

Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania.

Przedmiotem wynalazku jest środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania.

Współczesna ochrona i konserwacja zabytków, stanowiących dziedzictwo kulturowe w coraz szerszym zakresie wykorzystuje interdyscyplinarną wiedzę, narzędzia i techniki. Ma to szczególne znaczenie w przypadku konserwacji i restauracji drewnianych obiektów zabytkowych, w których w wyniku korozji fizycznej, chemicznej i biologicznej, zaszły zmiany zarówno właściwości technicznych, jak i estetyczno-artystycznych. Drewno zabytkowe, w zależności od warunków termiczno-wilgotnościowych w jakich się znajduje, zmienia swoją strukturę, kształt, wymiary, a także barwę, rysunek i fakturę. Jeżeli procesy te nie są świadomie powstrzymywane odpowiednimi działaniami konserwatorskimi, z czasem zaczynają zagrażać istnieniu obiektów zabytkowych, prowadząc do ich destrukcji.

Od lat 50. ubiegłego wieku w dziedzinie konserwacji-restauracji do wzmacniania zniszczonego drewna upowszechniano stosowanie żywic sztucznych. Do szerokiej praktyki wprowadzono m.in. polichlorek winylu, znany pod handlową nazwą Vinoflex, poliocetan winylu, a następnie kopolimery akrylowe typu Osolan, żywice epoksydowe itp. Na tle wcześniej stosowanych klejów glutynowych, żywic naturalnych i wosków, materiały te miały wiele zalet, dlatego ich wprowadzenie uważano wówczas za wielkie osiągnięcie. Z czasem okazało się, że mają one istotne wady, a sam zabieg wzmacniania metodą impregnacji obciążony jest bardzo niekorzystnymi oddziaływaniami ubocznymi. Obecnie nadal powszechnie stosuje się metodę impregnacji zniszczonego drewna żywicami sztucznymi (np. Paraloid B-72 do drewna suchego). W wielu przypadkach prace konserwatorskie prowadzone z wykorzystaniem dotychczasowych preparatów nie przynosiły oczekiwanych rezultatów. Przede wszystkim dotyczy to braku poprawy właściwości wytrzymałościowych konserwowanego drewna, ale także negatywnego oddziaływania na wykończenie powierzchni drewnianego zabytku (tj. malatura, polichromia, itp.).

Drewno charakteryzuje się anizotropową budową i dużym powinowactwem do wody. Obie te cechy bezpośrednio przekładają się na stabilność wymiarową drewnianego zabytku, a tym samym na jego trwałość względem czynników biologicznego rozkładu. Zwiększona sorpcja wody wpływa również na obniżenie właściwości wytrzymałościowych obiektów zabytkowych. Obecnie stosowane środki do konserwacji drewna nie łączą w sobie obydwu, tak ważnych z punktu widzenia trwałości obiektu, funkcji tj. hydrofobizacji powierzchni i konsolidacji naruszonej struktury.

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 głąb 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. 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 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].

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 objętościowych i w wyniku tego pękania przy zmiennej wilgotności otoczenia, nadmierne uplastycznienie drewna, niepożądany wzrost ciężaru impregnowanego drewna, czas trwania konserwacji (żmudne i długotrwałe zabiegi związane z samym procesem konserwatorskim, jak i procesami wykończeniowymi, tj. suszeniem).

Nieoczekiwano stwierdzono, że alternatywą dla PEG są niektóre związki krzemooorganiczne, 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 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 wiązanie ich w tkance drzewnej, zapobiegając w ten sposób kolapsacji ścian komórkowych, a co za tym idzie, pękaniu i deformacjom drewna. Chemiczne wiązanie silanów z drewnem, w przeciwieństwie do dotychczas stosowanych rozwiązań, zapobiega ich wyłukiwaniu, 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.

Znane są także polimery, których zastosowanie w konserwacji zabytków, zwłaszcza drewnianych, potencjalnie niesie ze sobą korzyści w postaci wykorzystania mniej agresywnego komponentu, jaki po konserwacji emitowany jest do otoczenia.

