

Možnosti konzervace umělého kamene pojeného epoxidy

Ing. Martina Hucková, Doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.

KONTAKT: Martina.Huckova@vscht.cz

VŠ chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek



ABSTRAKT

Cílem tohoto příspěvku je představit problematiku konzervace objektů z umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi. S objekty z umělého kamene pojeného epoxidy se setkáváme v památkové péči již více než třicet let, ale stárnutí a degradace tohoto materiálu zatím nebyly studovány. Z restaurátorské praxe však přicházejí signály, že stav některých objektů z epoxidového kamene není příliš dobrý, a proto bude dříve či později nutno se korozí a konzervací tohoto materiálu zabývat. V naší experimentální práci proto studujeme systémy umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi a vliv různých typů konsolidantů (polymerních disperzí, organokřemičitanů a epoxidových pryskyřic) na jejich fyzikální vlastnosti. Z dosavadních výsledků vyplývá, že nízkomolekulární typy epoxidových pryskyřic v přítomnosti některých běžných organických rozpouštědel nebo v přítomnosti tzv. reaktivních rozpouštědel mohou zlepšit mechanické vlastnosti umělého kamene.

UMĚLÝ KÁMEN V PAMÁTKOVÉ PÉČI

Obvyklými typy epoxidových pryskyřic používanými v památkové péči jsou nízkomolekulární pryskyřice na bázi bisfenolu A, vytvrzované za normálních teplot nízkomolekulárními polyaminy. Pryskyřice často obsahují různá změkčovadla – dříve to byly například ftaláty, dnes se postupně přechází na méně škodlivé látky.

Epoxidové pryskyřice jsou vyráběny a používány zhruba od 60. let 20. století. Mají vynikající adhezní vlastnosti a proto se používají k lepení různých, nejčastěji anorganických materiálů nebo konstrukcí, mají ale také schopnost spojovat zrnité materiály do porézních, ale pevných systémů zvaných umělý kámen. Plnivem umělého kamene bývá křemičitý písek nebo drcený přírodní kámen. Směs také může obsahovat různá aditiva, jako jsou pigmenty, plastifikátory či složky zlepšující vzhled materiálu, např. drcené uhlí nebo slídu. S umělým kamenem se setkáváme zejména v České Republice a v Polsku již asi třicet let při přípravě tmelů kamene nebo při výrobě kopií pískovcových soch i architektonických částí památkových objektů. Nejznámějšími epoxidovými výdusky jsou nejspíše kopie Braunových soch Ctností a Neřestí v Kuksu. (obr. 1) Vzhledem k tomu, že neexistuje databáze objektů z umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi mapující jejich počet a stav, rozhodli jsme se jí v rámci získaného grantu Ministerstva kultury vytvořit.

V současné době nemáme mnoho informací o stárnutí a degradaci umělého kamene pojeného epoxidy. Tato problematika nebyla zatím nebyla studována ani v zahraničí. Jsou známa pouze obecná fakta o stárnutí samotných epoxidových pryskyřic: Při nedodržení výrobcem doporučeného technologického postupu zpracování epoxidové pryskyřice jsou změny jejich mechanických vlastností v průběhu povětrnostního stárnutí pomalé. Důležité je zejména dodržení předepsaného množství tvrdidla. Po krátké době expozice povětrnosti dochází u běžných epoxidových pryskyřic bez UV absorberů především ke změnám vzhledu, jejich původní zbarvení tmavne a povrch se mění v důsledku „křídování“. Ovšem v případě nedostatku či přebytku tvrdidla se chemické a mechanické vlastnosti i odolnost vůči stárnutí výrazně zhoršují.¹

Vzhledem ke stáří památkových objektů z umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí, ať již byly či nebyly připraveny technologicky správně, lze očekávat, že dříve či později bude nutno těmto objektům věnovat potřebnou pozornost. V případě jejich poškození či degradace materiálu budou muset být nahrazeny novými kopiemi, vyměněny opět za původní originály nebo bude třeba je restaurovat. Kopie sochařských děl z umělého kamene ovšem mohou zachovávat podobu originálu v době jeho vzniku a jsou tedy i dokladem o stavu památky v určitém čase. Přesto, že se tímto samy památkami nestanou, je třeba s nimi zacházet jako s historickými doklady i „technickými“ památkami své doby, které k originálu patří. I v případě, že přístup k těmto objektům bude spíše konzervátorský než rekonstrukční, vždy bude zpravidla nutno alespoň prodloužit životnost dochované hmoty. Proto jsme se při zkoumání této problematiky zaměřili na možnosti konsolidace umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí.

