

Vsebina

1. Uvod
2. Zahtevane lastnosti utrjevalcev
3. Utrjevanje z anorganskimi materiali
4. Utrjevanje s sintetičnimi organskimi materiali (polimeri)
5. Utrjevanje z organosilicijevimi spojinami
6. Voski
7. Zaključki

1. Uvod

Vsi materiali sčasoma propadajo. Nekateri propadajo počasi, drugi hitreje. Da bi preprečili nadaljnje propadanje, konservatorji-restavradorji objekte in predmete kulturne dediščine konservirajo. Eden izmed postopkov t. i. aktivnega oziroma kurativnega konserviranja je tudi utrjevanje. Utrjevanje je potrebno tedaj, ko je kohezija materialov močno oslABLJENA, kar vodi v propadanje površine in s tem spremembo videza. Z utrjevanjem materialu povrnemo trdnost.

Na splošno se utrjevalci uporabljajo takrat, ko so površine materialov močno poškodovane v očitno nesprejemljivi obliki, ki se že kaže v izgubi materiala, in ko s preventivnimi ukrepi, kot so prilagoditve okolja (npr. regulacija vlage, nadstreški, ureditev drenaže ...), stanja ne moremo izboljšati.¹ Zaradi posega, ki je pogosto ireverzibilen, in možnosti povzročitve neželenih učinkov je utrjevanje eden najpomembnejših in najbolj tveganih konservatorskih posegov. Pred postopkom utrjevanja je nujno, da vzroke propadanja prepoznamo in tudi razumemo. Poleg tega je pomembno, da uporabimo le tisti utrjevalec, katerega sestavine in dolgoročno

obnašanje so znani. Postopka se loti le izkušen konservator-restavrador, ki stanje pred posegom in po njem ter poseg sam dokumentira in izvede vse potrebne korake, ki so v skladu s konservatorsko-restavratsko stroko.

V prispevku so predstavljeni nekateri najpogosteje uporabljeni utrjevalci na področju kulturne dediščine.

2. Zahtevane lastnosti utrjevalcev

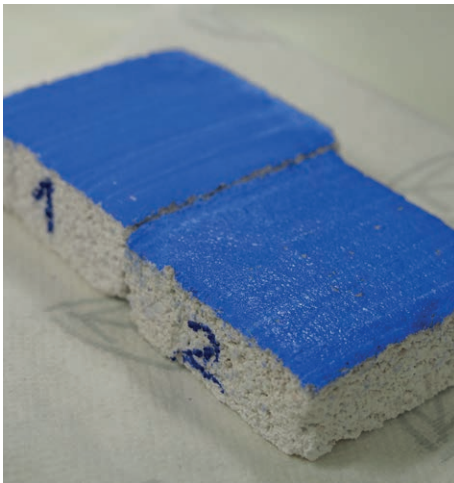
Kriteriji ustreznosti uspešnega utrjevanja so naslednji:

- kompatibilnost utrjevalca z vrsto podlage,
- ponovna vzpostavitev kohezije degradiranega materiala,
- dobro prodiranje utrjevalca v historični material,
- trajnost utrjene površine (utrjen material naj bi izkazoval podobno trajnost kot neizpostavljen izvorni material),
- majhna reaktivnost utrjevalca v prvih nekaj urah aplikacije (za povečanje globine penetracije),
- učinkovito utrjevanje v čim širšem temperaturnem območju,
- nebitvena sprememba poroznosti in porazdelitve por po utrjevanju (utrjevalec ne sme

¹ Ashurst in Ashurst, 1998.



Slika 1: Površinski sijaj in pokanje utrjevalca



Slika 2: Sijajna površina, nastala na modelnih vzorcih v fresco tehniki pri utrjevanju z utrjevalci na osnovi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – vzorec z oznako 2

- blokirati poroznosti materiala),
- čim večja medsebojna podobnost fizikalnih lastnosti utrjevalca in lastnosti substrata (izogibati se je treba kemijskim reakcijam med utrjenim materialom in okoljskimi dejavniki, kot so onesnažen zrak, soli itd.),
- preprečitev barvnih sprememb po utrjevanju (površinski sijaj, bledenje itd.),
- čim manjša vsebnost topila v utrjevalcu zaradi zdravstvenih in



Slika 3: Stenska poslikava v fresco tehniki po utrjevanju: utrjevalci CFW (zgoraj), CaLoSiL (sredina) in Nanorestore (spodaj). Pri utrjevanju s CaLoSiL in Nanorestore je nastala bela koprena.

- ekoloških razlogov (topilo naj bi bilo tudi čim manj toksično),
 - omogočen nanos drugih materialov na že utrjeno površino, na primer barve, zaščitnega premaza itd. (hidrofobni utrjevalci na primer ne omogočajo nanosa materialov na osnovi vode),
 - enostavnost uporabe itd.^{2,3}
- Primeri posledic uporabe neustreznih proizvodov so prikazani na slikah 1–4.



Slika 4: Primer nekompatibilnosti utrjevalca na kamnitih elementih, ki je privedel do luščenja

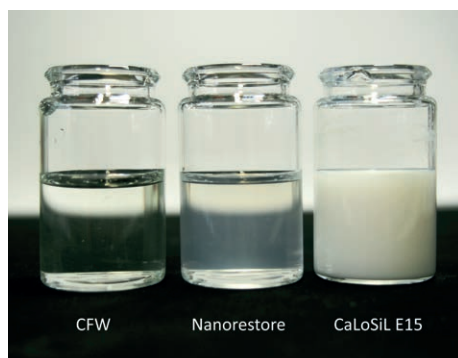
3. Utrjevanje z anorganskimi materiali

Vodna raztopina kalcijevega hidroksida

Vodna raztopina kalcijevega hidroksida $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (t. i. apnena voda) zaradi nizke topnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v vodi (1,7 g/L pri 20 °C) ni primerna za utrjevanje, saj tudi z uporabo visoke koncentracije ne dosežemo zadostnega utrjevanja. Poleg tega pri tem v material vnesemo prevelike količine vode, ki lahko spodbuja degradacijske procese, kot sta na primer zmrzovanje/odtavanje in raztapljanje/kristalizacija soli, in biodegradacijo. Zaradi nestabilnosti delcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v vodni disperziji pride do posedanja delcev in posledično do preprečevanja prodiranja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (površinsko utrjevanje) v porozno matrico, kar