Jednym z takich polimerów jest skrobia, która jest postrzegana jako jeden z najbardziej atrakcyjnych biopolimerów ze względu na swoją dostępność oraz niską cenę (0,25-0,6 USD/kg). Jest to polisacharyd pochodzenia roślinnego, którego źródłem są m.in. korzenie (np. słodkie ziemniaki, tapioka), bulwy (np. ziemniaki), łodygi (np. sago palmowe), ziarna zbóż (np. kukurydza, ryż, pszenica, jęczmień, owies, sorgo) i nasiona strączkowe (np. groch i fasola) [Swinkels 1985]. Posiada ona właściwości termoplastyczne, jest biodegradowalna i nadaje się do recyklingu. Wadami materiału są natomiast niskie właściwości mechaniczne, duża sorpcja wilgoci oraz kruchość, które sprawiają że jej wykorzystanie przemysłowe jest ograniczone [Mariana i in.]. W szczególności poszukuje się nowych metod modyfikacji skrobi prowadzących do obniżenia jej właściwości sorpcyjnych, a co za tym idzie zwiększenia właściwości hydrofobowych.

Skrobia jest produktem szeroko rozpowszechnionym w przemyśle. W największej ilości stosowana jest w sektorze spożywczym jako wypełniacz, środek wiążący i regulator lepkości oraz w papierniczym jako środek pomocniczy modyfikujący właściwości wytworów papierowych [Dzwonkowski 2003]. Skrobia natywna lub modyfikowana – kationowa, dodawana jest do masy papierniczej w celu zwiększenia jej wytrzymałości, jako środek wiążący oraz nadania właściwości hydrofobowych. Ze względu na duże straty skrobi (niską retencję szczególnie skrobi natywnej), znacznie bardziej popularne jest dodawanie skrobi w postaci filmu na wcześniej uformowany papier na prasie zaklejającej maszyny papierniczej (surface sizing). Metoda ta pozwala w sposób znaczący wzmocnić powierzchnię papieru i poprawić jej parametry wytrzymałościowe przy minimalnych stratach substancji [Biricik i in.2011]. Podobnie jak w przypadku zaklejania w masie, tak przy zaklejaniu powierzchniowym lepsze skonsolidowanie materiału i w efekcie wyższą wytrzymałość uzyskuje się przy użyciu skrobi kationowej, która zapewnia mocniejsze wiązania pomiędzy włóknami [Glittenberg i Becker 1998], ze względu jednak na niską cenę przy produkcji papieru używa się głównie skrobi natywnej. Największą zaletą skrobi w aspekcie konsolidacji powierzchni są jej właściwości adhezyjne, możliwość swobodnej regulacji lepkości poprzez zmianę stężenia oraz stopnia polimeryzacji. Skrobia używana jest także jako baza do substancji powlekających. Przykładem może być bio-lateks bazujący na skrobi zawierający w składzie plastyfikatory, zmiękczacze, odpieniacze oraz PVA jak w patencie CN105696412A lub z dodatkiem pigmentów i wypełniaczy np. US3869296A. Znane jest zastosowanie modyfikacji powierzchni płyt wykonanych z wełny mineralnej patent US4175149A, w którym utrwalona termicznie powłoka bazująca na skrobi z dodatkiem mocznika, tworzyła twardą sztywną i cienką zewnętrzną warstwę nadającą wytworowi podwyższone parametry wytrzymałościowe. Cunha i Gandini [2010a] szczegółowo omówili możliwości związane z hydrofobizacją polisacharydów, a w szczególności celulozy. Autorzy przedstawili szereg metod zwiększania odporności celulozy na

