

# Łukaszewicz, Jadwiga

---

## Zastosowanie czteroetoksylanu w konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12 (164), 175-185

---

1987

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Elementów  
i Detali Architektonicznych

Jadwiga Łukaszewicz

## ZASTOSOWANIE CZTEROETOKSYSYLANU W KONSERWACJI KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

Zarys treści. W pracy omówiono zastosowanie związków krzemu, a szczególnie czteroetoksytilanu w pracach konserwatorskich. Przedstawiono własności czteroetoksytilanu i sposoby otrzymywania preparatów siloksanowych do konsolidacji zdeintegrowanego kamienia.

Kamień, uważany za jeden z najtrwalszych składników materii, również ulega procesom zniszczenia, tracąc swe pierwotne własności. Szczególnie w bieżącym stuleciu proces ten został spotęgowany. Jest to wyjątkowo bolesne, gdy niszczej $\dot{a}$  kamienne obiekty zabytkowe.

Przyczyn destrukcji, czyli oddziaływania środowiska na materiały kamienne, jest wiele. Możemy je podzielić na: chemiczne, biologiczne i fizyczne<sup>1</sup>. Gwałtowny wzrost procesów destrukcyjnych po II wojnie światowej konserwatorzy przypisują nadmiernemu zanieczyszczeniu powietrza wskutek postępującej industrializacji<sup>2</sup>. Są i tacy autorzy, którzy przyczyn tego zjawiska szukają w zmniejszeniu tempa prowadzonej profilaktycznej konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych<sup>3</sup>.

W wyniku przebiegu procesów zniszczenia następuje przede wszystkim zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej materiałów w wyniku utraty zdolności wiążących lepiszcza. Zadaniem konserwatorów jest przywrócenie pierwotnych własności zniszczonemu materiałowi przez wprowadzenie nowego lepiszcza w wyniku nasycenia preparatem wzmacniają-

<sup>1</sup> J. Zelinger, P. Kotlik, *Priciny koroze a zpusoby zpernovovani sedimentnich hornin*, Chemicke Listy 1977, nr 71, s. 839—863.

<sup>2</sup> W. Brauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, Restauratoren-Blätter, Bundesdenkmalamt, Wien 1973.

<sup>3</sup> J. Riederer, *Działalność rozpuszczająca zanieczyszczenia powietrza przy zniszczeniach kamienia*, Staub-Reinhaltung der Luft 1973, nr 1, s. 15—19 (art. dostępny w tłumaczeniu).

cym. Osadzony w kapilarach materiałów kamiennych preparat oprócz poprawy własności mechanicznych winien równocześnie chronić wzmocniony obiekt przed dalszymi zniszczeniami.

Pomimo znajomości ogromnej liczby stosowanych preparatów konsolidujących<sup>4</sup> nie znamy do tej pory takiego, który spełniałby wszystkie wymagania stawiane przez konserwatorów tego typu środkiem.

Preparat konsolidujący winien:

- osadzać się równomiernie w całej strukturze;
- być całkowicie bezbarwny i przezroczysty;
- być odporny na działanie promieniowania UV oraz innych czynników agresywnych;
- zwiększać w dużym stopniu wytrzymałość mechaniczną;
- preparat nie może uszczelniać porów, tworzyć wykwitów ani w inny sposób zmieniać estetycznych walorów obiektu;
- proces konsolidacji powinien być odwracalny, czyli należy stosować preparaty trwale rozpuszczalne — od tej zasady można odstąpić gdy do materiałów kamiennych wprowadza się krzemionkę ( $\text{SiO}_2$ ).

Krzemionka jest związkami nieorganicznym będącym naturalnym składnikiem prawie wszystkich materiałów kamiennych. W związku z tym zainteresowano się takimi związkami krzemu, które wprowadzone do kamiennych materiałów porowatych byłyby źródłem krzemionki.

#### ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW KRZEMU

Jednym z pierwszych związków krzemu, który zastosowano w konserwacji, było szkło wodne. Jest to stop krzemianu sodowego lub potasowego z krzemionką tworzący po ostudzeniu rozpuszczalną w wodzie masę szklistą. Skład chemiczny szkła wodnego jest następujący:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$  sodowego,

$\text{K}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$  potasowego, gdzie  $n$  szkła handlowego wynosi 2—3,9.

