což vede k jejich ionizaci. Stupeň ionizace se zvyšuje do doby, než se rekombinace (opětovné spojení elektronů a iontů) vyrovná s ionizací a vznikne stabilní plazma, které přetrvává, dokud nebude ukončena dodávka energie. Horké plazma lze také generovat zahřátím plynu na dostatečně vysokou teplotu. Metody přípravy nízkoteplotního plazmatu jsou obvykle označovány jako „výboje“ a dělí se především podle tlaku, za kterého probíhají. [2][97]

Nízkotlaké výboje – Vytvářené a udržované pomocí vysokofrekvenčních elektromagnetických polí, dále dělených podle použitých frekvencí. Probíhají za nízkého tlaku (technického vakua), což zvyšuje náklady a znemožňuje použití v kontinuálním provozu. Nejčastěji využívané jsou výboje radiofrekvenční, využívající frekvence 1 – 100 MHz, které odpovídají rádiovým vlnám, a mikrovlnné, které obvykle využívají frekvence 2,45 GHz a 2,24 GHz. Speciálním případem je pak doutnavý výboj, ke kterému dochází za sníženého tlaku ve výbojkách s jednou elektrodou pokrytou dielektrikem. Výhodou doutnavého výboje je nízká spotřeba energie (proud v řádu miliampérů), což umožňuje jeho využití jako úsporného zdroje světla. [2]

Výboje za atmosférického tlaku – Za atmosférického tlaku je možné plazma vyrábět například pomocí obloukového výboje, kterého lze dosáhnout krátkým kontaktem a oddálením kovových či uhlíkových elektrod, jejichž rychlé zahřátí ionizuje plyn mezi nimi a umožní průchod elektrického proudu, který vede k další ionizaci a vzniku plazmatu. Obloukový výboj probíhá při velice vysokých teplotách (až 6000 K) a může probíhat i při relativně nízkém napětí. Druhou možností je pak jiskrový výboj, při kterém dochází k překročení průrazného napětí mezi dvěma objekty, což vede ke krátkému proudovému impulzu a zahřátí na extrémně vysokou teplotu (až 30000 K). Jiskrový výboj vyžaduje potenciálové rozdíly v řádu milionů voltů. Další možností je koronový výboj, ke kterému dochází na ostrých hranách elektrod, kde je elektrické pole díky nízkému poloměru křivosti nejsilnější. [2]

Dielektrický bariérový výboj (dielectric barrier discharge) – Nejčastěji používaný pro přípravu technického, studeného plazmatu. Též známý jako tichý výboj. Elektrodotový systém je tvořen vodivými elektrodami oddělenými jednou či několika dielektrickými přepážkami, podle jejichž konfigurace se výboj dále dělí na objemový, povrchový a koplanární. Samotný výboj je buzen střídavým či pulzním napětím a vytváří studené neizotermní plazma s energií elektronů v rozmezí 1-10 eV. [2]

Piezoelektrický přímý výboj (Piezoelectric direct discharge) – Tato relativně nová metoda tvorby plazmatu využívá piezoelektrický transformátor pro přeměnu nízkého vstupního napětí na silné elektrické pole umožňující vytvářet nízkoteplotní plazma. Hlavní výhodou je možnost napájení celého systému z běžných elektrických sítí a výrazná miniaturizace celého systému, což umožnilo tvorbu kompaktnějších a přenosných zařízení. Tuto technologii využívá například přístroj Piezobrush, vyvinutý a vyráběný firmou Relyon Plasma (celá technologie má obchodní název CeraPlas). Teplota plazmatu, tvořeného tímto zařízením, má teplotu pouze do 50 °C. [2][98]

## 4.2 Využití plazmatu k úpravě povrchů

Plazma, především to studené, je vhodnou alternativou k chemické úpravě povrchů. Jeho využití je rychlé, účinné, čisté, suché, nevyvolává degradaci povrchů a nevyžaduje použití potenciálně toxických rozpouštědel, katalyzátorů či jiných agresivních chemikálií, které by mohly upravovaný povrch poškodit či znemožnit jeho využití. Plazma také ovlivňuje pouze povrch materiálu. Další výhodou těchto úprav je jejich trvanlivost, byť je efekt nejvýraznější bezprostředně po aplikaci plazmatu. Například při testech na polyvinilalkoholu, pektinech a jejich směsi byla po 44 dnech od plazmatické úpravy pozorována pouze částečná obnova hydrofobity, zatímco při experimentech s křemičitými nanovláknými nebyl až do doby 21 dní po úpravě pozorován žádný pokles hydrofobity. [2][99]

Plazma se při povrchových úpravách využívá pro čištění, aktivaci, leptání a tvorbu tenkých vrstev. [2]

### 4.2.1 Čištění povrchu

Pomocí plazmatu je možné z čištěného povrchu odstranit nečistoty či nebezpečné látky, což je nezbytné pro většinu dalších povrchových úprav a nanášení tenkých vrstev. Procesy nevyužívající plazma k čištění obvykle vyžadují vysoké teploty či agresivní chemikálie, a jsou tedy nevhodné pro mnohé materiály. Pro čištění lze využívat horké i studené plazma vznikající za sníženého či atmosférických tlaků, nicméně obvykle se používá plazma vytvářené dielektrickým bariérovým výbojem. Hlavní nevýhodou je velice nízká rychlost odstraňování nečistot (v řádu nm/s), plazma se tedy primárně využívá pro odstraňování vrstev nečistot o tloušťce maximálně několik mikrometrů. Mechanismus čištění závisí především na použitém pracovním plynu. [2] [101]

Plazma je možné využít i v medicíně pro sterilizaci vybavení. V lékařských zařízeních je nezbytné, aby na povrchu nezůstaly žádné zbytkové chemikálie, což plazma splňuje. Jednou z látek používaných pro sterilizaci je peroxid vodíku v zařízení s obchodním názvem STEARRAD. Peroxid vodíku se při plazmatické sterilizaci rozkládá na vodu a kyslík. [2][102]

### 4.2.2 Povrchová aktivace

Povrchová aktivace slouží ke zvýšení smáčivosti a reaktivity povrchu. Též zvyšuje adhezi k dalším látkám. Některé povrchy by bez aktivace nebylo možné dále upravovat, například pomocí laků či barev. Při aktivaci dochází ke změně povrchového složení či k depozici nových funkčních skupin, které jsou obvykle hydrofilní. Za tímto účelem lze využívat nízkotlaké i atmosférické plazma, alternativní metodou je například použití koronového výboje (který je plazmatem) či plamene (který není plazmatem, pokud nemá dostatečně vysokou teplotu, která zajistí dostatečnou ionizaci pro



kolektivní chování). Krom šetrnosti k povrchům je výhodou plazmatu i schopnost opracovávat i členité a složité povrchy. Plazma také povrch zároveň čistí. [2][103]

Efektivita plazmatické aktivace se může lišit v závislosti na použitém povrchu, například při testech plazmatické aktivace křemičitých nanovláken bylo zjištěno, že nejefektivnější je kyslíková atmosféra. Pravděpodobným důvodem je, že kyslík je součástí struktury těchto nanovláken, díky čemuž se na povrch dobře vážou hydroxilové skupiny, které kyslíkové plazma vytváří. [101]

#### **4.2.3 Leptání povrchu**

Účel této povrchové úpravy je podobný, jako povrchové aktivace, tedy zvýšení adheze a smáčivosti povrchu. Nicméně zatímco princip povrchové aktivace spočívá v chemických změnách, leptání povrchu spočívá ve změně povrchové topografie, zvýšení hrubosti a funkční plochy. Při plazmatickém leptání dochází k bombardování povrchů a uvolňování povrchové vrstvy materiálu do okolního prostoru, odkud může být odsávána. Přesný mechanismus a efektivita opět závisí na pracovním plynu. Dle mechanismu reakce se dělí na iontové leptání, chemické plazmatické leptání a leptání reaktivními ionty. [2][104]

Iontové leptání – Těž fyzikální leptání, sputtering nebo microsandblasting. Využívá těžké, nereaktivní plyny, například argon, a jeho princip je čistě fyzikální. Leptání povrchu je důsledkem vyražení atomů či molekul pomocí kinetické energie iontů urychlených elektrickým polem. [104]

Chemické plazmatické leptání – Využívá pracovní plyny, jejichž molekuly se štěpí na radikály, které následně reagují s povrchem za vzniku plynných produktů. Tato metoda se využívá například pro odstraňování vrstev oxidů či pro tvorbu polovodičových struktur. [104]

Leptání reaktivními ionty – Kombinuje iontové a chemicky plazmatické leptání, díky čemuž je rychlejší. Tato metoda využívá jak urychlené ionty, tak radikály. [104]

#### **4.2.4 Tvorba tenkých vrstev**

Jako tenké vrstvy jsou označovány vrstvy o tloušťce od několika desítek nanometrů po desítky mikrometrů. Vlastnosti tenké vrstvy se obvykle výrazně liší od vlastností substrátu a závisí na obou materiálech (substrát ovlivňuje například adhezi) a podmínkám vzniku vrstvy. Plazma je pro nanášení tenkých vrstev využíváno v metodách fyzikální depozice z plynné fáze, plazmatem podporované chemické depozici z plynné fáze a při plazmatické polymeraci. Tyto procesy obvykle probíhají za nízkého tlaku. [2][105]

Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD – Physical vapour deposition) – Tato metoda spočívá v převedení pevného materiálu do plynného stavu a následném nanesení na substrát. Obvykle

probíhá při tlaku pod 100 Pa a za teploty až do výše 500°C. Dále se dělí na napařování a napařování. Při napařování je materiál převáděn do plynného stavu pomocí elektrického oblouku, zatímco u napařování je odprašován dopadajícími ionty. PVD metody umožňují pokovovat ostré hrany, jsou velice přesné a proces neprobíhá při příliš vysoké teplotě (ve srovnání s jinými metodami). Hlavní nevýhodou je nutnost využití vakuového systému a pohybu s povlakovaným materiálem. [2][106]

Plazmatem podporovaná chemická depozice z plynné fáze (PACVD – Plasma-assisted chemical vapour deposition) – Samotná metoda chemické depozice z plynné fáze spočívá v reakcích dvou nebo více prekurzorových chemikálií na žhaveném povrchu. Využití plazmatu, konkrétně doutnavého výboje, umožňuje ionizovat pracovní plyny v komoře a zvýšit tak reaktivitu chemikálií, což vede k výraznému snížení nároků na teplotu, což znamená nižší spotřebu energie a umožňuje takto upravovat více druhů povrchů. [2][107]

Plazmatická polymerizace (plasma polymerization) – Metoda vytvářející tenký film organických polymerů, jejichž vlastnosti se výrazně liší od polymerů připravených klasickou polymerizací. Plazmatické polymery jsou bez pravidelné struktury a jsou silně větvené i síťované, v důsledku náhodných fragmentací molekul monomeru a jejich taktéž náhodné rekombinaci. Nejčastěji popisována pomocí mechanismu atomové polymerizace, podle kterého se monomer štěpí až na jednotlivé atomy, které následně ještě v plynu rekombinují a reagují s povrchem substrátu za vzniku polymerních struktur. [2][108]

#### **4.2.5 Často používané pracovní plyny**

Přestože je možné využívat plazma tvořené celou řadou plynů, například pro aktivaci čistého křemíku je vysoce efektivní tetrachlormetan, jsou některé plyny používány běžně, především díky své jednoduché dostupnosti a jasně definovaným vlastnostem a účinku plazmatu.

Vodík – Plazma vyrobené z vodíku je silné redukční činidlo a hodí se především pro odstraňování zoxidovaných filmů, například po čištění pomocí kyslíkového plazmatu, které povrch oxiduje. [2][109]

Kyslík – Reaguje s molekulami na povrchu a rozkládá je na nestabilní látky, díky čemuž je efektivní pro čištění povrchů od organických nečistot. Též na povrchu vystavuje reaktivní hydroxilové skupiny, čímž jej efektivně aktivuje. [2][109]

Argon – Jakožto vzácný plyn není reaktivní a hodí se především pro leptání povrchu (iontové leptání) či pro čištění povrchu pomocí mikroabraze. Často používaný, neboť jej lze jednoduše získávat z atmosféry, které tvoří přibližně 1%. [2][109]

Dusík – Hlavním efektem dusíkového plazmatu je nitridace povrchu, tedy nahrazování části jeho struktury dusíkem. Lze jej použít pro aktivaci povrchů i za jinými účely, využívá se například v kombinaci s argonem. [2] [110]

Vzduch – Využití vzduchu představuje výrazné snížení nákladů při generování plazmatu a vzduchové plazma lze použít například pro povrchovou aktivaci či pro čištění, vzhledem k vysokému obsahu dusíku a kyslíku. [2][99]

## 5 Hydrofobie

Jako hydrofobní jsou označovány látky či povrchy, které neinteragují s vodou a ve vodě se nerozpouštějí. Pro účely geopolymérů je důležitá především smáčivost povrchů, neboť jakožto mikroporézní materiály mohou geopolymery vsakovat vodu, což v kombinaci s možnou kontaminací, ať už chemickou či mikrobiální, může vést k jejich degradaci a postupnému rozpadu či snižování jejich pevnosti. Zda se bude látka při styku s vodou chovat hydrofobně či nikoliv, závisí na její povrchové energii.

### 5.1 Povrchové napětí, povrchová energie a smáčivost

Povrchové napětí je jev, který způsobuje, že se povrch kapaliny chová jako tenká pružná vrstva, která stahuje kapalně těleso do útvaru s minimálním povrchem. Při absenci vnějších sil tedy těleso zaujímá tvar koule. Fyzikálně je definováno jako síla vztažená na jednotku délky myšleného řezu povrchem kapaliny (Rovnice 2). [2][81]

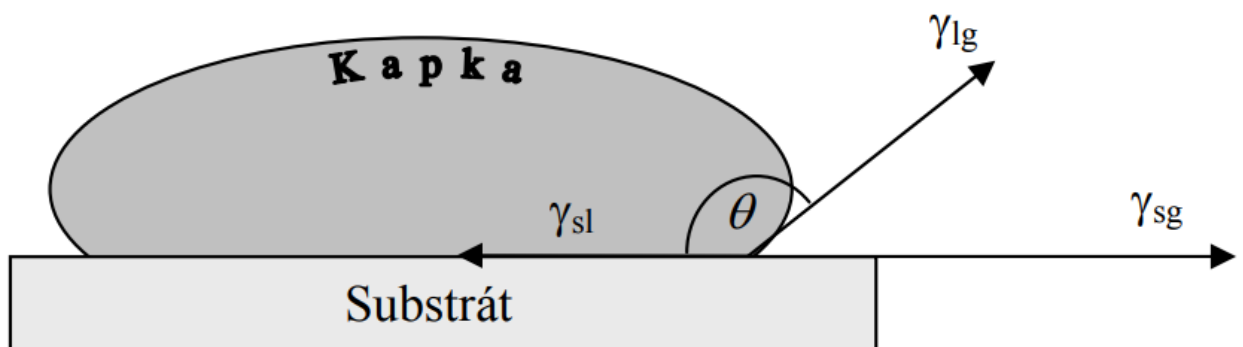
$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta l} \quad (\text{Rovnice 2})$$

Povrchová energie je definována jako energie potřebná pro zvětšení mezifáze o jednotku plochy. Z fyzikálního hlediska má stejné rozměry jako povrchové napětí a tyto dva pojmy se někdy zaměňují, nicméně termín „povrchové napětí“ se obvykle používá pro popis mezifází mezi kapalinami nebo mezi kapalinou a plynem, zatímco termín „povrchová energie“ se využívá pro popis mezifází na rozhraní pevné látky, kapaliny a plynu (například kapka vody na povrchu materiálu). Nicméně za nepřilíživých tlaků (včetně atmosférického) jsou síly působící ze strany plynné fáze zanedbatelné a povrchové napětí (energie) je na vlastnostech plynné fáze nezávislé (například na teplotě, tlaku či znečištění vzduchu). [2][81]

Povrchové napětí vzniká v důsledku nerovnovážného rozložení přitažlivých interakcí mezi molekulami nebo atomy tvořícími povrchovou vrstvou kapaliny. Zatímco molekuly uvnitř kapalného

tělesa jsou působící síly rovnoměrné a výsledná síla je nulová. Na mezifázovém rozhraní jsou molekuly obklopeny molekulami kapalné fáze pouze z jedné strany, výsledná síla je tedy nenulová a směřuje směrem do kapaliny, což vede ke stahování povrchové vrstvy. [2] [81]

Smáčení povrchu je důsledkem povrchové energie na rozhraní mezi kapalinou a pevnou látkou. Jedná se o proces samovolné migrace kapaliny směrem k dosažení termodynamické rovnováhy. Závisí na mezimolekulárních silách kapaliny i pevné látky, nejochotněji smáčí povrch takové kapaliny, jejichž mezimolekulární síly jsou podobné, jako u pevné látky. Smáčivost je také vysoká, pokud mají i stejné složení (voda smáčeje led). [2] [81]



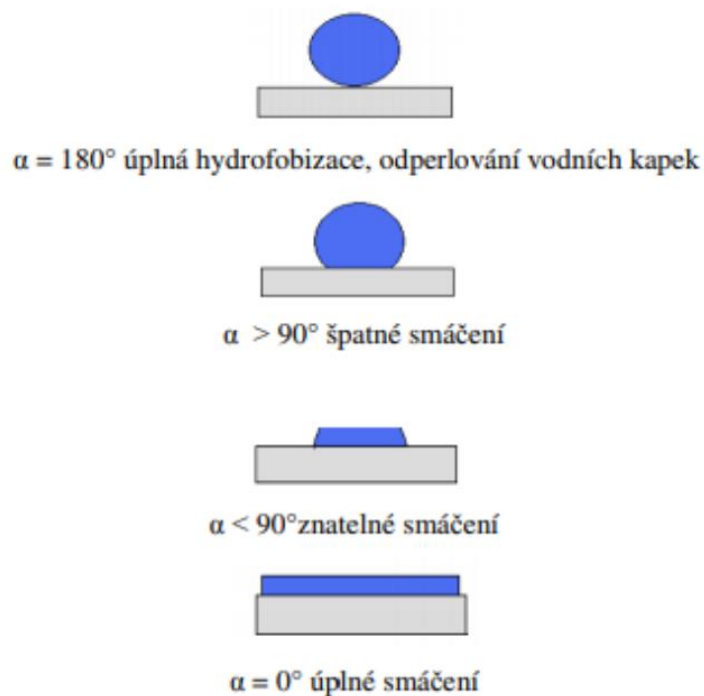
Obr. 17 – Rozhraní fází a působící napětí [89]

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (\text{Rovnice 3})$$

Kde  $\gamma_{sl}$  označuje napětí působící mezi pevnou látkou a kapalinou (solid-liquid),  $\gamma_{lg}$  napětí působící mezi kapalinou a vzduchem (liquid-gas),  $\gamma_{sg}$  napětí mezi pevnou látkou a vzduchem (solid-gas) a  $\theta$  označuje kontaktní úhel neboli úhel smáčení. Složky  $\gamma_{lg}$  a  $\gamma_{sg}$  se snaží kapku roztáhnout a smočit s ní povrch, zatímco  $\gamma_{sl}$  kapku stahuje do koule. V případě, že nedojde ke vsáknutí kapky do povrchu, se nakonec ustanoví rovnováha, ve které je výsledná síla nulová a kapka si zachovává tvar. [2][89]

Smáčivost se obvykle popisuje právě pomocí kontaktního úhlu, který kapka kapaliny svírá s rovinou povrchu. Za hydrofobní jsou obecně považovány látky, na kterých kapka vody dosahuje kontaktního úhlu většího, než  $90^\circ$ . Úhel přesahující  $150^\circ$  či se dokonce blížící k hodnotě  $180^\circ$ , pak představuje superhydrofobitu, při které se kapka odperluje. Pokud je úhel velice nízký nebo se kapka vůbec neobjeví, je povrch smáčen zcela a je hydrofilní. [2][81]

Nejčastější metodou měření smáčivosti je kapková metoda (drop test), která spočívá v nanesení kapky kapaliny (obvykle demineralizované vody) na povrch substrátu a měření povrchového úhlu. Tento úhel se měří různými metodami, například metodou tečen či pomocí laserového paprsku. [2]



Obr. 18 – Smáčivost povrchu [81]

## 5.2 Modifikace povrchové energie geopolymérů

Vzhledem k širokým možnostem využití geopolymérů ve venkovním či vlhkém prostředí je vhodné se zabývat jejich povrchovými vlastnostmi, smáčivostí a schopností absorbovat vodu a jiné kapaliny, což může vést k jejich degradaci v důsledku vytvoření vhodného prostředí pro růst mikroorganismů.

Smáčivost samotných geopolymérů závisí především na tom, zda jsou kompaktní (bez vypěňovacího činidla) či vypěněné. Vypěněné geopolymery mají mnohem větší póry, a to jak vnitřní, tak vnější (vytvořené unikajícím plynem), a jsou tedy mnohem smáčivější a rychleji vsakují vodu než kompaktní geopolymery. [2]

Smáčivost geopolymérů se také výrazně liší na povrchu a na řezu. Na řezu jsou geopolymery prakticky zcela hydrofilní a kapky vody se do nich vsakují v řádu sekund. Vlastnosti povrchů jsou proměnlivější. [2]

Dále závisí smáčivost (především kompaktních) geopolymérů na jejich povrchu, který je dán formou, která je použita při jejich výrobě. Například geopolyméry vyrobené pomocí dřevěných forem mají povrchové vlastnosti velice variabilní a počáteční povrchový úhel kapky může dosahovat vysokých hodnot, v některých případech dosahujících i 90°, nicméně v řádu minut stále dochází ke vsakování vody. Je tedy vhodné hledat metody pro homogenizaci povrchových vlastností geopolymérů. [2]

Povrchovou energii geopolymérů lze do jisté míry modifikovat pomocí příměsí. Například bylo zjištěno, že příměs čedičových vláken (která mají polární a hydrofilní vlastnosti) mírně zvyšuje nasákavost geopolymérů. Dále lze nasákavost i smáčivost zvýšit například pomocí spalin z tepelné elektrárny s vysokým obsahem uhlíku. Použitý aktivátor pro přípravu geopolymérů též hraje svou roli, konkrétně vzorky připravené s použitím aktivátoru na bázi draslíku vykazují větší smáčivost, než vzorky připravené z aktivátoru na bázi sodíku. [2]

Kromě příměsí lze povrchovou energii zvyšovat (zvyšovat smáčivost) pomocí plazmatu, včetně atmosférického plazmatu. Při testech za použití přístroje Piezobrush PZ2 bylo zjištěno, že i velice krátká aplikace CAP (cold atmospheric plasma), zajistí úplnou hydrofilitu povrchu a pravděpodobně i vyšší adhezi k případným povrchovým úpravám. Do geopolyméru upraveného plazmatem se, bez ohledu na jeho původní vlastnosti, voda vsakuje prakticky okamžitě, a to pravděpodobně v důsledku změn povrchového složení, konkrétně nanášení reaktivních hydroxilových skupin (vliv kyslíku v plazmatu) a částečnou nitrinaci povrchu (náhradou kyslíku v povrchové vrstvě dusíkem, vliv dusíku v plazmatu). Plazma též může odstranit povrchové nečistoty a tím dále zvýšit smáčivost, především pokud je povrch znečištěn organickými hydrofobními látkami. Aplikace plazmatu povrch též dezinfikuje. [2]

Pro snížení zajištění hydrofobity geopolymérů, či alespoň zabránění vsakování vody a jiných kapalin, je možné použít laky či nátěry. Pro testování byl použit Revacryl UF 4210, akrylátový nátěr, který dokázal zajistit, aby se voda nevsakovala do povrchu, byť nezajistil úplnou hydrofobitu, neboť povrchový úhel se pohyboval okolo 60°. Jiné druhy povrchových úprav či nátěrů tedy mohou být vhodnější pro zajištění úplné hydrofobity. [2]

Jednou z možností pro zajišťování hydrofobity geopolymérů je využití existujících výrobků určených pro úpravu betonů či minerálních materiálů, vzhledem k jejich podobnému složení s geopolymérem.

## 6 Cíle disertační práce

Cíle disertační práce byly rozděleny do dvou částí. První část spočívá v hledání vhodných metod hydrofobní ochrany geopolymerních materiálů či, v některých částech, pískovce, zatímco druhá spočívá v testování kovových mikročastic jakožto metody antimikrobiální ochrany geopolymerů.

Hydrofobní ochrana geopolymerů:

- Připravit rešerši na téma geopolymery, biogenní hrozby pro stavební materiály, antimikrobiální ochrana stavebních materiálů, plazmatická úprava povrchů a hydrofobie.
- Příprava experimentů a zajištění přípravků pro testování.
- Na základě rešerše a dostupných přípravků vybrat testovací sadu nátěrů potenciálně použitelných jako hydrofobní ochrana geopolymerů.
- Pomocí kapkové metody určit, které přípravky (penetrační/hydrofobizační nátěry, epoxidové pryskyřice, laky a barvy) dokáží hydrofobizovat geopolymer.
- Pomocí tribologických testů a optické analýzy na konfokálním mikroskopu ověřit, které z vybraných nátěrů zároveň zvyšují otěruvzdornost povrchu geopolymerů.
- Modifikovat vybrané nátěry pomocí nanočastic nebo mikročastic antimikrobiálně působících kovů (měď, stříbro apod.) a ověřit, zda je tato modifikace možná a zhodnotit její vliv na změnu tribologických vlastností těchto povrchových úprav a upravených materiálů.
- Otestovat povrchovou úpravu geopolymerů pomocí atmosférického plazmatu a její vliv na výsledné vlastnosti použitých nátěrů.

Antimikrobiální geopolymerní příměsi:

- Připravit geopolymerní vzorky s příměsí kovových mikročastic jakožto možné antimikrobiální příměsi.
- Provést testy antimikrobiální aktivity jak samotných mikročastic, tak geopolymerních kompozitů s jejich příměsí.

## 7 Experimentální část

V rámci této disertační práce proběhlo několik dílčích výzkumů zaměřených na zlepšování užitečných vlastností geopolymérů a pískovce. Pískovec byl do experimentů přidán z toho důvodu, že byl v minulosti na území České republiky často používán pro stavební účely či pro výrobu ozdobných prvků, například soch. Tyto historické budovy a artefakty je též vhodné chránit před degradací, na toto téma také probíhal výzkumný projekt. Experimenty se primárně zaměřovaly na povrchovou ochranu materiálů, a to na hydrofobní ochranu a antimikrobiální ochranu. Krom toho proběhlo i testování antimikrobiálních příměsí do geopolymérů (kovové mikročástice) a testy povrchové předúpravy pomocí atmosférického plazmatu. V této kapitole je popsáno použité vybavení, metody, materiály a samotné provedené experimenty.

### 7.1 Použité vybavení a metody

#### 7.1.1 Drop test

Kapková metoda (Drop test) byla využívána jako základní metoda pro měření hydrofobních vlastností povrchů. Vzhledem k tomu, že geopolymery mohou mít výrazně proměnlivé povrchové vlastnosti, probíhalo měření vždy na řezu, na kterém dochází ke vsakování při absenci hydrofobních úprav do několika sekund od nanesení kapky vody [2]. Měření probíhalo na přístroji Surface energy evaluation system, který zaznamenává přisedlou kapku pomocí digitální kamery a povrchový úhel je měřen manuálním zadáváním tří bodů na kapce, a to jednak dvou viditelných rozhraní voda-vzduch-povrch (vpravo a vlevo), a vrcholu kapky. Krom měření povrchového úhlu je tento přístroj možné použít i pro výpočet volné povrchové energie na základě nejpoužívanějších metod (Wu, Kwok-Neumann, Li-Neumann, Owens-Wendt-Rable-Kaeble, Lifshitz-van der Waals/acid-base atd.).



**Obr. 19** – Surface Energy Evaluation System [2]



Měření povrchových úhlů pomocí kapkové metody probíhalo za použití 4  $\mu$ l demineralizované vody a obvykle bylo provedeno šest měření s intervalem jedné minuty, včetně měření počátečního povrchového úhlu, měřeny tedy byly změny povrchového úhlu v rámci pěti minut. Sledován byl počáteční povrchový úhel, jeho změny v čase a chování kapky (zda zůstala na povrchu, výrazně změnila objem či se zcela vsákla). Za hydrofobní byly považovány takové vzorky, u kterých počáteční i konečný povrchový úhel přesahovaly 90° (obecná hranice hydrofobity) a docházelo k jen minimálním změnám povrchového úhlu, či alespoň nedocházelo ke vsakování kapky, byť je samozřejmě vhodnější, aby voda povrch smáčela pouze minimálně.

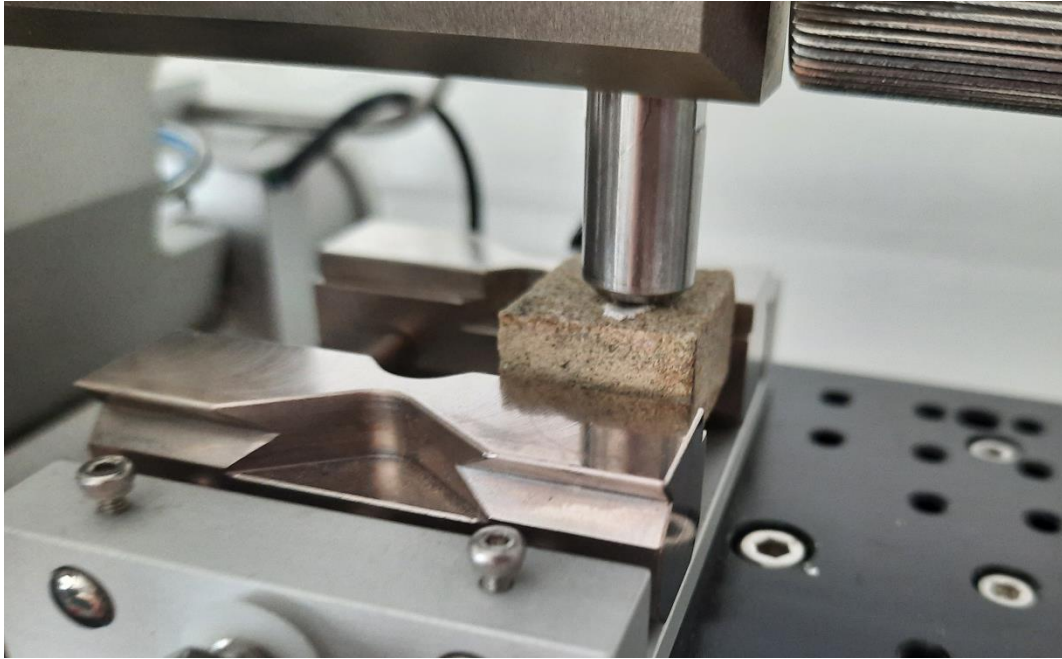
### 7.1.2 Tribologické testy

Pomocí tribologických testů byly měřeny koeficienty tření povrchů a v kombinaci s analýzou na konfokálním mikroskopu i jejich otěruvzdornost. Tím bylo zjišťováno, zda dané úpravy mění mechanické vlastnosti materiálu, či jsou vlastnosti povrchové úpravy (například naneseného laku či barvy) odlišné od vlastností testovaného materiálu. Principem tribologických testů je vtlačování pevně uchyceného tělesa (kuličky), s přesně definovaným zatížením, do povrchu testovaného vzorku a měření koeficientu tření na základě působících sil.

Tribologické testy probíhaly na tribometru od firmy Anton Paar Company, konkrétně byl prováděn lineárně vratný tribologický test, při kterém je lineárním pohybem opakovaně otírána jedna část povrchu, což mimo jiné umožňuje měření změn vlastností povrchu při pokračujícím opotřebením. Parametry používané pro tribologické testy jsou vypsány v Tabulce 5. Testy probíhaly za pokojové teploty i tlaku.

**Tabulka 5 – Parametry tribologických testů**

<b>Parametry</b>	
<b>Zkušební tělísko</b>	Keramická kulička Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> o průměru 6 mm
<b>Substrát</b>	Testované vzorky
<b>Počet cyklů</b>	833
<b>Celková dráha</b>	20 m
<b>Délka zkoumané drážky</b>	12 mm
<b>Zatížení</b>	10 N



**Obr. 20** – Probíhající lineárně vratný tribologický test na pískovcovém vzorku

### **7.1.3 Konfokální mikroskopie**

Pro obrazovou analýzu povrchů, především pro měření jejich opotřebení, byl použit konfokální mikroskop S Neox od firmy Sensofar. Konfokální mikroskop byl pro analýzu zvolen především díky možnosti automaticky modelovat povrch vzorku ve 3D a měřit rozměry rýh vytvořených při tribologickém testování pomocí funkcí ovládacího softwaru.

Při testech byl využíván objektiv pro desetinásobné zvětšení, vzhledem k poměrně velkým rozměrům rýh, měření primárně probíhalo v módu Confocal, případně v módu Focus variation, pokud nebylo možné získat úplný snímek v módu Confocal, a byla používána funkce 3D auto, měření tedy probíhala bez manuálního zadávání parametrů.