2 Clifton, 1980.

3 Hansen et al., 2003.



Slika 5: Utrjevalci za utrjevanje karbonatnih površin

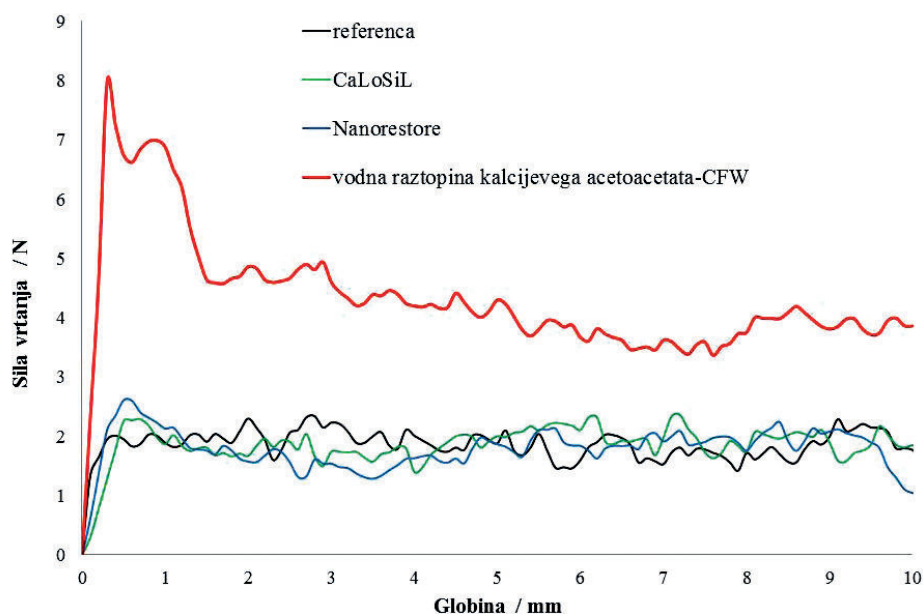


Slika 6: Določevanje učinkovitosti utrjevanja z metodo DRMS (ang. drilling resistance measurement system)

opazimo kot nastanek bele obloge na površini utrjene podlage.⁴

Nanodelci kalcijevega hidroksida

Trenutno se največ uporabljajo alkoholne disperzije nanodelcev kalcijevega hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), in to za utrjevanje poroznih historičnih materialov na osnovi karbonata, kot so historični ometi, stenske poslikave, karbonatne kamnine (apnenec, marmor), pa tudi za proces razkisljevanja papirja, lesa itd. Zamenjava vodnega

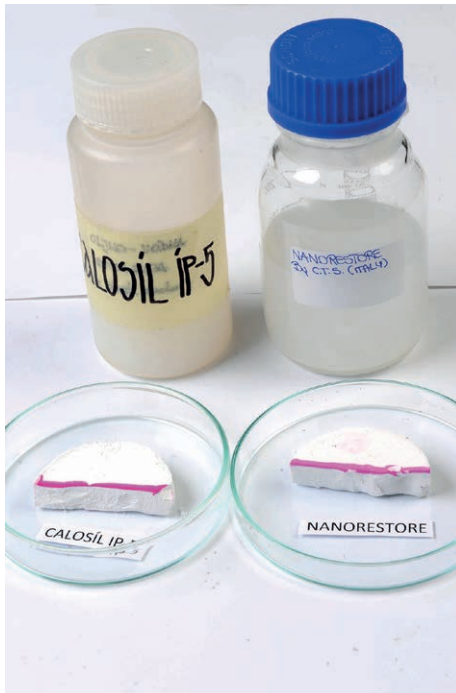


Slika 7: Učinkovitost utrjevanja, določena z metodo DRMS, pri čemer merimo silo vrtnanja svedra s konstantno hitrostjo prodiranja v podlago. S tem dobimo informacijo o trdnosti materiala in globino prodiranja utrjevalca na mikrodestruktiven način.

medija z alkoholnim (ponavadi propanol in etanol) poveča stabilnost disperzij $\text{Ca}(\text{OH})_2$, poleg tega pa se z uporabo nanodelcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ poveča reaktivnost s CO_2 , kar pospeši karbonatizacijo (reakcija kalcijevega hidroksida v stiku z zrakom vodi do nastanka kalcijevega karbonata). Utrjevanje z alkoholnimi disperzijami nanodelcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je prikazano v enačbi 1: (nano)delci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v porah materiala reagirajo s CO_2 iz zraka, kjer nastane CaCO_3 , ki ima vezivne sposobnosti. Na tržišču sta trenutno na voljo dva utrjevalca pod blagovnimima znamkama CaLoSiL® in Nanorestore® (slika 5), ki sta alkoholni disperziji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. CaLoSiL® (IBZ-Salzchemie GmbH & Co. KG) je komercialno dostopna suspenzija nanodelcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v različnih alkoholih (2-propanolu ali etanolu). Na voljo so različne koncentracije, 5–50 g/L, s povprečno velikostjo delcev 50–250 nm. Največkrat se uporablja za utrjevanje apnenih površin (malta, kamen, omet, stenske poslikave) in marmorja. Nanorestore® (C.T.S.

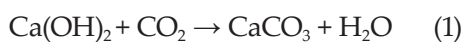
S.r.l.) je blagovna znamka utrjevalca za površinsko utrjevanje stenskih slik, ometa, marmorja in drugih materialov na osnovi karbonatne matrice. Je disperzija nanodelcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 2-propanolu, koncentracije 5 g/L in velikostjo delcev približno 250 nm. Na splošno imajo utrjevalci na osnovi nanoapna še vedno mnogo pomanjkljivosti, kot so nizka koncentracija (5–25 g/L), variiranje velikosti delcev, nepopolna karbonatizacija (zaradi omejenega dostopa CO_2 v globino podlage) in hitro izhlapevanje alkohola, kar lahko vodi v aglomeracijo CaCO_3 na površini (onemogoči globoko prodiranje v material). Na splošno velja, da morajo biti nanodelci v primerjavi z velikostjo por materiala bistveno (deset- do stokrat) manjši, da lahko učinkovito prodirajo v material (slike 6–8). Bela obloga lahko nastane pri večkratnem nanosu (10 in več) utrjevalca nizke koncentracije (na primer 5 g/L), pa tudi pri uporabi utrjevalcev višjih koncentracij (na primer 25 g/L ali 50 g/L) (slika 9). Utrjevanje pri

4 Baglioni et al., 2015.



Slika 8: Določitev globine prodiranja utrjevalcev CaLoSiL in Nanorestore na presekih podlage iz mavca z indikatorsko metodo

višjih temperaturah ali v slabo prezračenem prostoru lahko povzroči (pre)hitro izhlapevanje alkohola, kar vodi ne le v nastanek bele obloge, ampak tudi do zmanjšane globine penetracije v podlago.⁵



Nanodelci stroncijevega hidroksida

Nanodelci stroncijevega hidroksida (Sr(OH)_2) v 2-propanolu se uporabljajo za utrjevanje kamna, ometa in stenskih poslikav. Utrjevanje je doseženo, ko se Sr(OH)_2 v stiku s CO_2 iz zraka pretvori v stroncijev karbonat (SrCO_3). Prednost utrjevanja s Sr(OH)_2 je v tem, da nanodelci reagirajo s sadro in tvorijo netopen in neškodljiv sulfat (SrSO_4) in kalcijev hidroksid. Posledično se poveča odpornost površine na vremenske vplive. Ta proces je

⁵ Baglioni et al., 2015.