Roztwory wodne szkła wodnego są niestabilne i pod wpływem  $\text{CO}_2$  z powietrza lub w obecności kwasów albo soli metali ciężkich wytrąca się z nich bezpostaciowy żel krzemionkowy. Tę właściwość szkła wodnego wykorzystano stosując je jako środek do powierzchniowej konsolidacji kamiennych obiektów zabytkowych.

W połowie ubiegłego wieku, szczególnie w Anglii, próbowano zastosować szkło wodne do celów konserwatorskich<sup>5</sup>. W tym czasie wiele metod

<sup>4</sup> R. A. Munikendam, *Acrylic Monomer for Stone Impregnation*, New York Conference of Stone and Wooden Objects, IL C, 1970, s. 15—18; L. Marchesini, G. Biscontin, *Protection and Consolidation of a Terra Colta Church Front*, ICOM Meeting on Treatment of Stone, Bologna 1971, s. 45—64; W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, seria B, t. XV, Warszawa 1966.

<sup>5</sup> Anon, *Stone Preserving Processes*, The Builder 1861, nr 19

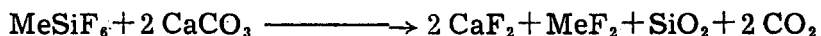
konsolidacji kamienia opatentowano<sup>6</sup>. Dotyczyły one wielokrotnego nasycania kamienia szkłem wodnym (F. Renoz)<sup>7</sup> i wytrącania żelu krzemionkowego pod wpływem kwasowych zanieczyszczeń atmosferycznych (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) oraz koagulatorów, np. CaCl<sub>2</sub> (H. Darvill)<sup>8</sup>.

Szkło wodne jest używane do dziś, mimo że powszechnie znane są jego wady. Podstawową wadą szkła wodnego jest to, że łącznie z jonami krzemianowymi w pory kamienia wprowadzane są jony Na<sup>+</sup> lub K<sup>+</sup>, które łącząc się z CO<sub>2</sub> i innymi kwasowymi zanieczyszczeniami powietrza tworzą sole rozpuszczalne w wodzie, które podczas wysychania obiektów wędrują ku powierzchni. Wada ta sygnalizowana jest przez wielu badaczy<sup>9</sup>. Powstałe sole uszczelniają powierzchniowe kapilary oraz tworzą wykwity solne, obserwowane na powierzchni. Zmieniają one wygląd estetyczny obiektu, lecz przede wszystkim są przyczyną poważnych zniszczeń kamieni.

#### SOLE KWASU KRZEMOFLUOROWEGO (FLUATY)

Do konsolidacji kamienia były stosowane zarówno kwas fluorokrzemowy (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), jak i rozpuszczalne w wodzie fluorokrzemiany (Me<sup>+2</sup>SiF<sub>6</sub> lub Me<sup>+3</sup><sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>). Są to najczęściej sole magnezu, cynku i glinu.

Roztwory fluorokrzemianów, mając odczyn kwaśny, reagują z węglanem wapnia (wapien i piaskowce o lepiszczu wapiennym) tworząc sole praktycznie nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie, jak CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> oraz bezpostaciową krzemionkę zgodnie z równaniem<sup>10</sup>:



W konserwacji fluaty znalazły zastosowanie już w XIX w.<sup>11</sup>. Po latach doświadczeń w 1921 r. Heaton<sup>12</sup> stwierdził, że skuteczność przeprowadzonych zabiegów jest różna: obok udanych, wiele nieudanych. W większości wypadków uszczelniano powierzchnie wytrącającymi się trudno rozpuszczalnymi fluorkami. Utwardzona w ten sposób powierzchnia po pewnym czasie złuszczała się. Szeroki przegląd nieudanych przykładów stosowania

<sup>6</sup> F. S. Barff, British Patent 2608, Oct. 26 1860; A. H. Church, British Patent 220, Jan. 28 1862; H. Darvill, British Patent 76, Jan. 10 1862.

<sup>7</sup> F. Renoz, British Patent 1215, April 23 1872.

<sup>8</sup> H. Darvill, op. cit.

