

# Pružné tmely, jejich degradace a vliv na cementový podklad

## Flexible binders, their degradation and impact on cement substrate

Knotek V.<sup>1</sup>, Kučerová I.<sup>1</sup>, Horáková T.<sup>1</sup>, Peterová A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

<sup>2</sup> Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha

E-mail: knotekv@vscht.cz

*V porovnání s tradičními anorganickými tmely na základě malty či sádry je tmelení spár a prasklin polymerními pružnými tmely výhodné z hlediska výrazně lepší přilnavosti a pružnosti. Pro restaurátorskou praxi musí ovšem splňovat podmínku minimálního ovlivnění podkladu, kterým nejčastěji bývá porézní materiál. V této práci byly testovány tmely na bázi silikonu, syntetické pryže a hybridní tmely na bázi silikonem modifikovaného polyuretanu a polyetheru. Tmely byly podrobeny umělému stárnutí v různých podmínkách. Zároveň bylo testováno ovlivnění porézního cementového podkladu aplikací tmelů. Nejlepší odolnost vůči umělému stárnutí vykazovaly silikonové tmely, zároveň ale došlo k hydrofobizaci původně hydrofilního podkladu. Hybridní tmely odolávaly lépe vlhké než suché atmosféře. Testování v QUV panelu způsobilo popraskání a ztrátu soudržnosti vrstvy u všech hybridních tmelů. Jednotlivé skupiny tmelů vykazovaly podobné vlastnosti z hlediska odolnosti proti stárnutí a míry ovlivnění porézního podkladu. Po aplikaci testovaných tmelů došlo ve všech případech k výraznému ovlivnění porézního cementového podkladu. Z tohoto důvodu nelze žádný z testovaných tmelů zcela doporučit pro aplikaci v restaurátorské praxi.*

*Compared to the traditional inorganic binders based on mortar or plaster, cementing clefts and cracks with polymer flexible binders is effective in terms of better adhesion and flexibility. Nevertheless, in order to be applicable in restoration practice they must comply with the condition of a minimum impact on the substrate, which frequently is a porous material. Silicon-based binders, synthetic rubber and hybrid binders based on silicone modified with polyurethane and polyether were tested in this study. The binders were artificially aged under various conditions. At the same time, the study also focused on the extent of influencing of the porous cement substrate by the application of binders. The silicone binders showed the best resistance to artificial aging, however, the originally hydrophilic substrate became hydrophobic. Hybrid binders showed better resistance to moist rather than dry atmosphere. Testing in the QUV panel caused cracking and incoherence of all hybrid bonders. Various categories of binders showed similar properties in terms of resistance to aging and the extent of influencing of the porous substrate. The porous cement substrate was reported to be substantially influenced by all tested binders. Therefore, none of the tested binders can be unambiguously recommended for application in restoration practice.*

### ÚVOD

Pružné polymerní tmely jsou díky svým vlastnostem (pružnosti a přilnavosti) schopny dobře zajistit dlouhotrvající utěsnění prasklin, proto jsou stále více používány jak ve stavebnictví, tak i při restaurování historických budov.

Důležitým parametrem tmelů je jejich pružnost, protože v důsledku působení teploty, vlhkosti, větru nebo pohybu okolních stavebních dílců dochází ke změně šířky trhliny či spáry. Současné tyto změny rozměrů trhliny či spáry nesmí způsobit ztrátu adheze tmelu k podkladu nebo koheze samotného tmelu. Schopnost pružných tmelů překonávat měnící se šířku spár v určitém rozsahu při zachování těsnosti udává hodnota tzv. celkového přípustného přetvoření, což je přípustná celková změna šířky spáry pro konkrétní tmel udávaná v procentech, aniž by došlo k poškození tmelu. Postup při zjišťování

této hodnoty je dán normou ASTM C719-14 a pro jednotlivé produkty ji lze najít v technickém listu pod pojmem např. „maximální povolená deformace“ nebo „dílatační schopnost“.