**Obr. 21** – Probíhající obrazová analýza na konfokálním mikroskopu (geopolymerní vzorek)

#### **7.1.4 Testy antimikrobiálních vlastností, metodika**

Testy antimikrobiální aktivity vzorků, konkrétně geopolymérů s příměsí kovových mikročástic, byly prováděny pomocí kvalitativního difúzního testu v agarovém médiu (Kirby-Bauerův test). Testované organismy (bakterie) byly nanесeny na povrch agaru, konkrétně Mueller-Hintonova agaru, který vykazuje dobrou difúzi testovacích organismů. Po zaschnutí je na povrch aplikována testovací látka a disky napuštěné antimikrobiální látkou (komerční produkty s jasně definovanou antimikrobiální aktivitou, sloužící jako kontrolní vzorky). Pokud zkoumaná látka vykazuje antimikrobiální aktivitu, dochází ke vzniku tzv. inhibiční zóny o určitém poloměru v okolí disku. Antimikrobiální efektivita je pak určována podle velikosti této zóny.

Pro testy byly využity bakterie *Escherichia coli*, gramnegativní bakterie, a *Micrococcus luteus*, grampozitivní bakterie. Tyto bakterie byly zakoupeny z České sbírky mikroorganismů a dále kultivovány v živném médiu po dobu 24 hodin při 37°C, a následně jimi byl inokulován krevní agar, z jehož povrchu byly následně používány na testy. Jako pozitivní kontrola byla použita antibiotika Cefazolin 30 µg a Gentamicin 10 µg. Jako negativní kontrola (maximální možný růst bakterií za daných podmínek) sloužil vzorek bakterií ve fyziologickém roztoku bez dalších činitelů.

Bylo připraveno bakteriální inokulum o koncentraci  $10^5$ - $10^6$  KTJ/ml (Kolonie tvořící jednotky na mililitr). Bakteriální inokulum bylo nanесeno na povrch agaru v Petriho misce a rozetřeno sterilní skleněnou „hokejkou“ rovnoměrně po celém povrchu agaru. Kontakt bakterií s agarem byl prováděn při teplotě 25 °C po dobu 15 minut. Poté byly testované vzorky (kapalina s částicemi, výluh z geopolyméru, nebo kotouč filtračního papíru impregnovaný antibiotiky) aplikován doprostřed

Petriho misky s agarem. Petriho misky se poté inkubují po dobu 24-48 hodin (dle typu mikroorganismu) při teplotě 35 °C. Dále je provedeno hodnocení životaschopných bakterií. Měření bylo prováděno čtyřikrát a výsledky jsou zdokumentovány.

Samotné měření probíhalo dle metodiky navržené Ing. Lucií Svobodovou, Ph.D. Pro porovnání s výsledky geopolymérů byly otestovány samotné mikročástice, a to v médiu tvořeném fyziologickým roztokem (0,9% roztok NaCl). Toto médium bylo připraveno 5 dnů před biologickými testy. Rozptyl mikročástic byl otestován pomocí zamíchání a pozorování sedimentace. Stříbrné mikročástice sedimentovaly rychle (do pěti minut) a vytvářely aglomerované shluky. Výrazně lepší rozptyl vykazovaly mikročástice mědi, byť stále docházelo k aglomeraci a usazování viditelných shluků. Nejlepšího rozptylu bylo dosaženo s niklovými mikročásticemi, které sedimentovaly pomalu a výrazně neaglomerovaly. Detaily o kontrolních roztocích s mikročásticemi jsou specifikovány v Tabulce 6.

**Tabulka 6 – Příprava média s mikročásticemi**

	<b>Typ mikročástice</b>	<b>Hmotnost navážky (g)</b>	<b>Objem kapaliny (ml)</b>	<b>Poměr w/v (hmotnost/objem) (%)</b>	<b>pH</b>
<b>(a)</b>	Ag	0,317	13,17	2,407	6,99
<b>(b)</b>	Cu	0,305	13,05	2,337	6,99
<b>(c)</b>	Ni	0,620	16,20	3,827	6,99

V první fázi testů byla antimikrobiální aktivita geopolymérů s mikročásticemi testována pomocí výluhů z geopolymérů. Použitou kapalinou byl fyziologický roztok. Výluh probíhal po dobu 5 dnů a následně byla testována jeho antimikrobiální aktivita. Též byla změřena změna pH. Detaily o výluzích jsou uvedeny v Tabulce 7.

**Tabulka 7 – Příprava výluhů z geopolymérů**

	<b>Typ výluhu</b>	<b>Hmotnost geopolyméru (g)</b>	<b>Objem kapaliny (ml)</b>	<b>Poměr w/v (hmotnost/objem)</b>	<b>pH<sub>(t = 0 min)</sub></b>	<b>pH<sub>(t = 5 min)</sub></b>
<b>(1)</b>	GP kontrola	17,900	179	0,100	6,99	9,93
<b>(2)</b>	GP Ag	15,023	150	0,100	6,99	9,65
<b>(3)</b>	GP Cu	20,876	208	0,100	6,99	9,23
<b>(4)</b>	GP Ni	22,652	227	0,099	6,99	9,09

## 7.2 Geopolymerní a pískovcové vzorky

Geopolymerní vzorky byly pro testy připravovány přímo v laboratoři geopolymerů na Technické univerzitě v Liberci, pro většinu vzorků byl použit standardní recept, ve kterém jsou krom geopolymerního pojiva na bázi metakaolinu a alkalického aktivátoru na bázi hydroxidu draselného použity ještě křemičitý písek, silika a uhlíková vlákna. Pro výrobu vzorků byly použity plexisklové formy a vzorky byly po vytvrzení rozřezány do vhodných rozměrů, umožňujících analýzu na tribometru či konfokálním mikroskopu. Jejich hmotnostní poměry ve vztahu ke geopolymernímu pojivu jsou specifikovány v Tabulce 8.

**Tabulka 8** – Složení geopolymerních vzorků

<b>Materiál</b>	<b>Hmotnostní poměr</b>
<b>Metakaolinové pojivo</b>	100
<b>Aktivátor</b>	90
<b>Křemičitý písek</b>	100
<b>Silika</b>	8
<b>Uhlíková vlákna</b>	1

Výjimkou jsou geopolymerní vzorky používané při testech antimikrobiálních vlastností, pro jejich výrobu bylo použito pouze pojivo, aktivátor a kovové mikročástice, jejichž antimikrobiální vlastnosti jakožto přísady do geopolymery byly testovány. Konkrétně vzorky obsahovaly mikročástice stříbra, mědi nebo niklu o hmotnosti 4% hmotnosti geopolymerního pojiva, přičemž byl připraven i kontrolní vzorek, tvořený pouze pojivem a aktivátorem.

Pískovcové vzorky byly zakoupeny v obchodním domě Bauhaus Liberec a následně rozřezány na požadované velikosti, umožňující provádění analýz na tribometru či konfokálním mikroskopu.

## 7.3 Výrobky

### 7.3.1 Nátěry, laky a barvy

Pro testování možností povrchové ochrany geopolymerů a pískovce bylo pořízeno 19 komerčně dostupných výrobků, přičemž většina byla obdržena ve formě vzorků zdarma od firmy STACHEMA CZ s.r.o, českého výrobce a prodejce nátěrových hmot a jiných chemikálií. Tyto výrobky byly vybírány jednak na základě jejich specifikovaného využití, konkrétně byly testovány výrobky určené pro povrchovou úpravu betonu či jiných minerálních materiálů, či podle dřívějších výzkumů. Dále byly voleny především výrobky určené pro hydrofobizaci povrchů, například penetrační nátěry

(primer coating – primárně používané jako adhezní můstek mezi povrchem a dalšími nátěry, nicméně často je lze použít i samostatně pro hydrofobizaci povrchů). Na základě dříve provedených výzkumů (viz. Kapitola 3.2 Povrchová ochrana) byla také vybrána řada výrobků na bázi epoxidových pryskyřic či samotné epoxidové pryskyřice.

Penetračních a hydrofobizačních nátěrů bylo pořízeno celkem 12 druhů, a to na bázi siloxanů v nejrůznějších rozpouštědlech a koncentracích, či akrylátů. Tyto nátěry byly aplikovány pomocí štětce a v souladu s jejich technickými listy. Pokud bylo nutné nátěr před aplikací naředit, byl použit nejmenší poměr doporučený výrobcem či poměr pro využití jakožto hydrofobizace, pokud jej technický list specifikoval.

Stoprim micro – Podkladový, transparentní nátěr pro minerální podklady na základě koncentrovaného vodního roztoku siloxanů. V závislosti na poměru ředění vodou lze použít jako podkladní nátěr a hydrofobizaci. V této práci byl použit poměr ředění 1:4, tedy hydrofobizace.

Lukofob klasik – Hydrofobizační nátěr na bázi polysiloxanové pryskyřice v organických rozpouštědlech. Určený pro úpravu minerálních povrchů (přírodních kamenů, betonu apod.). Použit neředěný.

Repesil Aqua – Hydrofobizační nátěr na bázi vodné emulze siloxanů. Určený pro úpravu savých minerálních podkladů (při použití na málo savé podklady může dojít ke změně barvy). Použit neředěný.

Repesil BKH – Hydrofobizující, transparentní nátěr pro betonové povrchy na bázi siloxanového polymeru v lakovém benzínu. Používá se neředěný.

Peneco Nano – Penetrační či hydrofobizační nátěr na bázi nanodisperze styren-akrylátového kopolymeru a aditiv. Použit jakožto samostatný nátěr pro hydrofobizaci povrchu, tedy v poměru 1:2 s vodou.

Fortesil hydrofobizant – Finální hydrofobizační nátěr na přírodní a umělý kámen založený na vodné emulzi siloxanů. Použit neředěný.

Hloubková penetrace NANO – Penetrační nátěr pro savé podklady založený na kopolymerní disperzi s nanočásticemi. Použita neředěná.

PENECO – Penetrační nátěr na bázi styren-akrylátového kopolymeru používaný jako podkladní nebo hydrofobizační nátěr. Použit neředěný.

PENECO K – Koncentrovaný penetrační nátěr na bázi vodní styren-akrylátové disperze. Ředěný v poměru 1:4 vodou (nejnižší poměr ředění dle technického listu).

PENESIL – Penetrační nátěr určený jako podklad či pro zvýšení hydrofobity povrchu savých stavebních materiálů na bázi směsi vody a styren-akrylátového kopolymeru s přísadkou siloxanů a aditiv. Použit neředěný.

Fortesil penetrace S – Základní nátěr pro savé stavební materiály na bázi vody a styren-akrylátového kopolymeru, zvyšuje pevnost a hydrofobitu povrchu. Ředěný 1:2 vodou. [28]

Fortesil hloubková penetrace – Základní nátěr pro savé anorganické materiály, též použitelný jako hydrofobizační nátěr, na bázi vody a nanodisperze styren-akrylátového kopolymeru. Použit neředěný.

Dále byly pořízeny 3 druhy epoxidových pryskyřic. Epoxidové pryskyřice mohou samy o sobě sloužit jako povrchová ochrana, či jako základ či příměs do směsí pro povrchovou ochranu, vzhledem k tomu, že už byly k ochraně geopolymérů úspěšně testovány. Pořízené epoxidové pryskyřice se primárně liší dle viskozity a k jejich vytvrzení bylo použito tvrdidlo s obchodním názvem P11, a to v poměrech daných technickými listy produktů. Čisté epoxidové pryskyřice jsou výrazně dražší než ostatní pořízené nátěrové hmoty.

CHS Epoxy 324 – Vysoce viskózní pryskyřice určená k přípravě stěrkových hmot či tmelů.

CHS Epoxy 474 – Nízkoviskózní pryskyřice používaná jako adhezní můstek na betonové podklady, dále též jako impregnační či penetrační nátěr stavebních materiálů.

CHS Epoxy 531 – Nízkoviskózní pryskyřice určená pro lepení, laminaci, impregnaci či přípravě kompozic.

Barev a laků byly použity celkem 4 druhy. Z toho 3 na základě epoxidové pryskyřice a 1 na bázi akrylátů. Účelem bylo jednak ověřit, zda epoxidové pryskyřice představují vhodnou hydrofobní ochranu, a jednak otestovat možné základy pro další funkcionalizaci těchto laků pomocí antimikrobiálních činidel.

SINEPOX S 2636 – Dvousložková epoxidová základní barva s antikoročním pigmentem používaná především pro barvení betonů.

ECOLOR BKH – Akrylátová barva určená pro finální úpravu betonových a železobetonových konstrukcí. Paropropustná a hydrofobní. Použita neředěná.

Gorepox G (lesklý) – Lesklý, paropropustný nátěr určený pro chemickou a mechanickou ochranu stavebních materiálů.

Izolak – Epoxidový izolační lak určený pro úpravu savých povrchů, například betonu. Málo viskózní, funguje tedy i jako penetrační nátěr.

### **7.3.2 Nanočástice**

Pro experimenty byly zakoupeny dva druhy nanočástic. Stříbrné s velikostí pod 100 nm, s PVP (Polyvinylpyrrolidonem) jako disperzantem, od firmy Sigma-Aldrich, a měděné s velikostí pod 100 nm, značky ROTI® nanoMETIC, stabilizované pomocí kyseliny olejové. Tyto druhy nanočástic byly zvoleny, neboť v dříve provedených studiích (kapitola 3.1) prokázaly jedny z nejvyšších antimikrobiálních aktivit z kovů, a jsou tedy vhodným potenciálním kandidátem jako antimikrobiální přísada do laků, barev či dokonce penetračních nátěrů.

### **7.3.3 Mikročástice**

Pro experimenty byly zakoupeny 3 druhy mikročástic (práškových kovů), konkrétně stříbrné, měděné a niklové.

Stříbrné mikročástice – Byly zakoupeny od firmy Pkchemie a mají střední velikost částic 23  $\mu\text{m}$ , přičemž částic menších než 39  $\mu\text{m}$  je minimálně 90%.

Měděné mikročástice – Vyrobené firmou Fischema a mají velikost do 45  $\mu\text{m}$

Niklové mikročástice – Vyrobené firmou Ireneusz Katarzyński Selkat. Jejich velikost je v rozmezí 3-7  $\mu\text{m}$ .

## **7.4 Provedený výzkum**

### **7.4.1 Hydrofobizace geopolymérů a pískovce**

Pro zjištění, které nátěrové hmoty jsou vhodné pro další experimenty, byla nejprve otestována jejich schopnost hydrofobizovat povrch geopolymérů a pískovce. Tento postup byl zvolen především z toho důvodu, že mikrobiální degradace geopolymérů je závislá především na jejich zvlhnutí, kvůli kterému může dojít ke kolonizaci jejich povrchu bakteriemi (především síru oxidujícími bakteriemi), zatímco suchý geopolymér má sám o sobě silně antimikrobiální účinek, především díky své vysoké zásaditosti. V této fázi výzkumu tedy bylo všech 18 výrobků aplikováno na povrch řezu geopolymerních a pískovcových vzorků, v souladu s návody a technickými listy, a následně bylo provedení měření pomocí drop testu. Nátěrové hmoty byly následně hodnoceny podle výsledného povrchového úhlu a bylo vybráno několik výrobků do dalších experimentů, konkrétně přípravy



Stoprim micro, Lukofob Klasik a Repesil Aqua (se kterými bylo na geopolymerních vzorcích dosaženo kontaktního úhlu blížíícího se 130°) z penetračních/hydrofobizačních nátěrů, epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 531, která dosáhla nejlepšího výsledku z epoxidových pryskyřic a díky její nízké viskozitě se s ní pracuje lépe, než s ostatními pryskyřicemi, a všechny testované laky a nátěry. Krom upravených vzorků byly otestovány i vzorky bez povrchové úpravy.

#### **7.4.2 Hodnocení koeficientu tření a otěruvzdornosti vybraných vzorků**

Vzorky upravené nátěrovými hmotami, vybranými při testech hydrofobizace, byly otestovány pomocí tribologického testu, pro zjištění, jaký vliv mají jednotlivé nátěry na koeficient tření materiálu. Krom toho tribologický test způsobil opotřebení povrchu, které bylo následně hodnoceno pomocí analýzy na konfokálním mikroskopu. Krom upravených vzorků byly otestovány i vzorky bez povrchové úpravy.

#### **7.4.3 Hodnocení tribologických a hydrofobizačních vlastností nátěrů s příměsí nanočástic či mikročástic**

V této části výzkumu byly nátěry, vybrané v předchozích fázích (Repesil Aqua – vybraný kvůli výborným hydrofobizačním vlastnostem a faktu, že je založen na vodě, a Izolak, který prokázal jak adekvátní hydrofobizační vlastnosti, tak vysokou mechanickou odolnost při použití jak na geopolymer, tak na pískovec) použity s příměsemi nanočástic stříbra a mědi, a mikročástic stříbra a mědi. Tyto nanočástice a mikročástice byly do nátěrů zamíchány pomocí magnetických míchadel (alternativou by mohlo být použití ultrazvuku, který je možné použít pro efektivní dispergaci nanočástic, nicméně bylo zvoleno takové řešení, které by bylo pravděpodobněji používáno v praxi, tedy prosté míchání), a to v množství 1% hmotnosti sušiny u Repesil Aqua (sušina tvoří přibližně 6% hmotnosti výrobku, podle měření odparem) či 1% celkové hmotnosti u Izolaku. Míchání probíhalo alespoň po dobu 15 minut a nátěry byly na vzorky nanášeny bezprostředně po rozmíchání.

Nicméně, daným postupem nebylo možné dosáhnout stabilizace nanočástic ani mikročástic v hydrofobizačním nátěru Repesil Aqua, docházelo k velmi rychlé sedimentaci. Využití nanočástic pro tento nátěr by mohlo být možné při použití výše zmíněné ultrazvukové dispergace či syntézou nanočástic přímo v nátěru těsně před aplikací. Též je vhodné používat co nejmenší nanočástice, pro zajištění dostatečného průniku do mikroporézní struktury geopolymeru.

U těchto vzorků byly následně měřeny jak tribologické, tak hydrofobní vlastnosti. Hodnoty byly porovnávány s novými referenčními vzorky, a to jak geopolymeru, tak pískovce.

#### **7.4.4 Vliv plazmatické předúpravy na výsledné vlastnosti povrchových úprav geopolymerů**

Vzhledem k tomu, že atmosférické plazma výrazně zvyšuje smáčivost povrchů látek, byla otestována plazmatická předúprava před nanášením hydrofobizačního nátěru Repesil Aqua i epoxidového laku Izolak, jako potenciální metoda pro zlepšení výsledných vlastností. Plazma může povrch jednak vyčistit a jednak zvýšit jeho smáčivost i reaktivitu, což může vést k lepší adhezi obou druhů nátěrů. Byly provedeny testy hydrofobity i oteřuvzdornosti pomocí tribologického testu a konfokální mikroskopie.

#### **7.4.5 Hodnocení antimikrobiální aktivity geopolymerů s příměsí mikročastic**

Pro zjištění, zda lze tímto způsobem zvýšit antimikrobiální aktivitu geopolymerů, byly pomocí výluhového testu otestovány antimikrobiální vlastnosti geopolymerů s příměsí 4% (hmotnosti geopolymerního pojiva) mikročastic, a to stříbrných, měděných a niklových. Též byly testovány samotné mikročastice. Byla otestována antimikrobiální účinnost proti bakteriím *Escherichia coli* i *Micrococcus luteus*. Pro tento experiment nebyl použit standardní geopolymerní vzorek, testovaný geopolymer byl vyroben pouze z pojiva, aktivátoru a mikročastic, zatímco kontrolní vzorky byly vyrobeny pouze z pojiva a aktivátoru.

### **8. Hydrofobizace geopolymerů a pískovce**

Při testování vybraných nátěrů, laků, barev a epoxidových pryskyřic byly u testovaných vzorků získávány dva druhy výsledků. Část testovaných přípravků dosahovala vysoce konzistentních výsledků, kdy byl počáteční kontaktní úhel i jeho změna v čase prakticky neměnný, zatímco druhá část dosahovala vysoce nekonzistentních a proměnlivých výsledků. Pokud tedy daný výrobek dosahoval konzistentních výsledků, je v tabulkách pouze jeden výsledek na geopolymeru a jeden výsledek na pískovci, zatímco u nekonzistentních výsledků může být vypsáno v tabulkách i grafech dva či více výsledků, pro zdůraznění nekonzistentního účinku daného výrobku.

#### **8.1 Výsledky penetračních a hydrofobizačních nátěrů**

##### **8.1.1 Stoprim micro**

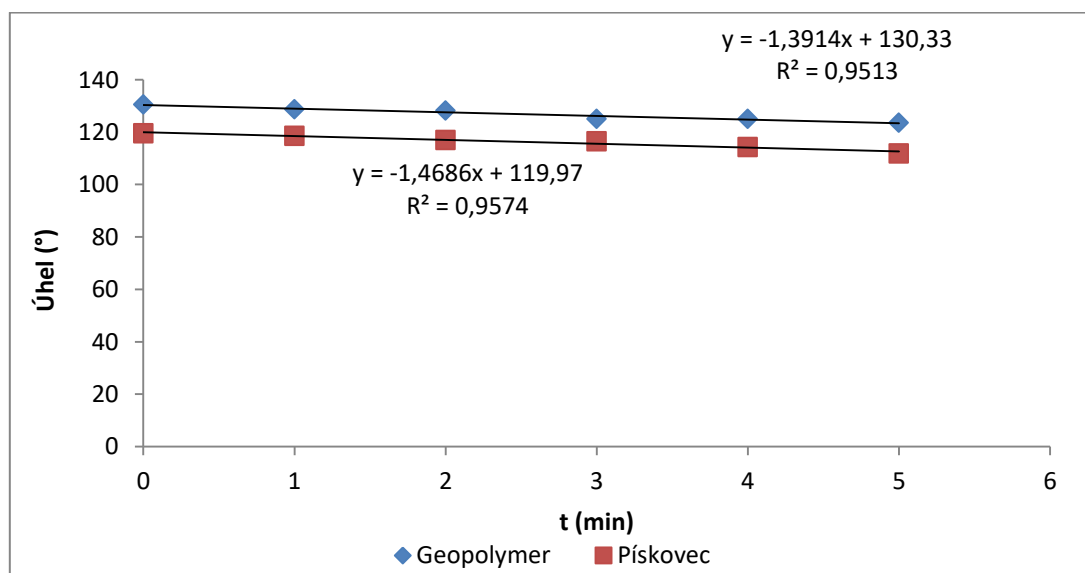
Tento výrobek dosáhl velmi dobrého výsledku v hydrofobizaci povrchu jak geopolymeru, tak pískovce. Počáteční povrchový úhel byl u geopolymeru roven  $130,5^\circ$  a u pískovce  $119,5^\circ$ . Zároveň se při měření po několika minutách velikost kapky měnila jen nepatrně, což odpovídá spíše vypařování nežli vsakování. Navíc přípravek ani neměnil vzhled vzorků, jak je vidět v Obr. 22.



**Obr. 22** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Stoprim micro a balení přípravku

**Tabulka 9** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Stoprim micro

	Geopolymer	Pískovec
<b>t(min)</b>	Úhel (°)	Úhel (°)
<b>0</b>	130,5	119,5
<b>1</b>	128,7	118,6
<b>2</b>	128,2	117
<b>3</b>	125,1	116,5
<b>4</b>	125	114,3
<b>5</b>	123,6	111,9



**Graf 1** – Vzorky upravené přípravkem Stoprim micro

### 8.1.2 Lukofob klasik

Tento výrobek vykazoval výborné výsledky při hydrofobizaci geopolymerních i pískovcových vzorků, přičemž jeho výsledky byly nejlepší ze všech testovaných produktů. Velikost kapky se těž

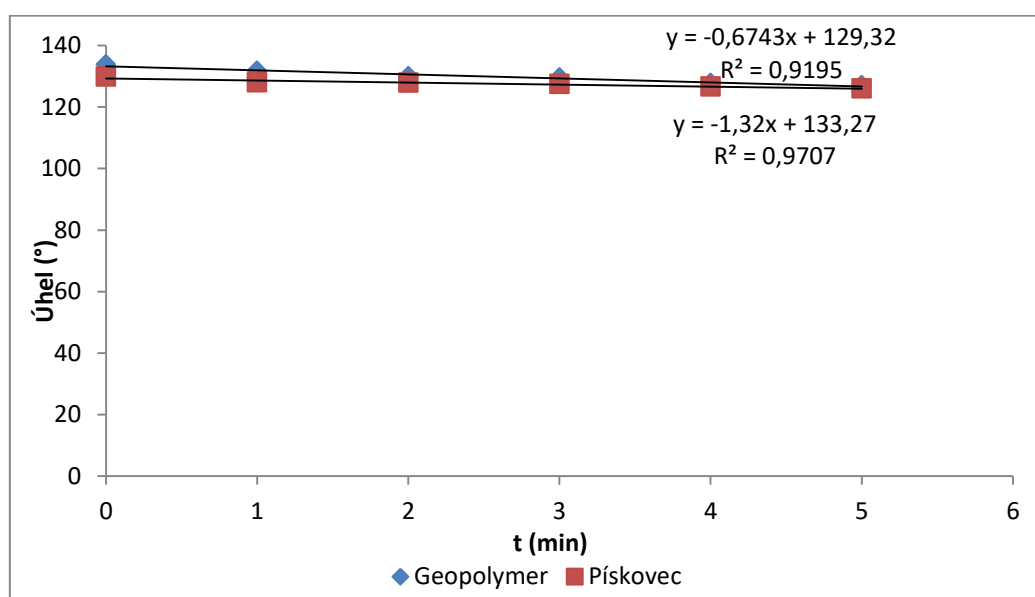
měníla pouze nepatrně (o pouhých 6,8° za 5 minut u geopolymery a 3,8° u pískovce), což je opět nejlepší výsledek z testovaných produktů. Vzhled vzorků se po jeho aplikaci nezměnil.



**Obr. 23** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Lukofob klasik a balení přípravku

**Tabulka 10** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Lukofob klasik

	Geopolymer	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	133,8	129,8
<b>1</b>	131,7	128
<b>2</b>	130	127,9
<b>3</b>	129,5	127,5
<b>4</b>	127,8	126,6
<b>5</b>	127	126



**Graf 2** – Vzorky upravené přípravkem Lukofob klasik

### 8.1.3 Repesil aqua

Tento výrobek vykazoval výborné výsledky při hydrofobizaci geopolymery i pískovce, přičemž jeho výsledky byly pouze nepatrně horší, než u Lukofob klasik a Stoprim Micro. Velikost kapky se

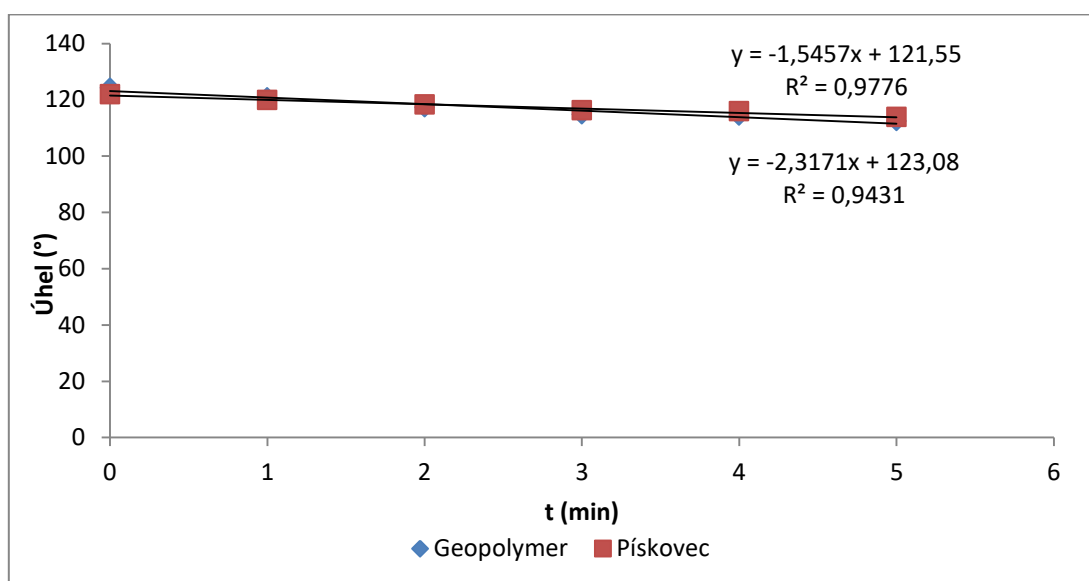
měníla pouze mírně (11,8° u geopolymery a 8° u pískovce). Vzhled vzorků se po aplikaci nezměnil. Hlavní výhodou tohoto produktu fakt, že je založen na vodě (vodné emulzi siloxanů), což snižuje rizika kontaminace či poškození upravovaných objektů potenciálně agresivními rozpouštědly.



**Obr. 24** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Repesil Aqua a balení tvrdidla a přípravku

**Tabulka 11** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Repesil aqua

	Geopolymer	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	124,2	121,9
<b>1</b>	120,8	119,9
<b>2</b>	117,3	118,3
<b>3</b>	114,7	116,2
<b>4</b>	114,3	115,9
<b>5</b>	112,4	113,9



**Graf 3** – Vzorky upravené přípravkem Repesil aqua

### 8.1.4 Peneco nano

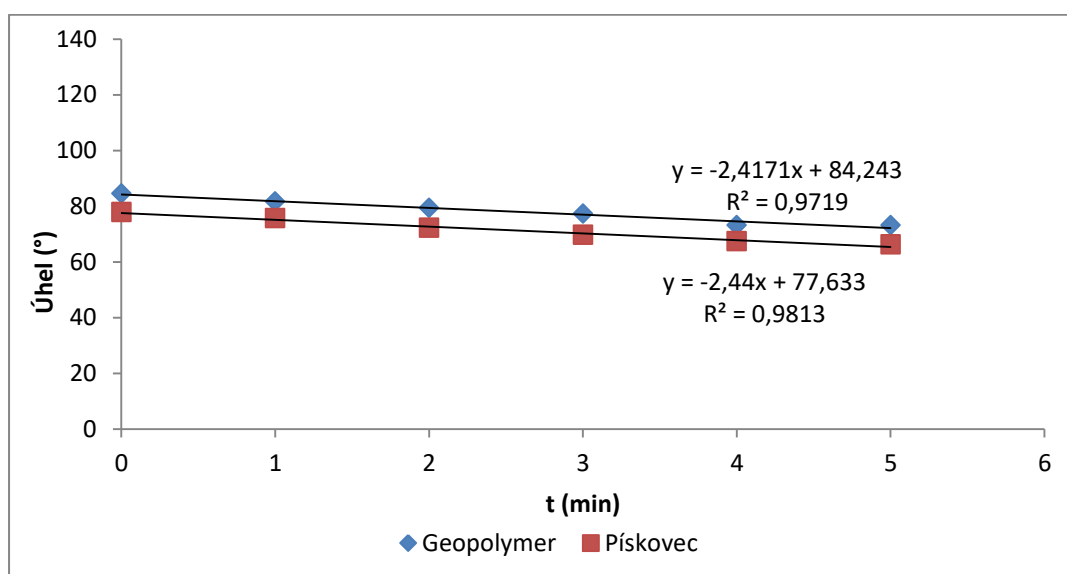
Tento výrobek dokázal hydrofobizovat jak geopolymery, tak pískovec, byť byl počáteční povrchový úhel nižší než například u Stoprim micro či Lukofob klasik. Zároveň tato úprava neměnila vzhled vzorků a kapka se také měnila jen minimálně.



**Obr. 25** – Pískovec a geopolymery po aplikaci Peneco NANO a balení přípravku

**Tabulka 12** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Peneco nano

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	84,5	77,9
1	81,7	75,7
2	79,4	72,2
3	77,3	69,7
4	73,2	67,4
5	73,1	66,3



**Graf 4** – Vzorky upravené přípravkem Peneco nano

### 8.1.5 Penesil

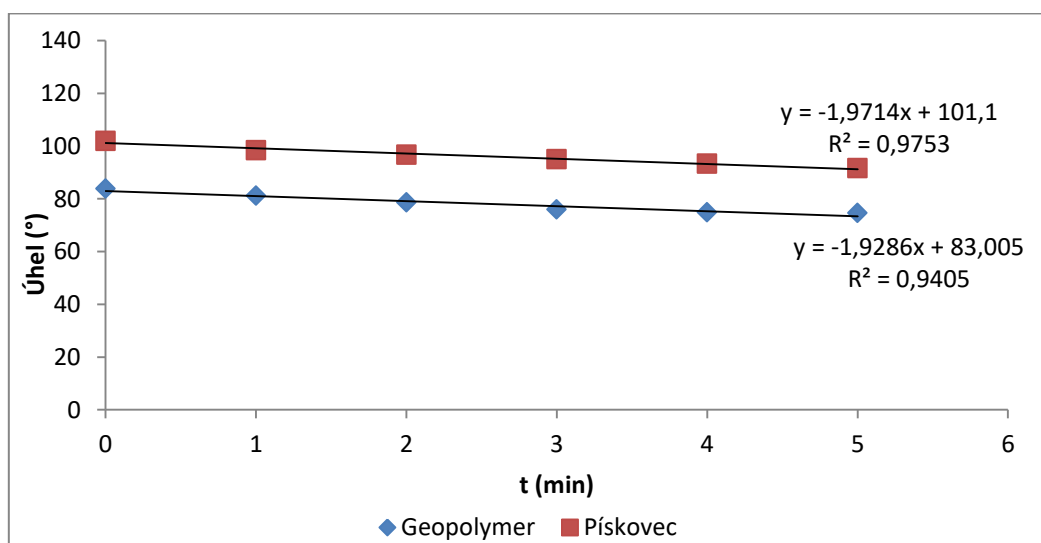
Přestože byly poklesy povrchových úhlů jak u geopolymery, tak u pískovce, malé, což svědčí o minimálním dodatečném smáčení povrchu, byl počáteční povrchový úhel nižší, než u nejlépe hodnocených přípravků, a kapky se neodperlovaly.