⁶ Baglioni et al., 2015.



Slika 9: Ugotavljanje barvnih sprememb na stenski poslikavi v secco tehniki s kolorimetrijo

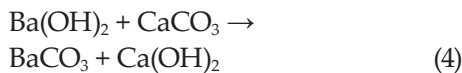
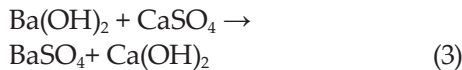
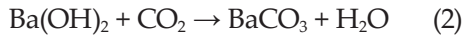
lahko koristen, kadar utrjujemo podlage, ki so onesnažene s sulfati in ni mogoče odstranjevanje soli na primer s Ferronijevo metodo. Ferronijeva metoda, znana tudi kot barijeva ali florentinska metoda, se uporablja za odstranjevanje sulfatov in utrjevanje površin, ki se luščijo. Sestoji iz dveh korakov. Prvi korak vključuje nanos 3–10 % vodne raztopine amonijevega karbonata ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), kjer odstranimo sadro s pretvorbo amonijevega karbonata v amonijev sulfat, saj se le-ta absorbira v pulpi prepojeni z vodo. Drugi korak vključuje aplikacijo disperzije nanodelcev Ba(OH)_2 za utrjevanje po odstranjevanju sulfatov.⁶

Nanodelci barijevega hidroksida

Barijev hidroksid (Ba(OH)_2) se obravnava kot alternativa utrjevanju s Ca(OH)_2 , pri čemer nastane CaCO_3 , saj je Ba(OH)_2 v vodi bolj topen kot Ca(OH)_2 . Ba(OH)_2 se v

prisotnosti CO_2 iz zraka pretvori v BaCO_3 in vodo (enačba 2). Kadar je prisotna sadra (CaSO_4), kot produkt nastaneta barijev sulfat (BaSO_4) in Ca(OH)_2 (enačba 3). Slednji se, s presežkom Ba(OH)_2 , pretvori v kalcit – CaCO_3 in vaterit – BaCO_3 (enačbi 2, 4). Z raztopinami Ba(OH)_2 se utrjujejo stenske poslikave (t. i. florentinska metoda). Po tej dvostopenjski metodi se najprej sadra, skupaj z raztopino amonijevega karbonata, pretvori v CaCO_3 in topen amonijev sulfat. Nadaljnje utrjevanje z raztopino Ba(OH)_2 pretvori amonijev sulfat v inerten in netopen barijev sulfat. Prednosti utrjevanja z Ba(OH)_2 so visoka stopnja obstojnosti, kompatibilnost z materialom, minimalen vpliv na videz površine, ohranjanje prvotnih lastnosti hidrofilnosti, kompatibilnost z drugimi utrjevalci in učinkovitost pretvorbe sadre. Slabost metode je, da lahko nastane bela obloga

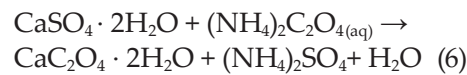
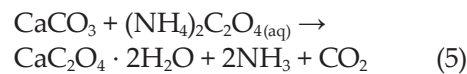
(CaCO₃) ali t. i. »cvetenje«, če postopek utrjevanja ni bil uspešno izveden. Poleg tega ni zaželeno utrjevanje podlag, bogatih z MgCO₃ (omet iz dolomitnega apna), saj lahko nastanejo zelo topne soli magnezijevega sulfata. Na slikah se lahko pojavi rumenenje ali rjavenje.⁷



Amonijev oksalat

Kalcijev oksalat (CaC₂O₄) se bolj kot za utrjevanje uporablja za površinsko zaščito zunanjih skulptur in kipov, izdelanih iz karbonatnih kamnin, ki so izpostavljeni kislim razmeram. Oksalat nastane tako, da CaCO₃ s površine podlage (karbonatna kamnina ali omet) reagira z razredčeno raztopino amonijevega oksalata ((NH₄)₂C₂O₄) (enačba 5). Kalcijev oksalat je kompatibilen s podlago, saj je oksalatni mineral pogosto prisotna komponenta patin na spomenikih. Poleg tega je topnost kalcijevega oksalata in kalcijevega fosfata manjša od topnosti CaCO₃. Pogosto se uporablja 5–7-odstotna raztopina amonijevega oksalata (pH 7), ki ga na površino nanesemo s pomočjo celulozne paste in pustimo delovati od več ur do nekaj dni. Reakcija ponavadi poteka v prvih 2 mm podlage. Sadra lahko prav tako reagira z amonijevim oksalom, pri čemer nastane kalcijev oksalat hidrat (CaC₂O₄ · 2H₂O) in amonijev sulfat ((NH₄)₂SO₄) (enačba 6). Prednosti utrjevanja sta tudi nevtralna pH vrednost (pH = 7) ter preprosta kemijska sestava.

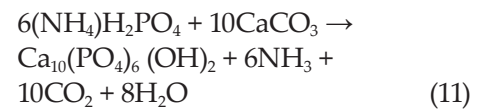
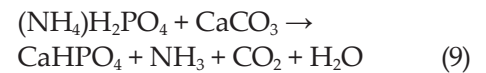
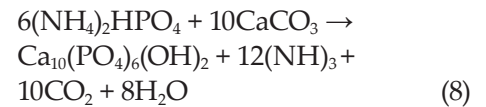
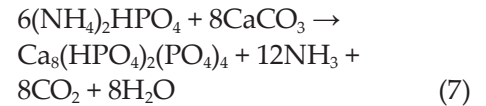
Slabost utrjevanja z amonijevim oksalom je, da lahko pride do prašenja, če je na površini prisotna sadra. Poleg tega se ponavadi zmanjša vpijanje vode (60 % do 85 %). Zaradi mobilizacije železa se lahko spremeni barva, na površini se lahko naredi tanka skorja, ki ni vedno kompatibilna s podlago. Prav tako je omejena globina prodiranja, učinek utrjevanja je površinski. Amonijak, ki nastane med reakcijo karbonatne podlage z amonijevim oksalom, lahko spremeni nekatere pigmente (verdigris, malahit itd.).⁸



