

Preparat do konserwacji drewna archeologicznego i sposób konserwacji drewna.

Niniejszy wynalazek dotyczy preparatu do konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego, w szczególności drewnianych artefaktów wydobytych ze środowiska o wysokiej wilgotności, w szczególności z wody, gleby lub torfu. Wynalazek dotyczy również sposobu konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego preparatem według wynalazku. Konserwacja drewna preparatem według wynalazku ma na celu zapobieganie deformacjom, będącym konsekwencją powolnego lub przyspieszonego jego suszenia.

Głównym celem konserwacji mokrego drewna archeologicznego jest zapobieganie jego deformacjom, powstającym na skutek kolapsu ścian komórkowych w trakcie procesu suszenia. Istotna jest również konieczność zachowania oryginalnego wyglądu drewnianego zabytku. Zabieg konserwacji nie może przy tym osłabiać właściwości mechanicznych obiektu. Pożądane jest nawet wzmocnienie wytrzymałości mechanicznej drewna.

Na skutek korozji fizycznej, chemicznej i biologicznej drewniane obiekty zabytkowe tracą zarówno swoje właściwości fizyczne, jak i walory estetyczno-artystyczne. Jeśli procesy te nie zostaną świadomie powstrzymane przez zastosowanie właściwych działań konserwatorskich, z czasem zaczynają one zagrażać istnieniu historycznych obiektów zabytkowych. Bogactwo, jakim są materialne dowody historii związane z działalnością człowieka, jest niezwykle zróżnicowane, dlatego też nie ma uniwersalnych metod jego konserwacji.

Konserwacja drewnianych obiektów zabytkowych stanowi wyjątkowo trudne i złożone zagadnienie z pogranicza nauki, estetyki i sztuki. Obiekty tego rodzaju są zazwyczaj wyjątkowo kruche i nietrwałe z uwagi na zaawansowany stopień zniszczenia, spowodowany głównie działaniem czynników biotycznych, tj. przede wszystkim aktywnością grzybów rozkładających tkankę drzewną, rozwojem bakterii i owadów w niej żerujących. W związku z tym w konserwacji zabytków drewnianych absolutnym priorytetem jest ich konsolidacja, czyli

zachowanie integralności fizycznej drewna, przy jednoczesnym zachowaniu autentyczności obiektów [Tuduce-Traistaru i in. 2010].

Zabytki archeologiczne to zarówno te świeżo pozyskane ze stanowisk archeologicznych, jak również eksponowane w muzeach i zakonserwowane wiele lat wcześniej z użyciem różnego rodzaju środków i metod. Obiekty świeżo pozyskane z wody czy z gruntu, dla skutecznego wzmocnienia i zachowania stabilności wymiarowej, wymagają możliwości wprowadzenia preparatów konserwujących do drewna mokrego. Z kolei zabytki konserwowane wcześniej niejednokrotnie wymagają rekonserwacji czy nawet usunięcia wcześniej zastosowanych substancji, by uchronić tkankę drzewną przed dalszym rozkładem lub uzyskać bardziej satysfakcjonujące efekty estetyczne. Jeszcze inny problem stanowią obiekty archeologiczne, które na skutek badań najpierw odkopano, a po zakończeniu prac ziemnych ponownie zasypano. Wykazano, iż tego typu praktyki negatywnie wpływają na kondycję historycznego drewna, ponieważ w wyniku zaburzenia warunków anaerobowych oraz naturalnej równowagi wilgotnościowej dochodzi do wtórnego rozwoju grzybów i bakterii, co prowadzi do destrukcji tkanki drzewnej.

Do najczęściej dotychczas stosowanych metod konserwacji drewna archeologicznego należą między innymi: suszenie metodą alkoholowo-eterową, suszenie liofilizacyjne, tj. wymrażanie i sublimacja, powolne suszenie wraz z konserwacją olejem, metoda ałunowa, metoda konserwacji glikolem polietylenowym (PEG), metoda impregnacji żywicami syntetycznymi (rezolową, mocznikowo-formaldehydową) w mieszkach rozpuszczalników (alkohol, glikol, woda). Zapobieganie deformacjom drewna archeologicznego, powstającym na skutek kolapsu ścian komórkowych w trakcie procesu suszenia, możliwe jest również dzięki innym metodom opisanym w patentach (PL 130 387, US 5789087, US 6432553).