Obr. 26 – Pískovec a geopolymer po aplikaci Penesil a balení přípravku

Tabulka 13 – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Penesil

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	83,8	102
1	81,2	98,4
2	78,6	96,7
3	76	95
4	74,9	93,3
5	74,6	91,6



Graf 5 – Vzorky upravené přípravkem Penesil

### 8.1.6 Fortesil hloubková penetrace

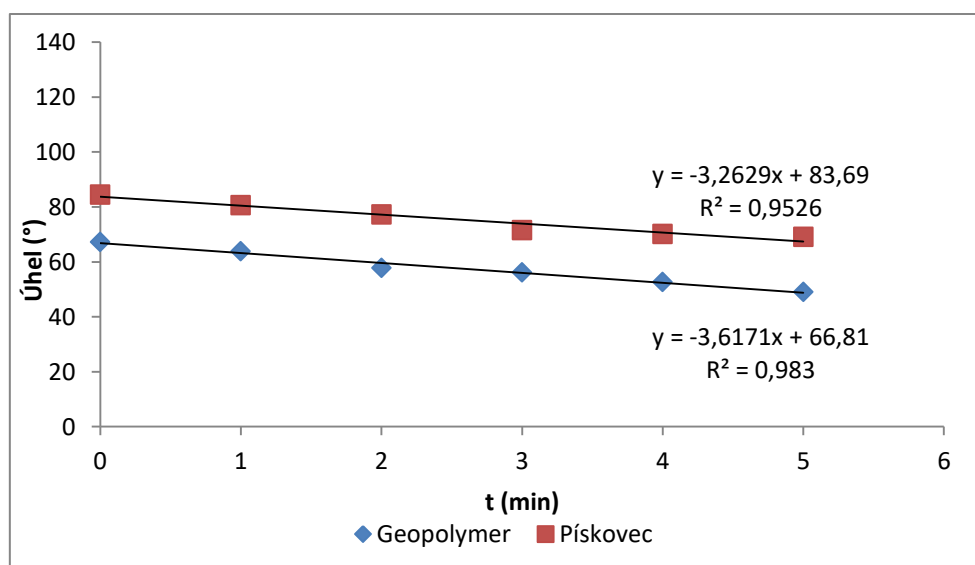
Přestože se při testu kapka do geopolymery nevsakovala, počáteční povrchový úhel byl nízký a v průběhu času se dále výrazně snižoval, což svědčí o nedostatečné schopnosti tohoto produktu hydrofobizovat geopolymery.



Obr. 27 – Pískovec a geopolymery po aplikaci Fortesil hloubková penetrace a balení přípravku

Tabulka 14 – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Fortesil hloubková penetrace

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	67,2	84,5
1	63,9	80,6
2	57,8	77,3
3	56,1	71,6
4	52,6	70,1
5	49	69,1



Graf 6 – Vzorky upravené přípravkem Fortesil hloubková penetrace



### 8.1.7 Fortesil hydrofobizant

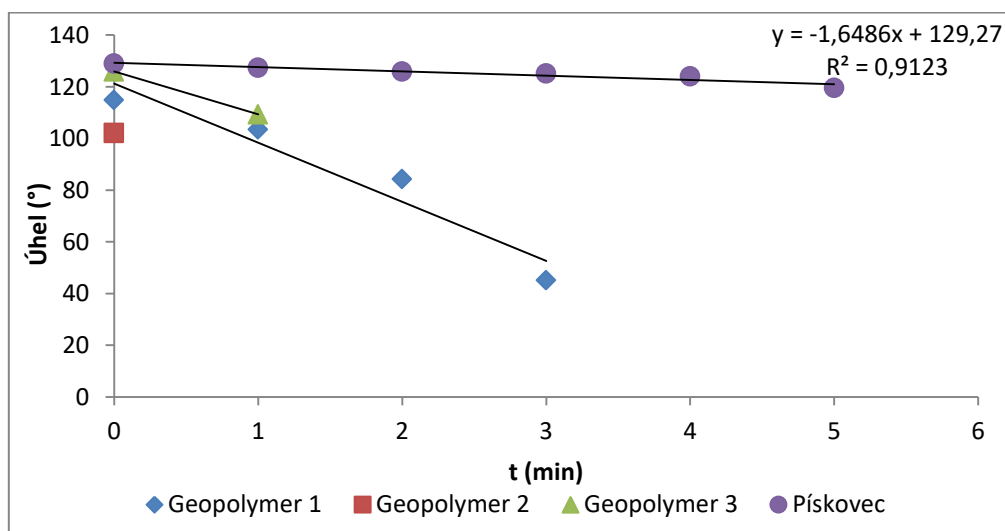
Přestože tento výrobek neměnil vzhled vzorků a též úspěšně hydrofobizoval pískovec, s vysokým povrchovým úhlem a minimálními změnami kapky, u geopolymery už takových výsledků nedosahoval. Přestože počáteční povrchový úhel zde byl velice vysoký, kapka se rychle vsakovala, přičemž rychlost vsakování byla značně nekonzistentní. Z tohoto se dá usoudit, že přestože je přípravek silně hydrofobizující, nedokáže zaplnit silně pórovitý povrch geopolymery.



**Obr. 28** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Fortesil hydrofobizant a balení přípravku

**Tabulka 15** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Fortesil hydrofobizant

	Geopolymer 1	Geopolymer 2	Geopolymer 3	Pískovec
t(min)	úhel(°) - 1	úhel(°) - 2	úhel(°) - 3	úhel(°)
0	114,9	102,1	125,9	129
1	103,4	-	109,3	127,3
2	84,2	-	-	125,9
3	45,1	-	-	125,1
4	-	-	-	124
5	-	-	-	119,6



**Graf 7** – Vzorky upravené přípravkem Fortesil hydrofobizant

### 8.1.8 Repesil BKH

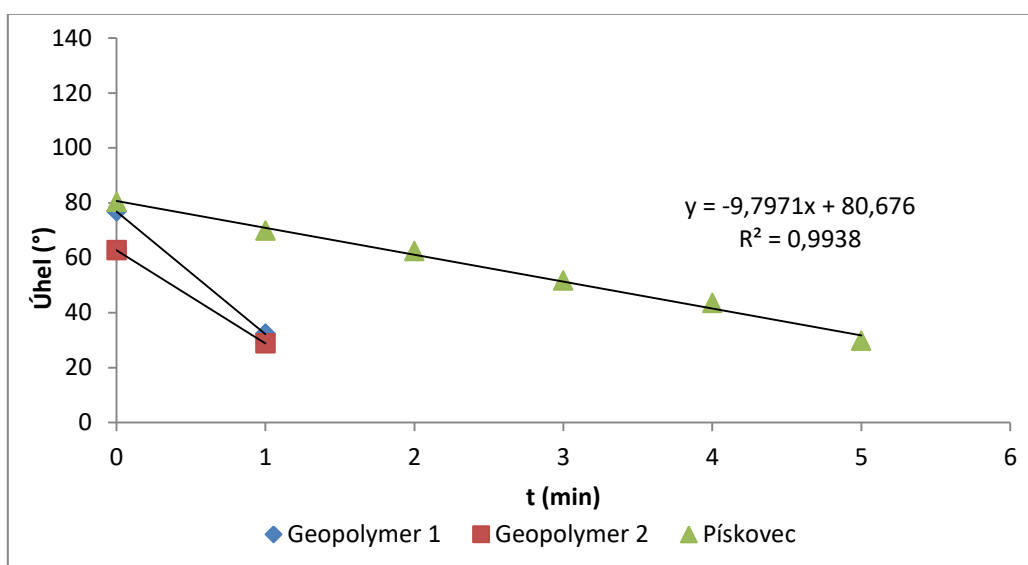
Tento výrobek nedokázal hydrofobizovat ani geopolymery, ani pískovec. Přestože počáteční povrchový úhel byl relativně vysoký u obou látek, u geopolymery se kapka i při zopakování měření vsákla do dvou minut, zatímco u pískovce se postupně rozplývala. Tento přípravek je tedy nevhodný pro další testy.



**Obr. 29** – Pískovec a geopolymery po aplikaci Repesil BKH a balení přípravku

**Tabulka 16** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Repesil BKH

	Geopolymer	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)	úhel(°)
0	76,8	62,7	80,3
1	32,2	28,8	69,8
2	-	-	62,3
3	-	-	51,6
4	-	-	43,4
5	-	-	29,7



**Graf 8** – Vzorky upravené přípravkem Repesil BKH

### 8.1.9 Hloubková penetrace nano

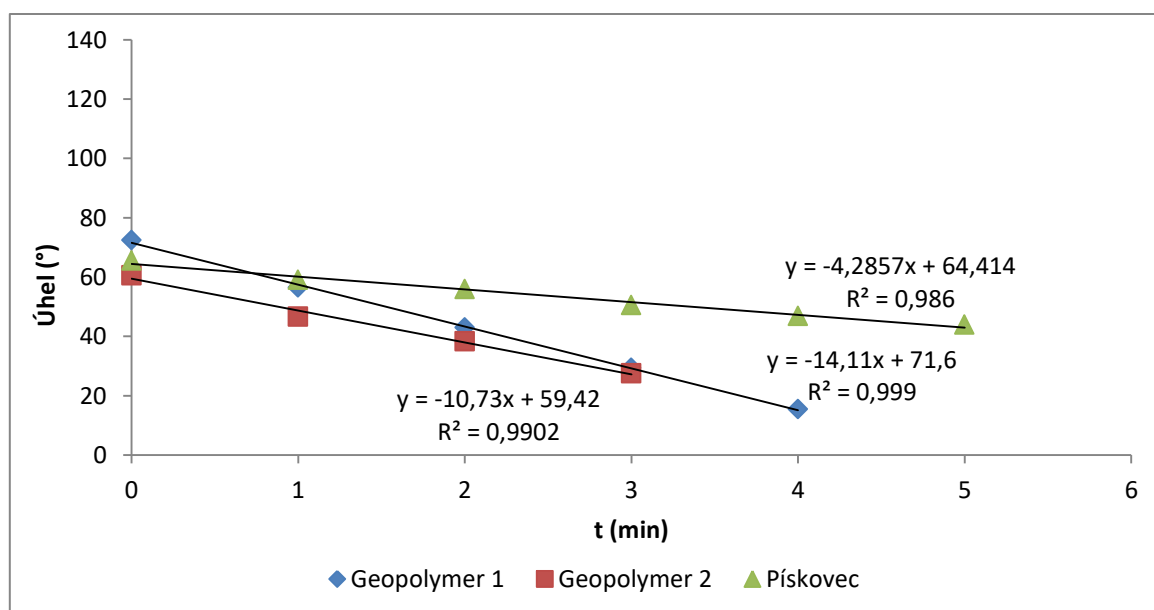
Tento výrobek nedokázal hydrofobizovat ani geopolymery, ani pískovec. Na geopolymery se kapka i při opakovaném měření vsakovala, zatímco na pískovci došlo k poklesu povrchového úhlu a počáteční povrchový úhel byl též poměrně nízký.



**Obr. 30** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Hloubková penetrace nano a balení přípravku

**Tabulka 17** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Hloubková penetrace nano

	Geopolymer 1	Geopolymer 2	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)	úhel(°)
0	72,5	60,6	65,6
1	56,5	46,7	59,1
2	43	38,4	56
3	29,4	27,6	50,6
4	15,5	-	46,9
5	-	-	44



**Graf 9** – Vzorky upravené přípravkem Hloubková penetrace nano

### 8.1.10 PENEKO

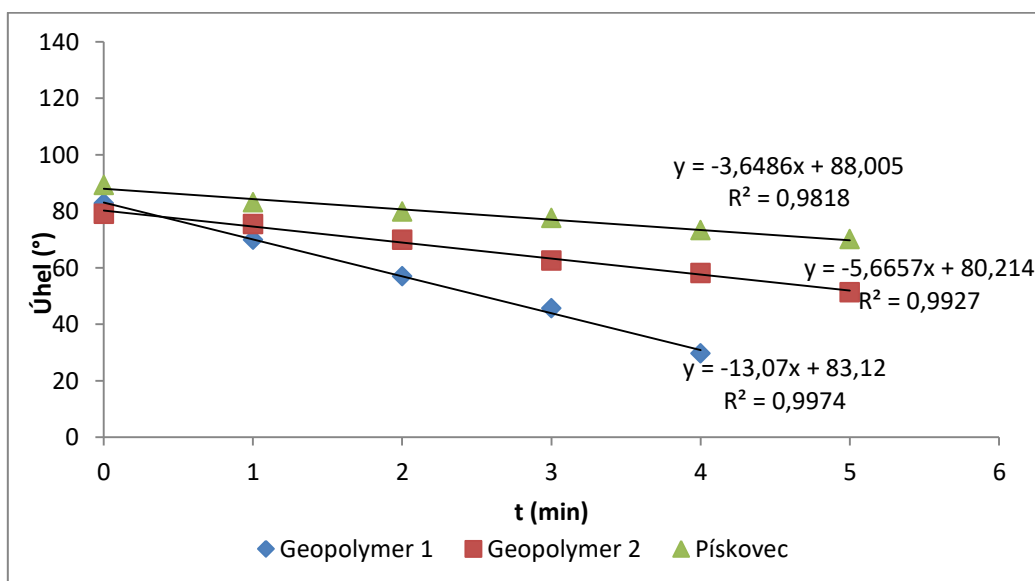
Tento výrobek nedokázal dostatečně hydrofobizovat povrch geopolymery, neboť při prvním měření se kapka vsákla a při kontrolním měření došlo k výraznému poklesu povrchového úhlu. Při testování pískovce se sice kapka nevsákla, ale pokles povrchového úhlu byl výrazný a počáteční povrchový úhel nižší, než například u Lukofob Klasik



**Obr. 31** – Pískovec a geopolymer po aplikaci PENEKO a balení přípravku

**Tabulka 18** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem PENEKO

	Geopolymer 1	Geopolymer 2	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)	úhel(°)
0	82,8	79,1	89,3
1	69,9	75,4	83,1
2	57	69,9	79,9
3	45,6	62,5	77,6
4	29,6	58,1	73,3
5	-	51,3	70,1



**Graf 10** – Vzorky upravené přípravkem Peneco

### 8.1.11 PENEKO K

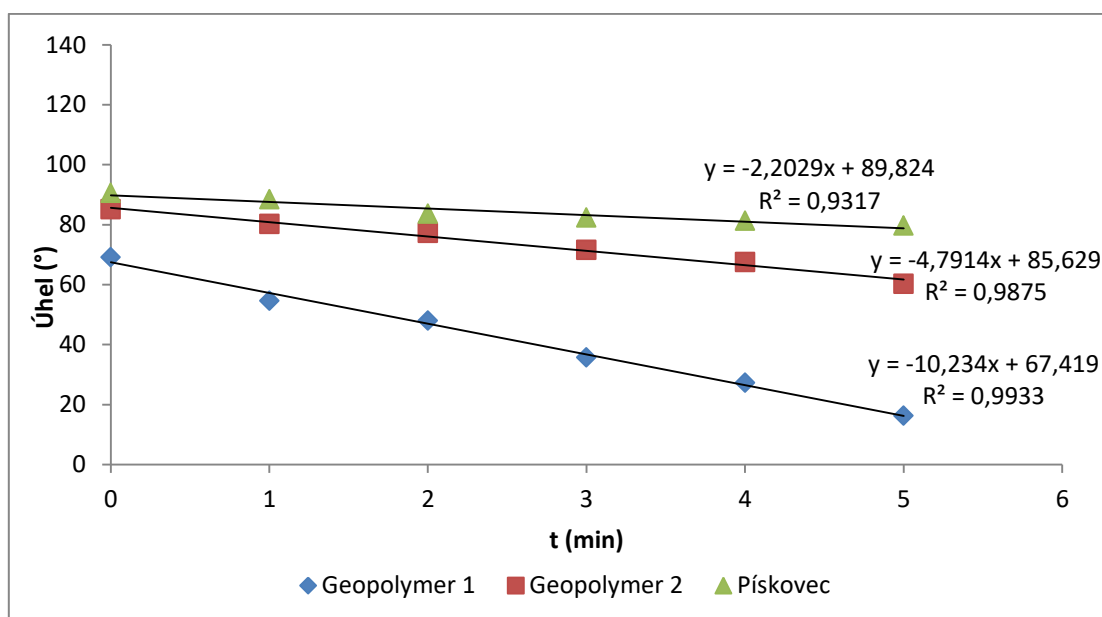
Koncentrát PENEKO, i přes nejnižší doporučený poměr ředění vodou, nedokázal povrch dostatečně hydrofobizovat. Při původním i kontrolním měření na geopolymerech docházelo k rychlému vsakování kapky.



Obr. 32 – Pískovec a geopolymery po aplikaci PENEKO K a balení přípravku

Tabulka 19 – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem PENEKO K

	Geopolymer 1	Geopolymer 2	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	69,1	85,1	90,6
<b>1</b>	54,6	80,2	88,4
<b>2</b>	48	77,2	83,6
<b>3</b>	35,7	71,6	82,3
<b>4</b>	27,3	67,5	81,3
<b>5</b>	16,3	60,3	79,7



Graf 11 – Vzorky upravené přípravkem Peneco K

### 8.1.12 Fortesil penetrace S

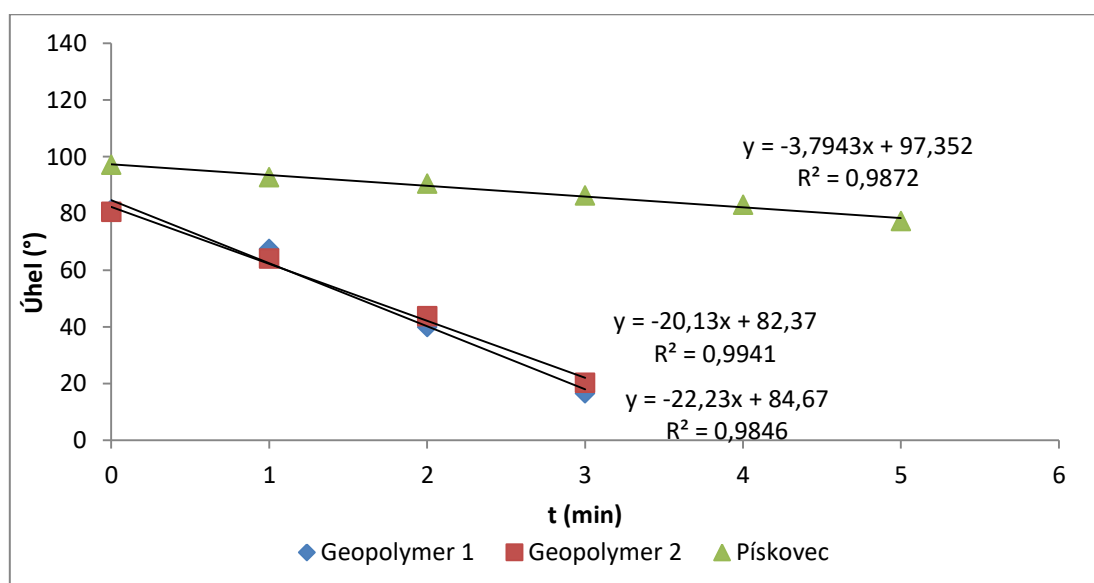
Tento přípravek nedokázal dostatečně hydrofobizovat povrch geopolymery, při původním i kontrolním měření se kapka vsákla do 4 minut. Počáteční povrchový úhel byl též relativně nízký.



**Obr. 33** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Penesil a balení přípravku

**Tabulka 20** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Fortesil penetrace S

	Geopolymer 1	Geopolymer 2	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	81,4	80,6	97,2
<b>1</b>	67,5	64,1	92,8
<b>2</b>	39,9	43,7	90,5
<b>3</b>	16,5	20,3	86,3
<b>4</b>	-	-	83,1
<b>5</b>	-	-	77,3



**Graf 12** – Vzorky upravené přípravkem Peneco Fortesil penetrace S

## 8.2 Výsledky epoxidových pryskyřic

### 8.2.1 CHS Epoxy 531

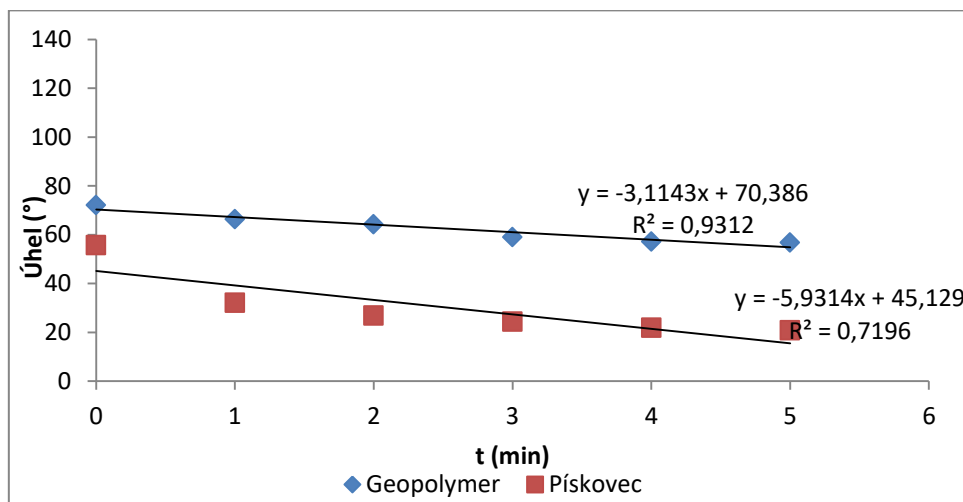
Tento přípravek úspěšně hydrofobizoval geopolymerní i pískovcový vzorek, přičemž počáteční úhly byly vyšší, než u ostatních pryskyřic, nicméně stále nižší, než u fungujících penetračních a hydrofobizačních nátěrů. Zároveň tato pryskyřice měnila vzhled vzorků, na kterých vznikala lesklá vrstva.



Obr. 34 – Pískovec a geopolymer po aplikaci CHS Epoxy 531 a balení tvrdidla a přípravku

Tabulka 21 – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem CHS Epoxy 531

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	72,1	55,7
1	66,3	32,1
2	64,2	26,9
3	59	24,4
4	57,2	21,9
5	56,8	20,8



Graf 13 – Vzorky upravené přípravkem Epoxy CHS 531

## 8.2.2 CHS Epoxy 474

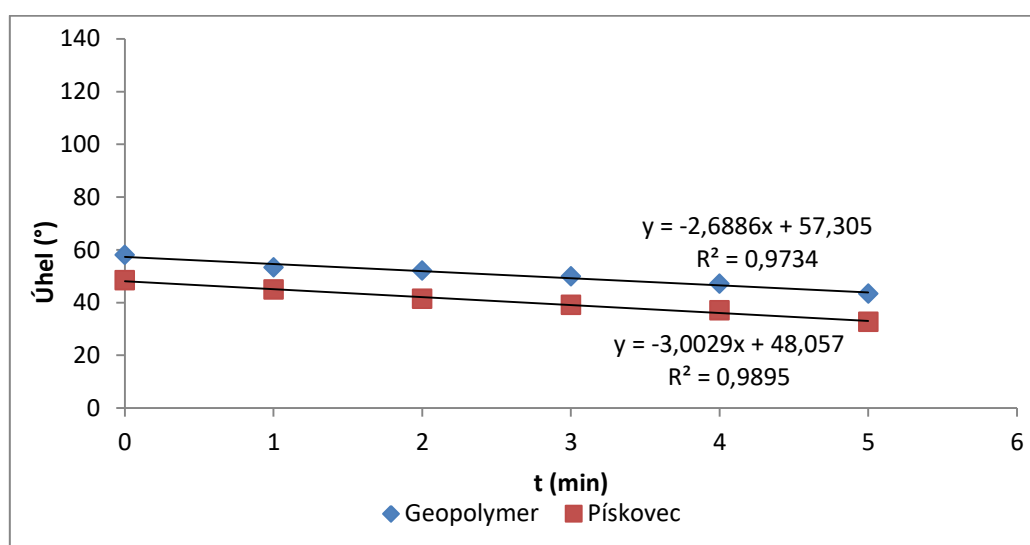
Použití tohoto přípravku zabránilo vsakování vody do geopolymery i pískovce, přičemž počáteční povrchový úhel byl vyšší, než Epoxy 324, nicméně nižší oproti všem (fungujícím) hydrofobizačním a penetračním nátěrům. Pryskyřice také změnila vzhled vzorků, na kterých vytvořila lesklý povrch, byť se částečně vsákla do povrchu, díky nízké viskozitě.



**Obr. 35** – Pískovec a geopolymer po aplikaci CHS Epoxy 474 a balení přípravku

**Tabulka 22** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem CHS Epoxy 474

	Geopolymer	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	58	48,4
<b>1</b>	53,2	44,9
<b>2</b>	52,1	41,4
<b>3</b>	49,8	39
<b>4</b>	47,1	37
<b>5</b>	43,3	32,6



**Graf 14** – Vzorky upravené přípravkem Epoxy CHS 474



### 8.2.3 CHS Epoxy 324

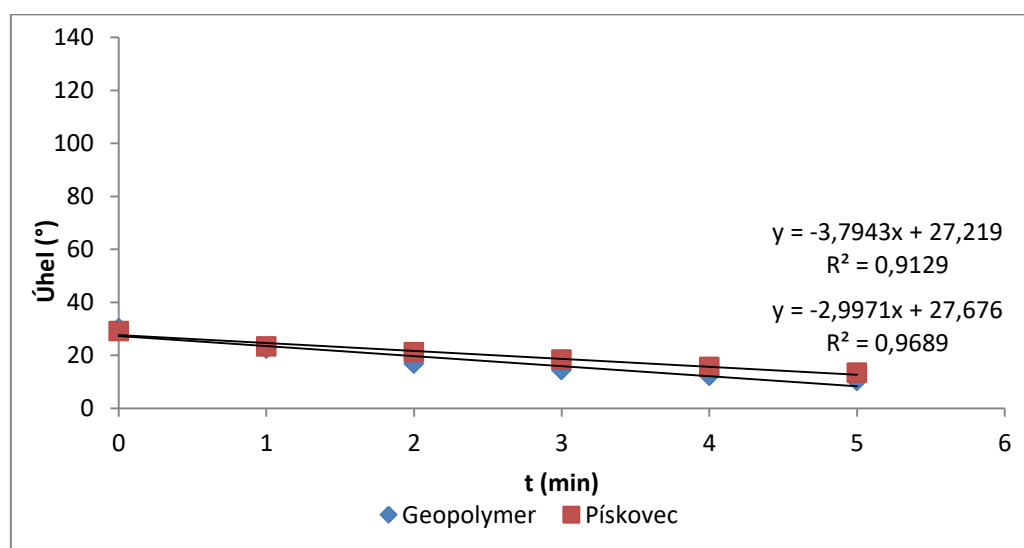
Přestože tento přípravek zajistil, aby se voda nevsakovala do povrchu geopolymery a pískovce, neboť byla patrná i po pěti minutách měření, počáteční i konečné povrchové úhly byly nízké, což ukazuje, že povrchy nebyly hydrofobizovány a voda je smáčela. Tato epoxidová pryskyřice se navíc díky své vysoké viskozitě nevsákla do vzorků a vytvořila na jejich povrchu hladkou, lesklou krustu.



**Obr. 36** – Pískovec a geopolymer po aplikaci CHS Epoxy 324 a balení tvrdidla a přípravku

**Tabulka 23** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem CHS Epoxy 324

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	30,2	29,2
1	22,5	23,3
2	16,8	21,2
3	14,4	18,4
4	12,2	15,6
5	10,3	13,4



**Graf 15** – Vzorky upravené přípravkem Epoxy CHS 324

## 8.3 Výsledky laků a barev

### 8.3.1 Sinepox S 2636

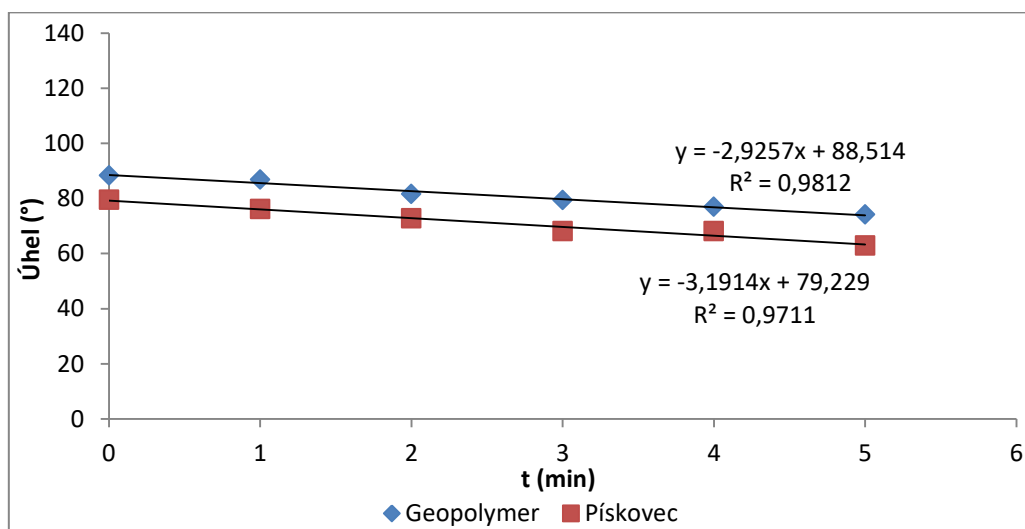
Tento přípravek úspěšně hydrofobizoval jak geopolymery, tak pískovec, přičemž povrchové úhly byly srovnatelné s některými hydrofobizačními penetracemi, například Peneco Nano. Nicméně se jedná o šedou barvu, tudíž není vhodná pro aplikace, kde je vyžadováno zachování původního vzhledu materiálů.



Obr. 37 – Pískovec a geopolymery po aplikaci CHS Sinepox a balení přípravku

Tabulka 24 – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Sinepox

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	88,3	79,5
1	86,8	76,1
2	81,6	72,8
3	79,4	68,1
4	76,9	68,1
5	74,2	62,9



Graf 16 – Vzorky upravené přípravkem Gorepox

### 8.3.2 Izolak

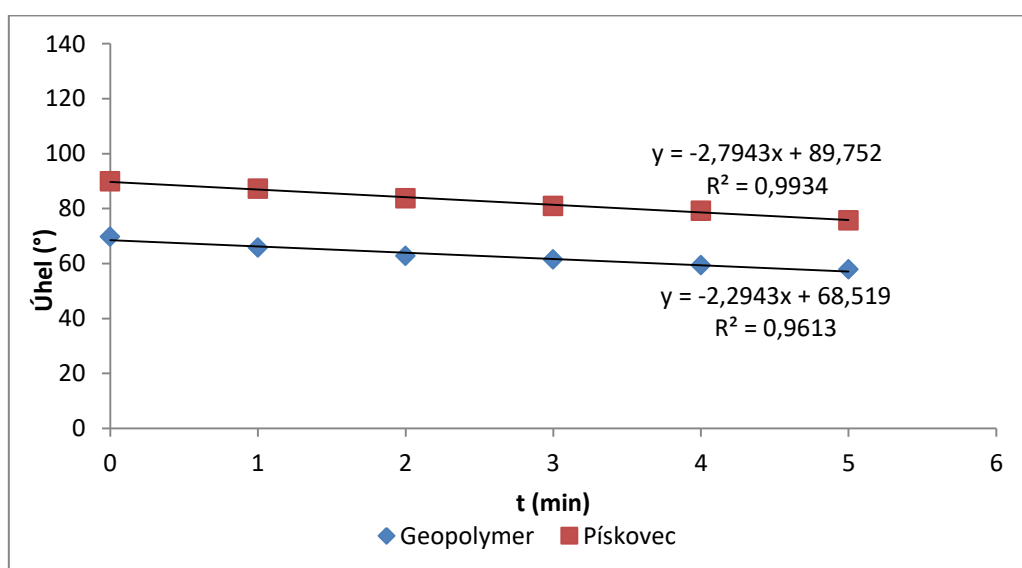
Tento přípravek úspěšně hydrofobizoval jak geopolymery, tak pískovec, přičemž efektivita hydrofobizace byla u geopolymery srovnatelná například s přípravkem Ecolor BKH, zatímco u pískovce byla významně vyšší (změřené povrchové úhly byly obvykle u pískovce nižší). Navíc narozdíl od předchozích barev tento bezbarvý lak změnil vzhled povrchu pouze mírně, konkrétně byl tmavší a lesklý.