MOŽNOSTI KONZERVACE UMĚLÉHO KAMENE POJENÉHO EPOXIDY

Provedli jsme laboratorní experimenty konsolidace zkušebních vzorků umělého kamene pojeného běžnou epoxidovou pryskyřicí CHS EPOXY 512 (výrobce Spolchemie). Obsah pojiva v materiálu byl 6 hm. %. Pryskyřice byla vytvrzena polyaminickým tvrdidlem P 11. Zkušební vzorky byly impregnovány za sníženého tlaku v exsikátoru. Při výběru konsolidantů jsme vycházeli z přípravků užívaných k impregnaci přírodního kamene. Po impregnaci jsme sledovali změnu základních fyzikálních vlastností vzorků (pevnost v ohybu, nasákavost vodou, porozitu, vzhled).

Nejrozšířenějšími konsolidanty památkových děl z kamene jsou organokřemičitany. V porézním systému horniny vytvářejí trojrozměrnou síť – gel, přičemž hydroxylové skupiny organokřemičitanu mohou reagovat s hydroxylovými skupinami křemenných zrn, čímž degradovanou horninu zpevňují. V případě umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí bychom mohli předpokládat podobný proces, kdyby hydroxylové skupiny organokřemičitanu reagovaly s hydroxylovými skupinami křemenných zrn písku, které nejsou obaleny epoxidovou pryskyřicí. Organokřemičitany mají nízkou viskozitu, snadno pronikají hluboko do porézního systému kamene a nemění vzhled materiálu. Jejich nevýhodou je relativně nízké výsledné zpevnění.

Pro experiment jsme použili 75 hm. % roztok tetraethoxysilanu DYNASIL A (výrobce Degussa) v ethanolu. Došlo ke snížení hodnot pevností v ohybu. Příjem konsolidantu byl nízký, pohyboval se mezi 0,4 až 1,6 hm. %. Na fotografiích ze skenovacího elektronového mikroskopu jsme našli odloučené vrstvy epoxidové pryskyřice s radiálními prasklinami. (obr. 3) Ty vznikly pravděpodobně při těkání ethanolu a vedlejších reakčních produktů tetraethoxysilanu z hmoty, přičemž byla snížena adheze primárního pojiva k zrnům písku. To mohlo být příčinou snížení hodnot pevnosti v ohybu. Nasákavost vodou se výrazně zvýšila, porozita se nezměnila.²

Dalším konsolidantem použitým v laboratorní práci byla 4,5 hm. % SOKRAT 2802 NA (výrobce RSM Chemacryl a.s.). Není doporučována pro konsolidaci kamene, ovšem naším cílem bylo ověřit i zdánlivě nevhodné možnosti, aby se jim pak popřípadě bylo možno v praxi jednoznačně vyhnout. Obecnou výhodou běžných vodných disperzí je nepřítomnost rozpouštědel. Jejich částice ovšem nemusí v důsledku své velikosti proniknout do malých pórů zpevňovaného materiálu. Zpevňující efekt u přírodního kamene je obvykle nízký a pouze povrchový, vzhled kamene bývá často negativně ovlivněn.

Měření prokázala, že styren-akrylátová disperze není vhodná pro konsolidaci umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí. Výsledný příjem tohoto prostředku se pohyboval okolo 1 hm. % a na hodnoty pevností v ohybu neměla konsolidace téměř vliv. Hodnoty nasákavosti vodou i porozita vzorků po impregnaci uvedenou disperzí poklesly.²