<sup>9</sup> W. Brauer, op. cit.; G. G. Amoroso, *Consolidation et protection des pierres au moyen de produits minéraux et de résines synthétiques*, *Materiaux et constructions* 1956, nr 10, s. 91—95; W. Domaśkowski, *Badania nad wzmacnianiem osłabionych i zdeintegrowanych partii w kamiennych obiektach zabytkowych*, *Zesz. Nauk. UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo VII*, Toruń 1979, s. 23—40.

<sup>10</sup> E. Janczewski, *Chemiczna ochrona budowli*, Warszawa 1955, s. 11—14.

<sup>11</sup> L. Kessler, *A Process of Hardening Soft Limestones by Means of Fluoro-silicates*, *Inst. de France*, 1883, U.S. Patent 30 8263, Nov. 18 1884.

<sup>12</sup> N. Heaton, *The Preservation of Stone*, *J. Roy. Soc. Arts* 1921, nr 70.

fluatów przedstawia J. R. Clifton<sup>13</sup>. W ostatnich latach powraca się do badań nad zastosowaniem fluatów w konserwacji. Proponuje się stosowanie roztworów bardziej rozcieńczonych oraz wielokrotne zmywanie czy odsalanie obiektów po wzmocnieniu w celu usunięcia nadmiaru nie przereagowanego fluorokrzemianu oraz częściowo rozpuszczalnych produktów reakcji ( $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ).

#### ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE

Idea wprowadzania krzemionki jako nowego lepiszcza do zdeintegrowanego materiału porowatego jest nadal bardzo słuszna. Jednak dotychczasowe metody jej aplikacji okazały się nie tylko nieprzydatne, ale szkodliwe.

Pcszukiwano nowego źródła krzemionki. Wykonano m.in. prace nad stosowaniem stabilizowanych zoli kwasu krzemowego<sup>14</sup>. Nie dały one również do tej pory pozytywnego rezultatu. Stwierdzono, że zole nie mają zdolności penetracji drobnych kapilar, występujących m.in. w wapieniu pińczowskim. Natomiast piaskowiec mimo możliwości nasycenia dzięki większym średnicom porów nie wykazał wzrostu wytrzymałości. Prace te są nadal kontynuowane.

Rozwój w początkach XX w. chemii związków krzemorganicznych stworzył możliwość wprowadzenia krzemionki do materiałów porowatych w nowej postaci. Pierwsze prace wykonał A. P. Laurie, który w 1926 r. opatentował metodę zabezpieczania kamieni<sup>15</sup>. Otrzymany z czterochlorku krzemu czteroetoksylan rozpuszczał w lotnych rozpuszczalnikach (alkohol lub benzen) i tym roztworem nasyczał kamień. W kamieniu przebiegał proces hydrolitycznej polikondensacji czteroetoksylanu. Laurie stwierdził, że gdy roztwór estru przed rozpoczęciem hydrolizy był lekko zakwaszony, uwodniona krzemionka osadzała się w porach w formie szklistych warstw. Natomiast gdy roztwór miał odczyn lekko zasadowy, wytrącał się szybko miękki galaretowaty osad żelu krzemionkowego.

Z badań Lauriego wynika, że własności produktu polikondensacji czteroetoksylanu zależą od charakteru katalizatora. Produkt otrzymany przez autora w wyniku hydrolizy zasadowej nie nadawał się jako środek wzmacniający. Natomiast polisitoksan otrzymany podczas hydrolizy kwaśnej miał dobre własności mechaniczne, ale charakter katalizatora ograniczał jego zastosowanie do materiałów bezwęglanowych.

Pierwsze próby zastosowania czteroetoksylanu jako źródła krzemionki nie dały pozytywnych rezultatów, badania nad tym zagadnieniem prowadzone są nadal. W ostatnich latach w handlu pojawiło się wiele prepa-

<sup>13</sup> J. R. Clifton, *NBS Technical note*, 1118, May 1980, s. 17—18.

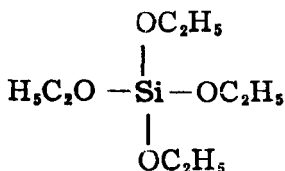
<sup>14</sup> W. Domastowski, *Badania nad wzmacnianiem...*

<sup>15</sup> A. P. Laurie, *Preservation of Stone*, U.S. Patent 1 607 762, Nov. 23 1926.

ratów krzemooorganicznych<sup>16</sup>. Znajdują one szerokie zastosowanie w pracach konserwatorskich, takich jak strukturalne wzmacnianie materiałów porowatych i hydrofobizacja.