działanie wody dzieląc je na dwie grupy tj. modyfikację chemiczną oraz impregnację. Pomimo licznych doniesień świadczących o możliwości zwiększania właściwości hydrofobowych celulozy (m.in. wykorzystanie dimerów ketonu alkidowego, reakcji transestryfikacji, modyfikacji i impregnacji silanami), stwierdzono że zagadnienie to jest nadal na początkowym etapie badań i konieczne są dalsze prace w tym zakresie. Najczęściej wykorzystywanymi metodami hydrofobizacji skrobi są modyfikacje chemiczne prowadzące do powstania estrów skrobi na drodze reakcji estryfikacji bądź transestryfikacji. W metodzie tej efekt hydrofobowości osiągnięto poprzez obniżenie energii powierzchniowej (w szczególności jej składowej polarnej) związanej z zastąpieniem grup hydroksylowych mniej polarnymi ugrupowaniami estrowymi [Cunha A. Gandini A. 2010]. Thiebaud i wsp. [1997] opisali metodę estryfikacji skrobi organicznymi związkami zawierającymi łańcuchy ośmio- i dziesięciowęglowe dzięki czemu powstały produkt charakteryzował się wyższą hydrofobowością (kąt zwilżania 85-95°). Chi i wsp. [2007] wykorzystując bezwodnik bursztynowy (Dodecenył succinic anhydride) na drodze reakcji katalitycznej w środowisku zasadowym otrzymali zmodyfikowaną skrobię o właściwościach superhydrofobowych (kąt zwilżania 123°). Z opisu wynalazków US2961339A oraz US4540777 znane są rozwiązania, w których wytworzono nową sypką skrobię modyfikowaną alkalisilanami w postaci soli metali alkalicznych. W opisach tych granulowaną skrobię najpierw traktowano wodnym roztworem soli metali alkalicznych alkilokrzemianów, takich jak metylo-krzemian sodu, a następnie suszono powietrzem w temperaturze zbliżonej do pokojowej. Efektem modyfikacji było zwiększenie hydrofobowości wysuszonych granulek powstałych na skutek interakcji występujących pomiędzy powierzchnią skrobi i alkilosilanu podczas suszenia. Ponadto nowa silikonowana skrobia ziarnista, charakteryzowała się obojętnym odczynem pH, a w postaci suchego proszku posiadała właściwości mobilności i przepływu prawie równe płynom. Jeszcze inną korzystną cechą produktu było to, że był on odporny na działanie wody w temperaturach do 50°C. Dodanie zmodyfikowanej skrobi do wody w temperaturze jej żelowania (lub w jej pobliżu) powoduje, że nabiera ona zdolności do tworzenia gładkich past i dyspersji. Według wynalazku modyfikowana skrobia nie charakteryzowała się zwiększonymi właściwościami wytrzymałościowymi. Wynalazek opisany w US3071492 przedstawia metodę otrzymania skrobi w postaci sproszkowanej i podwyższonych właściwościach hydrofobowych. Hydrofobizację osiągnięto poprzez dodanie wodorozpuszczalnych silikonów. Mieszaninę hydrofobową przygotowano w temperaturze niższej niż temperatura kleikowania/żelowania skrobi (<60°C). Z opisu wynalazku EP0119507A1 znane jest rozwiązanie modyfikacji skrobi za pomocą silanów. Modyfikację przeprowadza się doprowadzając do kontaktu skrobi w obecności wodorotlenków metali alkalicznych lub glinianów metali alkalicznych do hydrolizatów silanów. Korzystnie zachodzi to w wodnym roztworze hydrolizatu silanu, przy czym dodatki można stosować albo w postaci roztworu wodnego,

albo w postaci stałej. Glinian lub wodorotlenek metalu alkalicznego musi być obecny co najmniej w takiej ilości, aby na jeden mol silanu znajdował się 0,4 mola glinianu. Opis wynalazku zawiera opis modyfikacji zarówno z alkiloalkoksylanami, jak i z organofunkcyjnymi alkoksylanami. Według autorów wynalazku zmodyfikowana skrobia wykazuje lepsze właściwości przetwórcze niż odpowiednia niemodyfikowana skrobia. Patent WO2015/004593 opisuje innowacyjną metodę wytwarzania bioelastomeru zawierającego usieciowaną matrycę, w której rozproszono fazę organiczną. Bioelastomer składa się z usieciowanych polisiloksanów, w których rozproszono skrobię. Związki krzemooorganiczne zawierały grupę acetylową, która w trakcie procesu acetylowała skrobię, w efekcie czego uzyskano hydrofobowy bioelastomer.