**Obr. 38** – Pískovec a geopolymery po aplikaci Izolaku a balení přípravku

**Tabulka 25** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Izolak

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	69,7	89,9
1	65,8	87,2
2	62,7	83,7
3	61,4	80,9
4	59,3	79,2
5	57,8	75,7



**Graf 17** – Vzorky upravené přípravkem Izolak

### 8.3.3 Gorepox

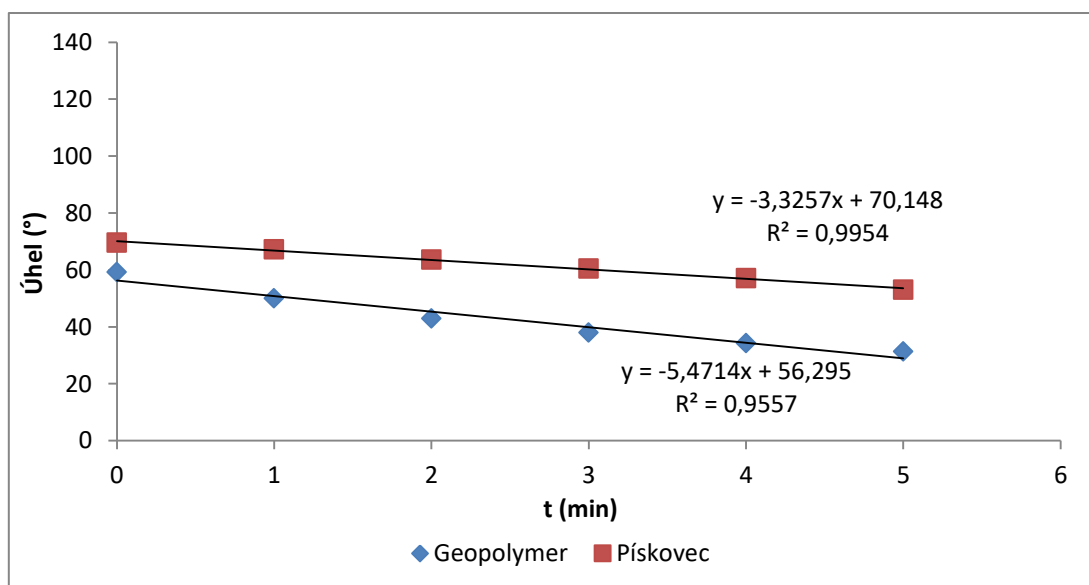
Tento přípravek sice povrch hydrofobizoval, byť byl počáteční i konečný povrchový úhel, především u geopolymery, nižší, než u Ecoloru či Sinepoxu. Též se jedná o barvu, a je tedy nevhodná na aplikace vyžadující nezměněný vzhled povrchu.



**Obr. 39** – Pískovec a geopolymer po aplikaci Gorepox a balení přípravku

**Tabulka 26** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Gorepox

	Geopolymer	Pískovec
t(min)	úhel(°)	úhel(°)
0	59,2	69,6
1	50	67,2
2	42,9	63,6
3	38	60,5
4	34,3	57,1
5	31,3	53



**Graf 18** – Vzorky upravené přípravkem Gorepox

### 8.3.4 Ecolor BKH

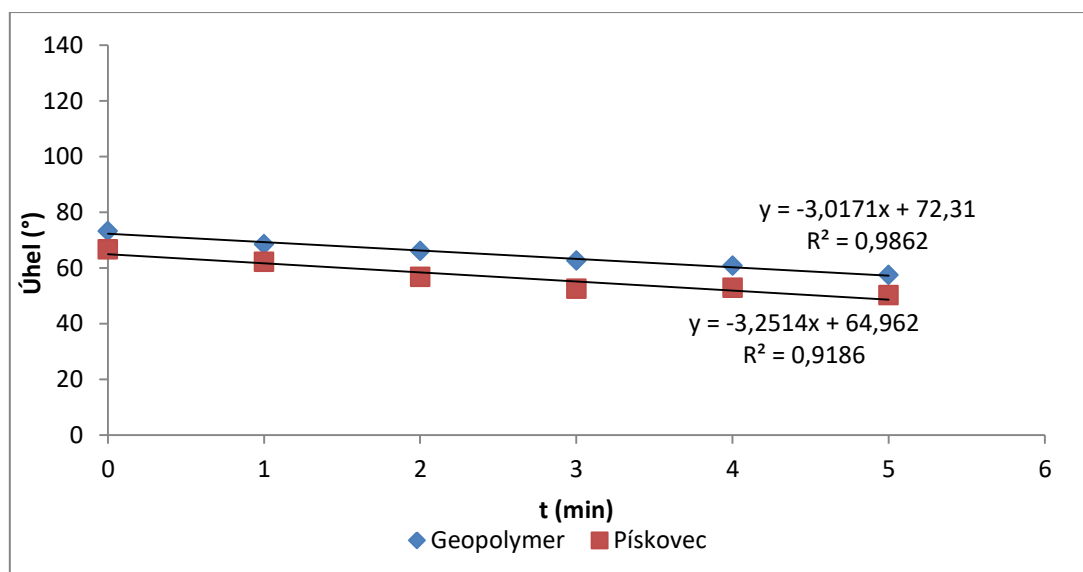
Tento přípravek hydrofobizoval jak geopolymery, tak pískovec, přičemž počáteční povrchový úhel byl v obou případech nižší, než u Sinepoxu či fungujících penetračních nátěrů. Stejně tak je tento přípravek nevhodný, pokud má být zachován původní vzhled materiálu.



**Obr. 40** – Pískovec a geopolymery po aplikaci Ecolor BKH a balení přípravku

**Tabulka 27** – Povrchové úhly vzorků upravených přípravkem Ecolor BKH

	Geopolymer	Pískovec
<b>t(min)</b>	úhel(°)	úhel(°)
<b>0</b>	73,2	66,6
<b>1</b>	68,5	62,1
<b>2</b>	66,1	56,7
<b>3</b>	62,6	52,5
<b>4</b>	60,8	52,9
<b>5</b>	57,4	50,2



**Graf 19** – Vzorky upravené přípravkem Ecolor BKH

## 8.3 Shrnutí výsledků

### 8.3.1 Hodnocení podle účinnosti

Z testovaných přípravků dosáhl nejlepšího výsledku nátěr Lukofob klasik, který dosahoval nejvyšších počátečních povrchových úhlů a minimální změny kapky při drop testu po několika minutách, zároveň neměnil vzhled povrchu. Nicméně je vyroben z lakového benzínu a jiné výrobky tedy mohou být vhodnější. Podobných výsledků dosáhly i produkty Stoprim Micro a Repesil Aqua, které též hydrofobizovaly jak geopolymery, tak pískovec, beze změny jejich vzhledu. Při testování ostatních penetračních a hydrofobizačních nátěrů byl počáteční povrchový úhel nižší (Penesil, Peneco NANO, Fortesil hloubková penetrace) nebo docházelo ke vsakování vody, především do poréznějšího geopolymery. Všechny efektivní hydrofobizační a penetrační nátěry jsou založeny na siloxanech. Možným vysvětlením je, že křemičitá struktura siloxanu se dobře váže do struktur geopolymery i pískovce, které jsou též založené na křemíku.

Z čistých epoxidových pryskyřic nejlepšími výsledky dosáhl Epoxy CHS-531, pravděpodobně z důvodu své nízké viskozity, díky které dokáže lépe zaplnit póry v povrchu. Všechny testované pryskyřice však, co se týče počátečních povrchových úhlů, dosahovaly horších výsledků nežli fungující penetrační nátěry. Pryskyřice též měnily vzhled povrchu a činily ho hladkým a lesklým, především vysoce viskózní Epoxy CHS-324.

Z testovaných barev a laků byly schopny geopolymery a pískovec hydrofobizovat všechny, byť se lišily počátečním povrchovým úhlem, který byl nižší než u fungujících penetračních nátěrů, nicméně kapka se nevsakovala a povrch postupně smáčela jen málo. Na druhou stranu, vyjma bezbarvého Izolaku jsou Sinepox, Gorepox i Ecolor BKH barvy, a nejsou tedy vhodné pro aplikace, kde je vyžadována minimální či žádná změna vzhledu povrchu geopolymery.

Do dalších testů byly vybrány hydrofobizační nátěry Stoprim Micro, Lukofob Klasik a Repesil aqua, které účinně hydrofobizují geopolymery i pískovec, nemění jejich vzhled a také, vzhledem k tomu, že se jedná o penetrační nátěry, modifikují povrch do hloubky, díky čemuž je možné, že nebudou ztrácet účinnost ani po částečném opotřebením povrchu. Též byla vybrána epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 531, díky nejlepším výsledkům z testovaných pryskyřic, a všechny testované laky a nátěry (Sinepox S2636, Gorepox G, Izolak, Ecolor BKH).

V dalších pokusech proběhlo tribologické testování vybraných nátěrů, pro zjištění změn koeficientu tření a otěruvzdornosti geopolymery a pískovce jimi upravených.

### 8.3.2 Hodnocení podle ceny

Za účelem zhodnocení ekonomické stránky používání jednotlivých produktů, které se při testování hydrofobity jeví jako účinné pro úpravu pískovce i geopolymery, byla vypočtena cena za úpravu čtverečního metru, na základě doporučeného objemu či váhy přípravku pro úpravu dané plochy a prodejní ceny. Toto zhodnocení probíhalo podle cen z jara roku 2021.

Lukofob Klasik – Dle online ceníku (2021) stojí jeden litr přípravku 201 Kč a pro hydrofobizaci povrchu se doporučuje spotřebovat 0,05-0,3 l/m<sup>2</sup> (V závislosti na savosti), cena se tedy pohybuje v rozpětí 10-60 Kč/m<sup>2</sup>.

Repesil AQUA – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 litr přípravku Repesil AQUA při koupi největšího dostupného balení (10 l) 183 Kč/l a výrobce doporučuje pro hydrofobizaci povrchu spotřebovat 0,2-0,4 l, cena se tedy pohybuje v rozpětí 37-73 Kč/m<sup>2</sup>.

Stoprim micro – Dle informací od obchodního zástupce firmy Sto s.r.o. (2021) stojí 1 litr přípravku Stoprim micro 1500 Kč a výrobce doporučuje pro hydrofobizaci povrchu spotřebovat 0,02 – 0,1 l/m<sup>2</sup>, cena za čtvereční metr se tedy pohybuje v rozpětí 30-150 Kč/m<sup>2</sup>.

Peneco Nano – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 litr přípravku Peneco Nano při koupi největšího dostupného balení (10 l) 205 Kč a výrobce udává spotřebu 0,1 – 0,2 l/ m<sup>2</sup>, i když toto množství se může měnit podle ředění a počtu nátěrů (pro hydrofobizaci extrémně savých nátěrů je například doporučeno povrch natřít dvakrát. Cena se tedy pohybuje v rozpětí od 20,5 – 82 Kč/m<sup>2</sup> (při započtení možnosti dvojitého nátěru).

CHS Epoxy 531 – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 kg přípravku CHS-EPOXY 531 při koupi 10 kg pryskyřice a 1 kg tvrdidla P-11 (pro zajištění nejnižší ceny při přibližném zachování tužícího poměru 100:12) 495,7 Kč a výrobce udává spotřebu 1,7 kg/m<sup>2</sup> při 1 mm vrstvě. Cena se tedy pohybuje okolo 1020 Kč/m<sup>2</sup> při použití čisté pryskyřice.

Sinepox S 2636 – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 kg přípravku Sinepox S 2636 BE při koupi největšího balení (20 kg) 276,3 Kč a výrobce udává spotřebu 0,11-0,125 kg/m<sup>2</sup>. Cena se tedy pohybuje v rozpětí od 30,4 – 34,5 Kč/m<sup>2</sup>.

Ecolor BKH – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 kg přípravku Ecolor BKH 167 Kč a výrobce udává spotřebu 0,4-0,6 kg/m<sup>2</sup>. Cena se tedy pohybuje v rozpětí od 66,8 – 100,2 Kč/m<sup>2</sup>.

Izolak – Dle informací z ceníku firmy Stachema (2021) stojí 1 kg přípravku Izolak při koupi největšího balení (8 kg) 640,8 Kč a výrobce udává spotřebu 0,2-0,7 kg/m<sup>2</sup>. Cena se tedy pohybuje v rozpětí od 128,2 - 448,6 Kč/m<sup>2</sup>.

Cena za úpravu jednoho metru čtverečního se u většiny testovaných nátěrových hmot pohybuje v řádu desítek korun za metr čtvereční. Výjimkou je pak přípravek Izolak, jehož cena může dosahovat až 448,6 Kč/m<sup>2</sup>, a především čistá epoxidová pryskyřice CHS Epoxy-531, jejíž cena může dosahovat až 1020 Kč/m<sup>2</sup>, což ji činí nevhodnou pro použití ve větším měřítku, byť může stále sloužit například jako příměs do jiných nátěrů.

## 9 Hodnocení koeficientu tření a otěruvzdornosti vybraných vzorků

### 9.1 Výsledky penetračních a hydrofobizačních nátěrů

Otestované penetrační a hydrofobizační nátěry měly pouze minimální či žádný vliv na koeficient tření. Pouze vzorky upravené přípravkem Repesil Aqua měly mírně nižší koeficient tření, nicméně stále v rozsahu směrodatné odchylky. Ostatní testované penetrační/hydrofobizační nátěry mírně zvyšovaly koeficient tření u geopolymery, zatímco jej snižovaly u pískovce, nicméně změny byly stále zanedbatelné. Hodnoty koeficientů tření a jejich směrodatných odchylek jsou specifikovány v Tabulce 25. Vzorky byly také analyzovány na konfokálním mikroskopu, pro zjištění, zda modifikace povrchu vedla ke zvýšení otěruvzdornosti.

**Tabulka 28** – Koeficienty tření vzorků upravených penetračními/hydrofobizačními nátěry

Nátěr	Koeficient tření geopolymery	Koeficient tření pískovce
Bez nátěru	0.62 ± 0.02	0.73 ± 0.04
Stoprim Micro	0.64 ± 0.02	0.72 ± 0.04
Lukofob Klasik	0.71 ± 0.03	0.71 ± 0.03
Repesil Aqua	0.62 ± 0.03	0.65 ± 0.04

### 9.2 Výsledky epoxidové pryskyřice CHS Epoxy 531

Epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 531 výrazně snížila koeficient smykového tření u geopolymerního vzorku. Krom toho nebyla po testu na povrchu vidět žádná rýha, což svědčí o výrazné mechanické odolnosti epoxidové vrstvy. Epoxidové pryskyřice tedy mohou sloužit jako ochrana proti otěru a opotřebení. Pískovcový vzorek nicméně poškozen byl a koeficient smykového tření poklesl pouze mírně a s vysokou odchylkou. Je tedy pravděpodobné, že čistá epoxidová



pryskyřice nevytvořila na jeho povrchu uniformní vrstvu. Tento druh úpravy povrchu je též nevýhodný z hlediska ceny. Hodnoty koeficientů smykového tření jsou specifikovány v Tabulce 26.

**Tabulka 29** – Koeficienty tření vzorků upravených produktem CHS Epoxy 531

Nátěr	Koeficient tření geopolymeru	Koeficient tření pískovce
Bez nátěru	0.62 ± 0.02	0.73 ± 0.04
CHS Epoxy 531	0.09 ± 0.01	0.61 ± 0.16

### 9.3 Výsledky laků a barev

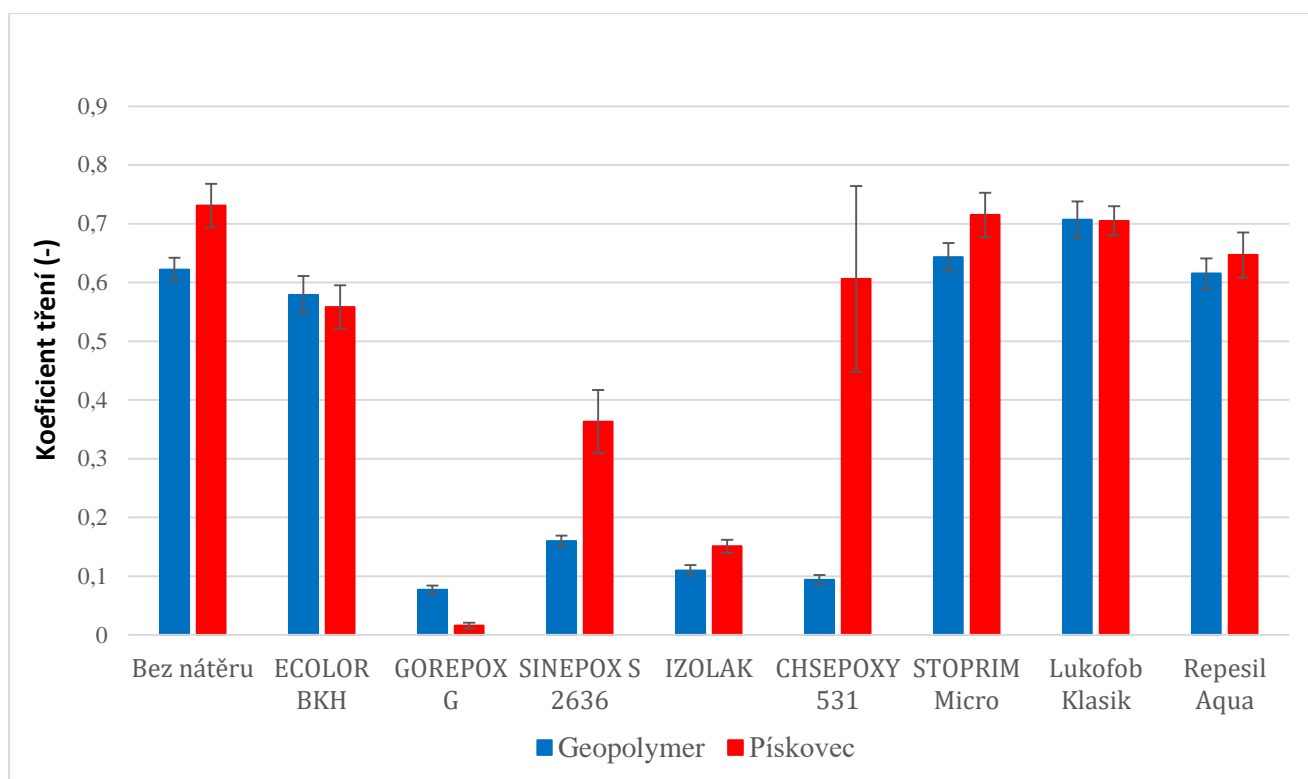
Testované laky a barvy snížily koeficient tření jak u geopolymeru, tak u pískovce. Nejhorších výsledků bylo dosaženo pomocí barvy ECOLOR BKH, akrylátové barvy, jako jediné z testovaných produktů nezaložené na epoxidové pryskyřici. Testované barvy a laky na bázi epoxidové pryskyřice snižovaly koeficient tření velmi výrazně v porovnání s neupravenými geopolymerem či pískovcem. Jejich hodnoty jsou specifikovány v Tabulce 27. Nejlepších výsledků bylo dosaženo přípravky Gorepox G a Izolak.

**Tabulka 30** – Koeficienty tření vzorků upravených laky a barvami

Nátěr	Koeficient tření geopolymeru	Koeficient tření pískovce
Bez nátěru	0.62 ± 0.02	0.73 ± 0.04
Ecolor BKH	0.58 ± 0.06	0.56 ± 0.04
Gorepox G	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Sinepox	0.16 ± 0.01	0.36 ± 0.06
Izolak	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.01

### 9.4 Shrnutí výsledků

Z hlediska snižování koeficientu tření při mechanickém tření je výhodnější geopolymerní i pískovcové vzorky upravovat pomocí nátěrů na bázi epoxidových pryskyřic. Penetrační a hydrofobizační nátěry snižují koeficient tření pouze nepatrně, či jej dokonce zvyšují. Koeficienty tření pro všechny testované výrobky jsou porovnány v Grafu 20.

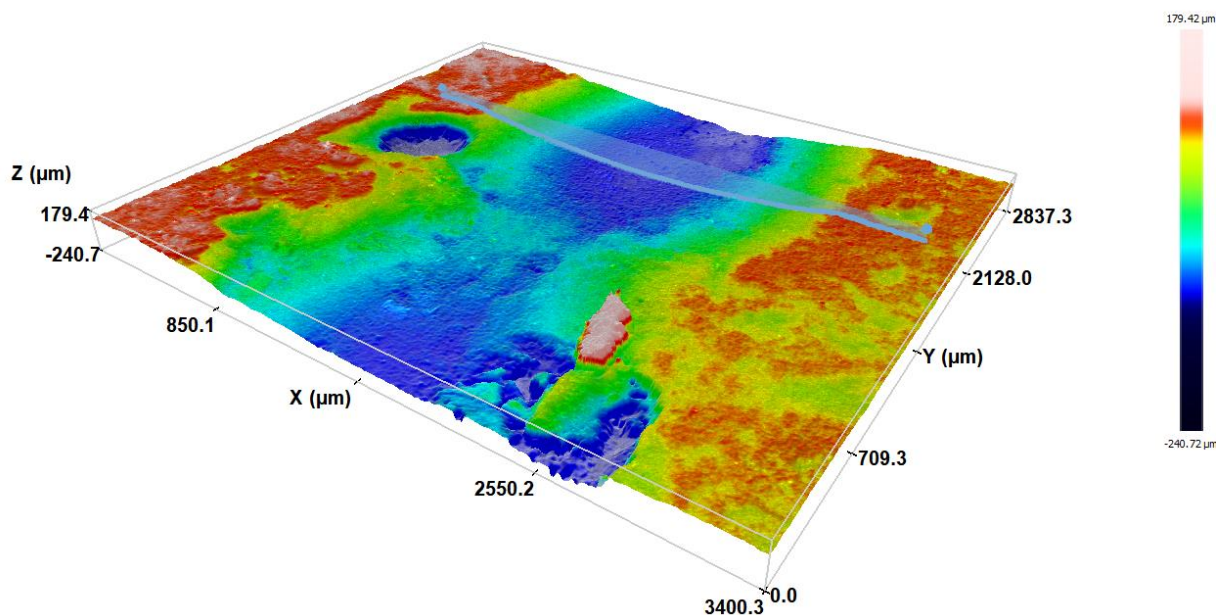


**Graf 20** – Porovnání koeficientů tření

## 9.5 Analýza otěruvzdornosti na konfokálním mikroskopu

Vzhledem k výrazným rozdílům mezi koeficientem tření u pískovcových vzorků, i při použití podobných úprav (například Sinepox a Gorepox) byla optická analýza na konfokálním mikroskopu provedena pouze na geopolymerních vzorcích. Při zkušebních snímcích navíc často nebyla na pískovcových vzorcích patrná jednolitá rýha. Tento jev je pravděpodobně způsoben zrnitou strukturou pískovce, která vysvětluje i rozdílné výsledky při testech koeficientu tření. Nicméně i přes tyto neduhy může být pískovec stále spolehlivě hydrofobizován přípravky Stoprim Micro, Lukofob Klasik a Repesil Aqua, a efektivně chráněn přípravky Gorepox G a Izolak, které zajistily hydrofobní vlastnosti i mechanickou odolnost. Z výše uvedených důvodů také byla na geopolymerních vzorcích pro měření hloubky rýhy vybrána taková místa, kde byla šířka a hloubka co nejkonzistentnější, aby nebylo měření ovlivněno náhodnou menší velikostí rýhy v dané oblasti povrchu (například kvůli přítomnosti tvrdších zrn). Možné rozdíly mezi oblastmi s konzistentní hloubkou rýhy a místy, kde je hloubka nižší, jsou vidět například na obrázcích 41 a 44.

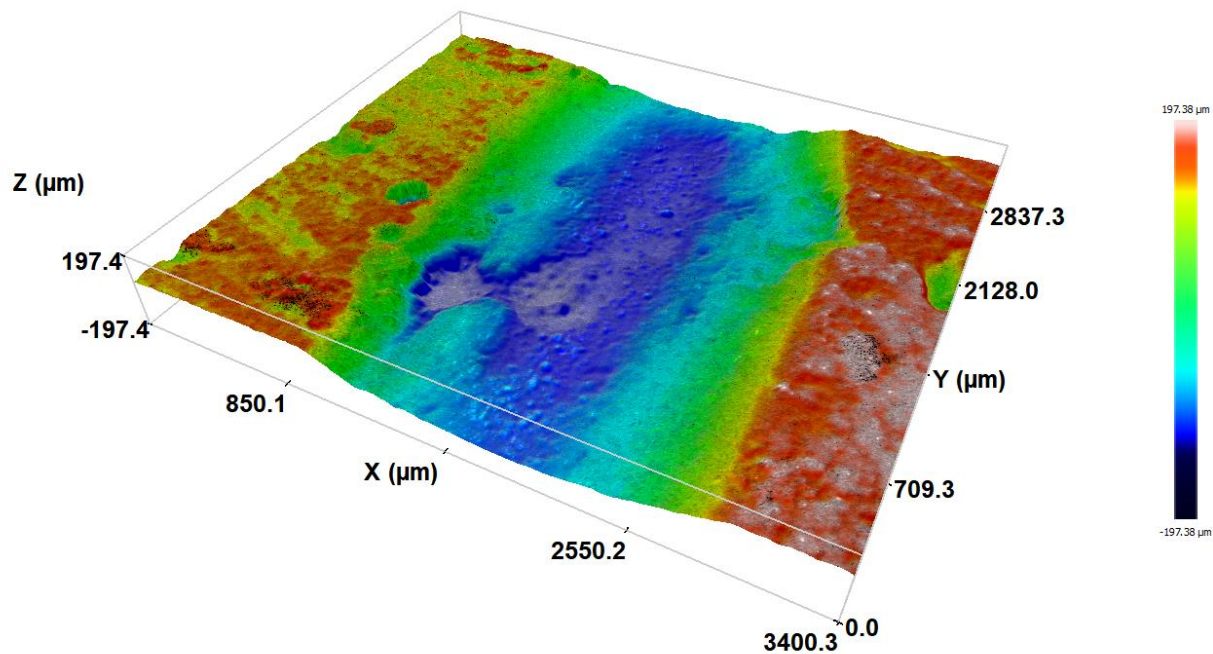
Při konfokální analýze geopolymeru po tribologickém testu, neupraveném žádným z testovaných výrobků, byla naměřena hloubka rýhy 191,57  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 41** – Konfokální snímek neupraveného geopolymery po tribologickém testu

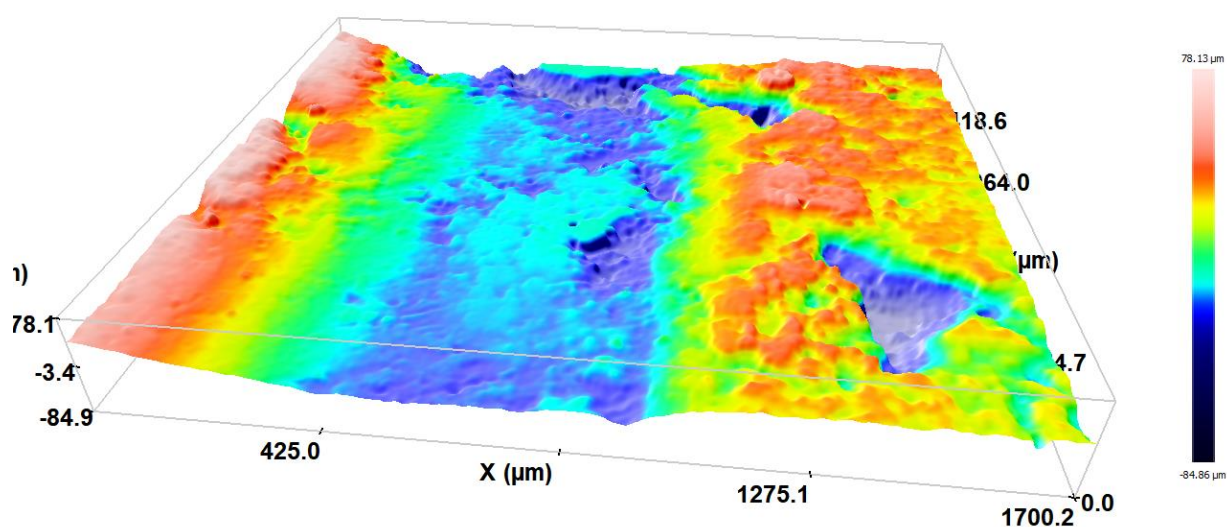
### 9.5.1 Výsledky vybraných penetračních nátěrů

Hloubka rýhy na vzorku upraveném pomocí přípravku Stoprim micro byla změřena na 155,6  $\mu\text{m}$ , což znamená určité zpevnění povrchu oproti neupravenému vzorku, pravděpodobně v důsledku vazby siloxanů do struktury geopolymery v jeho povrchové vrstvě.



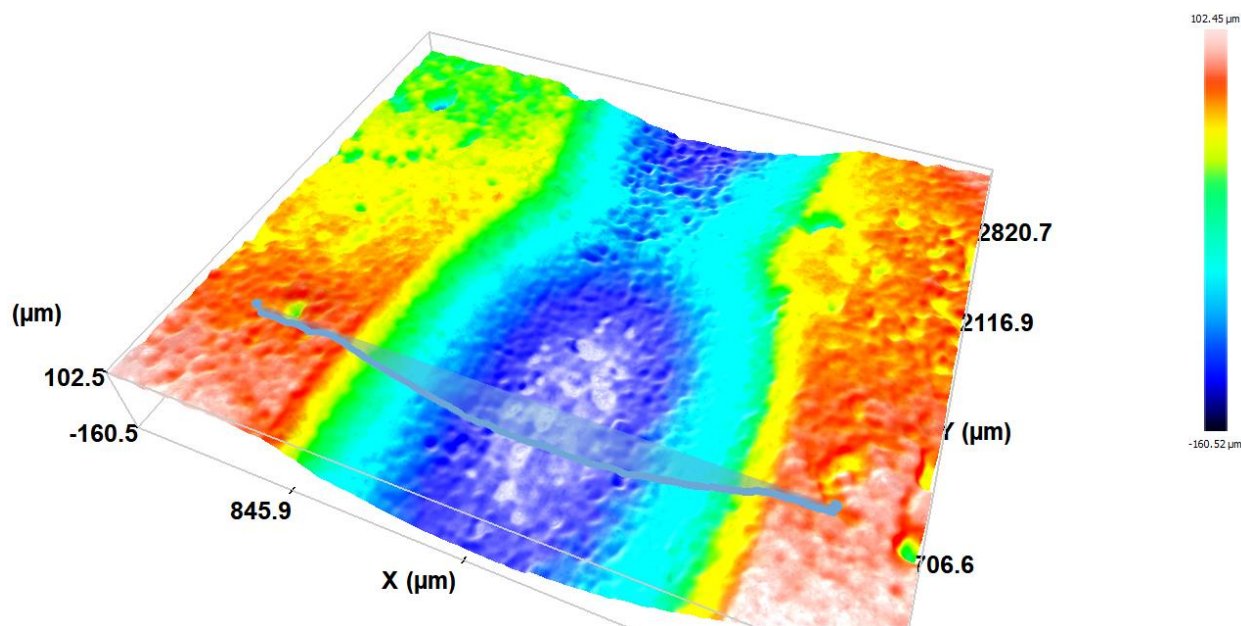
**Obr. 42** – Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Stoprim micro po tribologickém testu

Hloubka rýhy na vzorku upraveném pomocí vzorku Lukofob klasik byla změřena na 30,6  $\mu\text{m}$ , což znamená výrazné zpevnění povrchu oproti neupravenému vzorku, opět v důsledku vazby siloxanů do struktury geopolymérů. Rozdíl oproti přípravku Stoprim micro je pravděpodobně způsoben použitým rozpouštědlem. Stoprim micro je na bázi vody, zatímco Lukofob klasik je vyroben na bázi směsi organických rozpouštědel (byť nespecifikovaných výrobcem) a může například vést k odlišnému zformování a průniku siloxanů do geopolymerního povrchu před jejich navázáním do struktury geopolyméru. Povrch upravený přípravkem Lukofob se též liší od povrchů upravených ostatními hydrofobizačními nátěry či neupraveným povrchem. Narozdíl od nich je viditelně hrubší.



**Obr. 43** – Konfokální snímek geopolyméru upraveného přípravkem Lukofob klasik po tribologickém testu

Hloubka rýhy na vzorku upraveném pomocí přípravku Repesil aqua byla změřena na 173,3  $\mu\text{m}$ , což opět znamená určité zpevnění povrchu oproti neupravenému vzorku. Toto zvýšení pevnosti je obdobně nízké, jako u přípravku Stoprim micro, což odpovídá faktu, že oba přípravky jsou na bázi vody.



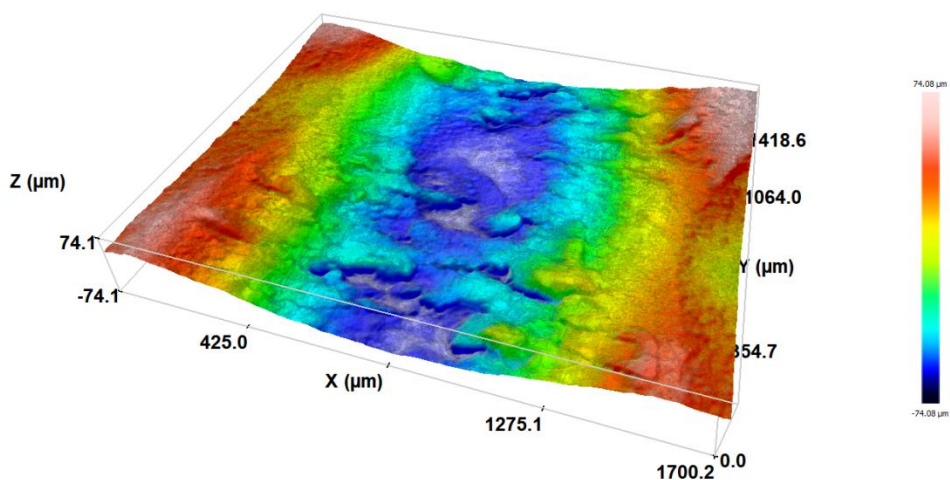
**Obr. 44** – Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Repesil aqua po tribologickém testu

### 9.5.2 Výsledky epoxidové pryskyřice CHS Epoxy 531

Na vzorku geopolymery, upraveném pomocí přípravku CHS Epoxy 531, tedy čisté epoxidové pryskyřici, nebyla po tribologickém testu za daných parametrů testu (10 N přítláčná síla) patrná žádná viditelná rýha, kterou nebylo možné najít ani pomocí konfokálního mikroskopu.