Diamonijev fosfat

Amonijev fosfat ima visoko stopnjo topnosti (približno 40 g/L), zato lahko z lahkoto reagira s kalcijevim karbonatom v podlagi, v kateri se tvorijo oktakalcijev fosfat (OCP), amorfni kalcijev fosfat (ACP) in hidroksiapatit (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) po enačbah 7 in 8. Ko raztopina amonijevega dihidrogen fosfata (ADHP, (NH₄)₂H₂PO₄) reagira s CaCO₃ v podlagi, so pričakovani produkti monetit (CHP, CaHPO₄), brušit (CHPF, CaHPO₄ · 2H₂O) in hidroksiapatit (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂); ustrezne reakcije so predstavljene v enačbah 9–11. Prednost diamonijevega fosfata je v visoki koncentraciji produkta v raztopini, ki lahko globoko prodira v podlago, netoksičnost in majhna topnost reakcijskega produkta, tj. kalcijev fosfat (ima manjšo topnost od na primer CaCO₃ in kalcijevega oksalata). Poleg tega je hidroksiapatit (HAP) znan kot

zelo stabilen mineral, ki je tako mineraloško kompatibilen kot kalcit. Pomanjkljivost utrjevalca je v tem, da na novo nastala kristalna faza ne zapolni por v podlagi, ampak je omejena na površino por.⁹



Kalcijev alkoxid

Kalcijev alkoxid v etanolu, 2-butanolu ali metanolu se uporablja za impregnacijo poroznih substratov. Reagira z vlago in CO₂ iz zraka, kjer *in situ* nastane CaCO₃, ki izkazuje nanostrukturo. Čas, ki je potreben, da se alkoxid pretvori v CaCO₃, je odvisen od termohigrometričnih dejavnikov in debeline alkoxidnih delcev, ponavadi pa je od 2–4 do 35–45 dni. Prednost utrjevalca je njegova kompatibilnost z materialom (na primer kamen), poleg tega pa pri reakciji ne nastanejo stranski produkti. Pomanjkljivosti utrjevalca so občutljivost na vlago v zraku med nanašanjem in majhna topnost alkoksida, kar vodi do majhne količine deponiranega CaCO₃ po vsaki aplikaciji.¹⁰

7 Baglioni et al., 2015.

8 Hansen et al., 2003.

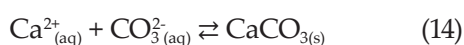
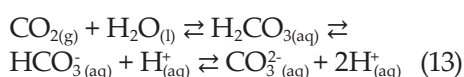
9 Matteini et al., 2011.

10 Favaro et al., 2008.

Biom mineralizacija

Biom mineralizacija je postopek možnosti izkoriščanja določenih nepatogenih bakterij, da proizvedejo CaCO_3 . Obstaja mnogo bakterij, ki so sposobne povzročiti precipitacijo (izločanje) karbonatov, oksidov, sulfatov in fosfatov. Za utrjevanje kamna z biom mineralizacijo se lahko uporablja bakterija *M. xanthus*, ki povzroči precipitacijo karbonata s spreminjanjem dejavnikov prenasičenosti glede na določeno karbonatno fazo. Bakterija poviša stopnjo alkalnosti v mediju kulture, posledično se sprostita CO_2 in NH_3 , ki sta posledica bakterijske metabolične aktivnosti. Izvencelično sproščanje amonijaka poviša pH vrednost (enačba 12) in posledično nastanek $\text{CO}_3(\text{aq})^{2-}$ po ravnotežju, predstavljenem v enačbi 13. Precipitacija CaCO_3 se pojavi, ko nastane zadostno prenasičenje glede na fazo $\text{CO}_3(\text{aq})^{2-}$ (enačba 14). Pod blagovno znamko Calcite Bioconcept obstaja na trgu sredstvo za proces biom mineralizacije, ki vsebuje heterotrofno bakterijo *Bacillus cereus*. Ta povzroči dvig pH vrednosti s pomočjo stranskih produktov (amonijak), to pa sproži izločanje CaCO_3 . Bakterijo je enostavno pridobiti, odporna je na večino težkih kovin in na fungicide. Postopek utrjevanja vključuje nanos suspenzije bakterijske kulture (komponenta Biocal), nato pa dnevno (ali vsak drugi dan) hranjenje kulture (komponenta Nutricional) s primernim medijem. Bakterija je sporogena in je sposobna preživetja in revitalizacije v odvisnosti od dostopnosti hranil. Proces pretvorbe spore bakterije se zgodi med 15 °C in 50 °C. Prednost utrjevanja je, da je nastala zaščitna površinska plast proizvedena na popolnoma naraven način, zmanjša se vpijanje vode, upočasnjuje se proces

preperevanja, po drugi strani pa na novo nastali material ne zapolni por, kar omogoča izmenjavo plinov. Ta način utrjevanja se uporablja za površinsko zaščito kamnitih površin na kipih, stavbah, spomenikih. Slabosti metode sta površinsko utrjevanje (do ~ 1 mm) in sprememba barve, vnos hranila pa lahko sproži razvoj mikrobiotike.¹¹



Vinska kislina

Za utrjevanje se lahko uporablja tudi vinska kislina (2,3-dihidroksi jantarna kislina), ki reagira s kalcijevimi ioni v podlagi in kot produkt nastane kalcijev tartarat tetrahidrat (CTT). Ta ima dokaj majhno topnost v vodi (0,27 g/L), zato lahko nastaja na površini podlage. Prednost utrjevanja z vinsko kislino je predvsem majhna topnost CTT. Utrjevanje z vinsko kislino ni priporočljivo, saj so vprašljive dolgoročna stabilnost, kompatibilnost, učinkovitost, barvne spremembe (možen je mat učinek na poliranih površinah) itd.¹²

Kalijev galun

Kalijev galun (galun ali kalijev aluminijev sulfat, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) je sol, ki se uporablja za utrjevanje arheološkega lesa. Med impregnacijo se leseni predmeti v prenasičeni raztopini galuna segrevajo približno dve uri pri temperaturi nad 80 °C. Slabost utrjevanja s kalijevim galunom je omejena globina prodiranja, saj kristali galuna nastanejo le na površini oz. do nekaj milimetrov globine, posledično se ohrani le

prvotna oblika artefakta, notranjost lesa pa se med sušenjem močno skrči, kar povzroči znatne notranje razpoke. Pri segrevanju se med impregnacijo sprošča tudi žveplove kislina, kar povzroči zelo nizko pH vrednost utrjenih objektov. Nizka pH vrednost sproži razgradnjo celo lignina, ki je ostal v utrjenih predmetih. Poleg tega lahko prisotnost kovinskih ionov pospeši nadaljnjo razgradnjo artefaktov. Predmeti po utrjevanju so težki, vendar krhki, brez izboljšane trdnosti, nihanje v relativni vlažnosti (RH) pa vodi v raztapljanje (pri visoki RH) in rekristalizacijo galuna v les (pri nizki RH), kar ima za posledico cvetenje, lomljenje lesene površine ali celo propad in prašenje artefakta. Zaradi številnih pomanjkljivosti se metoda od konca petdesetih let 20. stoletja za utrjevanje lesa ne uporablja več.¹³