Patent US5009648 przedstawia wynalazek w postaci woreczków do stomii, które wykonano ze skrobi oraz polietylenu wraz z dodatkiem związków krzemooorganicznych zwiększających hydrofobowość otrzymanego produktu. Opisane powyżej metody pozwalają na modyfikację skrobi prowadzącą do zwiększenia jej hydrofobowości. Powyżej opisane wynalazki nie odnoszą się do właściwości wytrzymałościowych modyfikowanej skrobi, oraz zmian wytrzymałości materiału zabezpieczonego modyfikowaną skrobią. Zagadnienie to jest o tyle istotne, że z praktyki związanej z preparatyką konserwatorską i z doniesień literaturowych wiadomo, że część związków krzemooorganicznych obniża właściwości wytrzymałościowe zabezpieczonych materiałów lignocelulozowych. Obecnie brak jest kompleksowych opracowań dotyczących poprawy właściwości wytrzymałościowych oraz na temat potencjalnych korzyści wynikających z modyfikacji skrobi związkami krzemooorganicznymi. Literatura przedmiotu koncentruje się na obu zagadnieniach oddzielnie, a modyfikację skrobi wykonuje się albo w zakresie zwiększenia jej hydrofobowości, albo w zakresie zwiększenia jej właściwości wytrzymałościowych.

Metody konsolidacji materiałów ligno-celulozowych wykorzystują nanocelulozę otrzymywaną w wyniku różnych procesów (CNF – nanoceluloza włóknista, CNC – nanoceluloza krystaliczna, BC – nanoceluloza bakteryjna). Doniesienia literaturowe [m.in. Santos i in. 2016; Völkel i in., 2017,] opisują nowe metody stabilizacji papierów historycznych za pomocą zawiesin nanocelulozy. Pod względem właściwości wytrzymałościowych konserwacja papieru za pomocą nanocelulozy przyniosła podobne efekty jak w przypadku powszechnie stosowanej konserwacji z użyciem papieru japońskiego. Herrera i in. [2017] badali możliwości wzmocnienia wytworów papierniczych za pomocą nanocelulozy natywnej i nanocelulozy plastyfikowanej sorbitolem. Mechaniczne właściwości papieru, jak również właściwości barierowe i stabilność termiczna zostały zwiększone poprzez dodanie nanocelulozy. CNF i CNC zostały wykorzystane jako środki wzmacniające do powlekania chińskiego papieru tj. materiału powszechnie stosowanego do konsolidacji powierzchni obiektów zabytkowych (np. książek, map, dokumentów,

rycin i obrazów). Papier chiński poddany obróbce CNF i CNC charakteryzował się wyższą wytrzymałością na zginanie, rozciąganie oraz wyższym oporem naddarcia i przedarcia. Dodatki nanocelulozy zwiększyły również gładkość powierzchni i właściwości barierowe powlekanego papieru [Brodin i in. 2014]. Zabezpieczenie obrazów olejnych CNC zwiększało ich stabilność wymiarową. Ponadto powłoka nałożona na obrazy olejne pokryte CNC zachowała przezroczystość nawet przy wysokiej (30%) zawartości CNC [Cataldi i in. 2015].

Z kolei nanoceluloza modyfikowana metakrylo-siloksanami jest traktowana jako potencjalny czynnik zmniejszający sorpcję wody w drewnie [Cataldi i in. 2017]. CNC modyfikowana kationowym środkiem powierzchniowo czynnym wprowadzona do układu powlekającego, spowodowała poprawę właściwości barierowych i właściwości optycznych powłok nanokompozytowych [Kaboarani i in. 2016]. Dodanie CNC i CMF (celulozy mikrowłóknistej) zwiększyło odporność powierzchni drewna na zarysowania. Odporność na zarysowania zewnętrznej powłoki została zwiększona nawet o 25% [Veigel i in. 2014].