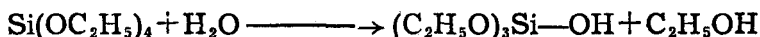
#### CZTEROETOKSYLAN I JEGO WŁASNOŚCI

Czteroetoksylan, ester etylowy kwasu ortokrzemowego o wzorze:

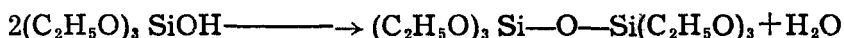


jest bezbarwną cieczą, rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych, tj. aceton, butanon, dioksan, alkohole. Nie jest rozpuszczalny w wodzie. Czteroetoksylan ulega hydrolizie nawet pod wpływem wilgoci z powietrza. Szybkość reakcji wzrasta, gdy przebiega ona we wspólnym dla wody i monomeru rozpuszczalniku (np. alkoholu metylowym, etylowym, dioksanie)<sup>17</sup>.

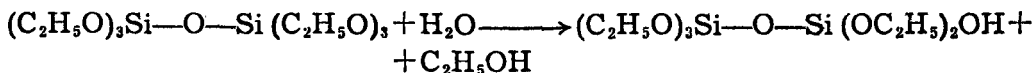
Po dodaniu uwodnionego alkoholu etylowego do czteroetoksylanu tworzą się produkty, które można opisać następującymi równaniami:



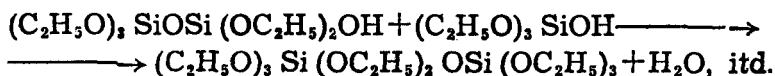
W pierwszym etapie hydrolizuje jedna grupa etoksyłowa i tworzy się trójetoksylanol, który kondensuje wg schematu:



W utworzonym dimerze hydrolizuje kolejna grupa etoksy:



Powstały silanol kondensuje z np. cząsteczką trójetoksylanolu tworząc cząsteczkę ośmioetoksytrójsiloksanu:



W wyniku hydrolizy kolejnych grup etoksy tworzą się wyżej skondensowane liniowe cząsteczki polisiloksanowe.

Szybkość procesu polikondensacji przewyższa szybkość hydrolizy<sup>18</sup> i dlatego dość długo nie udawało się wydzielić produktów pośrednich hy-

<sup>16</sup> W. Chvátal, *Vergleichende Untersuchung der wichtigsten modernen Steinkonservierungsmittel*, Maltechnik-Restaurator 1974, nr 2, s. 87—97.

<sup>17</sup> R. Aelion, A. Lobel, F. Einich, *Hydrolysis of ethyl silicate*, J. Am. Chem. Soc. 1950, nr 72, s. 5702—5712.

<sup>18</sup> K. A. Andrianov, *Kremniorganicheske soedinenija*, Moskwa 1955, s. 161 i n.

drolizy. Dopiero J. I. Rastorgujew i jego współpracownicy w 1977 r. przy zastosowaniu chromatografii gazowej zidentyfikowali trójetoksylanol jako produkt pośredni<sup>19</sup>.

Ilość wody wzięta do reakcji w istotny sposób wpływa na jakościowy i ilościowy skład kondensatu czteroetoksylanu. Istnieje prosta zależność określająca ilość jednostek strukturalnych w łańcuchu w początkowej fazie hydrolizy od ilości wody przy powolnym jej wprowadzaniu:

$$x = \frac{n}{n - m}$$

gdzie:

x — średnia ilość atomów krzemu w cząsteczkach,

n — ilość moli estru,

m — ilość moli wody.

Zależność ta traci sens, gdy  $n \approx m$ ; powstają wówczas produkty usieciowane.