CWF – vodna raztopina kalcijevega acetoacetata

Vodna raztopina kalcijevega acetoacetata – $\text{Ca}(\text{OAcAc})_2$ (krajše CFW – *consolidant formulation water*) je bila razvita na Zavodu za gradbeništvo Slovenije, na Oddelku za materiale, v Laboratoriju za polimere v sklopu evropskega projekta z akronimom HEROMAT (*Protection of cultural heritage objects with multifunctional advanced materials*) za utrjevanje karbonatnega materiala, kot so stenske poslikave (v apneni in *secco* tehniki), arhitekturne podlage oz. za vse materiale na osnovi karbonatov (sliki 11, 12). Utrjevanje s CFW pomeni nov način vgrajevanja CaCO_3 globoko v historični material, saj lahko vodotopne kalcijeve spojine globoko prodrejo v material in tam v prisotnosti vode razpadejo na aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), ogljikov dioksid (CO_2) in

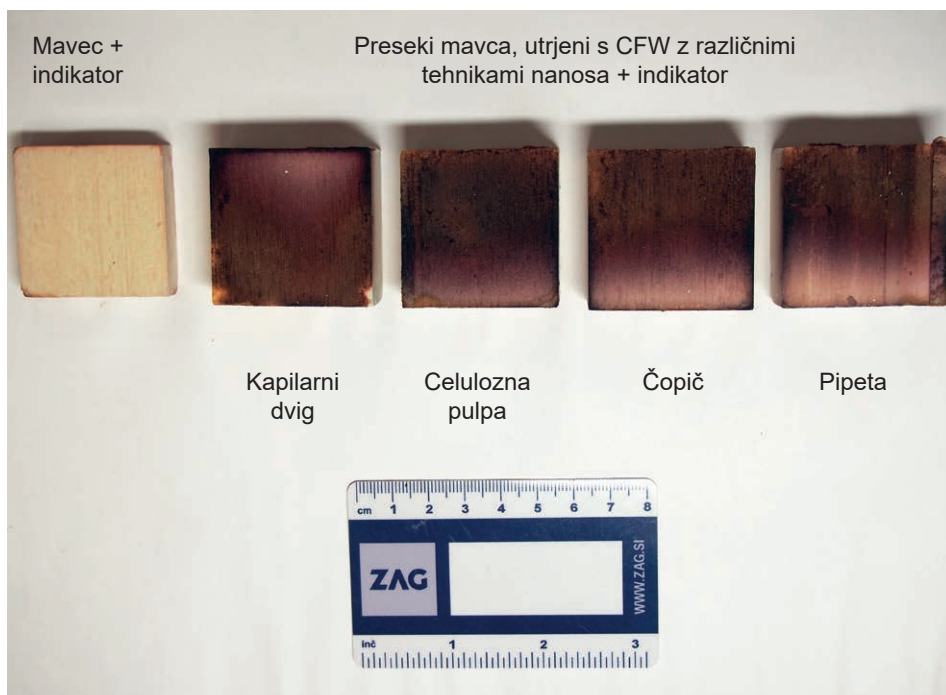
11 Jimenez-Lopez et al., 2007.

12 Hansen et al., 2003.

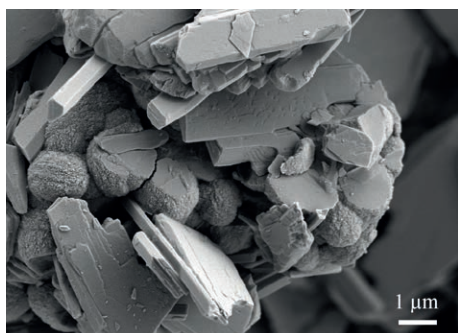
13 Christensen et al., 2012.



Slika 10: Nanašanje vodne raztopine kalcijevega acetoacetata (CFW) na testno polje stenske poslikave v fresco tehniki



Slika 11: Določevanje globine prodiranja z indikatorsko metodo na mavcu, utrjenem z vodno raztopino kalcijevega acetoacetata (CFW) z različnimi tehnikami

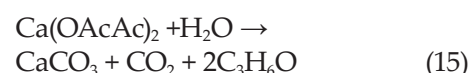


Slika 12: Mikroskopski (FESEM) posnetek mavca, utrjenega z vodno raztopino CFW. Nastali CaCO_3 v vateritni obliki je v obliki sferičnih delcev, sadra pa v obliki ploščatih delcev.

CaCO_3 (enačba 15). Učinek utrjevanja je dosežen, ko CO_2 in aceton izhlapija in kot vezivo ostane trden karbonat. Visoko koncentrirana vodna raztopina običajno vsebuje 40 g/L (kar ustreza 16,53 g/L teoretično nastalega CaCO_3) ali 80 g/L (kar ustreza 33,06 g/L teoretično nastalega CaCO_3) $\text{Ca}(\text{OAcAc})_2$.

Prednost utrjevalca CFW pred drugimi utrjevalci na osnovi (nano)delcev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je, da po utrjevanju na površini ne nastane bela obloga, saj ne vsebuje (nano) delcev. Poleg tega je CFW visoko koncentrirana raztopina, zato lahko z manjšim številom nanosov vodne raztopine CFW dosežemo podobno učinkovitost utrjevanja, kot bi jo dosegli z večkratnim nanašanjem (10 nanosov in več) utrjevalcev na osnovi $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kot pri utrjevanju z apneno vodo je tudi pri utrjevanju s CFW slabost, da pri tem v material vnesemo prevelike količine vode. Podobno kot pri utrjevanju z (nano) delci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je tudi pri utrjevanju s CFW pomanjkljivost nepopolna karbonatizacija, saj je proces pretvorbe CFW v CaCO_3 odvisen od temperature in vlage v okolju (višja temperatura in vlažnost pospešita pretvorbo v karbonat). Razvoj utrjevanja s CFW poteka od leta 2012,

postopek utrjevanja s CFW pa je patentno zaščiteno.¹⁴ Poleg tega, da so bile opravljene obsežne laboratorijske preiskave, je bil uspešno uporabljen tudi na različnih *in situ* objektih (stenske poslikave v *fresco* in *secco* tehniki, karbonatni kamen, mozaiki).