Pro konsolidaci přírodního kamene je také možno použít epoxidové pryskyřice. Ty samy o sobě však mají příliš vysokou viskozitu, a proto jsou používány v různých modifikovaných formách: v roztoku, jako emulze ve vodě nebo ve směsi s reaktivními rozpouštědly (nízkomolekulárními epoxidy). Problém použití rozpouštědel tkví v jejich vlivu na rychlost síťování epoxidové pryskyřice a na vzhled výsledného produktu. Rozpouštědla s hydroxylovou skupinou v molekule (např. ethanol) síťovací reakci pryskyřice urychlují, naproti tomu aromatické uhlovodíky (toluen) a především rozpouštědla ketonického typu (aceton) tuto reakci zpomalují. Může také docházet ke zpětné migraci molekul dosud nesíťovaného epoxidu s rozpouštědlem odpařujícím se z porézního systému materiálu. Polymer pak zůstane uložen ve velké míře u povrchu, který tak má výrazně nižší porozitu a navíc obvykle ztmavne. Obecně je pro ředění epoxidové pryskyřice doporučována směs ethanolu a toluenu. Přítomnost uvedených rozpouštědel však může vést ke snížení adheze původního, primárního epoxidového pojiva k zrnům písku a tím ke zhoršování mechanických vlastností materiálu.³

Provedli jsme dvě nezávislá měření fyzikálních vlastností u dvou sad vzorků impregnovaných 30 hm. % roztokem epoxidové pryskyřice CHS EPOXY 512 ve směsi ethanolu a toluenu (5:1 obj. dílů). I přes minimální změny ve výchozích podmínkách experimentu byly získány výrazně rozdílné výsledky hodnot pevností v ohybu, ačkoliv se příjem konsolidantu v obou případech lišil jen velmi málo – pohyboval se kolem 4,5 hm. %. Porozita a nasákavost vodou se pro obě skupiny snížily, porézní systém se mírně zaplnil konsolidantem (obr. 4). V prvním případě poklesla hodnota pevnosti v ohybu v důsledku snížení adheze primárního pojiva k zrnům písku pravděpodobně vlivem působení organických rozpouštědel obsažených v roztoku,³ zatímco ve druhém případě ke snížení adheze nedošlo.² Pro tyto rozdílné výsledky zatím nemáme vysvětlení.

Emulze epoxidové pryskyřice obvykle neobsahují organická rozpouštědla. Pro tyto systémy se používají speciální tvrdidla s emulgačním účinkem. Je jimi však zpravidla možno ve srovnání s bezvodými typy epoxidových pryskyřic dosáhnout nižšího zpevnění.

Po impregnaci tělísek 30 hm. % emulzí epoxidové pryskyřice CHS EPOXY 520 tvrzené TELALITEM 180 (výrobce Spolchemie), jejíž příjem byl 5 hm. % došlo ke snížení hodnot pevností v ohybu a k výraznému zvýšení nasákavosti vodou. Poklesla také porozita vzorků v důsledku zaplnění prostoru porézního systému umělého kamene, jak je patrné na mikrofotografii z elektronového mikroskopu (obr. 5).

Epoxidové systémy obsahující reaktivní rozpouštědla mají téměř 100 % sušiny. Reaktivní rozpouštědlo (s minimálně jednou epoxidovou skupinou v molekule) se zabudovává do vznikající polymerní sítě a neodpařuje se, jako je tomu v případě běžných organických rozpouštědel či vody. U těchto systémů je však velikým problémem exotermní charakter síťovací reakce. Probíhá-li reakce ve větším objemu roztoku, směs se silně zahřívá, rychlost síťování roste a v důsledku toho dochází k napětí a často i ke zhnědnutí výsledného produktu. Rychlost síťování zde lze do jisté míry regulovat přidávkou některých z běžných organických rozpouštědel.

Množství epoxidové pryskyřice CHS EPOXY 521 tvrzené tvrdidlem P 11 (výrobce Spolchemie) s reaktivním rozpouštědlem v umělém kameni po impregnaci a vysušení do konstantní hmotnosti byl vysoký – 16 hm. %. Pevnost v ohybu v tomto případě vzrostla nejvíce ze všech sledovaných konsolidantů. Nasákavost uvedených vzorků vodou a jejich porozita se ovšem razantně snížily. Zaplnění porézního systému sekundárním pojivem bylo zřejmé i z fotografií z elektronového skenovacího mikroskopu (obr. 6). Změny fyzikálních vlastností jsou ovšem pro praxi příliš razantní. Vliv poměru reaktivního rozpouštědla a toluenu na výsledné vlastnosti bude sledován v dalším výzkumu.

ZÁVĚRY

Tento text seznamuje odbornou veřejnou s dosavadními výsledky studia možností zpevnění umělého kamene pojeného epoxidy. Z těchto výsledků vyplývá, že organokřemičitany běžně užívané pro zpevnění kamene v tomto případě mechanické vlastnosti materiálu spíše zhoršují. Měření také potvrdila předpoklad, že disperzní či emulzní systémy konsolidantů nejsou vhodné pro impregnaci umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí. Nejlepších výsledků bylo dosaženo impregnací umělého kamene roztokem epoxidové pryskyřice a systémem epoxidu s reaktivním rozpouštědlem.