W chwili obecnej najbardziej popularnym środkiem do konserwacji mokrego drewna archeologicznego jest glikol polietylenowy (PEG), doskonale rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i w alkoholach (etanol, metanol czy izopropanol). PEG, zastępując cząsteczki wody, ma zdolność penetrowania w

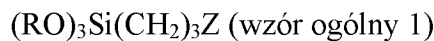
- głęb zdegradowanej tkanki drzewnej, wzmacniając jej strukturę i poprawiając stabilność wymiarową [Jensen i Schnell 2005]. Niestety w warunkach wysokiej wilgotności powietrza (powyżej 80%) higroskopijność PEG gwałtownie wzrasta, w efekcie czego zaimpregnowane nim drewno bardzo intensywnie chłonie wodę.
- 5 Prowadzi to do jego silnego spęcznienia i pęknięcia [Olek i in. 2016]. W warunkach oddziaływania wody ciekłej, rozpuszczalny w wodzie PEG ulega wymyciu. Drewno pozbawione substancji konsolidującej nieodwracalnie pęka, kurczy się i deformuje [Smith 2003]. Wykazano ponadto, iż PEG może reagować z innymi związkami chemicznymi, m. in. związkami żelaza i siarki, często obecnymi w
- 10 drewnie archeologicznym. W efekcie reakcji utleniania powstają niskocząsteczkowe kwasy organiczne (kwas mrówkowy, glikolowy, szczawiowy), powodujące zarówno depolimeryzację samego glikolu polietylenowego, jak i postępującą degradację zakonserwowanego nim obiektu [Almkvist 2013, Almkvist i Persson 2007, Sandström i in. 2005].
- 15 Najważniejsze wady dotychczas stosowanych metod konserwacji drewna archeologicznego to: nadmierny skurcz objętościowy i liniowy drewna w wyniku suszenia, prowadzący do deformacji pierwotnego kształtu obiektu, znacząca zmiana barwy względem naturalnej, niedostateczna ochrona przed korozją biologiczną i chemiczną, nadmierna higroskopijność prowadząca do zmian
- 20 objętościowych i w wyniku tego pęknięcia przy zmiennej wilgotności otoczenia, nadmierne uplastycznienie drewna, niepożądany wzrost ciężaru impregnowanego drewna, czas trwania konserwacji (źmudne i długotrwałe zabiegi związane z samym procesem konserwatorskim, jak i procesami wykończeniowymi, tj. suszeniem).
- 25 Nieoczekiwanie stwierdzono, że potencjalną alternatywą dla PEG są niektóre związki krzemoorganiczne, w tym alkoksylany. Do tej pory stosowane były one głównie w celu zwiększania trwałości drewna współczesnego, ograniczając jego hydrofilowość, a tym samym również podatność na biodegradację [Donath i in. 2006, Donath i in. 2007, Hill i in. 2004, Mazela i
- 30 in. 2014, Mai i in. 2004, Panov i in. 2009, Tshabalala i in. 2003, Xie i in. 2010]. Dzięki obecności grup reaktywnych, związki te mogą tworzyć z powierzchnią