Z patentu CN107779122A znane jest rozwiązanie otrzymywania kleju skrobiowego zawierającego nanocelulozę. Spoiwo takie charakteryzowało się dobrą wodoodpornością, dobrą stabilnością podczas przechowywania, doskonałą przyczepnością początkową, dobrą przyczepnością, dobrą sypkością oraz dobrą odpornością na koagulację. Korzystnie, środek sieciujący może zawierać poliakryloamidy, trietanolaminy, jeden lub więcej silanów zawierających grupy epoksydowe. Środek według patentu nie jest stosowany jako środek hydrofobizujący i konsolidujący powierzchnię, ale jako substancja spajająca o podwyższonej odporności na działanie wody.

W literaturze przedmiotu dostępne są opracowania skoncentrowane na wykorzystaniu nanocelulozy i skrobi do wytwarzania żywic na bazie nanocelulozy i opakowań biodegradowalnych o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych (CN104098882A, WO2013133436A1). Rozwiązania te charakteryzują się natomiast niską trwałością, ze względu na przewidziany, konkretnie ustalony czas cyklu życia produktu.

Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania według wynalazku polega na wprowadzeniu do drewna lub naniesieniu na jego powierzchnię środka zawierającego mieszaninę skrobi i nanocelulozy, modyfikowaną alkiloalkoksylsilanem. Efektem zabezpieczenia środkiem do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych jest konsolidacja zniszczonej powierzchni drewna, zwiększenie właściwości wytrzymałościowych całego obiektu drewnianego, oraz zwiększenie właściwości hydrofobowych (tj. uodpornienie na dalszą erozję powodowaną przez wodę higroskopijną i wodę ciekłą) drewnianych obiektów zabytkowych, w szczególności eksponowanych na działanie czynników atmosferycznych. Nieoczekiwane zwiększenie

właściwości hydrofobowych zabezpieczonego drewna zabytkowego zwiększyło jego odporność na degradację fotolityczną oraz działanie grzybów zasiedlających drewno.

Korzystnie zawartość skrobi wynosi od 0,1% do 25% (w/w). Przy czym w innym korzystnym przykładzie wykonania skrobia to skrobia kationowa i/lub karboksymetyloceluloza. Korzystnie środek zawiera nanocelulozę (krystaliczną, włóknistą, bakteryjną) w ilości 0,01% do 10%. Korzystnie zawartość alkiloalkoksylanu wynosi od 0,01% do 25%. Jako alkiloalkoksylan należy stosuje się tetrametoksy-, tetraetosy-silan i/lub trimetoksy-, trietoksy-silan, z alkilowym łańcuchem bocznym zawierającym od 1 do 8 atomów węgla. Rozpuszczalnik polarny, w szczególności woda, uzupełnia skład środka do konserwacji do 100%. Dla zwiększenia efektu działania środek może zawierać zasadę zmieniającą pH roztworu powyżej 7 (np. NaOH).

Korzystnie dla zwiększenia efektu działania, preparat zawiera katalizator w postaci acetyloacetonianów (np. acetyloacetonian glinu) ilości od 0,000% do 5%. Korzystnie gdy preparat zawiera także fungicydy i inne biocydy rozpuszczalne w układach wodnych przeznaczone do stosowania w produktach typu PT7 i PT8 zgodnie z BPR (Biocidal Product Regulations). Domieszki fungicydów i biocydów można wprowadzać zgodnie z wytycznymi BPR.

Korzystnie metoda wytworzenia środka do konserwacji drewna polega na podgrzaniu i skleikowaniu skrobi do której wprowadzony zostaje alkiloalkoksylan lub ich mieszanina oraz nanoceluloza. Dla zwiększenia efektu działania, do środka ochrony wprowadza się zasadę regulującą pH i/lub katalizatory.