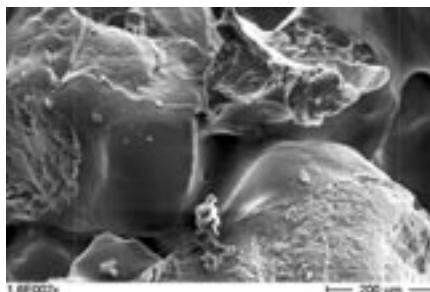
Poděkování: Část uvedených výsledků byla získána s podporou grantového projektu MK ČR DB06P01OPP005.

LITERATURA

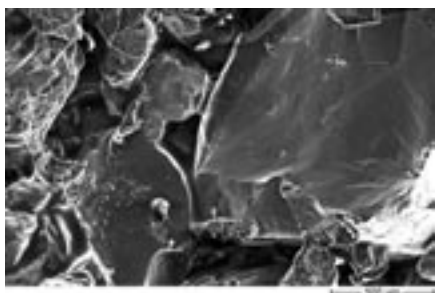
1. DOLEŽEL B., *Odolnost plastů a pryží*, SNTL Praha, 1981
2. HUČKOVÁ M., *Studium možností dodatečného zpevnění umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí*, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2005
3. HURT J., *Vliv dodatečné konsolidace umělého kamene pojeného epoxidem na jeho vybrané vlastnosti*, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2006



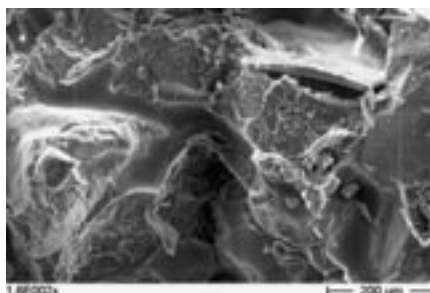
< Obrázek 1.
Epoxidový
výdusek
Braunovy
sochy Onufria
(Praha)



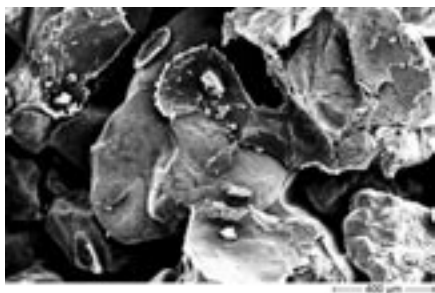
< Obrázek 4.
Vzorek umělého
kamene impreg-
novaný rozto-
kem epoxidu



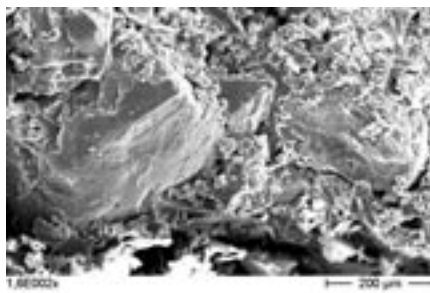
< Obrázek 2.
Neošetřený
vzorek umělého
kamene



< Obrázek 5.
Vzorek umělého
kamene impreg-
novaný emulzí
epoxidu



< Obrázek 3.
Vzorek umě-
lého kamene
impregnovaný
organokřemiči-
tanem



< Obrázek 6.
Vzorek umělého
kamene
impregnovaný
epoxidem
s reaktivním
rozpouštědlem

REPRODUKCE TĚCHTO NÁHLEDŮ NALEZNETE V OBRAZOVÉ PŘÍLOZE V ZÁVĚRU SBORNÍKU (NA STRANĚ 55).

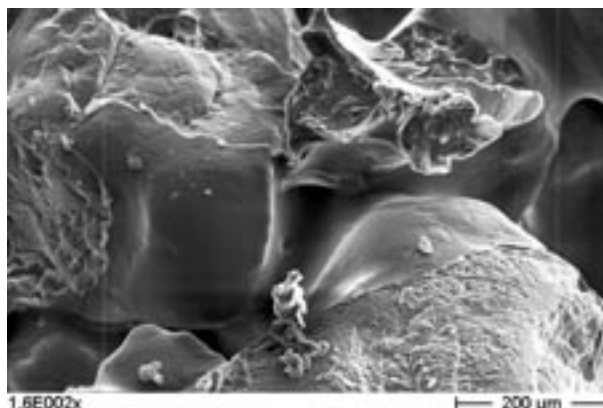
Možnosti konzervace umělého kamene pojeného epoxidy

Ing. Martina Hucková, Doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.