drewna trwałe wiązania Si-O-C i Si-O-Si, obniżając jego hydrofilowość, a co za tym idzie, eliminując niepożądane cechy tego materiału, jak na przykład podatność na korozję biologiczną [Cappelletto i in. 2013]. Drewno nasycone roztworem alkoksylanów wykazuje odporność wobec grzybów rozkładu brunatnego. Potwierdzono również pozytywne działanie związków krzemooorganicznych na stabilizację wymiarową modyfikowanego nimi drewna [Smith 2002, Tejedor 2010]. Alkoksylany hydrolizują i kondensują zazwyczaj w środowisku wodnym, zatem w połączeniu z działaniem hydrofobizującym i fungistatycznym, potencjalnie stanowią skuteczne rozwiązanie w konserwacji mokrego drewna archeologicznego, będąc alternatywą dla tradycyjnie stosowanych środków, takich jak glikole polietylenowe. Zawartość wody w drewnie zapewnia hydrolizę alkoksylanów i związanie ich w tkance drzewnej, zapobiegając w ten sposób kolapsacji ścian komórkowych, a co za tym idzie, pękaniu i deformacjom drewna. Chemiczne związanie silanów z drewnem, w przeciwieństwie do dotychczas stosowanych rozwiązań, zapobiega ich wypłukiwaniu, dzięki czemu zabezpieczenie drewna archeologicznego przed wysychaniem i rozkładem biologicznym jest trwałe i skuteczne. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, w tym możliwość funkcjonalizacji, alkoksylany, a także inne organofunkcyjne silany oraz organofunkcyjne siloksany, okazują się być efektywnymi związkami służącymi stabilizacji wymiarowej, a przez to konserwacji mokrego drewna archeologicznego.

Efekt wzmocnienia drewna zależy od rozmieszczenia preparatu w elementach morfologicznych i mechanizmu związania z drewnem. Znane są dwie możliwości rozmieszczenia preparatu w strukturze drewna. W pierwszym przypadku polimer o dużej cząsteczce przenika jedynie do wnętrza komórek, natomiast w drugim przypadku polimer o małej cząsteczce lub monomer lokuje się we wnętrzu komórek i w ścianie komórkowej. Pierwszy przypadek dotyczy polimerów wielkocząsteczkowych, które wypełniają przestrzenie wolne w drewnie i w ten sposób zapobiegają zjawisku kolapsacji zdegradowanych komórek drewna. Drugi przypadek, choć daje oczekiwane zachowanie pierwotnego kształtu obiektu, powoduje znaczny wzrost masy drewna.

Celem wynalazku było opracowanie preparatu do konserwacji drewna archeologicznego i zabytkowego, pozbawionego wad preparatów dotychczas stosowanych. Celem było również zachowanie zasady o nienaruszalności walorów estetycznych związanych z formą, strukturą, barwą oraz, w określonym zakresie, zasady odwracalności procesu konserwatorskiego.

Preparat do konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego według wynalazku zawiera organofunkcyjny silan o wzorze ogólnym 1



gdzie R oznacza CH_3 lub C_2H_5 , a Z oznacza SH albo SCN albo $S_4(CH_2)_3Si(OR)_3$,
 10 rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie wybranym spośród alkoholi, ketonów i węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych, korzystnie wybranym spośród metanolu, etanolu, propanolu, izopropanolu, acetonu, pentanu, heksanu, toluenu i benzenu .

Sposób konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego
 15 preparatem do konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego według wynalazku polega na wprowadzeniu do drewna roztworu organofunkcyjnego silanu o wzorze ogólnym 1 $(RO)_3Si(CH_2)_3Z$, gdzie R oznacza CH_3 lub C_2H_5 , a Z oznacza SH albo SCN albo $S_4(CH_2)_3Si(OR)_3$ i wysuszeniu próbki drewna. Roztwór organofunkcyjnego silanu o wzorze ogólnym 1
 20 wprowadza się do mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego dowolną znaną metodą, korzystnie metodą zmiennociśnieniową i/albo poprzez moczenie i/albo poprzez smarowanie. Korzystnie, metoda zmiennociśnieniowa obejmuje co najmniej 4 cykle zmiennego ciśnienia, przy czym każdy cykl obejmuje od -0,05 do -0,1 MPa przez 10 do 60 min., a następnie 0,6 do 1,2 MPa przez 1 do 10
 25 godzin. Korzystnie, metoda zmiennociśnieniowa obejmuje 6 cykli zmiennego ciśnienia, przy czym każdy cykl obejmuje -0,1 MPa przez 30 min., a następnie 1 MPa przez 6 godz. Korzystnie, po nasyceniu drewno suszy się w temperaturze pokojowej przez 1 tydzień. Korzystnie, drewno przed wprowadzeniem roztworu organofunkcyjnego silanu o wzorze ogólnym 1 zostaje poddane dehydratacji,
 30 korzystnie w 96% alkoholu etylowym. Zakonserwowane drewno może zostać

powtórnie zdeponowane w miejscu wydobycia obiektu lub innym wilgotnym środowisku.