Metoda wytworzenia środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych według wynalazku polega połączeniu mieszaniny skrobi i nanocelulozy, modyfikowanych *in situ* odpowiednimi silanami wybranymi spośród: tetrametoksy-silan i/lub tetraetoksy-silan i/lub trimetoksy-silan z łańcuchem węglowym zawierającym od 1 do 8 atomów węgla i/lub trietoksy-silan z łańcuchem węglowym zawierającym od 1 do 8 atomów węgla, w obecności odpowiednich katalizatorów i w warunkach  $\text{pH} > 7$ . Środek do konserwacji charakteryzuje się tym, że do impregnacji drewna stosuje się mieszaninę przygotowaną według metody opisanej powyżej. Metoda impregnacji obiektów zabytkowych może być realizowana przy wykorzystaniu prostych metod powierzchniowych (np. moczenie, zanurzenie, smarowanie) lub wgłębnych (metody ciśnieniowe).

W szczególności wytworzenie środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych według wynalazku polega na doprowadzeniu do skleikowania, w temperaturze od 50 do 85°C, korzystnie w temperaturze 75°C, mieszaniny zawierającej od 0,1% do 25% (w/w) skrobi, w szczególności w obecności dodatku nie mniej niż 0,3% w/w wodorotlenku sodowego i zmodyfikowaniu skrobi alkiloalkoksylanem, którego ilość powinna wynosić od 0,01% do 25%. Jako alkiloalkoksylan

stosuje się tetrametoksy-, tetraetosy-silan i/lub trimetoksy-, trietoksy-silan, z alkiowym łańcuchem bocznym zawierającym od 1 do 8 atomów węgla, w szczególności z metylotrimetoksy-silanem oraz nanocelulozą w ilości od 0,01 do 10% w/w w warunkach  $\text{pH} > 7$ .

Zaletą wynalazku jest to, że środek od konserwacji zwiększa hydrofobowość i stabilność wymiarową konserwowanego drewna. Zaletą wynalazku jest również to, że środek do konserwacji konsoliduje powierzchnię zniszczonego drewna. W odróżnieniu od dotychczas stosowanych środków do konsolidacji drewna zabytkowego, w wyniku proponowanego rozwiązania, nie zanotowano istotnego wzrostu masy konserwowanego obiektu. Zaletą wynalazku jest to, że środek zabezpiecza obiekty zabytkowe przed działaniem czynników biologicznych bez konieczności użycia typowych substancji biobójczych. Zaletą wynalazku jest to, że środek zabezpiecza obiekty zabytkowe przed działaniem promieniowania UV poprzez naniesienie transparentnej powłoki. Zaletą wynalazku jest to, że środek jest prosty do wytworzenia, gdyż uzyskuje się go przez połączenie składników w kontrolowanych warunkach reakcji ( $\text{pH} > 7$  i temperatura  $50\text{-}100^\circ\text{C}$ ) *in situ*. Zaletą wynalazku jest to, że w zależności od ilości zastosowanych substancji możliwe jest kontrolowanie głębokości wnikania środka do drewna zabytkowego. Zaletą wynalazku jest to, że zabezpieczone drewniane obiekty zabytkowe będą posiadały zwiększoną odporność na działanie promieniowania UV, tym samym barwa drewna i warstwy polichromii będą charakteryzowały się większą trwałością. Zaletą wynalazku jest to, że zabezpieczone drewniane obiekty zabytkowe będą posiadały zwiększoną odporność na działanie grzybów zasiedlających drewno, wynikającą ze znacznie zwiększonej hydrofobowości zabezpieczonego drewna.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawione jest w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania według wynalazku polega na wprowadzeniu do drewna lub naniesieniu na jego powierzchnię środka zawierającego mieszaninę skrobi i nanocelulozy włóknistej, modyfikowaną alkiloalkoksy-silanem. Efektem działania środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych jest konsolidacja zniszczonej powierzchni drewna, zwiększenie właściwości wytrzymałościowych całego obiektu drewnianego, oraz zwiększenie właściwości hydrofobowych (tj. zabezpieczenie przed dalszą erozją powodowaną przez wodę higroskopijną i wodę ciekłą) drewnianych obiektów zabytkowych, w szczególności eksponowanych na działanie czynników atmosferycznych. Nieoczekiwane zwiększenie

właściwości hydrofobowych zabezpieczonego drewna zabytkowego zwiększa jego odporność na degradację fotolityczną oraz działanie grzybów zasiedlających drewno.