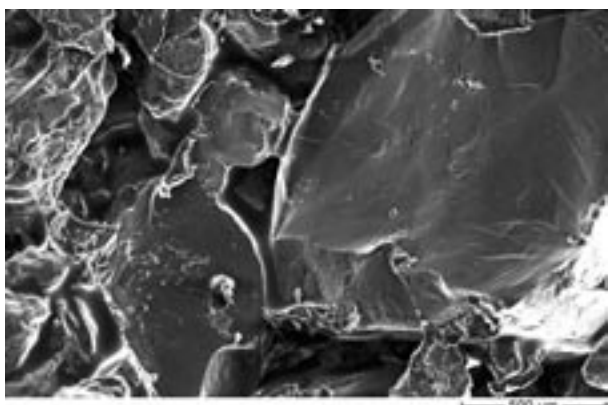
7



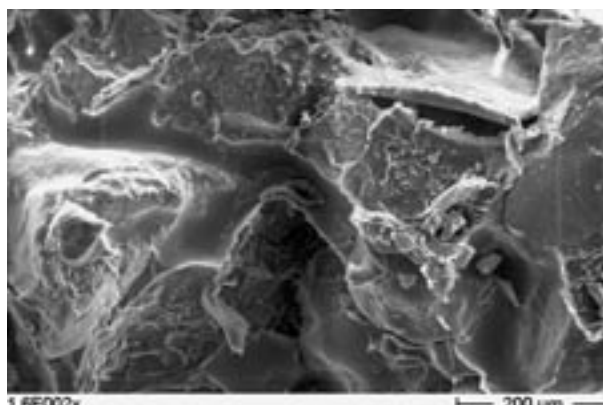
Obrázek 1
Epoxidový výdusek Braunovy sochy Onufria (Praha)



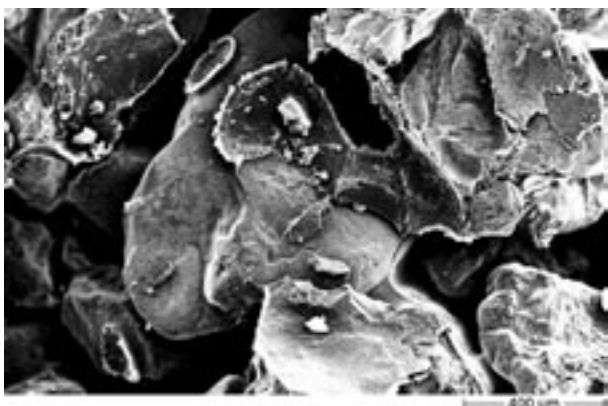
Obrázek 4
Vzorek umělého kamene impregnovaný roztokem epoxidu



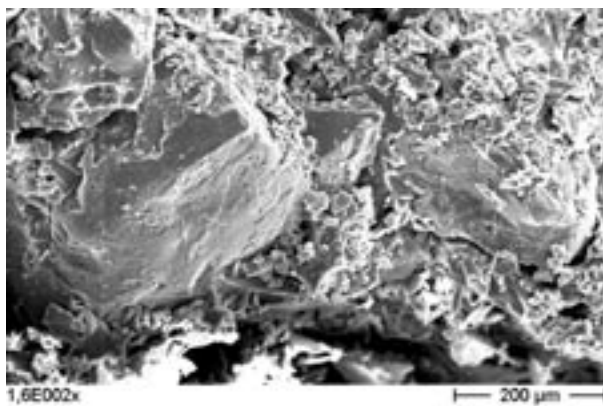
Obrázek 2
Neošetřený vzorek umělého kamene



Obrázek 5
Vzorek umělého kamene impregnovaný emulzí epoxidu



Obrázek 3
Vzorek umělého kamene impregnovaný organokřemičitanem



Obrázek 6
Vzorek umělého kamene impregnovaný epoxidem s reaktivním rozpouštědlem