### 9.5.3 Výsledky barev a laků

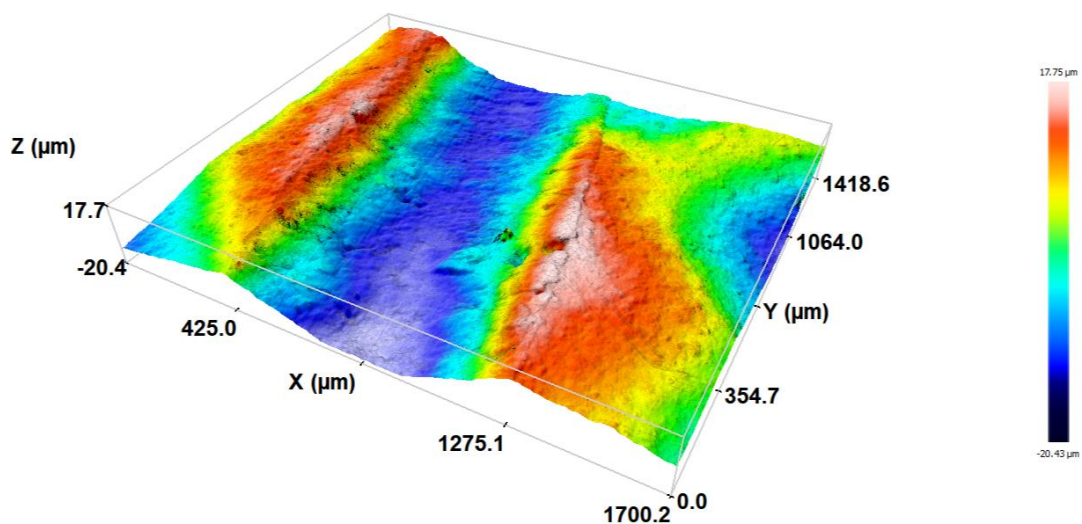
Hloubka rýhy na povrchu geopolymery upraveném pomocí přípravku Ecolor BKH byla změřena na 53,2 μm. V tomto případě byla měřena primárně odolnost samotného laku, který tvoří na povrchu geopolymery souvislou vrstvu. Jeho odolnost je výrazně vyšší, než odolnost samotného geopolymery či geopolymery upraveného pomocí hydrofobizačních nátěrů. Výsledky tohoto akrylátového nátěru jsou též horší, než výsledky ostatních testovaných laků a nátěrů, které jsou na bázi epoxidové pryskyřice. Povrch po tribologickém testu je také mnohem nesourodější než povrchy ostatních vzorků.



**Obr. 45** – Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Ecolor BKH po tribologickém testu

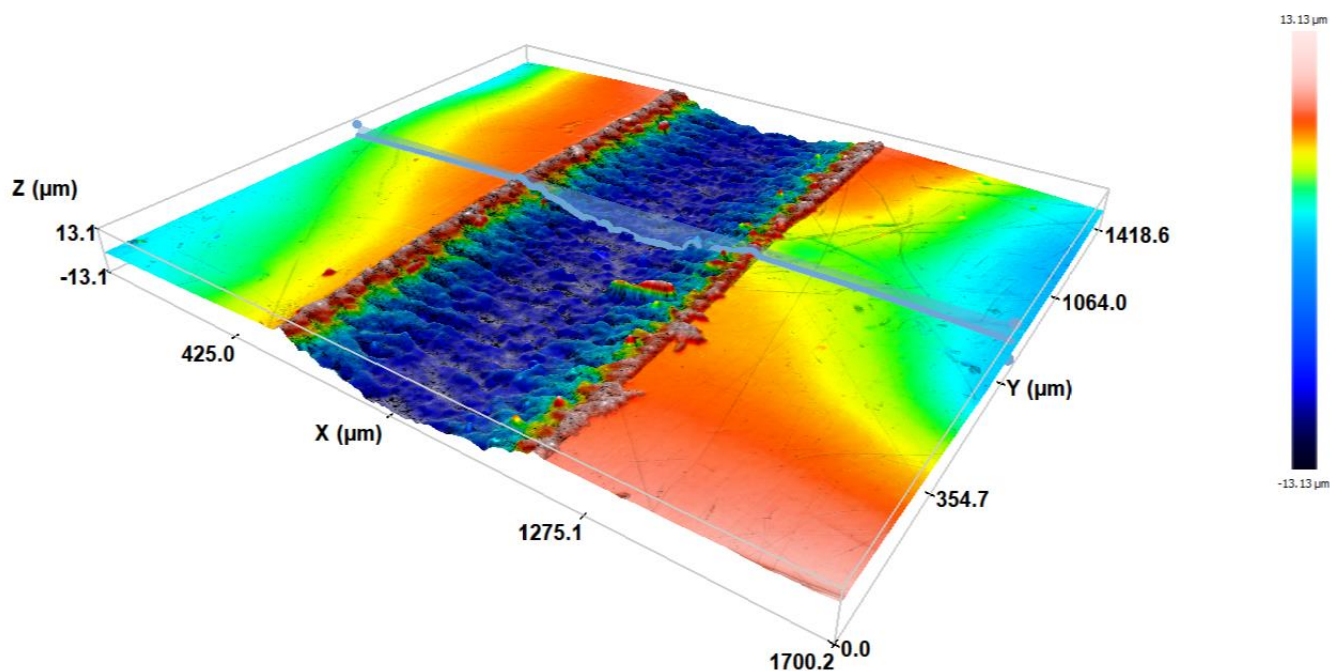
Přestože bylo na povrchu geopolymery upraveném pomocí přípravku Gorepox G viditelné poškození, nebyla při analýze na konfokálním mikroskopu změřena rýha. Opotřebení povrchu tedy bylo pouze minimální, což svědčí o výrazné odolnosti tohoto druhu epoxidového laku, alespoň při nastavených parametrech tribologického testu.

Hloubka rýhy na povrchu geopolymery upraveném pomocí přípravku Sinepox S 2636 byla změřena na 22,1 μm. V tomto případě byla měřena primárně odolnost samotného laku, který tvoří na povrchu geopolymery souvislou vrstvu. Jeho odolnost je výrazně vyšší, než odolnost samotného geopolymery či geopolymery upraveného pomocí hydrofobizačních nátěrů.



**Obr. 46** – Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Sinepox S 2636 po tribologickém testu

Hloubka rýhy na povrchu geopolymery upraveném pomocí přípravku Izolak byla změřena na 12,5  $\mu\text{m}$ . V tomto případě byla měřena primárně odolnost samotného laku, který tvoří na povrchu geopolymery souvislou vrstvu. Jeho odolnost je výrazně vyšší, než odolnost samotného geopolymery či geopolymery upraveného pomocí hydrofobizačních nátěrů.



**Obr. 47** – Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Izolak po tribologickém testu

Do dalších testů byl na základě testů hydrofobity, tribologického testu a analýzy na konfokálním mikroskopu vybrán přípravek Repesil Aqua, především na základě svého výhodného složení na bázi vody, a epoxidový lak Izolak, který dosáhl dobrých výsledků při všech testech, a narozdíl od mírně účinnějšího přípravku Gorepox G je bezbarvý, díky čemuž je vhodnější pro testování příměsí, které mohou změnit jeho barvu.

## 10 Hodnocení tribologických a hydrofobizačních vlastností nátěrů s příměsí nanočástic či mikročástic

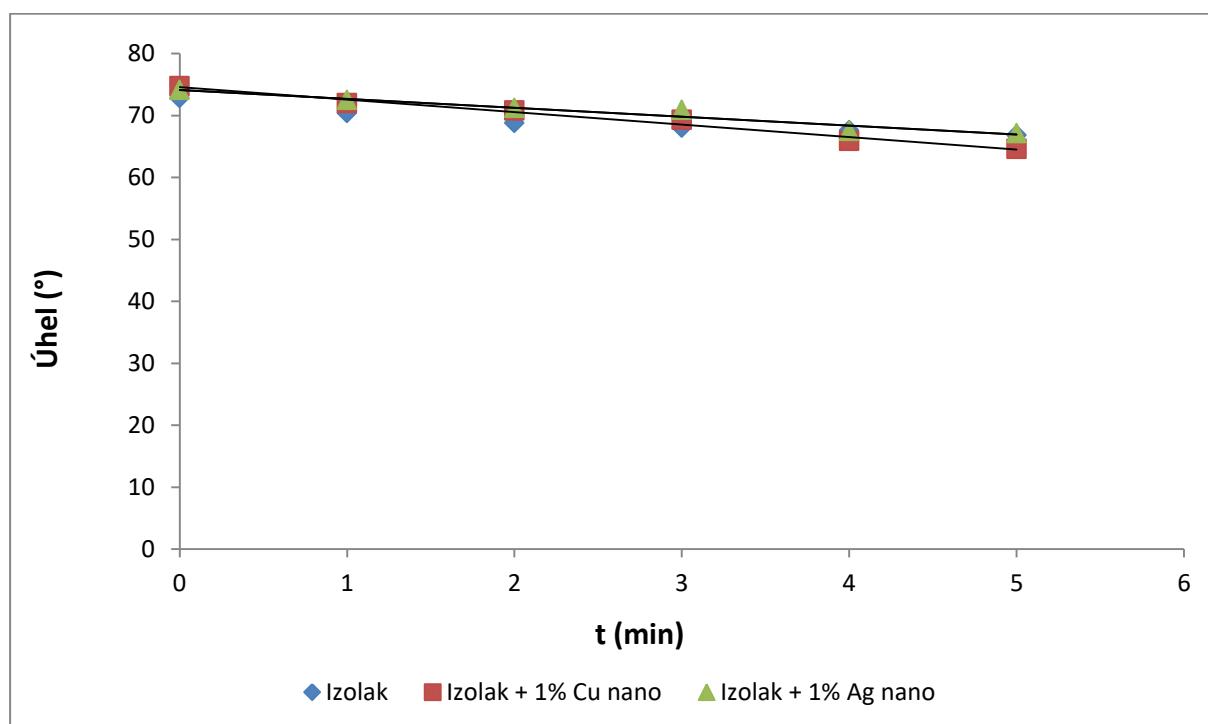
### 10.1 Testy hydrofobity

Při porovnání hydrofobity nemodifikovaného epoxidového nátěru Izolak na geopolymerních vzorcích s Izolakem modifikovaným pomocí nanočástic stříbra či mědi bylo zjištěno, že nanočástice hydrofobitu tohoto přípravku prakticky nemění, a to i v množství 1 hm. %, které dalece přesahuje obvyklý obsah nanočástic nutný pro zajištění antimikrobiální aktivity (navíc je takový obsah

nanočástic nevhodný kvůli jejich vysoké ceně). V grafu 21 je vidět překryv jednotlivých lineárních spojnic trendu.

**Tabulka 31** – Hydrofobita Izolaku modifikovaného pomocí nanočástic

	Izolak	Izolak + 1% Cu nano	Izolak + 1% Ag nano
Čas (min)	Úhel (°)	Úhel (°)	Úhel (°)
0	72,8	74,7	74,1
1	70,4	72	72,5
2	68,8	70,8	71,2
3	68	69,3	70,9
4	67,6	65,9	67,5
5	66,8	64,6	67,1



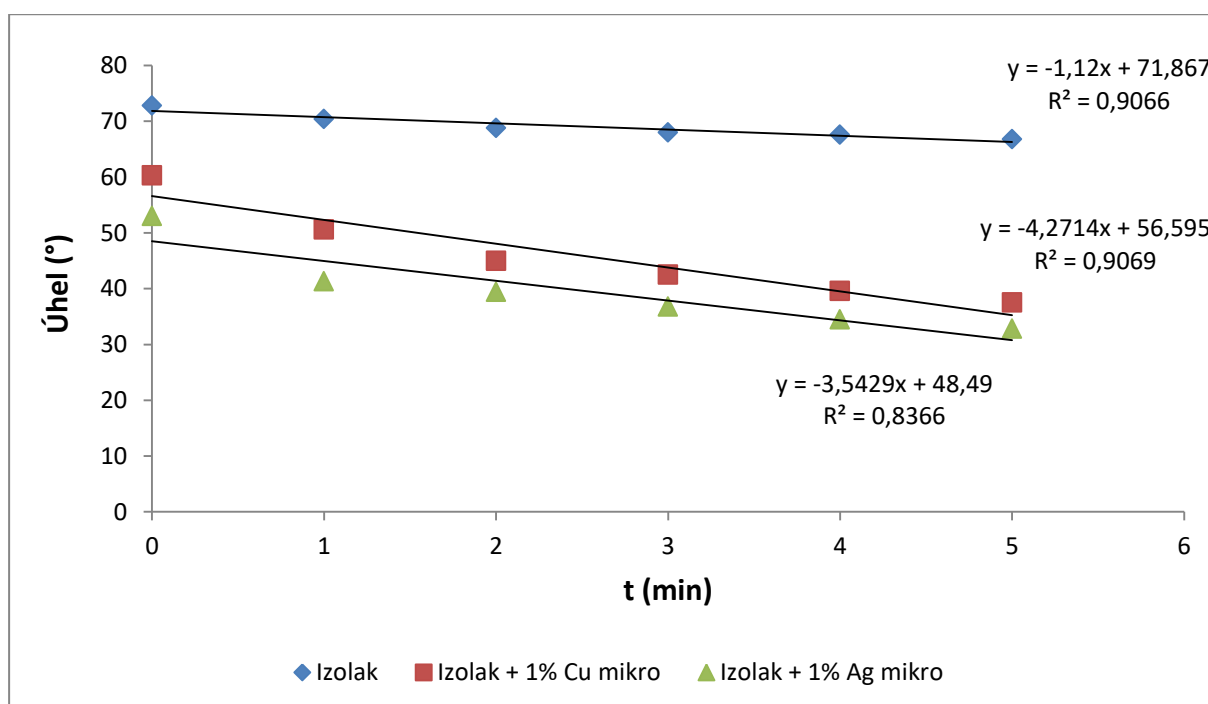
**Graf 21** – Hydrofobita Izolaku modifikovaného pomocí nanočástic

Při porovnání hydrofobity nemodifikovaného epoxidového nátěru Izolak na geopolymerních vzorcích s Izolakem modifikovaným pomocí mikročástic stříbra či mědi bylo zjištěno, že mikročástice hydrofobitu laku snižují, byť ne výrazně. Nižší hydrofobita je patrná především u laku modifikovaného pomocí mikročástic stříbra. Pokles povrchového úhlu byl u modifikovaných laků také rychlejší, jak je vidět v grafu 22.



**Tabulka 32** – Hydrofobita Izolaku modifikovaného pomocí mikročásteč

	Izolak	Izolak + 1% Cu mikro	Izolak + 1% Ag mikro
Čas (min)	Úhel (°)	Úhel (°)	Úhel (°)
0	72,8	60,3	53
1	70,4	50,6	41,3
2	68,8	45	39,4
3	68	42,5	36,8
4	67,6	39,6	34,5
5	66,8	37,5	32,8

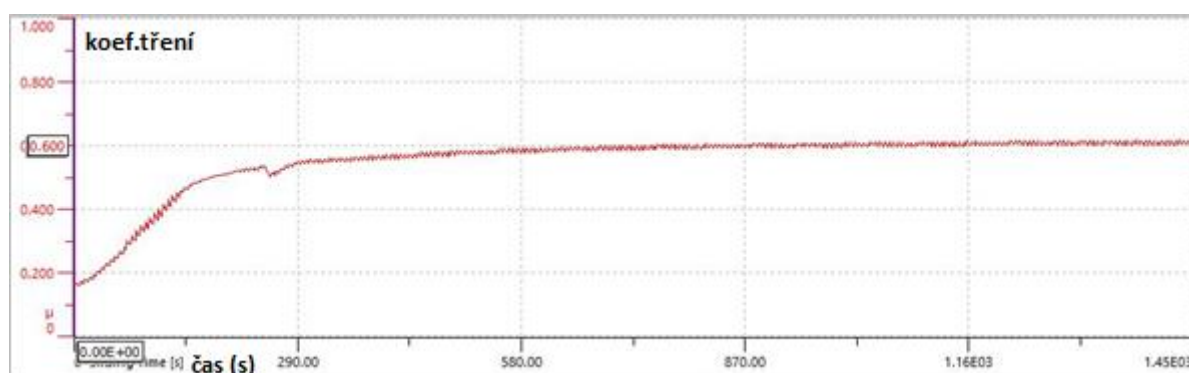


**Graf 22** – Hydrofobita Izolaku modifikovaného pomocí mikročásteč

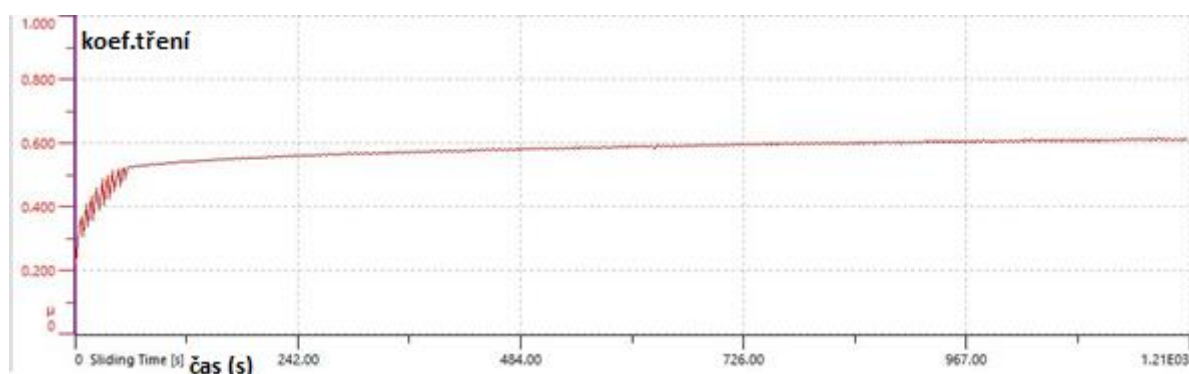
## 10.2 Testy otěruvzdornosti

Koeficient tření u neupraveného izolaku je v tomto měření výrazně vyšší oproti kapitole 9.3. Hlavním důvodem je jednak delší doba pro vytvrzení u předchozích vzorků a jednak použití mnohem tenčí vrstvy laku, kvůli čemuž se na výsledku více podepíše struktura samotného geopolymery, neboť koncové hodnoty koeficientu tření odpovídají čistému geopolymery (viz. kapitola 9.3). Nižší celková hodnota koeficientu tření a odlišný průběh jeho hodnoty při testu pak znamenají vyšší odolnost vrstvy laku. Nižší konečná hodnota koeficientu tření pak také může svědčit o vyšší odolnosti vrstvy laku, která je bezprostředně vázána na povrch (například v důsledku mechanické odolnosti samotných mikročásteč) či jej částečně penetruje (Izolak je určen i k penetraci povrchu).

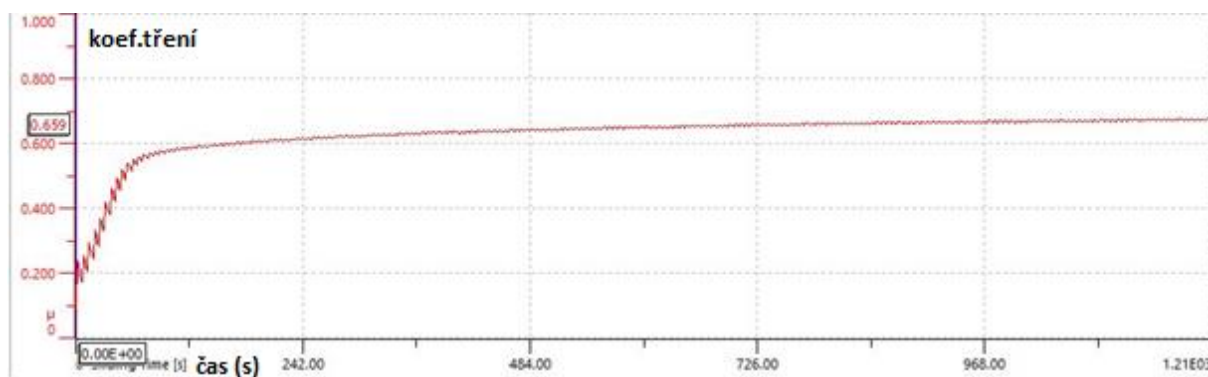
Při měření koeficientu tření geopolymery upraveného pomocí nátěru Izolak modifikovaného příměsí měděných nebo stříbrných mikročástic nebo nanočástic bylo zjištěno, že tyto příměsi mění koeficient tření pouze mírně, konkrétně jej mírně zvyšují, především efekt nanočástic je velice nízký, navíc je nutné poznamenat, že obsah 1 hm. % stříbrných i měděných nanočástic výrazně převyšuje cenu samotného laku a takto vysoký obsah je praktické využití nevhodný. Pro zajištění antimikrobiálních vlastností je běžně dostačující i mnohem nižší obsah nanočástic. Takto vysoký podíl nanočástic byl použit především za účelem porovnání tribologických vlastností s lakem modifikovaným pomocí mikročástic. Zvýšení průměrného koeficientu tření je způsobeno absencí počátečního sníženého koeficientu tření u modifikovaných nátěrů. U neupraveného nátěru je na začátku měření patrný téměř lineární nárůst koeficientu tření z nízké počáteční hodnoty, který se následně stabilizoval přibližně na hodnotě koeficientu tření samotného geopolymery. U většiny modifikovaných nátěrů je tento jev méně patrný či prakticky chybí, viz obrázky 48, 49 a 50, což svědčí o tom, že byla otěruvzdornost modifikovaných laků snížena. Byť je tento jev patrnější u laku modifikovaného pomocí měděných nanočástic oproti těm stříbrným.



**Obr. 48** – Průběh měření koeficientu tření u nedomodifikovaného Izolaku

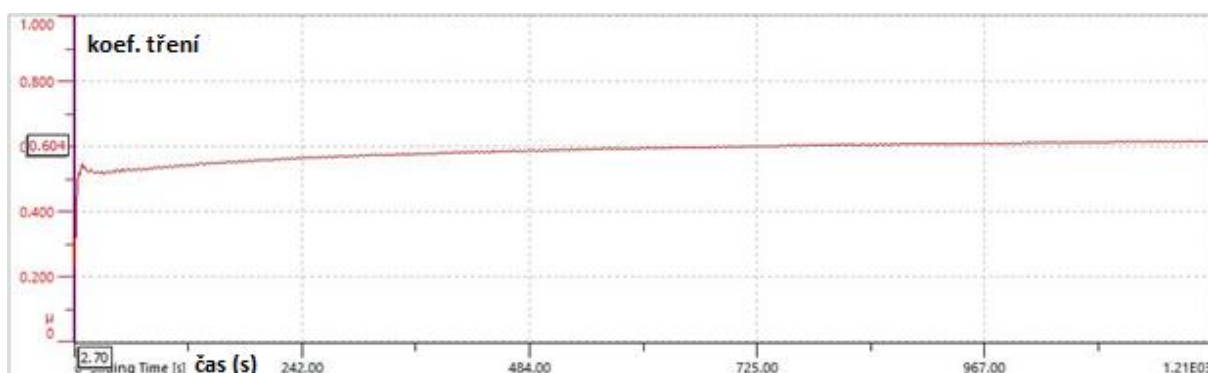


**Obr. 49** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku modifikovaného pomocí stříbrných nanočástic

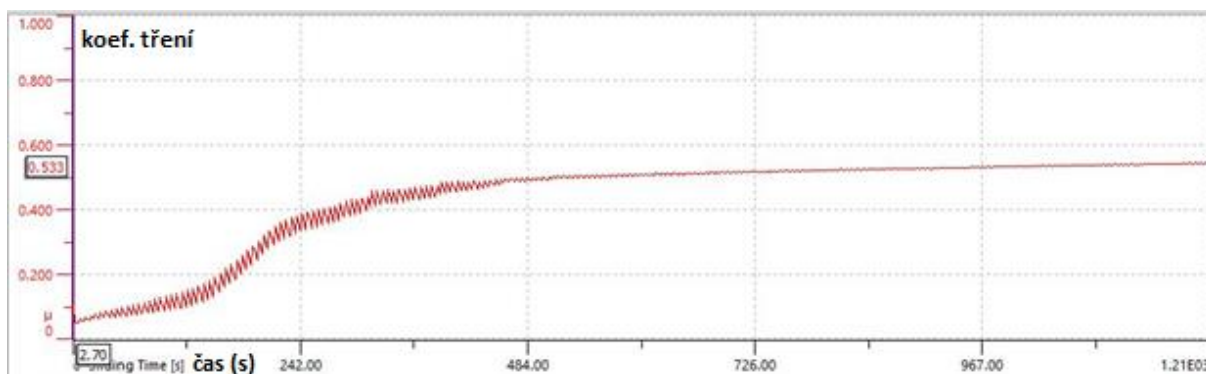


**Obr. 50** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku modifikovaného pomocí měděných nanočástic

Stříbrné mikročástice též zvýšily koeficient tření pouze minimálně, viz obrázek 51, nicméně u laku modifikovaného pomocí měděných mikročástic došlo ke znatelnému snížení koeficientu tření, byť zároveň došlo k výraznému zvýšení směrodatné odchylky. K této anomálii došlo z toho důvodu, že nárůst koeficientu tření z počáteční nízké hodnoty je u Izolaku modifikovaného měděnými mikročásticemi ještě pomalejší, než u nemodifikovaného izolaku, jak je vidět na obrázku 52. Tento jev svědčí o zpevňujícím efektu měděných mikročástic, a to včetně vrstvy bezprostředně přiléhající na povrch geopolymery či penetrované svrchní vrstvě geopolymery, vzhledem k tomu, že konečná „stabilní“ hodnota koeficientu tření byla také nižší oproti nemodifikovanému Izolaku. Rozdíl mezi měděnými a stříbrnými mikročásticemi navíc odpovídá rozdílu mezi měděnými a stříbrnými nanočásticemi, i když stříbrné mikročástice vlastnosti laku zhoršují výrazněji, než stříbrné nanočástice.



**Obr. 51** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku modifikovaného pomocí stříbrných mikročástic

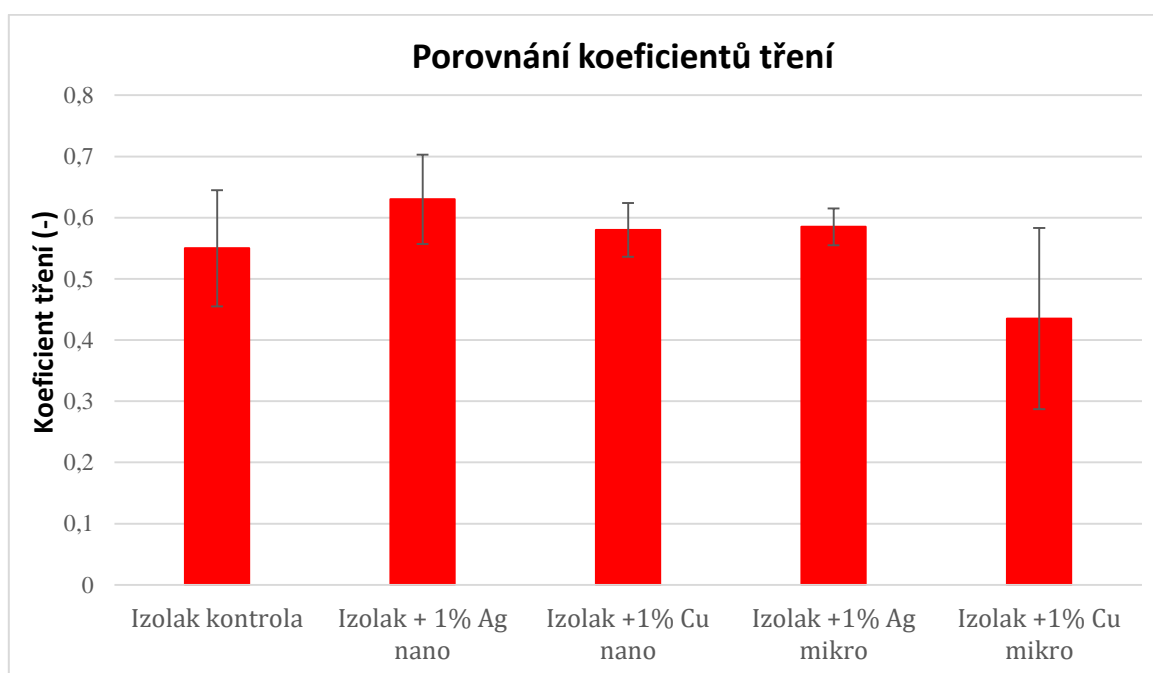


**Obr. 52** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku modifikovaného pomocí měděných mikročástic

Porovnání hodnot koeficientů tření jednotlivých vzorků i jejich směrodatné odchylky jsou zobrazeny v tabulce 33 a v grafu 23.