Zawartość skrobi w środku do konserwacji wynosi 5% w/w, a środek do konserwacji zawiera nanocelulozę włóknistą w ilości 0,05% oraz metylotrimetoksylan w ilości 2,5 %w/w, w rozpuszczalniku polarnym – tj. w wodzie, uzupełniającej skład środka do konserwacji do 100%. Dla zwiększenia efektu działania środek zawiera NaOH zmieniający pH roztworu powyżej 7

Metoda wytworzenia środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych według wynalazku polega na doprowadzeniu skrobi do skleikowania w temperaturze nie mniejszej niż 75°C, mieszaniny zawierającej 5% w/w skrobi w obecności 0,3% w/w wodorotlenku sodowego i modyfikuje się skrobię metylotrimetoksylanem (2.5% w/w) oraz nanocelulozą włóknistą (0,5% w/w) w warunkach pH > 7.

Środek do konserwacji charakteryzuje się tym, że do impregnacji drewna stosuje się mieszaninę przygotowaną według metody opisanej powyżej. Metoda impregnacji obiektów zabytkowych może być realizowana przy wykorzystaniu prostych metod powierzchniowych (np. moczenie, zanurzanie, smarowanie) lub wgłębnych (metody ciśnieniowe).

Powierzchnia zakonserwowanego materiału charakteryzowała się wysokim stopniem konsolidacji i podwyższoną hydrofobowością w stosunku do drewna niekonserwowanego. Zastosowana metoda konserwacji pozwoliła zwiększyć wytrzymałość materiału o 18 % w stosunku do materiału niezabezpieczonego. Kąt zwilżania powierzchni materiału konserwowanego wg przykładu 1 wynosił 117°, podczas gdy dla materiału niekonserwowanego nie można było zmierzyć wartości ze względu na bardzo szybkie wnikanie wody w głąb materiału.

Powierzchnię materiału celulozowego zabezpieczono wodną mieszaniną skrobi (5% w/w) w obecności wodorotlenku sodu (0.3% w/w), doprowadzoną w podwyższonej temperaturze (75°C) do skleikowania i modyfikowaną metylotrimetoksylanem (2.5% w/w) oraz dodatkiem nanocelulozy (0,5% w/w).

#### Przykład 2

Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania według wynalazku polega na wprowadzeniu do drewna lub naniesieniu na jego powierzchnię środka zawierającego mieszaninę skrobi i nanocelulozy włóknistej, modyfikowaną alkiloalkoksylanem. Efektem zabezpieczenia środkiem do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych jest konsolidacja zniszczonej powierzchni drewna, zwiększenie właściwości wytrzymałościowych całego obiektu drewnianego, oraz zwiększenie właściwości hydrofobowych (tj. uodpornienie na dalszą erozję

powodowaną przez wodę higroskopijną i wodę ciekłą) drewnianych obiektów zabytkowych, w szczególności eksponowanych na działanie czynników atmosferycznych. Nieoczekiwane zwiększenie właściwości hydrofobowych zabezpieczonego drewna zabytkowego zwiększyło jego odporność na degradację fotolityczną oraz działanie grzybów zasiedlających drewno.