V praxi se podle hodnoty celkového přípustného přetvoření tmely dělí do tří skupin [1]:

- 0-5 % - tmely s nízkou hodnotou přetvoření
- 5-12 % - tmely se střední hodnotou přetvoření
- >12 % - tmely s vysokou hodnotou přetvoření

Největší hodnoty celkového přetvoření dosahují v současnosti některé silikonové, polysulfidové a hybridní tmely - shodně kolem 25 %. Avšak v důsledku stárnutí dochází u všech tmelů ke ztrátě elastických vlastností a zvyšuje se riziko poškození tmelu. Na druhou stranu, tvrdé tmely s dobrou přilnavostí mohou mechanicky působit na své okolí a způsobovat v materiálu lokální trhliny [2].

Tab. 1. Seznam testovaných tmelů / List of investigated sealants

| Tmel/Označení | Komerční název produktu      | Výrobce    | Chemický základ polymerního řetězce                      |
|---------------|------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|
| SL-1          | Akvaristické lepidlo         | Soudal     | silikon                                                  |
| SL-2          | MultiSil                     | Remmers    | silikon                                                  |
| SL-3          | Neutrální silikon Oxim       | Den Braven | silikon                                                  |
| SP            | Stavební tmel Profi          | Den Braven | blokový kopolymer styren-ethylen/butylen-styren (S-EB-S) |
| SPUR          | Bond Flex Crystal Polyuretan | Den Braven | silikonem modifikovaný polyuretan                        |
| MS-1          | MS Unifix Clear              | Den Braven | silikonem modifikovaný polyether                         |
| MS-2          | Fix All Crystal              | Soudal     | silikonem modifikovaný polyether                         |
| MS-3          | T-Rex Crystal                | Soudal     | silikonem modifikovaný polyether                         |

Pro testování přilnavosti a soudržnosti tmelů za působení různých podmínek bylo vyvinuto několik normovaných zkoušek [3-6]. V současné době se dokončuje normovaná metodika urychleného stárnutí tmelů, která co nejvíce odpovídá skutečnému zatěžování v praxi [7]. Avšak žádná z nám známých normovaných metodik se nezabývá vlivem polymerních tmelů na porézní podklad a možnou nevratnou penetraci organických látek do podkladu anorganické povahy.

V této práci byla sledována odolnost převážně stavebních tmelů vůči zkouškám umělého stárnutí a vliv tmelu na podklad, který byl jedním z hlavních kritérií pro určení vhodnosti použití jednotlivých tmelů pro vysrávku prasklin na památkových objektech.

## EXPERIMENT

### Zkoumané tmely

Testovány byly komerčně dostupné jednosložkové tmely na bázi silikonu (SL), syntetické pryže (SP) a dvě skupiny hybridních tmelů: (i) silikonem modifikované polyethery (MS), (ii) silikonem modifikované polyuretany (SPUR). Označení testovaných tmelů je uvedeno v Tab. 1. Všechny testované tmely by měly podle výrobců patřit do skupiny s vysokou hodnotou přetvoření. Lze u nich tedy předpokládat podobnou odolnost v případě cyklického tahového a tlakového zatížení. Pro testování byly zvoleny transparentní tmely, aby při porovnávání bylo možné minimalizovat vliv plniv. Při práci s tmely byly subjektivně zaznamenávány některé vlastnosti důležité pro praktické tmelení. Jedná se o snadnost vytlačování, dobu zpracování nebo tvorbu bublin při aplikaci. Také byla hodnocena obtížnost vytvoření uniformní tenké vrstvy skleněnou tyčinkou na podložní skličko pro přípravu vzorků určených pro umělé stárnutí (viz následující kapitola).