**Tabulka 33** – Koeficienty tření jednotlivých nátěrů a směrodatné odchylky

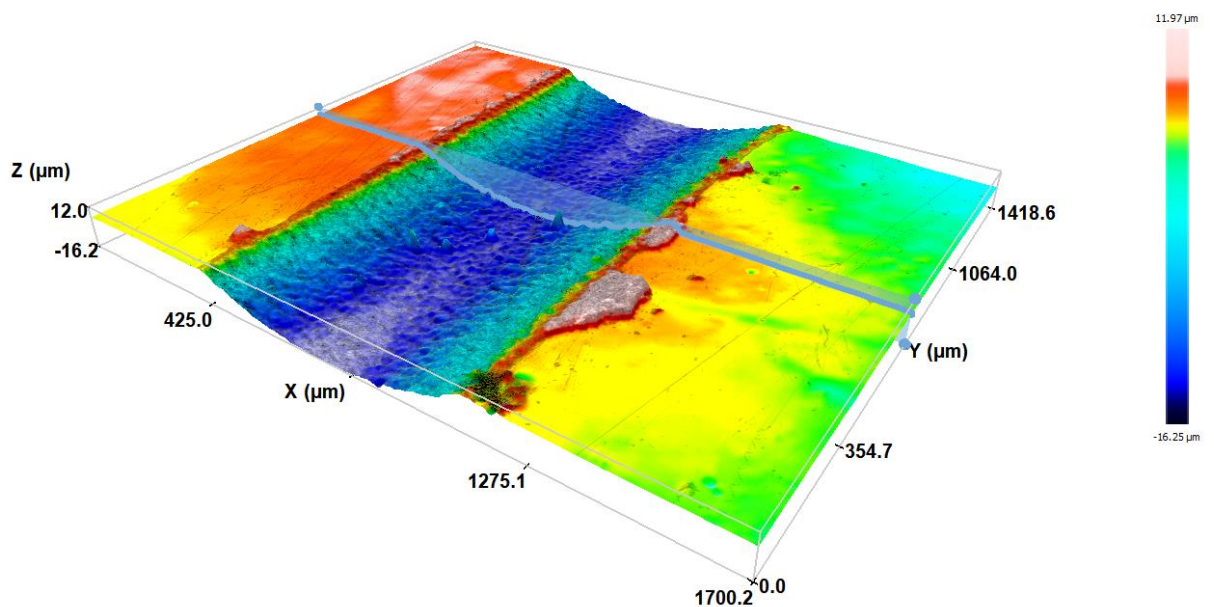
Nátěr	Koeficient tření
Izolak kontrola	0,55 ± 0,095
Izolak + 1% Ag nano	0,63 ± 0,073
Izolak +1% Cu nano	0,58 ± 0,044
Izolak +1% Ag mikro	0,585 ± 0,03
Izolak +1% Cu mikro	0,435 ± 0,148



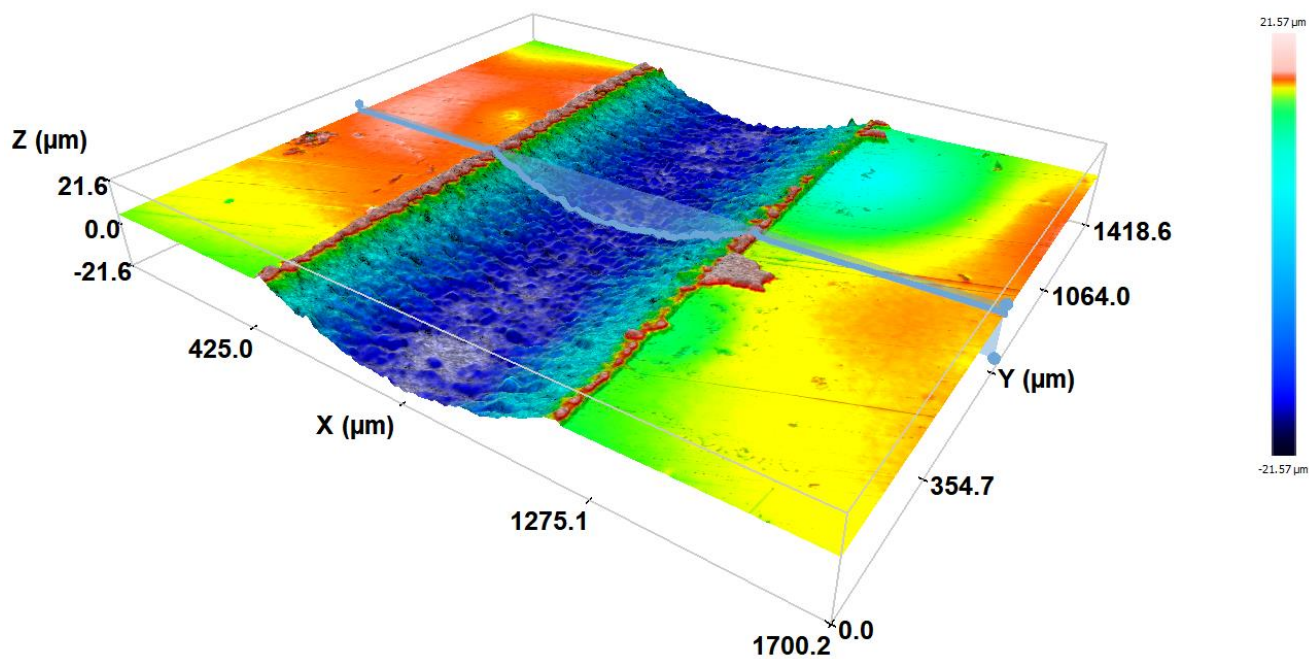
**Graf 23** – Porovnání koeficientů tření

### 10.2.1 Analýza na konfokálním mikroskopu

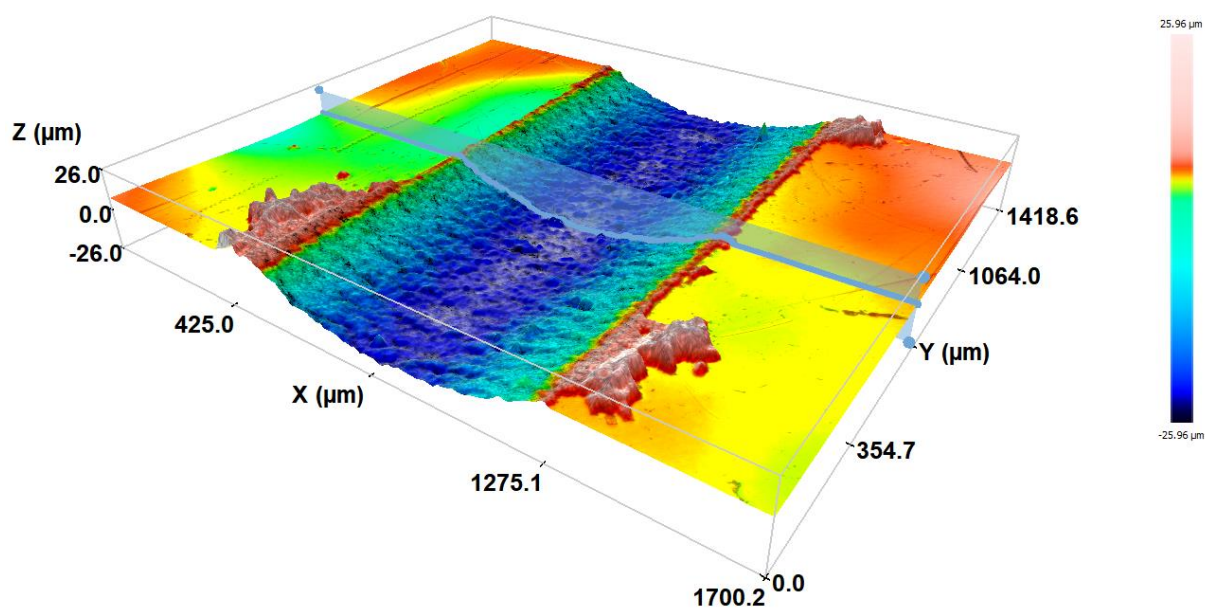
Měření na konfokálním mikroskopu potvrdila závěry z tribologického měření koeficientů tření. Zatímco hloubka rýhy na nemodifikovaném Izolaku byla  $22,9 \mu\text{m}$ , hloubky rýh na vzorcích modifikovaných pomocí nanočástic a mikročástic stříbra se pohybovaly v rozmezí  $19,3\text{--}21,2 \mu\text{m}$ , což představuje pouze nepatrnou změnu, po stabilizaci koeficientu tření tedy již patrně nedocházelo k dalšímu opotřebení povrchu. Jediným vzorkem s výraznějším rozdílem oproti nemodifikovanému laku byl Izolak modifikovaný pomocí měděných mikročástic, jehož hloubka rýhy byla  $14,6 \mu\text{m}$ . Pro tato měření byl použit odlišný vzorek Izolaku, než v kapitole 9.5.3, kde byla změřena ještě nižší hloubka rýhy i nižší koeficient tření. Důvodem je především delší doba pro vytvrzování u prvního vzorku. Obrázky 53 až 57 znázorňují jednotlivé snímky z konfokálního mikroskopu. Samotné rýhy se výrazně neliší, nicméně u vzorků Izolaku modifikovaného pomocí mikročástic jsou patrné zdrsňené segmenty či dokonce prasklinky, což může představovat problém například při dlouhodobém vystavení takto upravených laků povětrnostním podmínkám.



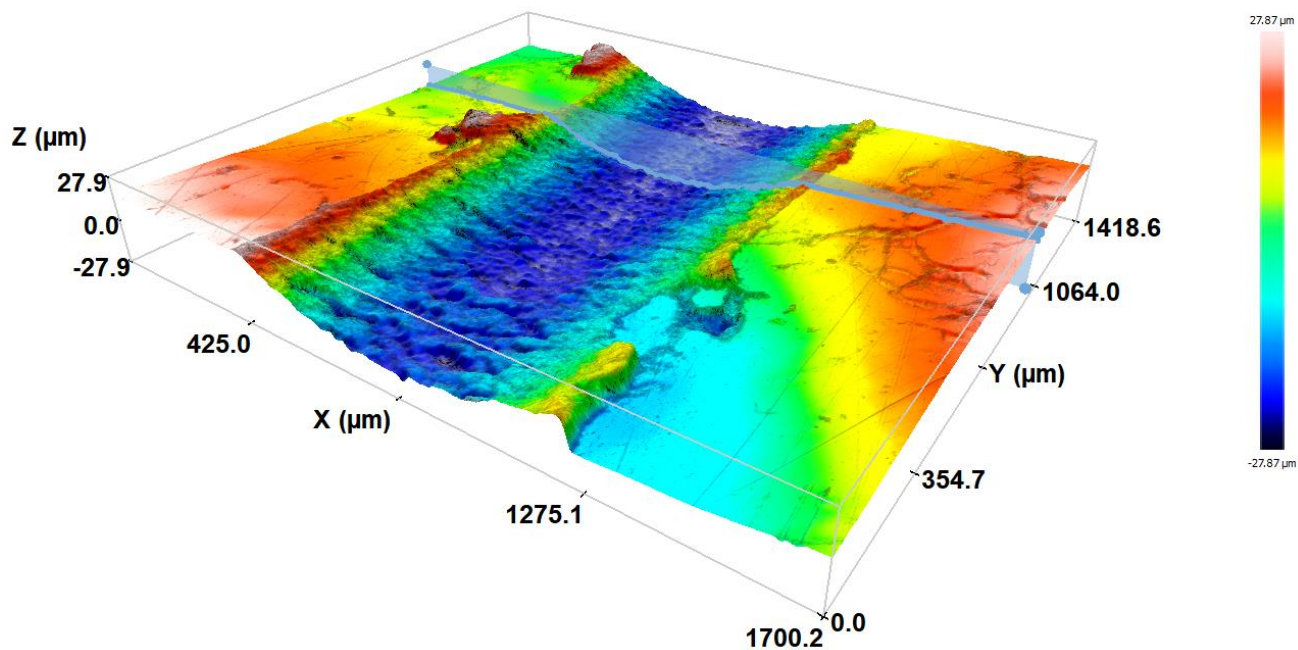
**Obr. 53** - Konfokální snímek geopolymeru upraveného nemodifikovaným Izolakem po tribologickém testu ( $22,9 \mu\text{m}$ )



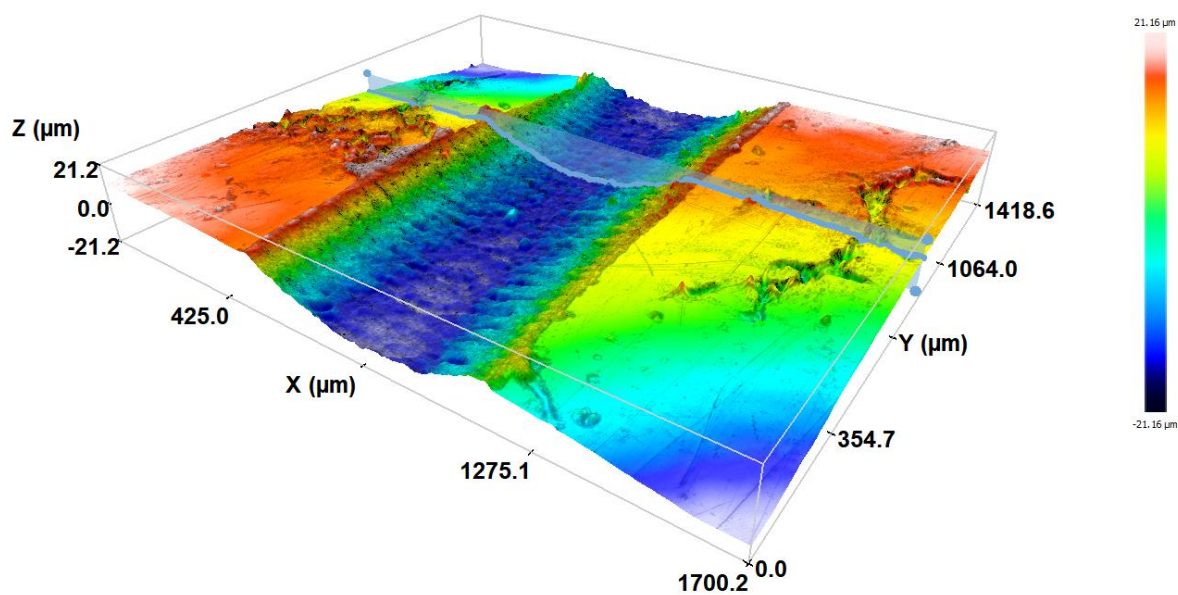
**Obr. 54** - Konfokální snímek geopolymery upraveného Izolakem modifikovaným 1 % stříbrných nanočástic po tribologickém testu (19,3  $\mu\text{m}$ )



**Obr. 55** - Konfokální snímek geopolymery upraveného Izolakem modifikovaným 1 % měděných nanočástic po tribologickém testu (21,3  $\mu\text{m}$ )



**Obr. 56** - Konfokální snímek geopolymery upraveného Izolakem modifikovaným 1 % stříbrných mikročástic po tribologickém testu (20,3  $\mu\text{m}$ )



**Obr. 57** - Konfokální snímek geopolymery upraveného Izolakem modifikovaným 1 % měděných mikročástic po tribologickém testu (14,6  $\mu\text{m}$ )

### 10.3 Shrnutí výsledků

Nanočástice stříbra a mědi výrazně nezhoršují vlastnosti epoxidového Izolaku, a to jak z hlediska hydrofobity, tak otěruvzdornosti. Navíc bylo za účelem srovnání s mikročásticemi použito

výrazně vyšší množství, než se obvykle u nanočástic používá, především kvůli jejich vysoké ceně. Stříbrné mikročástice pak zhoršují hydrofobní vlastnosti více, než mikročástice mědi. Tribologické vlastnosti Izolaku stříbrné mikročástice zhoršují výrazně, neboť při měření koeficientu tření u nich prakticky nebyla patrná úvodní a v průběhu měření lineárně rostoucí nízká hodnota. Byť nebyla patrná výrazně hlubší rýha po tribologickém testu. Měděné mikročástice pak otěruvzdornost laku dokonce zlepšily, vzhledem k tomu, že dosažení mezní hodnoty koeficientu tření trvalo déle, než u nemodifikovaného Izolaku, samotná mezní hodnota byla nižší a výsledná rýha mělká. V kombinaci s jejich výrazně nižší cenou (jak ve srovnání se stříbrnými mikročásticemi, tak s nanočásticemi) jsou tedy měděné mikročástice vhodnějším kandidátem na přípravu epoxidových laků modifikovaných pomocí antimikrobiálních činidel.

## 11 Vliv plazmatické předúpravy na výsledné vlastnosti povrchových úprav geopolymerů

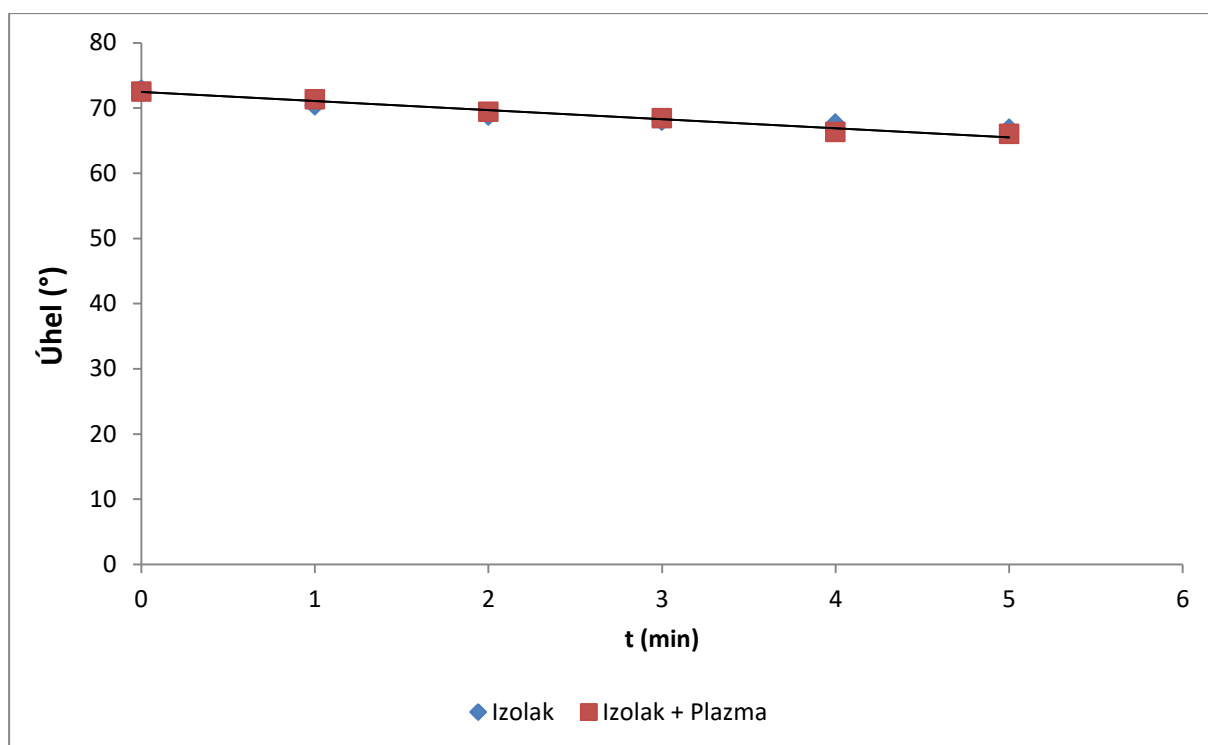
### 11.1 Testy hydrofobity

Při měření rozdílů mezi hydrofobitou Izolaku naneseného na geopolymerní vzorky nebyl zjištěn žádný rozdíl mezi hydrofobitou vzorků, které byly před nanesením Izolaku upraveny pomocí atmosférického plazmatu, a které byly. Tento výsledek odpovídá předpokladům, neboť plazmatická předúprava může zvýšit adhezi mezi lakem a povrchem, ale ne vlastnosti laku. Smáčivost povrchu by při použití epoxidového nebo jiného laku tvořícího povrchovou vrstvu mohla být ovlivněna pouze při nanesení velice tenké vrstvy, kdy by například mohla zmírnit praskání či odlupování vrstvy. Výsledky testů hydrofobity Izolaku na vzorcích upravených či neupravených pomocí plazmatu jsou uvedeny v tabulce 34 a v grafu 24.

**Tabulka 34** – Hydrofobita Izolaku na vzorcích upravených pomocí plazmatu

	Izolak	Izolak + Plazma
Čas (min)	Úhel (°)	Úhel (°)
0	72,8	72,5
1	70,4	71,3
2	68,8	69,4
3	68	68,4
4	67,6	66,3
5	66,8	66



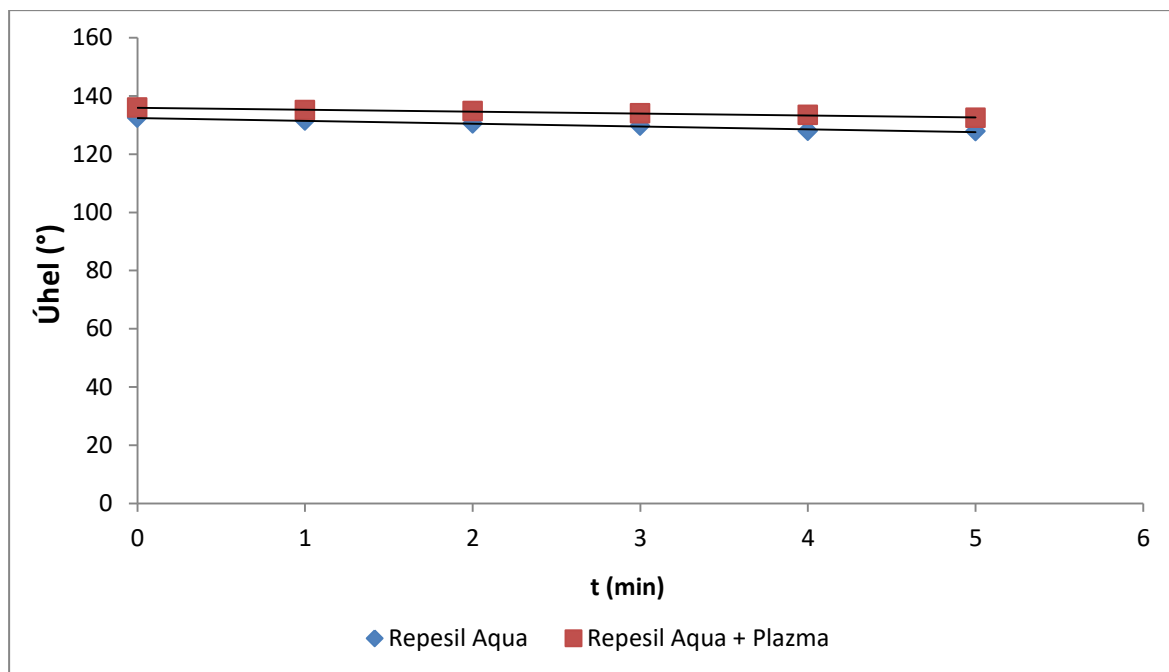


**Graf 24** – Hydrofobita Izolaku na vzorcích upravených pomocí plazmatu

Plazmatická předúprava mírně zvýšila hydrofobitu geopolymerních vzorků při nanášení hydrofobizačního laku Repesil Aqua, pravděpodobně z toho důvodu, že plazmatická předúprava zvyšuje smáčivost povrchu a zároveň jej aktivuje, což umožňuje lepší navázání aktivní složky hydrofobizačního nátěru (siloxanů) do struktury geopolymery. Rozdíl je nicméně pouze malý. Výsledky testů hydrofobity Repesilu Aqua na vzorcích upravených či neupravených pomocí plazmatu jsou uvedeny v tabulce 35 a v grafu 25.

**Tabulka 35** – Hydrofobita Repesilu Aqua na vzorcích upravených pomocí plazmatu

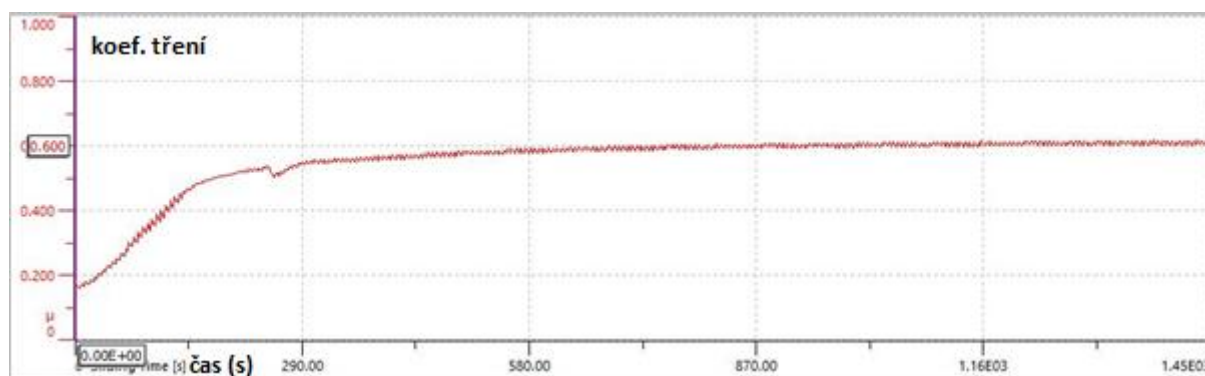
Čas (min)	Repesil Aqua	Repesil Aqua + Plazma
0	132,5	136
1	131,5	135,1
2	130,5	134,8
3	129,7	134
4	128	133,5
5	127,9	132,5



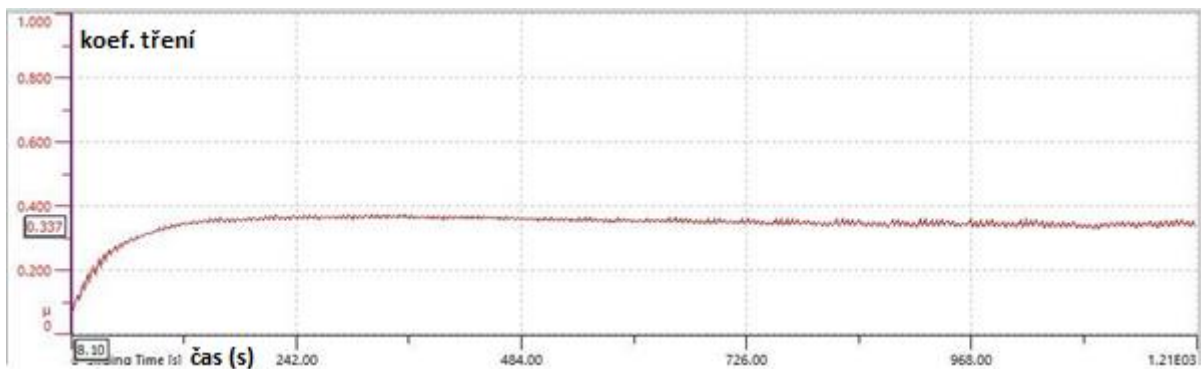
**Graf 25** – Hydrofobita Repesilu Aqua na vzorcích upravených pomocí plazmatu

## 11.2 Testy otěruvzdornosti

Koeficient tření Izolaku naneseného na povrch geopolymeru upravený pomocí plazmatu je výrazně nižší, než koeficient tření Izolaku naneseného na neupravený povrch, a to jak průměrnou hodnotou, tak mezní hodnotou. Zatímco na neupraveném vzorku je tato hodnota přibližně 0,6 (odpovídající samotnému geopolymeru), u vzorku upraveného plazmatem tato hodnota vystoupala maximálně na 0,374 a v průběhu měření ještě poklesla na 0,337, což se nestalo u žádného jiného vzorku s Izolakem. Tento rozdíl svědčí o zvýšení adheze vrstvy izolaku bezprostředně přiléhající k povrchu a penetrované povrchové vrstvy geopolymeru, dokonce do takové míry, že při daném nastavení není tato bariéra při tribologickém testu překonána. Rozdíly v průbězích měření koeficientu tření jsou uvedeny v obrázcích 58 a 59. Obrázek 58 je shodný s obrázkem 53.

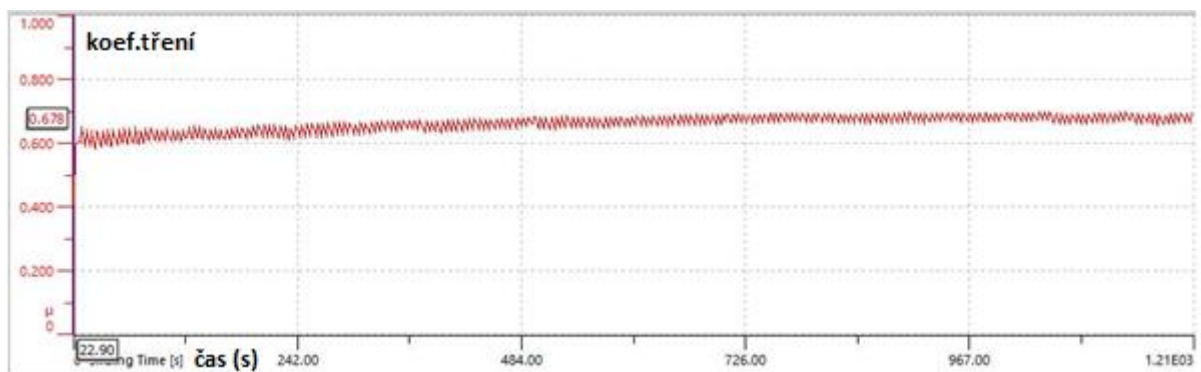


**Obr. 58** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku na nemodifikovaném povrchu geopolymeru

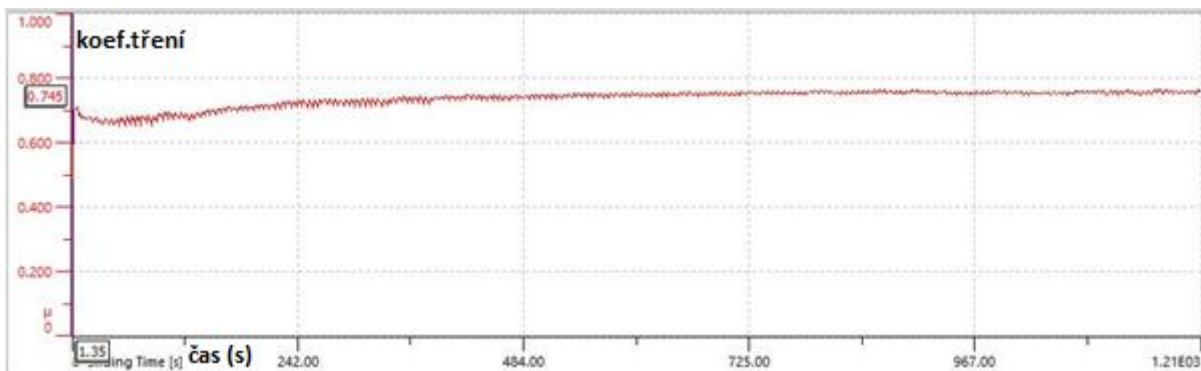


**Obr. 59** – Průběh měření koeficientu tření u Izolaku na povrchu geopolymery upraveným pomocí plazmatu

Použití hydrofobizačního nátěru Repesil AQUA na geopolymer upravený pomocí plazmatu vedlo k mírnému zvýšení koeficientu tření. Tento jev může být vysvětlen vyšší mírou navázání siloxanů na povrch geopolymery, který byl aktivován plazmatem. Rozdíly v průbězích měření koeficientu tření jsou uvedeny v obrázcích 60 a 61.



**Obr. 60** – Průběh měření koeficientu tření u Repesilu AQUA na nemodifikovaném povrchu geopolymery

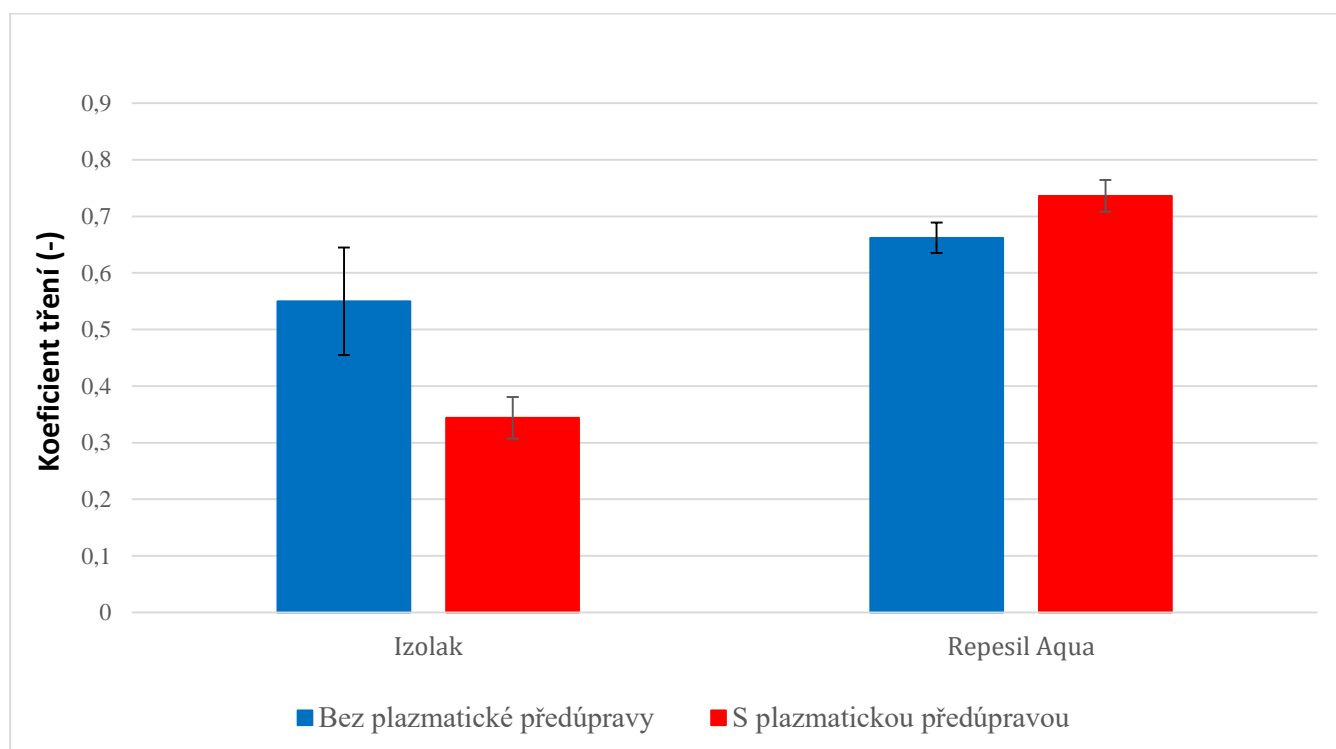


**Obr. 61** – Průběh měření koeficientu tření u Repesilu AQUA na povrchu geopolymery upraveným pomocí plazmatu

Porovnání hodnot koeficientů tření jednotlivých vzorků i jejich směrodatné odchylky jsou zobrazeny v tabulce 36 a v grafu 26.