Nanodelci kalcita

Nov način utrjevanja z nanodelci kalcita so razvili na centru ISTM v Firencah v Italiji.¹⁵ Vodna disperzija nanodelcev kalcita, v kateri so nanodelci stabilizirani s kopolimerom akrilne kisline, ima koncentracijo 5 mas. % in velikost delcev približno 30 nm. Prednost utrjevanja z vodno raztopino nanodelcev kalcita je v majhnem razmerju med dolžinami stranic kristala (manjši kot je delec, večja je njegova površina glede na njegovo prostornino) in večji stabilnosti ter

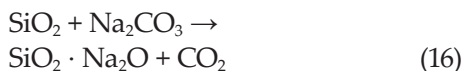
¹⁴ Škrlep et al., 2017.

¹⁵ Coltelli et al., 2018.

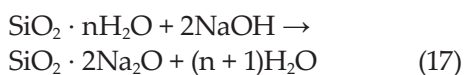
afiniteti do mineralnega karbonata. Delci v nano velikosti omogočajo ne le enostavno penetracijo v mikroporozni material, ampak tudi polnjenje por, velika površina pa spodbuja agregacijo in premoščanje nanodelcev, ki se odlagajo v pore materiala zaradi elektrostaticnih in medmolekulskih (van der Waalsovih) sil. Pomanjkljivost utrjevalca na osnovi nanodelcev kalcita je v tem, da nanodelci težijo k agregaciji v suspenziji, kar povzroča flokulacijo (izločanje delcev iz suspenzije), zato jim dodajajo različne polimerne dispergente, ki to izločanje zavirajo. Utrjevanje z nanodelci kalcita je še v razvoju, saj je bila uporaba teh nanodelcev predlagana šele leta 2018.

Alkalijski silikati

Alkalijski silikati so poznani že iz antičnih časov, industrijska proizvodnja t. i. vodnega stekla pa se je začela v 19. stol.¹⁶ Natrijeve ali kalijeve silikate pripravijo iz kremenčevega peska in natrijevega ali kalijevega karbonata pri 1400 °C:



Ali z reakcijo med hidratiziranim silicijem in NaOH:



Vodno steklo se je uporabljalo predvsem za utrjevanje naravnega kamna, v zadnjem času pa se uporaba opušča. Poleg tega, da slabo globinsko prodira v substrat, se po utrjevanju na površini materialov sčasoma lahko pojavijo topne soli

(Na_2CO_3 in K_2CO_3), in to zaradi karbonatizacije alkalijskih silikatov.

4. Utrjevanje s sintetičnimi organskimi materiali (polimeri)

Akrilne smole

Akrilni materiali, ki jih uporabljamo v konservatorstvu od leta 1950, so polimeri akrilata in metakrilata. Značilnosti, kot sta prosojnost in odpornost na preperevanje, so povzročile hiter razvoj njihove uporabe na področju konservatorstva-restavratorstva.¹⁷

Odporni so na sončno svetlobo, toploto in raznovrstne vremenske vplive, poleg tega pa so neobčutljivi na vodo, zato so primerni za zunanjo uporabo.¹⁸

Akrilne monomere, kot sta metil akrilat in metil metakrilat, pridobimo z esterifikacijo akrilnih kislin. Akrilni monomeri so stabilni v odsotnosti zraka in svetlobe. Polimerizirajo v stiku s toploto, UV sevanjem in γ -sevanjem. Pogosto jim dodajamo različne stabilizatorje ali inhibitorje, da preprečimo predčasno polimerizacijo v času hrambe. Obstaja širok spekter akrilnih polimerov, odvisno od stopnje polimerizacije. Med najbolj znane spada Paraloid B-72, ki je sestavljen iz etil metakrilata (70 %) in metil akrilatnega (30 %) kopolimera.¹⁹

Poliestrške smole

Poliester so v konservatorstvu začeli uporabljati leta 1940, in to kot utrjevalec in polnilo za les, pa tudi

kot lepilo in utrjevalec za kamen.²⁰ Poliestri niso topni v organskih topilih, možno pa jih je odstraniti po nabrekanju.

Obstaja širok nabor različnih poliestrov, njihova splošna formula je $\text{R-CO-O-R}'$.²¹ Ločimo linearne nenasičene poliestre, nasičene poliestre z nizko ali visoko molekulsko maso, polikarbonate itd.

Poliestri se težko topijo z neaktivnimi topili, kar zmanjša njihovo uporabo pri utrjevanju (npr. utrjevanju kamna).

Vinilni polimeri in kopolimeri

Vinilni derivati so pomembna skupina termoplastičnih proizvodov, ki jih uporabljajo predvsem kot premaze in lepila, v manjši meri pa kot utrjevalce. Monomer ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) lahko v odvisnosti od vrste skupine oz. dela molekule (R) tvori naslednje snovi: vinil acetat, vinil alkohol, vinil klorid itd.²²

Polivinil acetat (PVAC) je linearni polimer z amorfnno strukturo, ki je dobro odporen na sončno svetlobo in UV sevanje. PVAC lahko uporabimo kot raztopino v toluenu, acetonu ali alkoholnih topilih ali v vodni emulziji (če so dodane površinsko aktivne snovi). PVAC filmi so brezbarvni in transparentni, odporni na pojav razpok ter rumenjenje in kolonizacijo bakterij in lišajev, prepustni za vodno paro in odporni na abrazijo. Obstaja širok spekter viskoznosti, pri čemer manjša številka pomeni manjšo viskoznost. Manjša viskoznost pomeni manjšo molekulsko maso, to

16 Amoroso in Fassina, 1983.

17 Hosseini in Karapanagiotis, 2018.

18 Amoroso in Fassina, 1983.

19 Ahmadi, 2008.

20 Hosseini in Karapanagiotis, 2018.

21 Amoroso in Fassina, 1983.

22 Amoroso in Fassina, 1983.

pa pomeni večjo možnost prodiranja utrjevalca v material.²³

Kopolimeri vinil klorida in vinil acetata tvorijo fleksibilen film, ki je odporen na preperevanje in požar, imajo dobro lepilno sposobnost in majhno prepustnost za vodno paro.

PVAC se lahko uporablja za vse nekovinske materiale, kot so kosti, ebenovina, les, tekstil, stenske poslikave, kamen itd.

Epoksidne smole

Epoksidne smole spadajo med kondenzacijske polimere, ki lahko tvorijo širok spekter proizvodov z različnimi fizikalno-kemijskimi strukturami. Skupaj z različnimi kombinacijami trdilcev, polnil in dodatkov jih kot lake, lepila in smole uporabljajo za izdelovanje kalupov, veziva za malte in betone ter proizvode za zaščito in impregnacijo.²⁴

Epoksidne smole so linearni polimeri z nizko molekulsko maso ($MW = 400-5000$). Za epoksidne smole je značilna epoksidna skupina, v kateri je glavna veriga lahko aromatska, alifatska ali cikloalifatska. Najpogostejše so epoksidne smole na osnovi bisfenola A, ki jih sintetiziramo iz epiklorohidrina in fenola z vsaj dvema hidroksilnima skupinama.