### Umělé stárnutí

Vzorky tmelů určených pro umělé stárnutí byly připraveny nanášením tenké vrstvy (cca 1 mm) na od-

maštěná sklička. Takto připravené vzorky byly ponechány přibližně týden v laboratorních podmínkách před samotnými testy umělého stárnutí. Tím bylo zaručeno dostatečné sesíťování/vytvrzení tmelů.

Vzorky byly podrobeny následujícím zkouškám umělého stárnutí, které jsou v následujícím textu označeny jako stárnutí:

- Suchým teplem (**T50**) – vzorky byly umístěny do sušárny (Mettler UFE 400) s teplotou 50 °C po dobu 30 dnů.
- Vlhkým teplem (**T50/RH95**) – vzorky byly umístěny do klimatické komory (Mettler HCP 108) s teplotou 50 °C a relativní vlhkostí 95 % po dobu 30 dnů.
- Urychlené povětrnostní stárnutí (**QUV**) – vzorky byly umístěny do QUV panelu (Q-LAB CR 10) po dobu 30 dnů. Program zahrnoval opakování cyklu působení UV záření (0,68 W/m<sup>2</sup>, 50 °C, 5 hod) následované termálním šokem (skrácení demineralizovanou vodou, 20 °C, 2 min) s následnou kondenzací vlhkosti při 40 °C (2 hod).

Změny vzhledu vyvolané expozicí podmínkám umělého stárnutí byly vyhodnoceny pozorováním stereomikroskopem a měřením změn barevnosti pomocí spektrofotometru Datacolor MERCURY 2000 a programu Datacolor TOOLS, který automaticky vyhodnotil průměr ze 4 měření. Vzorky byly měřeny vždy přibližně na stejném místě, aby se eliminoval vliv různé tloušťky a nehomogenity povrchu. Změna barevnosti v barevném prostoru CIE  $L^*a^*b^*$  byla určena pomocí celkové barevné difference  $\Delta E^*$ , která byla vypočítána podle rovnice (1), kde  $\Delta L^*$  je změna jasu (černá – bílá),  $\Delta a^*$  je změna na ose obsahující barevné odstíny od červené po zelenou,  $\Delta b^*$  změna na ose s barevnými odstíny od modré po žlutou [8].

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

Pro porovnání byly změřeny vzorky ponechané v laboratoři při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 30 % po dobu 30 dnů, které jsou dále v textu označeny zkratkou (**LAB**).

## Smáčení povrchu vodou

Vhledem k možné přítomnosti nízkomolekulárních organických látek ve tmelech může docházet k penetraci těchto látek do porézního podkladu. Tím dojde k impregnaci povrchu, což se projeví zvýšenou hydrofobicitou povrchu, tedy i zvětšením úhlu smáčení.

Pro testování vlivu tmelů na podkladový materiál byl měřen úhel smáčení cementových vzorků vždy před nanesením tmelu a po 14denním působení tmelu a jeho následném odstranění. Pro tento účel byly připraveny cementové trámky o rozměrech 2×2×10 cm podle ČSN EN 1015-2. Vyzrálé trámky byly následně rozřezány na dílky o výšce cca 1 cm a poté byly sušeny v sušárně při teplotě 60 °C. Poté byla na povrch vzorku nanášena kapka vody pomocí mikropipety. Tvar kapky byl zaznamenán kamerou a úhel vyhodnocen v počítačovém programu See System 6.3.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

### Vlastnosti tmelů při aplikaci

Vlastnosti tmelů pozorované při aplikaci jsou uvedeny v Tab. 2. U všech tmelů bylo možné pomocí skleněné tyčinky vytvořit tenké filmy na sklička. Vynikající aplikační vlastnosti vykazovaly hybridní tmely na bázi silikonem modifikovaných etherů (MS). Nejhorší se pracovalo s tmelem na bázi syntetické pryže (SP) a se silikonem modifikovaným polyuretanem (SPUR). U silikonových tmelů SL-1 a SL-2 byl zjištěn octový zápach při aplikaci. Jedná se tedy o kyselé katalyzované silikonové tmely, které při průběhu síťujících reakcí uvolňují kyselinu

octovou. Kvůli kyselé povaze nejsou tyto tmely vhodné pro aplikaci na cementové, vápenné nebo kovové substráty, jelikož může dojít k poškození soudržnosti takového podkladu. Z tohoto pohledu se jako vhodnější jeví použití neutrálně síťujícího tmelu SL-3.