**Tabulka 36** – Koeficienty tření jednotlivých nátěrů a směrodatné odchylky

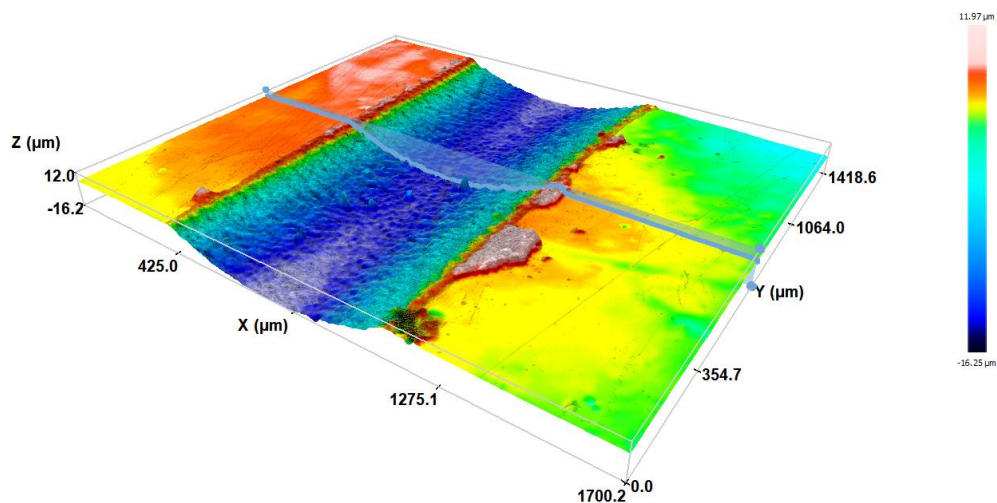
	Izolak	Izolak + plazma	Repesil Aqua	Repesil Aqua + plazma
<b>Koeficient tření</b>	0,55	0,344	0,662	0,736
<b>Odchylka</b>	0,095	0,037	0,027	0,028



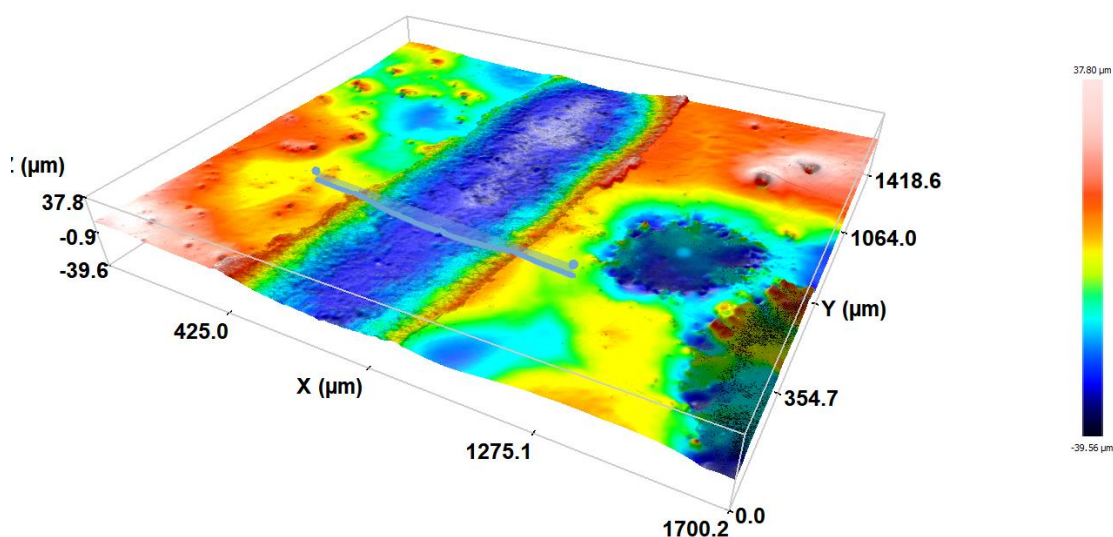
**Graf 26** – Porovnání koeficientů tření

### 11.2.3 Analýza na konfokálním mikroskopu

Zatímco hloubka rýhy na vzorku, který nebyl před nanesením Izolaku upraven pomocí atmosférického plazmatu, dosahovala 22,9  $\mu\text{m}$ , hloubka rýhy na vzorku upraveném pomocí plazmatu dosáhla pouhých 7,4  $\mu\text{m}$ , což potvrzuje předpoklad z měření koeficientu tření o vyšší odolnosti výsledné vrstvy, především bezprostředně na povrchu či v penetrované povrchové vrstvě geopolymery. Obrázky 58 a 59 znázorňují snímky z konfokálního mikroskopu. Obrázek 62 je pak shodný s obrázkem 49.

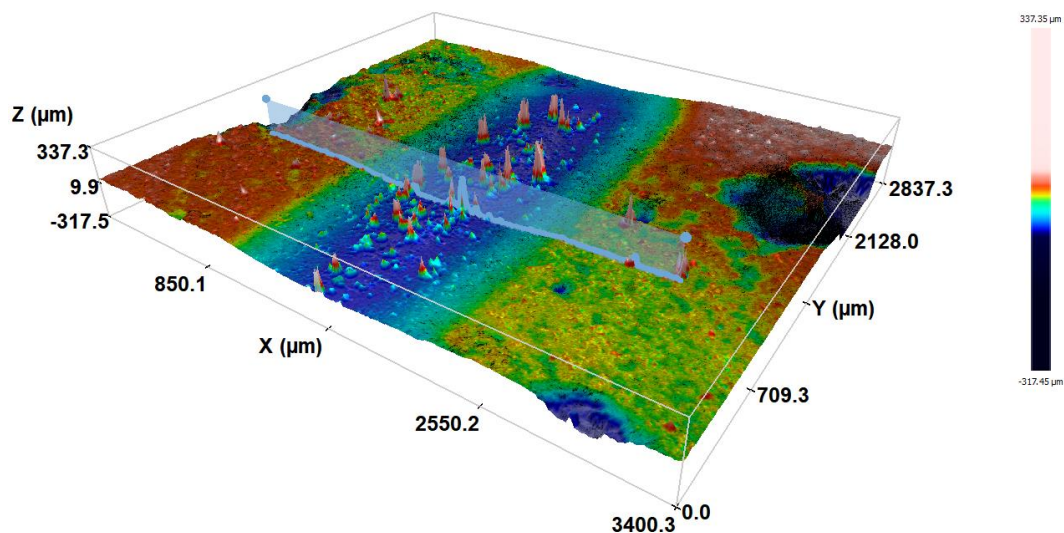


**Obr. 62** - Konfokální snímek geopolymery upraveného nemodifikovaným Izolakem po tribologickém testu (22,9  $\mu\text{m}$ )

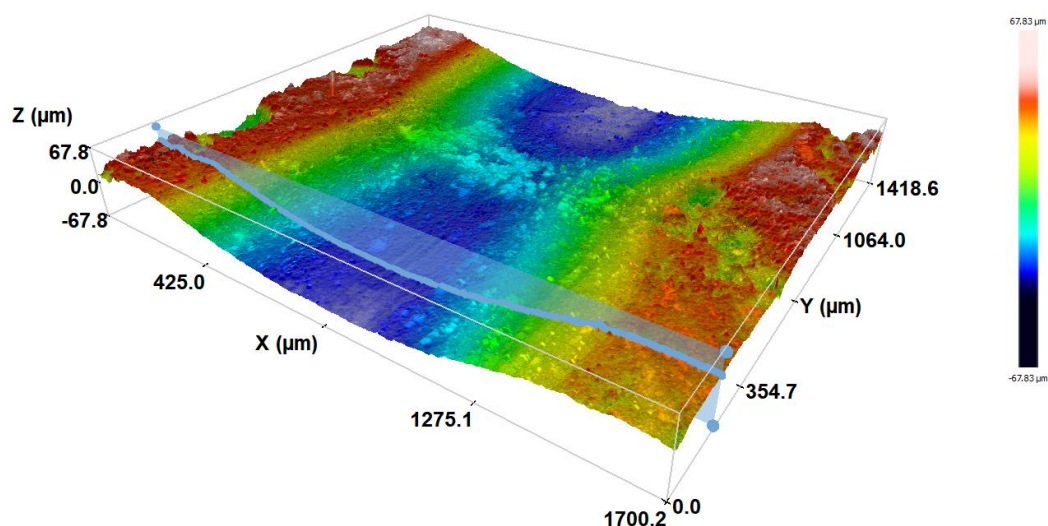


**Obr. 63** - Konfokální snímek geopolymery upraveného nemodifikovaným Izolakem po plazmatické předúpravě a tribologickém testu (7,4  $\mu\text{m}$ )

U vzorků geopolymery upravených pomocí hydrofobizačního nátěru Repesil Aqua byla změřena hloubka rýhy 84,7  $\mu\text{m}$  u vzorku, který nebyl před nanesením nátěru upraven pomocí plazmatu, zatímco u vzorku, který pomocí plazmatu upraven byl, byla změřena hloubka rýhy 56,8  $\mu\text{m}$ . Plazmatická úprava před nanesením tohoto hydrofobizačního nátěru tedy vedla k vyšší mechanické odolnosti vzorku, přestože byl zároveň mírně zvýšen koeficient tření. Obrázky 64 a 65 znázorňují snímky z konfokálního mikroskopu.



**Obr. 64** - Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Repesil Aqua po tribologickém testu (84,7 μm)



**Obr. 65** - Konfokální snímek geopolymery upraveného přípravkem Repesil Aqua po plazmatické předúpravě a tribologickém testu (56,8 μm)

### 11.3 Shrnutí výsledků

Plazmatická předúprava geopolymerních vzorků před nanášením nátěrů Izolak a Repesil Aqua vedla k lepším výsledkům v obou případech. U Izolaku došlo k významnému snížení koeficientu tření při tribologickém testu a hloubky rýhy při následné analýze pomocí konfokálního mikroskopu. U Repesilu Aqua sice došlo ke zvýšení koeficientu tření při tribologickém testu, ale hloubka rýhy byla stále nižší, byť nepříliš výrazně ve srovnání s rýhou u Izolaku. Plazmatická předúprava tudíž představuje vhodnou metodu, jak zlepšit užité vlastnosti geopolymery upravených pomocí hydrofobizačních a epoxidových ochranných laků.

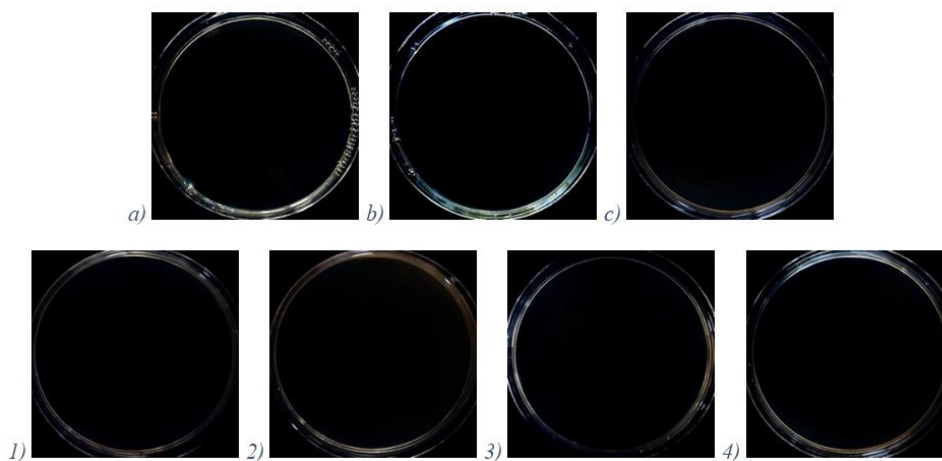
## 12 Hodnocení antimikrobiální aktivity geopolymérů s příměsí mikročástic

### 12.1 Fotodokumentace

U vzorků vytvořených z mikročástic ve fyziologickém roztoku a u výluhů z geopolymérů ve fyziologickém roztoku bylo provedeno kontrolní stanovení bakterií pro kontrolu jejich čistoty. Jak je vidět na obrázcích níže, vzorky neobsahovaly žádné bakterie a v Petriho miskách tak nebyly žádné detekovatelné bakteriální kolonie.

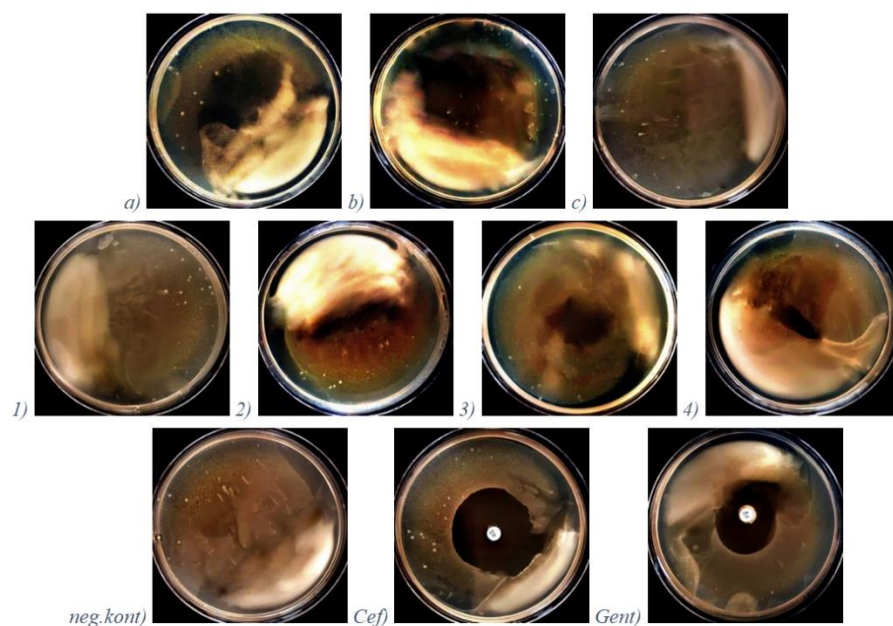
**Tabulka 37** – Označení jednotlivých vzorků (4 hm. % mikročástic)

	Typ mikročástice/výluhu
(a)	Ag
(b)	Cu
(c)	Ni
(1)	GP kontrola
(2)	GP Ag
(3)	GP Cu
(4)	GP Ni

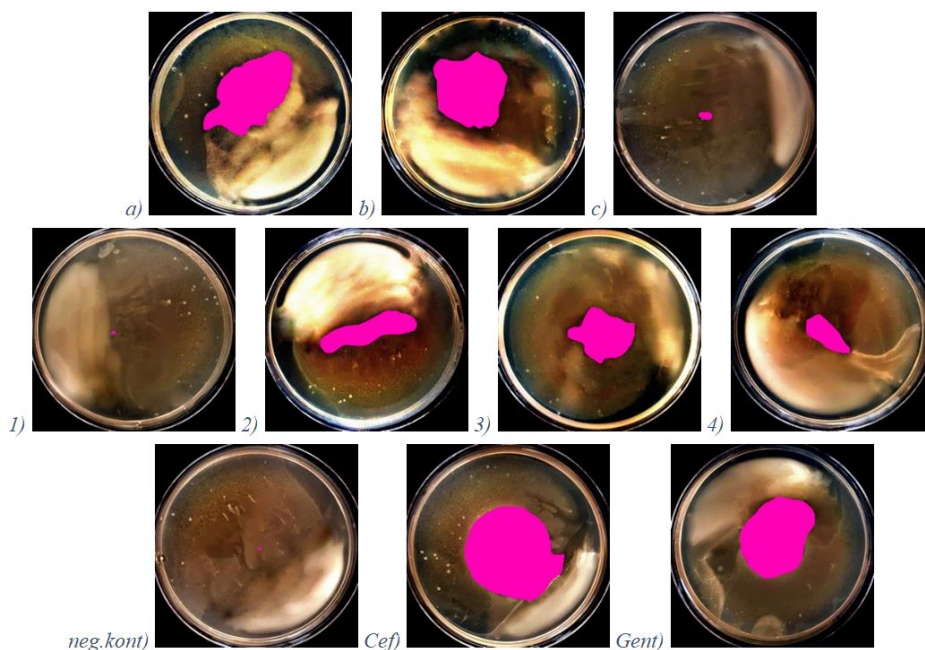


**Obr. 66** – Kontrola čistoty vzorků mikročástic (a-c) a výluhů (1-4)

Obrázky níže zobrazují kolonie bakterií *Escherichia coli* vystavené vzorkům mikročástic, geopolymerních výluhů a antibiotik, a to jak bez zvládnutých inhibičních zón, tak s vyznačenými inhibičními zónami.



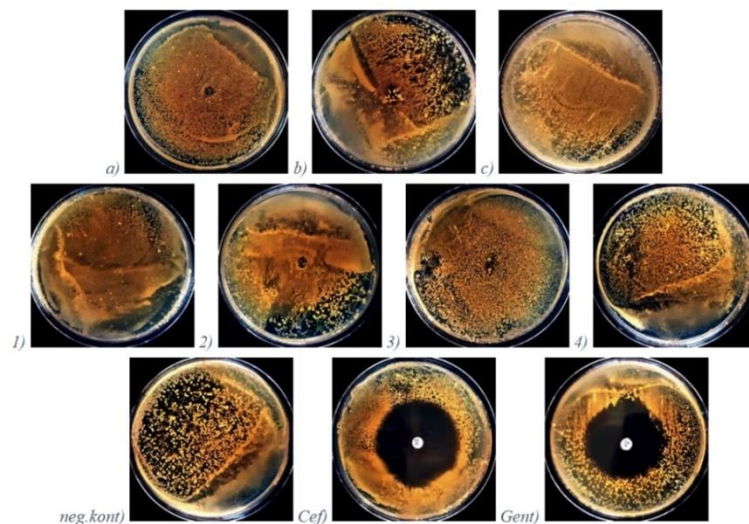
**Obr. 67** - Hodnocení citlivosti *Escherichia coli* na antibakteriální činitele pomocí difusního testu v agarovém médiu; vzorky mikročástic (a-c), vzorky výluhů (1-4), negativní kontrola (neg. kont), pozitivní kontrola Cefazolin 30  $\mu\text{g}$  (Cef), pozitivní kontrola Gentamicin 10  $\mu\text{g}$  (Gent). Bez zvýrazněných inhibičních zón



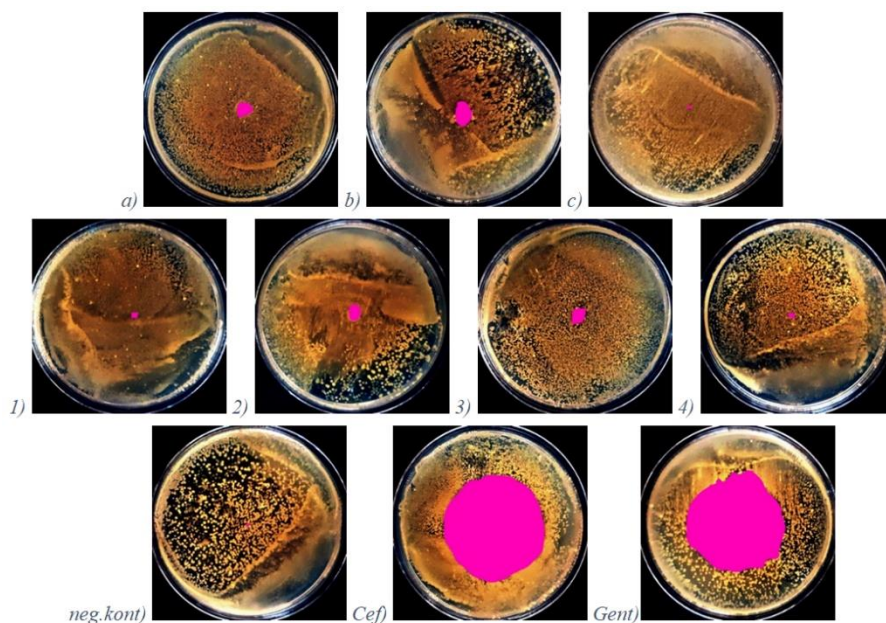
**Obr. 68** - Hodnocení citlivosti *Escherichia coli* na antibakteriální činitele pomocí difusního testu v agarovém médiu; vzorky mikročástic (a-c), vzorky výluhů (1-4), negativní kontrola (neg. kont), pozitivní kontrola Cefazolin 30  $\mu\text{g}$  (Cef), pozitivní kontrola Gentamicin 10  $\mu\text{g}$  (Gent). Se zvýrazněnými inhibičními zónami



Obrázky níže zobrazují kolonie bakterií *Micrococcus luteus* vystavené vzorkům mikročásteč, geopolymerních výluhů a antibiotik, a to jak bez zvýrazněných inhibičních zón, tak s vyznačenými inhibičními zónami.

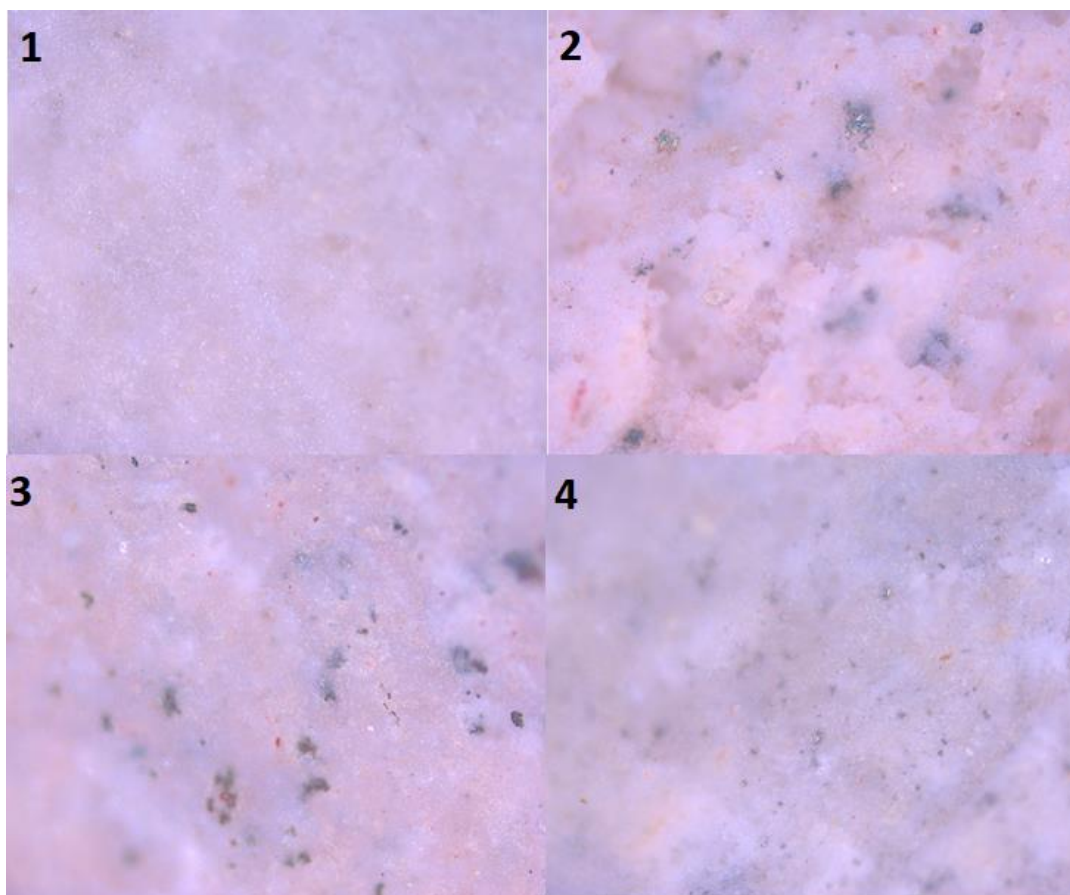


**Obr. 69** - Hodnocení citlivosti *Micrococcus luteus* na antibakteriální činitele pomocí difusního testu v agarovém médiu; vzorky mikročásteč (a-c), vzorky výluhů (1-4), negativní kontrola (neg. kont), pozitivní kontrola Cefazolin 30 µg (Cef), pozitivní kontrola Gentamicin 10 µg (Gent). Bez zvýrazněných inhibičních zón



**Obr. 70** - Hodnocení citlivosti *Micrococcus luteus* na antibakteriální činitele pomocí difusního testu v agarovém médiu; vzorky mikročásteč (a-c), vzorky výluhů (1-4), negativní kontrola (neg. kont), pozitivní kontrola Cefazolin 30 µg (Cef), pozitivní kontrola Gentamicin 10 µg (Gent). Se zvýrazněnými inhibičními zónami

Jak je vidět na obrázku 71, mikročástice jsou rozptýleny a inkorporovány do geopolymerní matrice a po řezu jsou dobře viditelné při dvacetinásobném zvětšení na konfokálním mikroskopu v módu image (fotografie povrchu bez 3D mapování).



**Obr. 71** – Snímky povrchu geopolymerních vzorků při 20x zvětšení; čistý geopolymer (1), geopolymer se stříbrnými mikročásticemi (2), geopolymer s měděnými mikročásticemi (3) a geopolymer s niklovými mikročásticemi (4)

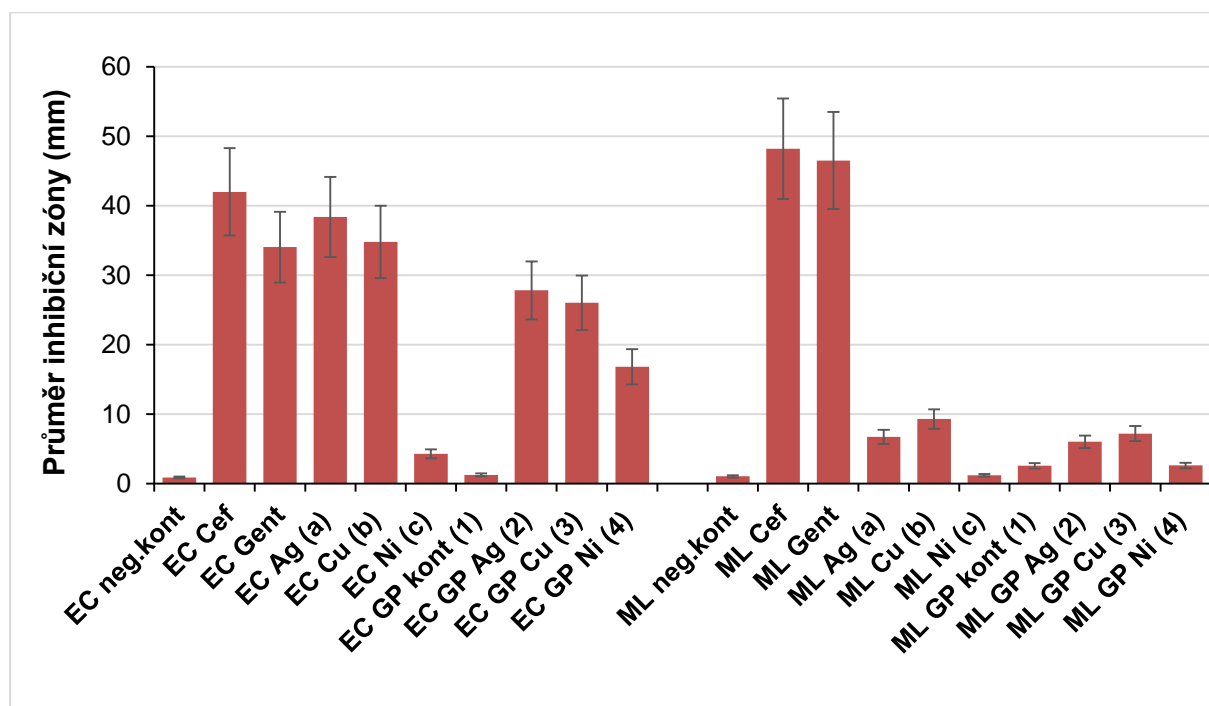
## 12.2 Shrnutí výsledků

Graf 27 zobrazuje výsledky v podobě průměrů inhibičních zón jednotlivých vzorků, zatímco graf 28 je zobrazuje jako procentuální hodnotu inhibičních zón vzorků s nejlepším výsledkem pro daný druh bakterie, konkrétně antibiotikem Cefazolin 30  $\mu\text{g}$ . Graf zobrazující průměrné velikosti inhibičních zón je uveden především z toho důvodu, že výsledky některých vzorků byly výrazně horší oproti vzorkům antibiotik, nicméně vzhledem k očekávanému využití mikročástic v geopolymerech mohou stále představovat účinnou ochranu proti kolonizaci povrchu (tedy v bezprostředním kontaktu).

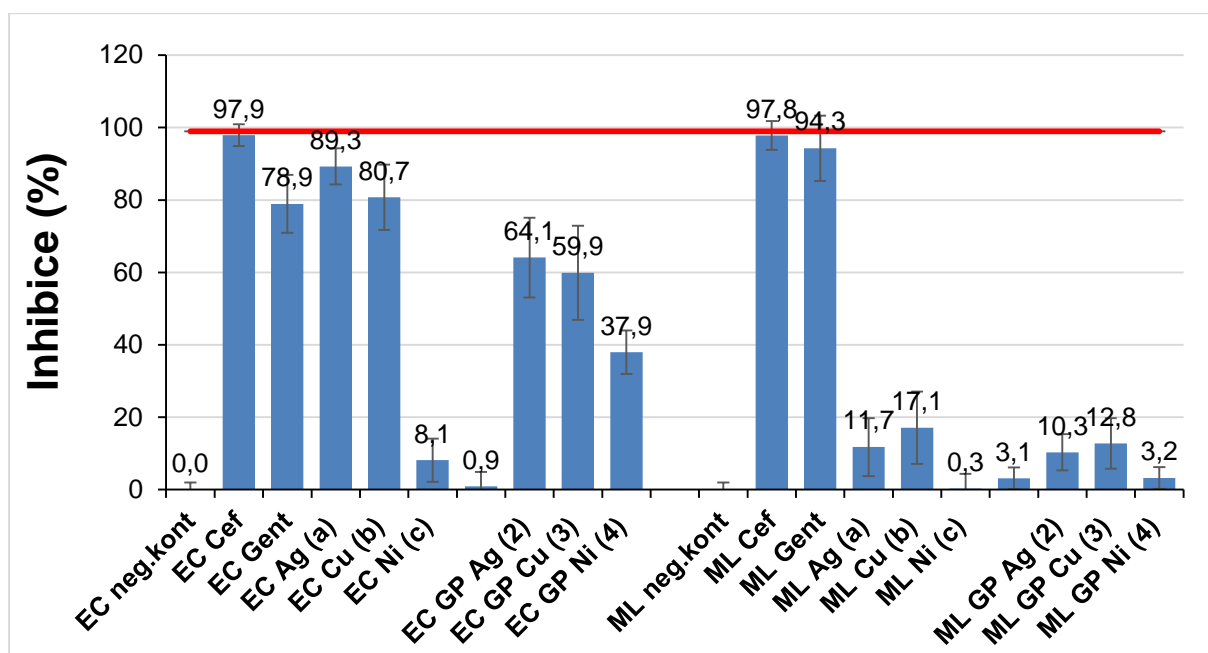
Proti gramnegativním bakteriím *Escherichia Coli* byly výrazně účinné především mikročástice stříbra a mědi, a to jak samostatně, v grafu označované jako EC Ag a EC Cu, tak ve formě výluhu z

geopolymeru, v grafu označované jako EC GP Ag a EC GP Cu. Antimikrobiální efektivita čistých mikročastic dosahovala až 89,3 % efektivitu Cefazolinu, zatímco v podobě výluhu z geopolymeru dosahovala jejich efektivita až 64,1 % efektivitu cefazolinu, konkrétně u stříbrných nanočastic. Antimikrobiální efektivita čistých niklových mikročastic, navzdory jejich menší velikosti, byla pak výrazně nižší ve srovnání s mikročasticemi stříbra a mědi, dosahovala pouze 8,1%. Nicméně jejich efektivita ve výluhu z geopolymeru dosahovala 37,9% efektivitu Cefazolinu, což je již srovnatelné s ostatními mikročasticemi.

Proti grampozitivním bakteriím *Micrococcus luteus* byla efektivita mikročastic výrazně nižší než proti *Escherichia Coli*, a to jak v čisté formě, tak ve formě výluhu z geopolymeru. Nejvyšší efektivitu dosáhly mikročastice mědi, konkrétně 17% efektivitu Cefazolinu ve fyziologickém roztoku, a téměř 13% ve výluhu z geopolymeru. Efekt niklových mikročastic, jak ve fyziologickém roztoku, tak ve výluhu z geopolymeru, je proti bakteriím *Micrococcus luteus* zanedbatelný (pod 5%).



**Graf 27** - Poloměry inhičních zón. EC = *Escherichia coli*, ML = *Micrococcus luteus*; neg.kont = Negativní kontrolní vzorek; Cef = pozitivní kontrolní vzorek Cefazolin 30 µg; Gent = pozitivní kontrolní vzorek Gentamicin 10 µg.



**Graf 28** - Inhibiční efekt vzorků ve srovnání s antibiotiky. EC = *Escherichia coli*, ML = *Micrococcus luteus*; neg.kont = Negativní kontrolní vzorek; Cef = pozitivní kontrolní vzorek Cefazolin 30 µg; Gent = pozitivní kontrolní vzorek Gentamicin 10 µg.

Tyto výsledky ukazují, že mikročástice, především mikročástice stříbra a mědi, mohou představovat vhodnou alternativu k nanočásticím jakožto antimikrobiální příměsi do geopolymerů, vzhledem k jejich vysoké antimikrobiální aktivitě, či alespoň dostatečné antimikrobiální aktivitě pro zabránění množení bakterií v přímém kontaktu s povrchem mikročástic či geopolymeru, což je klíčový předpoklad pro zabránění mikrobiální degradace. Nevýhodou však je, že mikročástice se z geopolymerní matrice uvolňují, což může jednak v dlouhodobém horizontu snižovat jejich efektivitu, a jednak představovat riziko pro životní prostředí, byť ne tak výrazné, jako u nanočástic, neboť mikročástice na rozdíl od nich například nemohou pronikat buněčnými membránami a jejich specifický povrch, a tedy i reaktivita, jsou výrazně nižší než u nanočástic.

## 13 Přínosy disertační práce

### V metodické oblasti

- Byla vyzkoušena metodika hodnocení povrchových vlastností geopolymérů (smáčivosti, koeficientu tření a otěruvzdornosti) pomocí kapkové metody, tribometrie (lineárního tribologického testu) a analýzy pomocí konfokálního mikroskopu.
- Byla vyzkoušena a ověřena metodika pro hodnocení antimikrobiálních vlastností geopolymérů pomocí loužícího testu, při kterém je výluh z geopolymérů testován pomocí kvalitativního difúzního testu v agarovém médiu na bakteriálních kmenech *Escherichia coli* a *Micrococcus luteus*.