Jak wyżej wspomniano, ilość dodanej wody ma wpływ na masę cząsteczkową powstających polisiloksanów, jednak nawet przy dużym nadmiarze wody nie dochodzi podczas hydrolizy do odszczepienia wszystkich grup etoksylowych. W trakcie hydrolizy 1 mola czteroetoksylanu z udziałem 1 mola wody 50% grup etoksylowych zawartych w monomerze ulega odszczepieniu. Gdy zastosowano duży nadmiar wody, reakcji uległo 80% grup<sup>20</sup>. Badania te potwierdzają obserwowane przez konserwatorów zjawisko długiego zachowywania własności hydrofobowych przez materiały wzmacniane preparatami opartymi na czteroetoksylanie<sup>21</sup>. Jest ono wywołane obecnością w utwardzonej żywicy znacznej ilości grup etoksylowych.

Jednym z najważniejszych czynników wpływających na kinetykę procesu hydrolizy a także strukturę i własności produktów jest pH środowiska reakcji. Najczęściej stosowanymi katalizatorami kwaśnymi są HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. W środowisku kwaśnym otrzymuje się stabilne, jednorodnie ciekłe kondensaty czteroetoksylanu o niskich lepkościach (1—3 mPa·s). Obecność środowiska alkalicznego również przyspiesza hydrolizę czteroetoksylanu. Jednak charakter hydrolizy jest inny niż w środowisku kwaśnym. Hydroliza w środowisku zasadowym przebiega wolniej i wymaga większego stężenia katalizatora, przy czym następuje szybka kondensacja produktów hydrolizy i wydziela się biały osad żelu krzemionkowego.

<sup>19</sup> J. I. Rastorguev i in., *O gidrolitičeskoj kondensacii tetraetoksylana*, *Žurnal Prikladnoj Chimii* 1977, nr 2, s. 2602.

<sup>20</sup> M. I. Gordanovič i in., *Chromatografičeskoj analiz etilisilikatov i ego gidrolizovannyh rostvov*, *Litejnoe prizvodstvo* 1976, nr 12, s. 26.

<sup>21</sup> W. Domaśowski, R. Mirowski, E. Orłowska, D. Sobkowiak, *Badania nad wzmacnianiem kamieni związkami krzemooorganicznymi*, *Materiały PKZ*, 1975, s. 12—23.

Stosowano NaOH, NH<sub>4</sub>OH, pirydynę jako katalizatory zasadowe. Badając ten typ hydrolizy w środowisku metanolu, etanolu stwierdzono wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika na szybkość procesu <sup>22</sup>.

Reasumując, na skład i własności kondensatu czteroetoksylanu wpływ będą miały:

- rodzaj i stężenie katalizatora,
- rodzaj rozpuszczalnika,
- ilość dodanej do hydrolizy wody.

W praktyce przemysłowej kondensaty czteroetoksylanu najczęściej otrzymuje się w wyniku reakcji prowadzonej w takich rozpuszczalnikach jak alkohol etylowy, propylowy, aceton, butanon wobec katalizatorów kwaśnych (HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). W ten właśnie sposób otrzymywane są preparaty do strukturalnego wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych, np.: Steinfestiger OH, dawniej Sandsteinverfestiger OH (firmy Wacker-Chemie), Silgel JEM prod. czechosłowackiej, Dinasil 51 firmy Nobel, Tegovakon prod. Goldschmidt AG.

Lepkość cieczy jest jedną z wielkości decydujących o zdolności penetracji w materiałach porowatych. Lepkość roztworu kondensatu czteroetoksylanu (1,28 mPas) jest niewiele większa od lepkości monomeru (0,6 mPas) i w porównaniu z innymi stosowanymi w konserwacji preparatami konsolidującymi bardzo niska. Między innymi dlatego preparat ten bardzo szybko jest podciągany kapilarnie przez materiały porowate, co potwierdzają dane przedstawione w tabeli. Porównano szybkość podciągania wody, cieczy która jest podciągana najszybciej, preparatu Steinfestiger OH i 10-procentowego roztworu Paraloidu B-72 w toluenie w wapieniu pińczowskim.