### Umělé stárnutí

Výsledky optického pozorování stereomikroskopem uměle stárnutých vzorků jsou shrnuty v Tab. 3.

Z Tab. 3 vyplývá, že vzorky tmelů ponechaných v laboratorních podmínkách nevykazovaly po 30 dnech žádné změny v zabarvení ani v soudržnosti povrchu. Naopak po stárnutí suchým teplem došlo u všech hybridních tmelů k mírnému zažloutnutí povrchu. Tmel na bázi syntetické pryže nevykazoval žádné změny po stárnutí suchým teplem. Rovněž u silikonových tmelů byla potvrzena dobrá odolnost zvýšené teplotě. Výjimkou byl silikonový tmel SL-2 výrobce Remmers, u kterého došlo k mírnému zažloutnutí, z čehož lze usuzovat na určitý stupeň degradace. Pravděpodobně se však nejedná o degradaci primárního polymerního silikonového řetězce, ale o fyzikální či chemické změny u přítomných aditiv.

U silikonového tmelu SL-2 firmy Remmers došlo ke změnám v barevnosti i po působení stárnutí vlhkým teplem. Naopak u hybridních tmelů nedošlo po stárnutí vlhkým teplem k pozorovatelným změnám. Lze tedy říci, že hybridní tmely lépe odolávají vlhké než suché atmosféře, což lze s největší pravděpodobností vysvětlit rozdílnou migrací aditiv k povrchu v prostředí s rozdílnou vlhkostí.

Tab. 2. Vlastnosti tmelů při aplikaci / *Properties of sealants during application*

| Tmel            | SL-1   | SL-2   | SL-3      | SP        | SPUR | MS-1 | MS-2 | MS-3 |
|-----------------|--------|--------|-----------|-----------|------|------|------|------|
| zápach          | octový | octový | organický | organický | 0    | 0    | 0    | 0    |
| vytlačování     | +      | +      | +         | +         | –    | +    | +    | +    |
| roztíratelnost  | +      | +      | +         | –         | –    | +    | +    | +    |
| doba zpracování | +      | +      | +         | –         | +    | +    | +    | +    |
| tvorba bublin   | +      | –      | –         | +         | +    | –    | –    | –    |

Legenda: + dobře, lépe; – špatně, hůře; 0 bez výrazného zápachu

Tab. 3. Složení a tloušťka korozních vrstev na vzorcích / *Composition and thickness of corrosion layers on samples*

| Tmel              | SL-1 | SL-2 | SL-3 | SP    | SPUR | MS-1 | MS-2 | MS-3 |
|-------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| LAB (30 dní)      | 0    | 0    | 0    | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| T50 (30 dní)      | 0    | ☼    | 0    | 0     | ☼    | ☼    | ☼    | ☼    |
| T50/RH95 (30 dní) | 0    | ☼    | 0    | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| QUV (30 dní)      | 0    | 0    | 0    | ☼ ☼ ☼ | ☼ ☼  | ☼ ☼  | ☼ ☼  | ☼ ☼  |

Legenda: ☼ výrazné zažloutnutí; ☼ mírné zažloutnutí; ☼ zákal; ☼ popraskání; 0 beze změny