Silan w postaci alkoholowego roztworu zostaje wprowadzony do konserwowanego drewna, dzięki czemu proces hydrolizy i kondensacji zachodzi dopiero po wnikięciu roztworu w głąb konserwowanego materiału. Wskutek nasycenia drewna archeologicznego bezpośrednio pochodną organofunkcyjną siloksanu wytworzoną *in situ* z organofunkcyjnego silanu o wzorze ogólnym 1, uzyskuje się wzmocnienie samych ścian komórkowych, które decydują o wytrzymałości mechanicznej drewna. Wypełniający w drewnie wolne przestrzenie rozpuszczalnik ulega następnie odparowaniu. Taki mechanizm wzmocnienia zdegradowanej tkanki drzewnej jest istotnie różny od sposobu działania rozwiązań dotychczas stosowanych (tj. przede wszystkim PEG). Preparat do konserwacji mokrego drewna archeologicznego i zabytkowego według wynalazku posiada w swojej strukturze ugrupowania umożliwiające wiązanie z włóknami celulozowymi oraz grupy funkcyjne nadające określone właściwości (np. hydrofobowość czy zwiększoną odporność na biodegradację) lub umożliwiające sieciowanie i tym samym poprawę stabilizacji wymiarowej.

Zaletami preparatu do konserwacji drewna i sposobu konserwacji drewna archeologicznego i zabytkowego według wynalazku jest zapewnienie stabilności wymiarowej drewnianego obiektu, ograniczenie higroskopijności drewna, zwiększenie odporności na biodegradację, zachowanie niskiej masy drewna oraz zachowanie właściwości mechanicznych. Sposób można stosować do konserwacji drewna uprzednio konserwowanego glikolem polietylenowym lub innymi metodami.

25

Wynalazek przedstawiono szczegółowo w poniższych przykładach realizacji.

Przykład I

30 Preparat do konserwacji drewna otrzymano w wyniku rozcieńczenia 3-merkaptopropylotrimetoksyilanu w alkoholu metylowym do stężenia 50%.

Do konserwacji wykorzystano drewno archeologiczne, wycięte z przyrdzeniowej części belki wiązowej wydobytej z Jeziora Lednickiego, datowanej na 10-11 wiek. Wyniki analizy chemicznej potwierdziły wysoki stopień degradacji badanego drewna. Zawartość celulozy w mokrym drewnie archeologicznym wynosiła 5,1% w warstwach zewnętrznych oraz ok. 7% w warstwie przyrdzeniowej. Świadczyło to o wysokim stopniu zniszczenia tkanki drzewnej. Dla porównania, współczesne drewno wiązu zawiera ok. 50% tego składnika [Unger i in. 2001]. Współczynnik H/L (stosunek holocelulozy do ligniny), uważany jako szczególnie użyteczny wskaźnik stopnia rozkładu drewna [Pizzo i in. 2010], wynosił odpowiednio 0,12 dla warstw zewnętrznych i 0,16 dla warstwy przyrdzeniowej mokrego drewna archeologicznego. Dla współczesnego drewna wiązu wartość ta wynosi 3,31 [Unger i in. 2001]. Niska wartość H/L wskazuje na znaczną degradację badanego drewna, potwierdzając wyniki analizy parametrów fizycznych. Użyte do impregnacji próbki drewna archeologicznego miały wymiary 20x20x10 mm i były poddane uprzedniej dehydratacji w 96% etanolu.