### Ve vědecké oblasti

- Teoretická (rešeršní) část disertační práce, krom nezbytného fyzikálního základu, shrnuje též současné poznatky a využití geopolymerních materiálů (včetně srovnání s materiály na bázi portlandského cementu), biogenních hrozeb pro ně i cementové materiály, a současné možnosti ochrany před těmito biogenními hrozbami.
- Studium geopolymérů a jejich vlastností je v současné době předmětem výzkumu a vývoje na mnoha vědeckých pracovištích, včetně Technické univerzity v Liberci. Tato práce v rámci tohoto výzkumného směru přináší nové poznatky k povrchové ochraně geopolymérů proti vsakování vody, a jejich antimikrobiální ochrany.
- Byly nalezeny postupy pro snížení smáčivosti povrchu geopolymérů a tedy ke zvýšení jejich dlouhodobé stability a odolnosti proti opotřeбенí či mikrobiální degradaci, která je zčásti způsobována právě absorpcí vody, která umožňuje kolonizaci povrchu bakteriemi a jinými mikroorganismy.
- Byl vyvinut nový způsob, jak výrazně zvýšit antimikrobiální aktivitu geopolyméru, konkrétně se jedná o využití kovových mikročástic mědi a stříbra, které v rámci výzkumu antimikrobiálních činidel představují alternativu pro jiná antimikrobiální činidla, například nanočástice.
- Výsledky testů hydrofobních úprav povrchu geopolymérů byly publikovány na konferenci Technologické fórum ČVUT [112], zatímco výsledky testů příměsí antimikrobiálních mikročástic do geopolymérů byly publikovány na konferenci NANOCON 2022 [113].
- Byl otestován vliv příměsí kovových mikročástic na hydrofobní a tribologické vlastnosti geopolyméru upraveného pomocí epoxidového laku.
- Byl otestován vliv plazmatické předúpravy na hydrofobní a tribologické vlastnosti geopolyméru upraveného pomocí hydrofobizačního nátěru.

- Na výsledky práce je možné navázat dalším výzkumem v málo prozkoumané oblasti povrchových úprav geopolymérů a jejich antimikrobiální ochrany, například dalšími testy modifikovaných nátěrů, včetně jejich antimikrobiálních vlastností, či testováním dalších potenciálních antimikrobiálních přísad do geopolymérů.

#### **V aplikační oblasti**

- Pro povrchovou úpravu geopolymérů a jejich hydrofobní a/nebo ochranu mohou být použity již existující a komerčně dostupné výrobky, které v testech hydrofobních úprav geopolymérů dosáhly nejlepších výsledků (Stoprim Micro, Lukofob Klasik, Repesil aqua pro čistě hydrofobní úpravu, zatímco pro hydrofobně-mechanickou úpravu lze využívat například Izolak, Gorepox G či jiné nátěry na bázi epoxidové pryskyřice).
- V rámci povrchové ochrany geopolyméru byl přihlášen užitečný vzor „Antimikrobiální hydrofobizační kapalina pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů“ (CZ 35932) a byla podána patentová přihláška (CZ 309623) [114].
- Vyvinutý geopolymér s přísadami antimikrobiálních mikročástic může sloužit například jako malta nebo omítka pro zvyšování odolnosti geopolymerních či betonových struktur proti mikrobiální degradaci. Využití mikročástic pro úpravu celého objemu geopolymerní směsi je též možné, ale především v případě stříbra může představovat vysoké finanční náklady. Mikročástice také představují nižší riziko pro životní prostředí oproti nanočásticím, například proto, že nemohou pronikat skrze buněčné membrány.
- V rámci přísad antimikrobiálních mikročástic do geopolymérů byl také přihlášen užitečný vzor „Geopolymerní kompozit pro speciální aplikace vytvořený na bázi geopolymerního cementu“ (CZ 36090) a byla podána patentová přihláška.

## Závěr

V této disertační práci byla řešena problematika povrchových úprav geopolymerních materiálů a využití příměsí pro navýšení antimikrobiální aktivity. Obě tato témata byla motivována především snahou o zajištění synergické kombinace těchto dvou metod ochrany, vzhledem k náchylnosti geopolymery k mikrobiální degradaci, ke které dochází především ve vlhkém prostředí a která může vést k postupnému oslabení, oddrolení či úplnému rozpadu geopolymerní struktury, což výrazně zkracuje životnost těchto materiálů. Podobné destruktivní procesy však také probíhají v případě materiálů na bázi portlandského cementu.

V teoretické části jsou shrnuty poznatky o geopolymerech, konkrétně o jejich vlastnostech, chemických procesech probíhajících při jejich výrobě, prekurzorových materiálech, struktuře či využití. Dále je také uvedeno jejich srovnání s materiály na bázi portlandského cementu. Dále jsou v teoretické části shrnuty poznatky o procesech mikrobiální degradace geopolymery i materiálů na bázi portlandského cementu a možné metody jejich ochrany před tímto jevem. Též jsou diskutována témata hydrofobie a plasmatické úpravy povrchů.

Hlavními cíli experimentální části disertační práce bylo nalezení a ověření vhodných způsobů pro hydrofobní ochranu geopolymery a jejich antimikrobiální ochrany. V rámci výzkumu hydrofobní ochrany byla otestována řada komerčně dostupných produktů, obecně těch určených k ochraně betonů a jiných minerálních materiálů, a následně byl vyhodnocen jejich vliv na nasákavost povrchu geopolymery (a dodatečně pískovce) a vliv na otěruvzdornost. Tyto vlastnosti byly zkoumány pomocí kapkové metody, tribologických testů a optické analýzy pomocí konfokálního mikroskopu. V rámci testování nových způsobů antimikrobiální ochrany geopolymery byl hodnocen vliv příměsí mikročástic antimikrobiálně působících kovů (stříbro, měď a nikl) na antimikrobiální vlastnosti geopolymery v porovnání se samotnými geopolymery, samotnými mikročásticemi a antibiotickými etalony.

Při testování hydrofobních úprav geopolymery bylo zjištěno, že na geopolymery je možné s pozitivním efektem nanést řadu již komerčně dostupných výrobků, určených především pro použití na minerální materiály (mezi které geopolymery spadají), především na beton. Nejúčinnější byly hydrofobizační nátěry na bázi siloxanů a ochranné nátěry na bázi epoxidové pryskyřice. Jak hydrofobizační, tak ochranné nátěry také zvyšovaly do různé míry otěruvzdornost geopolymery, přičemž epoxidové ochranné nátěry byly v tomto směru výrazně efektivnější, jak potvrdily tribologické testy a analýza na konfokálním mikroskopu. Též byly úspěšně otestovány možnosti modifikace epoxidových nátěrů pomocí kovových mikročástic a vliv plasmatické předúpravy na výsledné vlastnosti geopolymery upraveného pomocí epoxidového či hydrofobizačního nátěru.

Využití kovových mikročástic pro antimikrobiální ochranu geopolymerů bylo také prokázáno jako efektivní. Při testech se osvědčily měděné a stříbrné mikročástice, jejichž efektivita byla srovnatelná s efektivitou antibiotických etalonů, zatímco efektivita niklových mikročástic byla výrazně nižší. Z těchto důvodů lze konstatovat, že kovové mikročástice představují vhodnou alternativu k příměsím na bázi kovových nanočástic, které představují vyšší riziko pro životní prostředí a lidské zdraví oproti mikročásticím, například díky schopnosti pronikat buněčnými membránami. Mikročástice jsou oproti nanočásticím také levnější, byť cena mikročástic stříbra je stále vysoká. Na druhou stranu, cena měděných mikročástic (práškové mědi) je řádově nižší než cena stříbrných mikročástic.

Na závěr je tedy možné konstatovat, že vytyčené cíle disertační práce byly splněny, vzhledem k nalezení vhodných způsobů hydrofobní a antimikrobiální ochrany geopolymerů. Oba tyto typy ochrany mohou vést k výraznému prodloužení životnosti geopolymerních struktur, zejména vzhledem k tomu, že vzájemně představují vhodnou kombinaci pro ochranu před mikrobiální degradací. Tato práce také poskytuje základ pro další výzkum v oblasti hydrofobní modifikace povrchu geopolymerů a v oblasti aditiv zlepšujících antimikrobiální vlastnosti těchto materiálů.



## Zdroje

- [1] GILLAR, Václav. *Geopolymery: výroba, vlastnosti a použití*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. Vedoucí práce Doc. Ing. Jiří Botula, Ph.D.
- [2] RŮŽEK, Vojtěch. *Vliv spalinových příměsí a plazmatické úpravy na povrchové vlastnosti geopolymérů*. Liberec, 2020. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [3] DUFKOVÁ, Iva. *Speciální kompozitní materiály pro stavebnictví*. Liberec, 2011. Diplomová. TUL
- [4] Global Geopolymer Market Overview 2020-2026: Key Players- ASK Chemicals, Zeobond, Alchemy Geopolymer, Ecocem, Wöllne, Schlumberger Limited. OpenPR [online]. [cit. 2023-04-03]. Dostupné z: <https://www.openpr.com/news/1901156/global-geopolymer-market-overview-2020-2026-key-players-ask>
- [5] Beton starých Římanů s věkem tvrdne, zatímco moderní zvětrává. Tajemstvím je mořská voda [online]. [cit. 2023-01-17]. Dostupné z: <https://plus.rozhlas.cz/beton-starych-rimanu-s-vekem-tvrdne-zatimco-moderni-zvetrava-tajemstvim-je-6514785>
- [6] HIEP, Le Chi. *Studium žárové odolnosti protipožárních zábran pomocí kompozitů na bázi geopolymérů*. Liberec, 2015, Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [7] LÁNÍK, Pavel. *Geopolymerní kompozitní systémy a jejich odolnost k dynamickému namáhání*. Liberec, 2014, Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [8] TOPINKOVÁ, M. *Možnosti modifikace hydratačních procesů a alkalicky aktivovaných pojivch*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Václava Tomková.
- [9] AWANG, Hanizam, Muhammad Hafiz AHMAD a Mohammed ALMULALI. Influence of kenaf and polypropylene fibres on mechanical and durability properties of fibre reinforced lightweight foamed concrete. *Journal of Engineering Science and Technology* [online], 2015 [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/274845006\\_Influence\\_of\\_kenaf\\_and\\_polypropylene\\_fibres\\_on\\_mechanical\\_and\\_durability\\_properties\\_of\\_fibre\\_reinforced\\_lightweight\\_foamed\\_concrete/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/274845006_Influence_of_kenaf_and_polypropylene_fibres_on_mechanical_and_durability_properties_of_fibre_reinforced_lightweight_foamed_concrete/figures?lo=1)

- [10] Composition of cement. PennState College of Engineering [online]. [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: [www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/construction/curing/composition%20of%20cement.htm](http://www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/construction/curing/composition%20of%20cement.htm)
- [11] Geopolymer Valley: Nitky směřují do České republiky [online]. 2007 [cit. 2013-02-21]. ISSN 1803-6686. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/geologie/65423/geopolymer-valley-nitky-smeruji-do-ceske-%20republiky>
- [12] LUUKONEN, T., HEPONIEMI, A., RUNNTI, H. *et al.* Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol* **18**, 271–297 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09494-0>
- [13] WEI S., JIANG Z., LIU H., ZHOU D., SANCHEZ-SILVA M. Microbiologically induced deterioration of concrete--a review. *Braz J Microbiol.* 2014;44(4):1001-1007. Published 2014 Mar 10. doi:10.1590/S1517-83822014005000006
- [14] ALLAHVERDI, Ali. ŠKVÁRA, F. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations. *Ceramics – Silikaty* 2005. 49. 225-229.
- [15] *Složky cementu* [online]. [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/slozky-cementu>
- [16] *Bakterie* [online]. [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/w/Bakterie>
- [17] SHIVELI, J., BALL, F.L., BROWN, D., SAUNDERS, R. Functional Organelles in Prokaryotes - Polyhedral Inclusions (Carboxysomes) of Thiobacillus Neapolitanus. *Science (New York, N.Y.)*. 1973. 182. 584-6. 10.1126/science.182.4112.584.
- [18] GRENGG, Cyrill. *Microbial induced acid corrosion in sewer environments*. Disertační práce. Graz University of Technology. 2017. Vedoucí práce Prof. Martin Dietzel a Dr. Florian Mittermayr.
- [19] Nitrification, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-11-27]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrification?oldid=215546351>
- [20] WASSERBAUER, R., ZADÁK, Z., NOVOTNÝ, J. (1988). Nitrifying bacteria on the asbestos-cement roofs of stable buildings. *International Biodeterioration*, 24(3), 153–165. doi:10.1016/0265-3036(88)90045-0

- [21] Algae, 2001-. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-11-27]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Algae>
- [22] JAYAKUMAR, S., MANAKULA, S. Effect of macro algae *Ulva fasciata* on concrete structures. *International Journal of Physical Sciences*, 2012, 7.
- [23] JAYAKUMAR, Sriharibabu.SARAVENE, Raman. Biodeterioration of coastal concrete structures by Macro algae - *Chaetomorpha antennina*. *Materials Research*, 2009, 12(4), 465-472.
- [24] Jak se houby liší od rostlin a jiných organismů? *Sodium Media* [online]. [cit. 2020-12-01]. Dostupné z: <https://cs.sodiummedia.com/4134953-how-are-mushrooms-different-from-plants-and-other-organisms>
- [25] Fungi vs. Plants. *Biology dictionary* [online]. [cit. 2020-12-01]. Dostupné z: <https://biologydictionary.net/fungi-vs-plants/>
- [26] FOMINA, M., PODGORSKY, V., OLISHEVSKA, S., KADOSHNIKOV, V., PISANSKA, I., HILLIER, S., GADD, G. Fungal Deterioration of Barrier Concrete used in Nuclear Waste Disposal. *GEOMICROBIOLOGY JOURNAL*. 2007. 24. 643-653. 10.1080/01490450701672240.
- [27] GU, Ji-Dong. FORD, Tim. BERKE, Neal. MITCHELL, Ralph. Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 41, Issue 2, 1998, Pages 101-109, ISSN 0964-8305,
- [28] What Does Black Mold Look Like in Various Surfaces? *Clean Water Partners* [online]. [cit. 2020-12-01]. Dostupné z: <https://cleanwaterpartners.org/wp-content/uploads/2017/09/What-does-black-mold-look-like-on-concrete.jpg>
- [29] Lišejníky. *Educanet Ostrava* [online]. [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: [https://ostrava.educanet.cz/www/biologie/indexd064d064.html?option=com\\_content&view=article&id=134&Itemid=134](https://ostrava.educanet.cz/www/biologie/indexd064d064.html?option=com_content&view=article&id=134&Itemid=134)
- [30] SALVADORI, O., CASANOVA A., The Role of Fungi and Lichens in the Biodeterioration of Stone Monuments. *The Open Conference Proceedings Journal*. 2016. 7. 39-54. 10.2174/2210289201607020039.
- [31] *Dirina massiliensis* f. *sorediata*. In: *DORSET NATURE* [online]. [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <http://www.dorsetnature.co.uk/images/lichen/lch-60a4.jpg>

- [32] BERNDT, Marita. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. *Construction and Building Materials - CONSTR BUILD MATER.* 2011. 25. 3893-3902. 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014.
- [33] KONG, Lijuan. FANG, Jun. ZHANG, Bei. Effectiveness of Surface Coatings Against Intensified Sewage Corrosion of Concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.* 2019. Sci. Ed.. 34. 1177-1186. 10.1007/s11595-019-2175-y.
- [34] ADAK, D., SARKAR, M., MAITI, M., TAMANG, A., MANDAL, S., CHATTOPADHYAY, B. Anti-microbial efficiency of nano silver–silica modified geopolymer mortar for eco-friendly green construction technology. 2015. *RSC Advances.* 64037-64045. 10.1039/c5ra12776a.
- [35] BEYTH N., HOURI-HADDAD Y., DOMB A., KHAN W., HAZAN R., Alternative antimicrobial approach: nano-antimicrobial materials. *Evid Based Complement Alternat Med.* 2015;2015:246012. doi: 10.1155/2015/246012.PMID: 25861355; PMCID: PMC4378595.
- [36] QIU, L., DONG, S., ASHOUR, A., HAN, B., Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. *Construction and Building Materials.* 2020. 260. 120456. 10.1016/j.conbuildmat.2020.120456.
- [37] RŮŽEK, Vojtěch. Antibakteriální působení nanočástic, kladné a záporné efekty. In: *Dspace TUL* [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/157187>
- [38] WHAT ARE NANOPARTICLES? DEFINITION, SIZE, USES AND PROPERTIES. *TWI Global* [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-are-nanoparticles>
- [39] ARMAYANI, M., PRATAMA, M., SUBAER, S. The Properties of Nano Silver (Ag)-Geopolymer as Antibacterial Composite for Functional Surface Materials. *MATEC Web of Conferences.* 2017.97. 01010. 10.1051/mateconf/20179701010.
- [40] GUTIÉRREZ, R.M.-D.; VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M.; RAMÍREZ-BENAVIDES, S.; ASTUDILLO, M.; MEJÍA, D. Evaluation of the Antibacterial Activity of a Geopolymer Mortar Based on Metakaolin Supplemented with TiO<sub>2</sub> and CuO Particles Using Glass Waste as Fine Aggregate. *Coatings* 2020, 10, 157. <https://doi.org/10.3390/coatings10020157>
- [41] TUNTACHON, Soebpong. KAMWILAISAK, Khanita. SOMDEE, Theerasak. MONGKOLTANARUK, Wiyada. SATA, Vanchai. BOONSERM, Kornkanok. WONGSA, Ampol. CHINDAPRASIRT, Prinya.

Resistance to algae and fungi formation of high calcium fly ash geopolymer paste containing TiO<sub>2</sub>.  
Journal of Building Engineering. 2012. 25. 100817. 10.1016/j.jobe.2019.100817.

[42] AMBIKAKUMARI SANALKUMAR, Krishnan U., YANG En-Hua. Self-cleaning performance of nano-TiO<sub>2</sub> modified metakaolin-based geopolymers. Cement and Concrete Composites [online]. 2021. 115, 103847. doi:10.1016/j.cemconcomp.2020.103847

[43] Fly Ash Facts for Highway Engineers. *Federal highway administration* [online]. [cit. 2020-12-10].  
Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach01.cfm>

[44] SARKAR, Manas. MAITI, Moumita. MAITI, Soumen. XU, Shilang. LI, Qinghua. (2018). ZnO-SiO<sub>2</sub> nanohybrid decorated sustainable geopolymer retaining anti-biodeterioration activity with improved durability. Materials Science and Engineering: C. 92. 10.1016/j.msec.2018.07.005.

[45] BIBOVA-LIPSOVA, Hana., SUBRT, J. PLIŽINGROVÁ, Eva. JAKUBÍČKOVÁ, Michaela. SÁZAVSKÁ, Tereza. DOHNALEK, Pavel. BELHÁČOVÁ, Lenka. JIRKOVSKÝ, Jaromír. PHOTOCATALYTIC CONCRETE SCREEDS WITH SELF-CLEANING AND ANTIMICROBIAL FUNCTION. 2020. 157-162.  
10.37904/nanocon.2019.8515.

[46] Yi-Ling TSAI, John V. HANNA, Yuan-Ling LEE, Mark E. SMITH, Jerry C.C. CHAN, Solid-state NMR study of geopolymer pre-pared by sol-gel chemistry, Journal of Solid State Chemistry, Volume 183, Issue 12, 2010, Pages 3017-3022, ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.008>.

[47] Quyen V. TRINH; Gábor MUCSI; Thai V. DANG; Ly P. LE; Van H. BUI; Sándor NAGY. The influence of process conditions on ground coal slag and blast furnace slag based geopolymer properties. Rudarsko-geološko-naftni zbornik 2020, 35, 15 -20.

[48] METAKAOLIN - OBECNÉ INFORMACE [online]. [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://www.cluz.cz/cz/metakaoliny-obecne-informace>

[49] DAI, S.; WANG, H.; AN, S.; YUAN, L. Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Metakaolin Geopolymers Based on Orthogonal Tests. Materials 2022, 15, 2957.  
<https://doi.org/10.3390/ma15082957>

[50] MEFISTO L05 [online]. [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://www.cluz.cz/cz/mefisto-l05>

[51] Gramovo barvení [online]. [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Gramovo\\_barven%C3%AD](https://www.wikiskripta.eu/w/Gramovo_barven%C3%AD)

- [52] Hans Christian Gram, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hans\\_Christian\\_Gram](https://en.wikipedia.org/wiki/Hans_Christian_Gram)
- [53] TRIPATHI, Nishant. Amit SAPRA. *Gram Staining* [online]. [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK562156/>
- [54] LAW, David. ADAM, Andi. MOLYNEAUX, Tom. PATNAIKUNI, I., WARDHONO, Arie. Long term durability properties of class F fly ash geopolymer concrete. *Materials and Structures*. 2014. 48. 10.1617/s11527-014-0268-9.
- [55] Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete. ASTM standard. United States: N. p., 1998. Web.
- [56] Fly ash, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fly\\_ash#Class\\_%22F%22](https://en.wikipedia.org/wiki/Fly_ash#Class_%22F%22)
- [57] DUFKOVA, Iva. KOVACIC, Vladimir. KEJZLAR, Pavel. MECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER FILLED WITH FROM COKE PRODUCTION. 2020.591-595. 10.37904/nanocon.2019.8786.
- [58] BUCZKOWSKA, Katarzyna.; HIEP, Le Chi.; LOUDA, Petr. SZCZYPIŃSKI Michał. ; 1, BAKALOVA, Totka; PACYNIAK, Tadeusz.; PRAŁAT, Karol. The Fabrication of Geopolymer Foam Composites Incorporating Coke Dust Waste. *Processes* 2020, 8, 1052. <https://doi.org/10.3390/pr8091052>
- [59] JANANI. S., SANTHI. A.S., Multiple Linear Regression Model for Mechanical Properties and Impact Resistance of Concrete with Fly Ash and Hooked-end Steel Fibers. *International Journal of Technology*. 2018. 9. 526. 10.14716/ijtech.v9i3.763.
- [60] Partha Sarathi DEB, Pradip NATH, Prabir Kumar SARKER, The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Materials & Design* (1980-2015), Volume 62, 2014, Pages 32-39, ISSN 0261 -3069, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.001>.
- [61] BÁNSKÝ, Ladislav, 2022. *Využití textilních materiálů pro vyztužování stavebních konstrukcí vytvořených metodou 3D tisku*. Liberec. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Ondřej Novák, Ph.D.
- [62] Beton, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-07-05]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Beton>

[63] TSAI, Yi-Ling. HANNA, John. LEE, Yuan-Ling. SMITH, Mark. CHAN, Jerry. Solid-state NMR study of geopolymer prepared by sol-gel chemistry, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 183, Issue 12, 2010, Pages 3017-3022, ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.008>.

[64] *Aluminium isopropoxide* [online]. In: . [cit. 2022-07-06]. Dostupné z:

<https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Aluminium-isopropoxide.png>

[65] Tetraethyl orthosilicate, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-07-06]. Dostupné z:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl\\_orthosilicate](https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl_orthosilicate)

[66] *The Difference Between Alloys and Composites (and Compounds)* [online]. [cit. 2022-08-01].

Dostupné z: <https://mstudent.com/the-difference-between-alloys-and-composites-and-compounds/>

[67] LI, H.; GAO, P.; XU, F.; SUN, T.; ZHOU, Y.; ZHU, J.; PENG, C.; LIN, J. Effect of Fine Aggregate Particle Characteristics on Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Mortar. *Minerals* 2021, 11, 897. <https://doi.org/10.3390/min11080897>

[68] CIEMNICKA, J.; PRAŁAT, K.; KOPER, A.; MAKOMASKI, G.; MAJEWSKI, Ł.; WÓJCICKA, K.; BUCZKOWSKA, K.E. Changes in the Strength Properties and Phase Transition of Gypsum Modified with Microspheres, Aerogel and HEMC Polymer. *Materials* 2021, 14, 3486.

<https://doi.org/10.3390/ma14133486>

[69] Silica fume, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-02]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Silica\\_fume](https://en.wikipedia.org/wiki/Silica_fume)

[70] BUCZKOWSKA, Katarzyna. LOUDA Petr. Rychletuhnoucí geopolymerní kompozit pro speciální aplikace. Česká Republika. Užiténý vzor CZ 2022-39756. Zapsáno 24.03.2022.

[71] Uhlíkové vlákno, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-04]. Dostupné z:

[https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9\\_vl%C3%A1kno](https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno)

[72] ŁACH M., HEBDOWSKA-KRUPA M., MIERZWIŃSKI D., KORNIEJENKO K.. Mechanical properties of 407 geopolymers reinforced with carbon and aramid long fibers. *IOP Conference Series: Materials* 408 Science and Engineering 2019, 706, 012011 . DOI: 10.1088/1757-899X/706/1/012011

- [73] DUFKOVA, I., KOVACIC, V., KEJZLAR, P.. MECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER 358 FILLED WITH FROM COKE PRODUCTION. 591-595. 2020. DOI: 10.37904/nanocon.2019.8786.
- [74] BUCZKOWSKA K., LE, C.H., LOUDA, P., MICHAŁ, S., BAKALOVA, T., TADEUSZ, P., PRAŁAT, K. The 352 Fabrication of Geopolymer Foam Composites Incorporating Coke Dust Waste. *Processes* 2020, 8, 353 1052. <https://doi.org/10.3390/pr8091052>
- [75] KOZUB, B., BAZAN, P., GAILITIS, R., KORNIJEJENKO, K., MIERZWIŃSKI, D. Foamed Geopolymer 419 Composites with the Addition of Glass Wool Waste. *Materials* 2021, 14, 4978. 420  
<https://doi.org/10.3390/ma14174978>
- [76] MUCSI, G., SZENCZI, Á., & NAGY, S. Fiber reinforced geopolymer from synergetic utilization 432 of fly ash and waste tire. *J. Cleaner Prod.*, 2018. 178, 429–440. doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.018
- [77] TAYE, E.A., ROETHER, J.A., SCHUBERT, D.W., REDDA, D.T., BOCCACCINI, A.R. Hemp Fiber Reinforced 426 Red Mud/Fly Ash Geo-polymer Composite Materials: Effect of Fiber Content on Mechanical 427 Strength. *Materials* 2021, 14, 511. <https://doi.org/10.3390/ma14030511>
- [78] BAZAN P., KOZUB B., KORNIJEJENKO K., GAILITIS R., SPRINCE A.. Tribo-Mechanical Behavior of 429 Geopolymer Composites with Wasted Flax Fibers. *IOP Conference Series: Materials Science and 430 Engineering* 2021, 1190, 012030 . DOI: 10.1088/1757-899X/1190/1/012030
- [79] AMBRUS, M., PAPNÉ HALYAG, N., CZUPY, I., SZALAY, D., MUCSI, G. Mechanical and structural 417 properties of biomass-geopolymer composites.2020. *Geosci. Engin.* 8(12), 47–60.
- [80] Hempcrete, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-04]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hempcrete>
- [81] TLAPÁKOVÁ, Veronika. Plazmatická předúprava kompozitních výztuží z vláken: Plasma treatment of fiber reinforced composites. Liberec. 2010. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Jana Šašková.
- [82] Epoxide, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-09]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Epoxide>
- [83] DUCHÁČEK V.: POLYMERY - VÝROBA, VLASTNOSTI, ZPRACOVÁNÍ, POUŽITÍ. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006
- [84] Epichlorhydrin, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-09]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Epichlorhydrin>



- [85] Wu, CC., Lee, WJ. Curing and thermal properties of copolymer epoxy resins prepared by copolymerized bisphenol-A and epichlorohydrin with liquefied *Dendrocalamus latiflorus*. *Polym J* 42, 711–715 (2010). <https://doi.org/10.1038/pj.2010.64>
- [86] Bisfenol A, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-08-09]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Bisfenol\\_A](https://cs.wikipedia.org/wiki/Bisfenol_A)
- [87] *Making the diepoxy* [online]. [cit. 2022-08-09]. Dostupné z: <https://pslc.ws/macrog/eposyn.htm>
- [88] JASZICEK, M. Hodnocení fyzikálních vlastností kompozitních systémů s geopolymerní maticí. Diplomová práce TUL, 2009.
- [89] FIKEROVÁ, Lenka, 2007. VÝVOJ METOD PRO MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ MEZI VLÁKNEM A KAPALINOU. Liberec. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Josef Dembický.
- [90] DENES, F.S. , MANOLACHE, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*, 2004. 29(8): p. 815-885.
- [91] Quasi-neutrality, Plasma-Universe.com [online]. 2019 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.plasma-universe.com/Quasi-neutrality>
- [92] *Sluneční dynamo* [online]. [cit. 2022-08-13]. Dostupné z: [https://pozorovanislunce.eu/vykladovy-slovnicek/slunecni-dynamo.html?ZOBRAZIT\\_NEAKTIVNI\\_STRANKU](https://pozorovanislunce.eu/vykladovy-slovnicek/slunecni-dynamo.html?ZOBRAZIT_NEAKTIVNI_STRANKU)
- [93] Sahova rovnice, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2019-05-27]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Sahova\\_rovnice](https://cs.wikipedia.org/wiki/Sahova_rovnice)
- [94] Heavy ions and quark-gluon plasma, CERN: Accelerating science [online]. [cit. 2019-05- 27]. Dostupné z: <https://home.cern/science/physics/heavy-ions-and-quark-gluon-plasma>
- [95] ISBARY, G., MORFILL, G., SCHMIDT, H. U., GEORGI, M., RAMRATH, K., HEINLIN, J., STOLZ, W. A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients. *British Journal of Dermatology*, 2010. doi:10.1111/j.1365-2133.2010.09744.x
- [96] METELMANN, H.R., SEEBAUER, C., MILLER, V., FRIDMAN, A., BAUER, G., GRAVES, D. B., ... WOEDTKE, T. VON.. Clinical experience with cold plasma in the treatment of locally advanced head and neck cancer. *Clinical Plasma Medicine*, 2018, 9, 6–13. doi:10.1016/j.cpme.2017.09.001

- [97] CONRADS, H., M. SCHMIDT. Plasma generation and plasma sources. Plasma Sources Science and Technology. 2000. United Kingdom, 9(4), 441-454
- [98] Piezobrush® PZ2, Relyon Plasma [online]. [cit. 2019-08-24]. Dostupné z: <https://www.relyon-plasma.com/relyon-plasma-products/piezobrush-pz2/?lang=en>
- [99] RŮŽEK, Vojtěch. Studium kinetiky funkcionalizace povrchu nanovláken po aktivaci plazmatem. Liberec. 2018. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Hana Tománková
- [100] KOWALONEK, J., H. KACZMAREK, AND A. DAŹBROWSKA, Air plasma or UVirradiation applied to surface modification of pectin/poly(vinyl alcohol) blends. Applied Surface Science, 2010. 257(1): p. 325-331
- [101] MANUEL LÓPEZ LÓPEZ, José, Alhaji M. KAMARA a Sundar MARIMUTHU. Chapter 5 - Droplet-Assisted Laser Cleaning of Contaminated Surfaces. Developments in Surface Contamination and Cleaning: Types of Contamination and Contamination Resources.2017. 9, 151-169.
- [102] SLAYBAUGH, RaeAnn. Sterilization: Gas Plasma, Steam, and WasherDecontamination. Infection Control today [online].2000. [cit. 2019-06-20]. Dostupné z: <https://www.infectioncontrolday.com/environmental-hygiene/sterilization-gas-plasma-steamand-washer-decontamination>
- [103] TESAŘ, Jakub. Plazmochemická aktivace povrchu skla v povrchovém výboji ve vzduchu za atmosférického tlaku. Brno. 2008. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce A. Brablec.
- [104] Plasma etching, Diener electronic: Plasma surface technology [online]. [cit. 2019-06-24]. Dostupné z: <https://www.plasma.com/en/applications/plasma-etching/>
- [105] Plasma Coating, Thierry: Plasma science and technology [online]. [cit. 2019-06-25]. Dostupné z: <https://www.thierry-corp.com/pecvd-plasma-coating>
- [106] HOLČÁK, Michal. Měření vlastností povlaků vytvořených PVD technologií. Zlín. 2017. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce David Maňas
- [107] VOLFOVÁ, Lenka. VLIV DIFÚZE NA PECVD FUNKČNÍCH VRSTEV. Liberec. 2016. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Špatenka
- [108] FUKOVÁ, Šárka. Plazmová polymerace tenkých vrstev s epoxidovými skupinami. Brno.2017. Diplomová práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Lenka Zajíčková.

- [109] Plasma Technology. 1. Germany: Diener electronic GmbH + Co., 2007
- [110] SEINO, T., MATSUURA, T. AND MUROTA, J. Atomic-order nitridation of SiO<sub>2</sub> by nitrogen plasma. Surf. Interface Anal., 2002. 34: 451–455. doi:10.1002/sia.1336
- [111] KAMSEU E., ALZARI V., NUVOLI D., SANNA D., LANCELLOTTI I., MARIANI A., LEONELLI C., Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: Challenge of the sustainability, Journal of Cleaner Production, Volume 278, 2021, 123587, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123587>.
- [112] RŮŽEK, Vojtěch. BAKALOVA, Totka. RYVOLOVA, Martina. Hydrophobic protection of geopolymers and sandstone. Technological forum of Technical university of Prague. 2022
- [113] RŮŽEK, Vojtěch, Lucie SVOBODOVÁ, Totka BAKALOVA a Martina RYVOLOVÁ. ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF GEOPOLYMERS WITH METAL MICROPARTICLE ADDITIVE. In: *Proceedings 14th International Conference on Nanomaterials - Research & Application*. 2022. s. 97-102. ISBN 978-80-88365-09-9. ISSN 2694-930X.
- [114] RŮŽEK, Vojtěch, Petr LOUDA a Katarzyna BUCZKOWSKA. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina pro povrchovou úpravu/ochranu hladkých nenasákavých materiálů obsahující metylsilikonovou pryskyřici. CZ. 309623. Uděleno 12.4.2023.