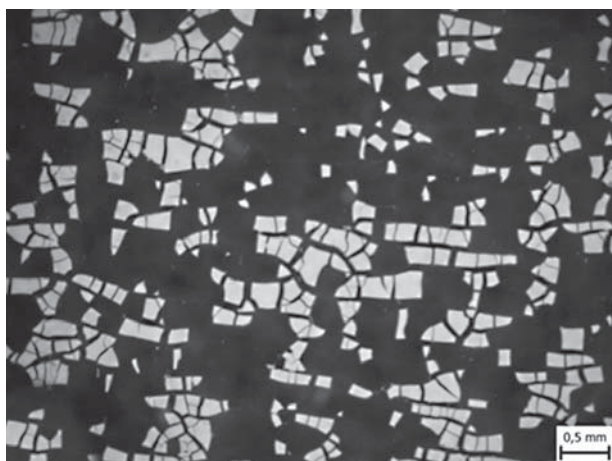
Po urychleném povětrnostním stárnutí došlo u tmelu SP na bázi syntetické pryže k výrazným barevným změnám. Nejnižší odolnost urychlenému povětrnostnímu stárnutí vykazaly hybridní tmely. Mimo změny barvy došlo u všech hybridních tmelů ke ztrátě soudržnosti filmu a vzniku výrazných prasklin, což je dokumentováno na Obr. 1. Je ovšem nutné podotknout, že vzorky tmelů testované ve formě tenké vrstvy neodpovídají podmínkám aplikace určených výrobcem, což může mít vliv na odolnost jednotlivých tmelů. Snímky degradovaných tmelů SPUR a MS-1 (Obr. 1a, b) si jsou velice podobné, přestože se má jednat o tmely vyrobené na základě jiné technologie (SPUR vs. MS). Naopak snímky zbývajících MS tmelů (MS-2, MS-3) jsou dosti odlišné v porovnání s tmelem MS-1. Lze se tedy domnívat, že navzdory označení je složení tmelů SPUR a MS-1 podobné. Pro potvrzení této domněnky bude v další výzkumu použito testování infračervenou spektroskopií.

Metoda urychleného povětrnostního stárnutí kombinuje zatěžování nejběžnějšími degradačními činiteli v nastavených cyklech. Oproti dříve uvedeným stár-

nutím zde dochází k působení UV záření za zvýšené teploty a k teplotním šokům. Právě tyto podmínky byly pravděpodobně příčinou silné degradace hybridních tmelů, kdy došlo ke ztrátě soudržnosti bez působení vnější síly. Naopak vynikající odolnost v podmínkách urychleného povětrnostního stárnutí vykazaly všechny tři silikonové tmely.

Výsledky z měření barevné difference ukazuje Obr. 2. Tyto výsledky přesně kvantifikují barevné změny a víceméně potvrzují výsledky získané pozorováním stárnutých tmelů pomocí stereomikroskopu.

Obr. 2 potvrzuje výraznější citlivost hybridních tmelů na působení zvýšené teploty než na působení zvýšené teploty v kombinaci s vysokou relativní vlhkostí. Tento trend je patrný prakticky i u ostatních testovaných tmelů. Vlivem suchého tepla docházelo pravděpodobně přednostně k fyzikálním změnám spojeným s migrací změkčovadel, případně dalších aditiv a odtěkáním nízkomolekulárních látek, což se projevilo změnou barevnosti. V přítomnosti vysoké vlhkosti se zdá, že dochází ke zpomalení těchto změn, což může být způsobeno pronikáním vody do struktury tmelů.