Do impregnacji mokrego drewna archeologicznego zastosowano 50% roztwór 3-merkaptopropylotrimetoksylanu w alkoholu metylowym. Roztwór impregnacyjny wprowadzono do drewna archeologicznego metodą zmiennociśnieniową. Impregnacja ciśnieniowa obejmowała 6 cykli zmiennego ciśnienia (-0,1 MPa przez 30 min., następnie 1 MPa przez 6 godz.), podczas których próbki cały czas zanurzone były w roztworze impregnacyjnym. Po nasyceniu próbki suszono w temperaturze pokojowej przez 1 tydzień. Wszystkie próbki zwymiarowano w trzech kierunkach anatomicznych przed i po impregnacji i po wysuszeniu. w ten sposób obliczono skurcz liniowy oraz współczynnik stabilności wymiarowej (ASE – ang. *anti-shrink efficiency*). ASE = 100% oznacza, że drewno nie uległo deformacji. Wartości powyżej 100% wskazują na pęcznienie, natomiast poniżej 100% oznaczają kurczenie się drewna. Próbkę kontrolną stanowiło drewno archeologiczne niezaimpregnowane. Materiałem referencyjnym było drewno archeologiczne nasycone glikolem polietylenowym, tradycyjnie stosowanym w konserwacji tego rodzaju drewna, dla którego wartości

ASE oscylują w granicach 90-100%. ASE dla próbek drewna impregnowanych 50% roztworem metanolem 3-merkaptopropylotrimetoksylanu wahał się od 97,4% (ASE dla przekroju poprzecznego) do 98,6% (ASE objętościowy).

5 Przykład II

Preparat do konserwacji drewna otrzymano w wyniku rozcieńczenia bis[3-(trietoksylilo)propylo]tetrasiaczku w alkoholu etylowym do stężenia 60%. Do konserwacji wykorzystano drewno archeologiczne opisane w przykładzie I.

Do impregnacji mokrego drewna archeologicznego zastosowano 60% roztwór bis[3-(trietoksylilo)propylo]tetrasiaczku w alkoholu etylowym. Roztwór impregnacyjny wprowadzono do drewna archeologicznego metodą zmiennociśnieniową. Impregnacja ciśnieniowa obejmowała 6 cykli zmiennego ciśnienia (-0,1 MPa przez 30 min., następnie 1 MPa przez 6 godz.), podczas których próbki cały czas zanurzone były w roztworze impregnacyjnym. Po nasyceniu próbki suszono w temperaturze pokojowej przez 1 tydzień. Otrzymane próbki wymiarowano jak w Przykładzie 1. ASE dla próbek drewna impregnowanych 60% etanolem roztworem bis[3-(trietoksylilo)propylo]tetrasiaczku wahał się od 70,6% (ASE dla przekroju poprzecznego) do 74,3% (ASE objętościowy).

20

Przykład III

Preparat do konserwacji drewna otrzymano w wyniku rozcieńczenia 3-tiocyanianopropylotrimetoksylanu w alkoholu metylowym do stężenia 40%. Do konserwacji wykorzystano drewno archeologiczne opisane w przykładzie I.

25 Do impregnacji mokrego drewna archeologicznego zastosowano 40% roztwór 3-tiocyanianopropylotrimetoksylanu w alkoholu metylowym. Roztwór impregnacyjny wprowadzono do drewna archeologicznego metodą zmiennociśnieniową. Impregnacja ciśnieniowa obejmowała 6 cykli zmiennego ciśnienia (-0,1 MPa przez 30 min., następnie 1 MPa przez 6 godz.), podczas 30 których próbki cały czas zanurzone były w roztworze impregnacyjnym. Po nasyceniu próbki suszono w temperaturze pokojowej przez 1 tydzień. Otrzymane

próbki wymiarowano jak w Przykładzie 1. ASE dla próbek drewna impregnowanych 40% metanolem roztworem 3-tiocyanianopropylotrimetoksyilanu wahał się od 71,1% (ASE dla przekroju poprzecznego) do 62,7% (ASE objętościowy).