Zawartość skrobi w środku do konserwacji wynosi 5% w/w, a środek do konserwacji zawiera nanocelulozę włóknistą w ilości 0,5% oraz metylotrimetoksylan w ilości 1,25 %w/w, a także 0,3%w/w wodorotlenku sodowego umieszczone w mieszaninie w rozpuszczalniku polarnym - wodzie, uzupełniającej skład środka do konserwacji do 100%. PH roztworu wynosi powyżej 7

Metoda wytworzenia środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych według wynalazku polega na doprowadzeniu skrobi do skleikowania w temperaturze nie mniejszej niż 75°C mieszaniny zawierającej 5% w/w skrobi w obecności 0,03% w/w wodorotlenku sodowego i modyfikuje się skrobię metylotrimetoksylanem (1,25% w/w) oraz nanocelulozą (0,05% w/w) w warunkach pH> 7.

Powierzchnia zakonserwowanego materiału charakteryzowała się wysokim stopniem konsolidacji i podwyższoną hydrofobowością w stosunku do materiału niekonserwowanego. Zastosowana metoda konserwacji pozwoliła zwiększyć wytrzymałość materiału o 15% w stosunku do materiału niezabezpieczonego. Kąt zwilżania powierzchni materiału konserwowanego wg przykładu 2 wynosił 110°, podczas gdy materiału niekonserwowanego nie można było zmierzyć wartości ze względu na bardzo szybkie wnikanie wody w głąb materiału.

### Przykład 3

Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i metoda jego wytwarzania według wynalazku polega na wprowadzeniu do drewna lub naniesieniu na jego powierzchnię środka zawierającego mieszaninę skrobi i nanocelulozy krystalicznej, modyfikowaną alkiloalkoksylanem. Efektem zabezpieczenia środkiem do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych jest konsolidacja zniszczonej powierzchni drewna, zwiększenie właściwości wytrzymałościowych całego obiektu drewnianego, oraz zwiększenie właściwości hydrofobowych (tj. uodpornienie na dalszą erozję powodowaną przez wodę higroskopijną i wodę ciekłą) drewnianych obiektów zabytkowych, w szczególności eksponowanych na działanie czynników atmosferycznych. Nieoczekiwane zwiększenie

właściwości hydrofobowych zabezpieczonego drewna zabytkowego zwiększyło jego odporność na degradację fotolityczną oraz działanie grzybów zasiedlających drewno.

Zawartość skrobi w środku do konserwacji wynosi 5% w/w, a środek do konserwacji zawiera nanocelulozę krystaliczną w ilości 0,5% oraz metylotrimetoksylan w ilości 1,25 % w/w, a także 0,3% w/w wodorotlenku sodowego umieszczone w mieszaninie w rozpuszczalniku polarnym - wodzie, uzupełniającej skład środka do konserwacji do 100%. PH roztworu wynosi powyżej 7

Metoda wytworzenia środka do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych według wynalazku polega na doprowadzeniu skrobi do skleikowania w temperaturze nie mniejszej niż 75°C mieszaniny zawierającej 5% w/w skrobi w obecności 0,3% w/w wodorotlenku sodowego i modyfikuje się skrobię metylotrimetoksylanem (2.5% w/w) oraz nanocelulozą (0,5% w/w) w warunkach pH > 7.

Powierzchnię drewna o wysokim stopniu zniszczenia tkanki lignocelulozowej pod wpływem czynników biotycznych, zabezpieczono wodną mieszaniną skrobi (5% w/w) w obecności wodorotlenku sodu (0.3% w/w), doprowadzoną w podwyższonej temperaturze (75°C) do skleikowania i modyfikowaną metylotrimetoksylanem (2.5% w/w). Na drewno naniesiono powłokę o grubości 0,6 mm. Powierzchnia zakonserwowanego drewna charakteryzowała się wysokim stopniem konsolidacji i podwyższoną hydrofobowością w stosunku do drewna niekonserwowanego. Zastosowana metoda konserwacji pozwoliła zwiększyć wytrzymałość materiału o 10 % w stosunku do drewna niezabezpieczonego. Kąt zwilżania powierzchni drewna konserwowanego wg przykładu 1 wynosił 88°, podczas gdy dla drewna konserwowanego jedynie skrobią kąt ten wynosił 60°. Wnikanie wody w drewno niekonserwowane było na tyle szybkie, że nie można było zmierzyć wartości kąta zwilżania.