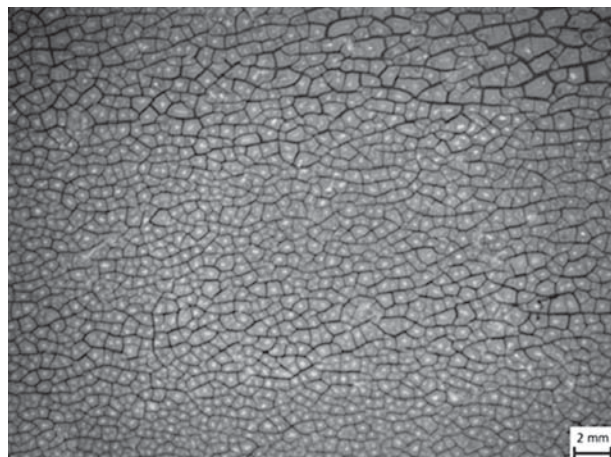
a) SPUR



b) MS-1



c) MS-2

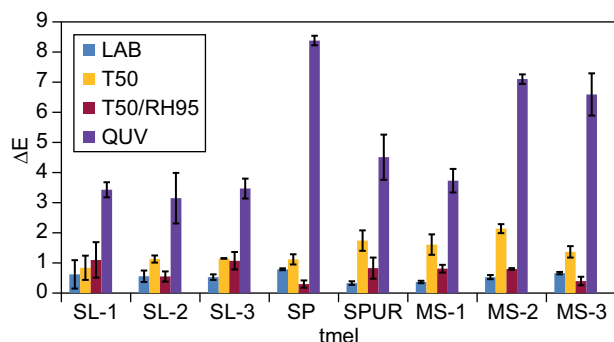


d) MS-3

Obr. 1. Povrch hybridních tmelů po urychleném povětrnostním stárnutí – a) SPUR, b) MS-1, c) MS-2, d) MS-3  
Fig. 1. Surface of hybrid sealants after accelerated weather aging – a) SPUR, b) MS-1, c) MS-2, d) MS-3

Výsledky barevné difference u hybridních tmelů po urychleném povětrnostním stárnutí nelze považovat za přesné, jelikož došlo k popraskání povrchu a u tmelů SPUR a SP-1 také k odpaďování určitého podílu tmelu, což výrazně ovlivní výsledek měření barevné difference.

Nejvyšší změna barevné difference po urychleném povětrnostním stárnutí byla pozorována u tmelu na bázi syntetické pryže (SP), což je v dobré shodě s Tab. 3. U silikonových tmelů jsou barevné difference vyrovnané a pohybují se kolem 3,5 pro QUV panel.

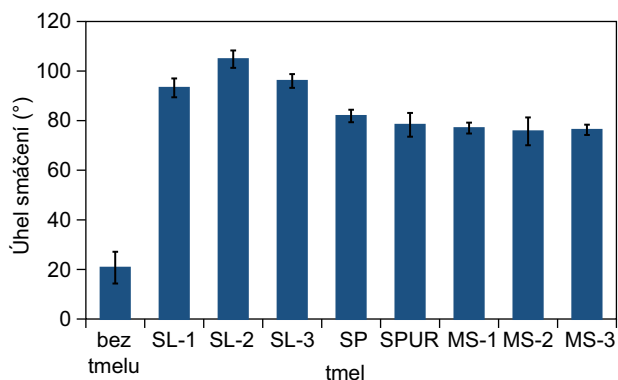


Obr. 2. Barevná difference testovaných tmelů po umělém stárnutí (30 dnů)

Fig. 2. Colour difference of investigated sealants after weathering (30 days)

### Vliv tmelů na smáčení povrchu cementu vodou

Pružné polymerní tmely jsou velmi komplexní organické produkty obsahující nejrůznější plniva. Všechny testované tmely jsou hydrofobní. Ovlivnění porézního podkladu polymerními tmely, na který jsou nanášeny, je ukázáno na Obr. 3. Úhel smáčení cementového vzorku před nanášením tmelu je velmi nízký, jelikož cement je nasáklý materiál a rychle dochází k penetraci



Obr. 3. Vliv testovaných tmelů na změnu smáčení cementového podkladu vodou

Fig. 3. The influence of investigated sealants on the change in contact wetting of cement basis

aplikované kapky vody do vzorku. Po aplikaci a odstranění všech zkoumaných tmelů došlo k výraznému zvýšení hodnoty úhlu smáčení. Nejvyšší nárůst byl pozorován u silikonových tmelů, kdy se z původně hydrofilního cementového povrchu stal povrch hydrofobní [9] a na dotek mastný. To je zřejmě způsobeno migrací nízkomolekulárních silikonových olejů. Jejich pronikání do stavebních materiálů je známým jevem [10].