Epoksidne smole so dobro odporne na kisline, baze in organska topila. Najbolj zaželena lastnost poleg trdnosti je, da pri strjevanju ni skrčka, njihova slabost pa je, da so ireverzibilne in sčasoma spremenijo barvo. Čisto neprozorno smolo ali tako, ki sčasoma ne porumeni, je težko najti.

Drugi utrjevalci

Obstajajo še številni drugi proizvodi za utrjevanje različnih materialov.

Na tem mestu lahko omenimo poliuretane. Poliuretani se vnašajo v obliki raztopin ali disperzije. Izredno povečajo trdnost materiala, vendar so občutljivi na toploto in svetlobo. Imajo vlogo zaščite in utrjevanja materialov (naravnega kamna). Dosežemo lahko globoko penetracijo in vodoodbojni učinek. Modifikacije poliuretanov uporabljajo tudi za zaščito organskih materialov v vlažnih okoljih.²⁵

Pri konserviranju lesa se npr. med drugimi uporabljata tudi melamin-formaldehid in polietilen oksid. Topnost formaldehida v vodi in majhna molekulska masa omogočata dobro penetracijo v les. Postopek je razmeroma kratkotrajen, saj traja od nekaj tednov do enega leta.²⁶ Slabost polimera je, da ga je težko odstraniti iz tretiranih površin. Navkljub dobri kemijski stabilnosti pa z metodo zapolnimo vse pore in praznine v strukturi lesa, kar posledično ne pusti dosti možnosti za kasnejše posege.

Polietilen oksid (PEG) je polimer s ponavljajočo se enoto (OCH_2CH_2).²⁷ Dolge verige ne prodirajo z lahkoto v les, kratke pa ne stabilizirajo površine v zadostni meri. Poročajo tudi o degradaciji PEG v tretiranih objektih.

Omeniti je treba tudi, da razvoj na tem področju hitro napreduje in trg ponuja vedno nove rešitve in proizvode.

5. Utrjevanje z organosilicijevimi spojinami

Silikoni so bili med prvimi sintetičnimi polimeri, uporabljenimi za vodoodbojni učinek pri stavbah in zaščiti objektov ali predmetov kulturne dediščine.²⁸ Glavna lastnost silikonov izhaja iz njihove organokovinske narave in vezi med silicijem in kisikom, ki je podobna konfiguraciji pri kremenu. Njihova glavna prednost je, da material po postopku ostane prepusten za vodno paro, saj por ne zapolni v celoti.

Najbolj enostavne spojine silikona so silani, npr. monosilan SiH_4 , disilan Si_2H_6 itd. Ločimo tudi klorosilan, metilsilan, dimetilklorosilan, difeniletil klorosilan. Ko molekula sestoji iz več vezi silicij-kisik, se snovi imenujejo siloksani. Polimeri, ki imajo poleg glavne verige $-\text{Si}-\text{O}-$ tudi organske substituentne oz. skupine, se imenujejo poliorganosiloksani ali silikoni. Poznamo tudi silanole.

Med najpogostejšimi t. i. alkoksilani je tetraklorosilan oz. silikon tetraklorid. Alkoksilani so tiste spojine, ki vsebujejo organsko skupino, vezano na silicij, vendar ne neposredno, temveč preko kisikovega atoma: $\text{R}-\text{OSi}(\text{Me})_3$.

Če pri silanih zamenjamo vodikove ione z alkoksi skupino, s tem pridobimo spojine, kot sta tetrametoksisilan ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), s kratico TMOS, in tetraetoksisilan ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) ali t. i. TEOS.²⁹

Iz silanov preko hidrolize nastanejo silanoli, ki nato polimerizirajo z

23 <http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File2.htm#Polyvinyl%20Alcohol>.

24 Amoroso in Fassina, 1983.

25 Zhao et al., 2018.

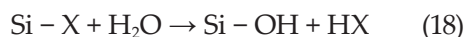
26 Christensen et al., 2012.

27 Christensen et al., 2012.

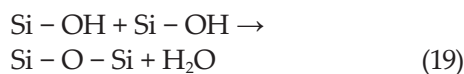
28 Amoroso in Fassina, 1983.

29 Wheeler, 2005.

reakcijo kondenzacije.³⁰ Utrjevanje poteka v treh korakih: hidroliza, kondenzacija in gelacija. Pri hidrolizi je vez med silicijem in atomom oz. skupino, ki je dovzetna za vodo, prekinjena in nadomeščena s hidroksilno skupino, pri čemer se tvorijo silanoli (enačba 18).



Pri kondenzaciji silanoli reagirajo med seboj, izgubijo H_2O , nastanejo pa vezi $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (enačba 19).



Pri reakciji kondenzacije nastanejo zelo viskozni geli. Hidroksilne skupine kondenziranih polimerov bodo reagirale s skupinami $-\text{OH}$ substrata. Z izgubo molekul vode se med silicijevimi atomi utrjevalca in kisikovimi atomi substrata tvorijo kemijske vezi. Proces gelacije vodi do nastanka polisiloksanske mreže.

Pri hidrolizi silanov nastaja vodikov plin. Čeprav grede SiH_4 in RSiH_3 lahko skozi hidrolizo in kondenzacijo, pa zaradi toksičnosti in hlapljivosti niso uporabljeni kot utrjevalci.³¹

Popularnost TMOS in TEOS gre pripisati predvsem njuni komercialni dostopnosti. Na voljo so številni proizvodi na osnovi TEOS ali TMOS, pa tudi drugih silanov, zamenjujoč metilno skupino z alkilno ali arilno. Med najbolj znane proizvode sodijo proizvodi Wacker in Remmers (Funcosil).

Uporabljajo jih za utrjevanje različnih materialov, kot so naravni kamen in ometi, pa tudi les in usnje.³²

6. Voski

Čebelji vosek in drugi naravni voski, maščobe ter laki na osnovi lanenega olja in parafina so bili zaradi njihovih vodoodbojnih lastnosti in kemijske inertnosti med prvimi proizvodi, namenjenimi obdelavi in zaščiti objektov in artefaktov, predvsem iz naravnega kamna.³³

Ločimo naravne in umetne voske. Naravni voski so lahko živalskega, rastlinskega ali mineralnega izvora. Zgrajeni so iz estrov, maščobnih kislin in alkoholov z visoko molekulska maso, v manjšem obsegu pa tudi iz kislin, prostih alkoholov in ogljikovodikov. Čebelji vosek, raztopljen v terpentinu, ki ga nanese na gladko površino in spoliramo, tvori zaščitni premaz za dalj časa. Njegova slabost je slaba sprijemnost s podlago ter naravnost k temu, da postane lepljiv, zaradi česar se nanj lepi umazanija.