Tabela 1

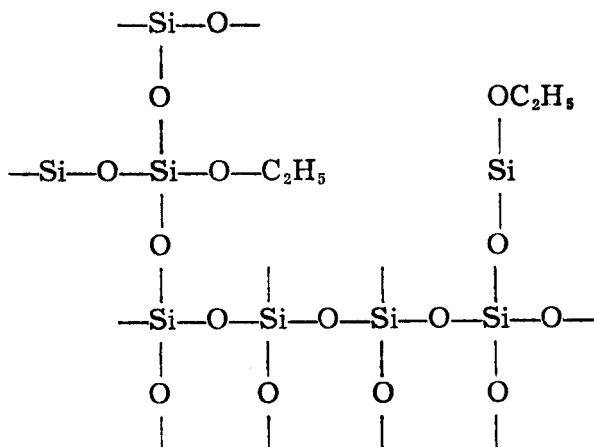
Szybkość podciągania kapilarnego preparatów konsolidujących w wapieniu pińczowskim

Preparat	Czas podciągania w min			
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm
Woda	2	9	16	25
Steinfestiger OH	5	18	39	57
Paraloid	28	92	195	260

Utwardzanie preparatów alkoksyluksanowych w strukturze materiału porowatego polega na reakcji hydrolitycznej polikondensacji preparatu pod wpływem wilgoci z kamienia i atmosfery. W wyniku tej reakcji tworzy się nierozpuszczalna, usieciowana żywica o przybliżonej strukturze:

<sup>22</sup> R. Aelion, op. cit.





Osadzona w materiale porowatym żywica zapewnia zachowanie przez materiał własności hydrofilnych i zdolności kapilarnego podciągania wody. Jest to główna zaleta preparatów opartych na skondensowanym czteroetoksylanie.

#### ZASTOSOWANIE CZTEROETOKSYLANU W PRACACH KONSERWATORSKICH

W latach dwudziestych i trzydziestych naszego wieku pojawiło się wiele patentów dotyczących zastosowania czteroetoksylanu do wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych. Do ich praktycznego zastosowania doszło znacznie później. Wcześniej (1932 i 1933) zastosowano skondensowany czteroetoksylan jako medium farb w malarstwie ściennym<sup>23</sup>. Jako jedni z pierwszych kondensat zastosowali Gutierrez i Siqueiros w Meksyku w 1947 r.; wykonali oni malowidło ścienne<sup>24</sup> na zewnątrz budynku National School for Teachers mające powierzchnię 400 m<sup>2</sup>. Gutierrez podaje również wiele przepisów utrzymywania medium tego typu.

Zastosowanie czteroetoksylanu do zabezpieczania kamiennych obiektów zabytkowych rozpoczęło się na terenie Anglii, gdzie do 1947 r. zabezpieczono m.in. kaplicę w Velley Forge, The Eternal Light Peace Monument w Gettysburgu, chaty z niewypalanej cegły w Wyoming National Park<sup>25</sup>.

Zadowolające efekty uzyskał Liberti<sup>26</sup> stosując częściowo skondensowany czteroetoksylan do konsolidacji greckich fortyfikacji w Caposopro-

<sup>23</sup> G. King, *Siliconesters and their Application to the Paint Industry*, The Oil and Colour Trades Journal 1929, nr 76, s. 1927—1932; W. Graulich, *Kieseläure Ester als Lackfarben-Grundkörper*, Nitrocellulose 1933, nr 4, s. 61—62.

<sup>24</sup> J. Gutierrez, *From Fresco to Plastics, New Materials for Easel and Mural Paintings*, National Gallery of Canada, Ottawa 1956.

<sup>25</sup> H. D. Cogan, C. A. Setterstrom, *Ethyl Silicates*, Industrial and Engineering Chemistry 1947, nr 39, s. 1364—1368.

<sup>26</sup> S. Liberti, *Consolidamento dei materiali da costruzione di monumenti antichi*, Bolletino dell Istituto Centrale del Restauro 1955, nr 21—22, s. 43—70.

no na Sycylii. Próbkę kontrolną były nasycane w Istituto Centrale del Restauro w Rzymie, a następnie eksponowano je na tarasie przez 3 lata. Efekty, jakie uzyskał autor, były lepsze niż przy zastosowaniu żywicy akrylowych.