Nejnižší nárůst úhlu smáčení byl naměřen u hybridních tmelů. Přesto jde oproti neošetřenému cementovému podkladu o výraznou změnu, a tudíž nelze tyto tmely plošně doporučit pro použití v památkové péči.

### ZÁVĚR

V této práci byly testovány komerčně dostupné jednosložkové pružné tmely na základě silikonu, syntetické pryže a hybridních polymerů založených na SPUR nebo MS technologii. Jednotlivé skupiny tmelů vykazovaly podobné vlastnosti z hlediska zpracovatelnosti, odolnosti proti stárnutí a míry ovlivnění porézního podkladu.

Nejvyšší odolnost vůči korozivním účinkům vnějšího prostředí vykazovaly silikonové tmely. Některé z testovaných silikonových tmelů byly ovšem kyselé síťující, proto jejich použití není vhodné na povrchy citlivé na kyseliny, např. na bázi cementu. Všechny silikonové tmely nejvíce hydrofobizovaly porézní podklad, což je pro restaurátorskou praxi nepřijatelné. K nižší hydrofobizaci cementového podkladu docházelo po aplikaci hybridních tmelů. Tyto tmely se ale ukázaly jako málo odolné při testech urychleného povětrnostního stárnutí.

Polymerní pružné tmely se právem těší velkému zájmu z oblasti stavebnictví. Svými vlastnostmi mnohonásobně převyšují dříve používané anorganické tmely. Bohužel, obecné doporučení pro použití těchto tmelů v památkové péči brání jejich schopnost ovlivňovat porézní podklad.

### Poděkování

Výzkum vlastností pružných polymerních tmelů byl finančně podpořen Ministerstvem kultury ČR, projekt NAKI DF12 P01OVV017.

### LITERATURA

1. Pocius, A. V., 8.12 - Adhesives and Sealants, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Möller, K. M., ed. Elsevier, Amsterdam, 2012, p. 305.
2. Blaich, J., Poruchy staveb, Bratislava, Jaga group 2001.
3. ČSN EN ISO 9046 (72 2338) - Stavební konstrukce - Těsnící hmoty - Stanovení přilnavosti a soudržnosti tmelů při stálé teplotě, Český normalizační institut, 2005, p. 8.

4. ČSN EN ISO 10590 (72 2342) - Stavební konstrukce - Těsnicí hmoty - Tmely - Stanovení přilnavosti a soudržnosti při udržovaném protažení po ponoření ve vodě, Český normalizační institut, 2006, p. 12.
  5. ČSN EN ISO 11431 (72 2350) - Stavební konstrukce - Těsnicí hmoty - tmely - Stanovení přilnavosti/soudržnosti po vystavení účinkům tepla, vody a umělého světla přes sklo, Český normalizační institut, 2003, p. 6.
  6. ČSN EN ISO 9047 (72 2339) - Stavební konstrukce - Těsnicí hmoty - tmely - Stanovení přilnavosti a soudržnosti při proměnlivé teplotě, Český normalizační institut, 2003, p. 5.
  7. Wolf, A. T., Durability of Building Sealants: State-of-the-art Report of RILEM Technical Committee 139-DBS, Durability of Building Sealants Vol. 21, RILEM publications 1999.
  8. Vik, M., Základy měření barevnosti, Liberec, Technická univerzita 1995.
  9. Bartovská, L., Šišková, M., Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. 6 ed., VŠCHT Praha 2012.
  10. Sandberg, L., Comparisons of Silicone and Urethane Sealant Durabilities. *Journal of Materials in Civil Engineering* **1991**, 3 (4), 278-291.
-