Med voske iz naftnih derivatov spadajo parafin, petrolatumske in ceresinske skupine. Slednja predstavlja t. i. mikrokristalinične voske, ki imajo v primerjavi z drugimi voski določene specifične lastnosti, na primer dobro plastičnost. Manjši kristalčki omogočajo dobro fleksibilnost pri nižjih temperaturah, dobro adhezijo in vodoodbojne lastnosti.

Sintetični voski iz polimeriziranih ogljikovodikov, estrov in oksidiranih ogljikovodikov nimajo nujno med seboj podobne kemijske sestave in fizikalnih lastnosti. Nekateri so topni v vodi in organskih topilih in se ne mešajo dobro s pravimi voski ali parafinom. V primerjavi z naravnimi voski imajo povečano stabilnost na

toploto, odpornost na hidrolizo in druge kemijske reakcije.

7. Zaključki

Pri konservatorsko-restavratorskih posegih je treba upoštevati načelo minimalnega posega, omejevanje uporabe materialov, ki se lahko izkažejo za škodljive predmetu ali okolju, in dejstvo, da je preventivno delovanje boljše kot kurativno. Ko je površina določenega materiala oz. artefakta oslABLJENA ali poškodovana zaradi propadanja, jo ponavadi utrjujemo z različnimi proizvodi, da materialu povrnemo trdnost oz. preprečimo nadaljnje propadanje. Na voljo so različni proizvodi z različnimi lastnostmi, vendar jih sme uporabiti le izkušen konservator-restavrator. Utrjevanje je namreč poseg dokaj velikega tveganja in ponavadi nepovratna intervencija, ki ji lahko sledijo kvarni učinki.

Zavedati se moramo, da utrjevalci, četudi skrbno in pravilno izbrani, ne bodo prinesli čudežev. Proizvod naj bi bil cenovno dostopen, enostaven za uporabo in varen za rokovanje, predvsem pa mora ostati učinkovit določen čas. Uporabljeno sredstvo naj bi imelo enake fizikalne lastnosti kot sam material in ne sme spreminjati videza predmeta. Teh sredstev ne smemo uporabiti na območjih, kjer prihaja do gibanja vode, na vlažnih površinah ali na površinah s povečano vsebnostjo topnih soli. Na površino različnih materialov jih lahko nanašamo s čopičem, sprejem ali pipeto ali s potopitvijo.

Razvoj na področju utrjevalcev poteka izredno hitro. Na voljo so vedno izboljšani ali novi materiali, a jih ne smemo uporabljati nekritično.

³⁰ Price, 1996.

³¹ Ahmadi, 2008.

³² Christensen et al., 2012.

³³ Amoroso in Fassina, 1983.

V preteklosti izvedeni posegi nas namreč pogosto opozarjajo na neprimernost nekaterih proizvodov, saj se je njihova neustreznost izkazala po daljšem času.

8. Literatura in viri

- 1 Ahmadi, Shokoufeh, *Adobe conservation: evaluation of silicone and acrylic consolidants* (Master of Art thesis submitted to the Art Conservation Program in the Department of Art). Queen's University, 2008.
- 2 Amoroso, Giovanni G.; Fassina, Vasco, *Stone decay and Conservation, Atmospheric Pollution, cleaning, consolidation and protection*. Materials science monographs, vol. 11, 1983.
- 3 Ashurst, John; Ashurst, Nicola, *Practical Building Conservation, English Heritage Technical Handbook*. Volume 1, Stone Masonry, Ashgate, 1998.
- 4 Baglioni, Piero; Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico, *Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: A compendium of materials and techniques*. Springer, Dordrecht, 2015.
- 5 Clifton, James R., *Stone consolidating materials: a status report*. National Bureau of standards: Department of commerce, Washington D. C., 1980.
- 6 Christensen, Mikkel; Kutzke, Hartmut; Hansen, Finn Knut, *New materials used for the consolidation of archaeological wood – past attempts, present struggles, and future requirements*. Journal of Cultural Heritage, vol. 13, str. 183–190, 2012.
- 7 Coltelli, Maria-Beatrice; Paolucci, Dario; Castelvetro, Valter; Bianchi, Sabrina; Mascha, Elisabeth; Panariello, Luca; Pesce, Cecilia; Weber, Johannes; Lazzeri, Andrea, *Preparation of water suspension of nanocalcite for cultural heritage applications*. Nanomaterials, vol. 8, 2018.
- 8 Favaro, Monica; Tomasin, Patrizia; Ossola, Flavio; Vigato, Pietro Alessandro, *A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides*. Applied Organometallic Chemistry, vol. 22, str. 698–704, 2008.
- 9 Hansen, Eric; Doehne, Eric; Fidler, John; Larson, John; Martin, Bill; Matteini, Mauro; Rodriguez-Navarro, Carlos; Pardo, Eduardo Sebastian; Price, Clifford; de Tagle, Alberto; Teutonico, Jeanne Marie; Weiss, Norman, *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*. Studies in Conservation, vol. 4, str. 13–25, 2003.
- 10 *Advanced Materials for the Conservation of Stone*, ur. Majid Hosseini, Ioannis Karapanagiotis. Springer, Dordrecht, 2018.
- 11 Jimenez-Lopez, Concepcion; Jroundi, Fadwa; Rodriguez-Gallego, Manuel; Arias, Javiera; González-Muñoz, María Teresa, *Biom mineralization induced by Myxobacteria*. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology, str. 143–154, 2007.
- 12 Matteini, Mauro; Rescic, Silvia; Fratini, Fabio; Botticelli, Guido, *Ammonium Phosphates as Consolidating Agents for Carbonatic Stone Materials Used in Architecture and Cultural Heritage: Preliminary Research*. International Journal of Architectural Heritage, vol. 5, str. 717–736, 2011.
- 13 Škrlep, Luka; Pondelak, Andreja; Sever-Škapin, Andrijana, *Method for Reinforcing Porous Construction Materials and Use of Calcium Acetoacetate Solution to this Aim*. EU Patent 3004028 B1, 2017.
- 14 Zhao, Xing; Wang, Liqin; Zhao, Xichen; Qian, Yanbing; Tang, Yong; Dong, Xinxin, *Synthesis, testing and application of moisturecurable polyurethane as a consolidant for fragile organic cultural objects*. Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 32, str. 2421–2428, 2018.
- 15 Wheeler, George, *Alkoxysilanes and Conservation of Stone*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2005.
- 16 <http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File2.htm#Polyvinyl%20Alcohol> (dostop: 15. 8. 2019).

Avtorji fotografij:

Slike 1, 2, 8: arhiv ZAG

Slike 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12: Andreja Pondelak

Slika 9: Sabina Kramar