Od lat pięćdziesiątych częściowo skondensowany czteroetoksylan jest szeroko stosowany do wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych. W 1958 r. konserwatorzy czechosłowaccy podjęli próbę impregnacji piaskowca (balustrady na fasadzie Belwederu w Pradze) za pomocą alkoholowego roztworu (35—65<sup>0</sup>/o) częściowo skondensowanego czteroetoksylanu i metyloetoksylanu z dodatkiem kilku kropel kwasu solnego. Roztwór wprowadzano do kamienia za pomocą iniekcji, smarowania i natryskiwania. Stwierdzono, że substancje te dobrze penetrują kamień, nie uszczelniają powierzchni i zwiększają wytrzymałość mechaniczną wzmacnianego materiału. Podali oni również jedno z pierwszych sposobów otrzymywania sztucznego kamienia stosując kondensat czteroetoksylanu jako spoiwo<sup>27</sup>. W Czechosłowacji preparaty te pod nazwą Silgel JHM i Silgel JEM są produkowane na skalę półtechniczną i stosowane do dziś.

W 1972 r. na symposium w Bolonii przedstawiono szeroką listę obiektów konserwowanych w USA<sup>28</sup> i RFN<sup>29</sup> za pomocą kondensatów czteroetoksylanu.

W latach siedemdziesiątych wiele firm chemicznych wyspecjalizowało się w przemysłowej produkcji żywicy alkoksyliloksanowych dla celów konserwatorskich. Są to: Wacker-Chemie GmbH, Dynamit Nobel AG, Goldschmidt AG, Bau- und Silikat Chemie (RFN), Union Carbide and Carbon Chemicals Corporation, Monsanto Company, Kodak Ltd. (USA), Rhone-Poulenc (Francja), Silicon (Organic) Developments Ltd. (Wielka Brytania). W Polsce Zakłady Chemiczne w Sarzynie produkują kondensat czteroetoksylanu stosowany jako medium antykorozyjnych farb cynkowych używanych w przemyśle stoczniowym.

Riederer opisuje zastosowanie estrów krzemowych w pracach konserwatorskich na terenie RFN, Japonii<sup>30</sup> i Cejlonu<sup>31</sup>. Kondensaty czteroetoksylanu, dzięki temu, że powodują zachowanie zdolności kapilarnego podciągania wody przez wzmocniony materiał, są stosowane powszechnie

---

<sup>27</sup> J. Błażej, *Pouzi organokremicitych latek pro konservaci a restauraci casti piscovcoveho zabradli letohradku v Kralovske Zahrade*, Zpravy Pamatkove Pece 1959, nr 3—4, s. 69—80.

<sup>28</sup> S. Z. Lewin, *Recent Experience with Chemical Techniques of Stone Preservation*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972, s. 139—144.

<sup>29</sup> J. Riederer, *The Conservation of German Monuments*, [w:] *The Treatment...*, s. 105—138; tenże, *Stone Conservation with Silicate Esters*, ICOM Meeting for Conservation 1972, 2—8 October, Madrid.

<sup>30</sup> Tenże, *Steinkonservierung in Japan*, Berliner Blitraege zur Archeometric 1978, nr 3, s. 143—150.

<sup>31</sup> Tenże, *Die Probleme der Steinkonservierung in Ceylon*, Maltechnik-Restauro 1977, nr 1, s. 41—50.

do wstępnych prac zabezpieczających znacznie zdeintegrowane fragmenty obiektu, które w trakcie dalszych prac konserwatorskich (oczyszczania, usuwania nawarstwień, odsalania) mogłyby ulec uszkodzeniu. Niekiedy konieczne jest wzmocnienie strukturalne fragmentu części, gdy pozostała część zachowała dobre własności mechaniczne i nie wymaga zabiegu wzmacniania. Wówczas również znajdują zastosowanie preparaty typu Steinfestiger OH.

Oprócz wyżej przedstawionego podstawowego zastosowania kondensatu czteroetoksylsilanu należy zauważyć próby jego zastosowania do innych prac konserwatorskich. Już w 1948 r. szwedzki uczony Jullander<sup>32</sup> traktował nie przeklejony papier gazowymi i ciekłymi: czterometoksylsilanem i czteroetoksylsilanem oraz kondensatem czteroetoksylsilanu. Zmiana własności uzyskana po zabiegu wzmacniania zapewnia odporność na działanie roztworów alkalicznych i dużą wytrzymałość mechaniczną. Według autora odpowiedzialne za te zmiany są wiązania poprzeczne utworzone przez związki konsolidujące pomiędzy łańcuchami celulozy.

Ciekawe prace nad zastosowaniem czteroetoksylsilanu do zabezpieczania mokrego drewna przeprowadził Semerak<sup>33</sup>. Wstępne eksperymenty przeprowadził na drewnie z Vaitootia Huahine w Polinezji. Przed zabiegiem wymagane jest jednak częściowe osuszenie drewna metodą ekstrakcji acetonem.

Czteroetoksylsilan znajduje również zastosowanie w kompozycji z żywicami epoksydowymi. Żywice epoksydowe mają dużą lepkość i dlatego słabo penetrują w materiały porowate. Zastosowano czteroetoksylsilan jako rozcieńczalnik aktywny żywicy epoksydowych. Stosowano 50-procentowe roztwory, np. Araldite DY 022 w czteroetoksylsilanie uzyskując roztwory o niskich lepkościach ok. 1 mPas, dobrze penetrujące w materiałach porowatych<sup>34</sup>.

Na zakończenie należy podkreślić, że w ciągu 50 lat, jakie minęły od pierwszych prac Lauriego, czteroetoksylsilan i jego alkilowe pochodne znalazły szerokie zastosowanie w pracach konserwatorskich. Prowadzone są równoległe badania nad zdolnością penetracji i rozłożenia tych preparatów konsolidujących w różnych materiałach kamiennych<sup>35</sup>, zmianą własności

<sup>32</sup> I. Jullander, *Treatment of Paper with Silicon Esters*, Nature 1948, nr 162, s. 300—301.

<sup>33</sup> C. Semrak, *Waterlogged Wood Preservation with Tetraethyl Orthosilicate*, [w:] *Paper from First Southern Hemisphere Conf. on Maritime Archaeology*, 1978, s. 150—151.

<sup>34</sup> R. A. Munnikendam, *The Combination of Low Viscosity Epoxy Resins and Silicone Esters for Consolidation of Stone*, [w:] *The Treatment...*, s. 197—200; R. A. Munnikendam, *A New System for the Consolidation of Fragile Stone*, *Studies in Conservation* 1973, nr 2, s. 95—97; W. P. Brauer, *op. cit.*

<sup>35</sup> A. Moncrieff, *The Treatment of Deterioration Stone with Silicone Resins*, *Interium Report*, *Studies in Conservation* 1976, nr 4, s. 179—191; R. Sneath, *op. cit.*

mechanicznych<sup>36</sup>, odpornością na działanie ciśnienia<sup>37</sup> krystalizacyjnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Wiele zagadnień dotyczących możliwości bezpiecznego stosowania czteroetoksylanu w pracach konserwatorskich zostało rozwiązanych, jednak niektóre pytania pozostają jeszcze bez odpowiedzi.

Jadwiga Łukaszewicz

#### DIE VERWENDUNG DES TETRAÄTHOXYSILANS BEI KONSERVIERUNG VON STEINDENKMÄLERN

(Zusammenfassung)

Der Artikel enthält eine Übersicht der Fachliteratur zum Thema der Verwendung von Siliziumverbindungen in Konservierungsarbeiten mit besonderer Berücksichtigung des Tetraäthoxysilans. Erörtert wurden seine Eigenschaften und der Mechanismus der hydrolytischen Polykondensation, der zur Erlangung von flüssigen Kondensaten führt.

Das teilweise kondensierte Tetraäthoxysilan bildet die Basis der siliziumorganischen Präparate zur Konsolidierung des desintergrierten Steins. Darüber hinaus wurde eine geschichtliche Übersicht der Verwendung des Tetraäthoxysilans zur Konservierung der Denkmalobjekte dargestellt.

---

D. D. K l e m m, *Scanning Electron Microscope Investigations on Impregnated Sandstone*, International Symposium, RILLEM, Paris, 5—9 June 1978, nr 5—7.

<sup>36</sup> W. D o m a s ł o w s k i, *Badania nad wzmacnianiem...*

<sup>37</sup> P. B e r t i, *Prove di laboratorio su elementi maltoni trattati con resine silikoniche*, Venezia 1979, s. 439—446; H. M a r s c h n e r, *Application of Salt Crystallisation Test to Impregnated Stone*, International Symposium, RILLEM, Paris, 5—9 June 1978, nr 3, 4.