



WIESŁAW DOMASŁOWSKI

STRUKTURALNE WZMACNIANIE MATERIAŁÓW POROWATYCH

Z UWZGLĘDNIENIEM OBRAZÓW



Wiesław Domasłowski

**Strukturalne wzmocnianie
materiałów porowatych
z uwzględnieniem obrazów**



WYDAWNICTWO NAUKOWE
UNIwersytetu Mikołaja Kopernika
TORUŃ 2014

RECENZENT: Ireneusz Płuska

REDAKCJA I KOREKTA: Katarzyna Czerniejewska

PROJEKT OKŁADKI: Piotr Niemcewicz

Korekta graficzna projektu: Ewa Beniak-Haremska

Na okładce wykorzystano zdjęcia autorstwa A. Skowrońskiego i P. Niemcewicza

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
Toruń 2014

ISBN 978-83-231-3370-4

WYDAWNICTWO NAUKOWE UNIWERSYTETU MIKOŁAJA KOPERNIKA

Redakcja: ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń
tel. (56) 611 42 95, tel./fax 611 47 05
e-mail: wydawnictwo@umk.pl

Dystrybucja: ul. Reja 25, 87-100 Toruń
tel./fax (56) 611 42 38, e-mail: books@umk.pl
www.wydawnictwoumk.pl

Wydanie pierwsze

Druk i oprawa: Drukarnia Wydawnictwa Naukowego UMK

SPIS TREŚCI

Zarys treści	7
Wprowadzenie	9
1. Zjawiska powierzchniowe występujące na granicy faz	11
2. Strukturalne nasycanie materiałów porowatych	17
2.1. Metody strukturalnego nasycania obiektów zabytkowych	17
2.2. Wpływ porowatości materiałów na możliwość ich nasycania roztworami wzmacniającymi	20
2.3. Wpływ właściwości rozpuszczalników i roztworów na struk- turalne nasycanie materiałów porowatych	24
2.4. Migracja substancji wzmacniających do powierzchni mate- riałów porowatych	29
2.4.1. Eksperyment potwierdzający możliwość strukturalne- go wzmocnienia wapienia pińczowskiego polimerami ...	35
2.4.2. Wpływ lotności rozpuszczalników i temperatury sus- zenia nasyconych kamieni na proces migracji polime- rów	36
2.4.3. Wpływ warunków suszenia kamieni nasyconych roz- tworami na migrację polimerów	39
2.4.4. Wpływ rozpuszczalników i rozcieńczalników na mi- grację polimerów w kamieniach	41
2.4.5. Wpływ rozdziału fazowego roztworów w kamieniach na ich wzmocnienie strukturalne	44
2.4.6. Wpływ ciężarów cząsteczkowych polimerów oraz lep- kości roztworów na ich migrację	57
2.4.7. Omówienie wyników badań	62
2.5. Nowe możliwości strukturalnego wzmacniania obrazów	69
2.5.1. Wzmacnianie pudrującej się warstwy malarskiej	74
2.5.2. Metody strukturalnego wzmacniania obrazów	80
2.5.2.1. Nasycanie roztworami i suszenie pod zmniej- szonym ciśnieniem	81

2.5.2.2. Nasycanie aerozolami i suszenie pod zmniejszonym ciśnieniem	81
2.6. Zagadnienie ciemnienia warstwy malarskiej jako skutek jej wzmocnienia strukturalnego	82
3. Badania nad strukturalnym wzmocnianiem obrazów	89
Bibliografia	93
Wykaz fotografii	97
Wykaz rysunków	99
Wykaz tabel	100
Summary. Structural strengthening of porous materials, including easel paintings	103

ZARYS TREŚCI

W pracy omówiono zjawiska powierzchniowe występujące na granicy faz ciało stałe/ciecz/powietrze, a następnie przedstawiono metody strukturalnego nasycania obiektów zabytkowych, uwzględniając wpływ porowatości materiałów, właściwości rozpuszczalników i roztworów oraz problemy związane z migracją substancji wzmacniających do powierzchni materiałów porowatych. W ramach ostatniego zagadnienia omówiono wpływ lotności rozpuszczalników, temperatury i warunków suszenia obiektów, jakości rozpuszczalników i rozcieńczalników, rozdziału fazowego roztworów oraz ciężaru cząsteczkowego polimerów i lepkości roztworów.

Ponadto opisano nowe możliwości strukturalnego wzmacniania obrazów ze szczególnym uwzględnieniem metody próżniowej i zastosowania aerozoli roztworów spoiw, jak też przyczyny ciemnienia warstwy malarskiej jako skutek jej wzmacniania.

Stosowanie omówionych w pracy odpowiednich roztworów i metod nasycania pozwoli konserwatorom na ograniczenie migracji substancji wzmacniających, a tym samym na głębokie lub całkowite (strukturalne) wzmacnianie materiałów porowatych i na ich odpowiednie, z punktu widzenia konserwatorskiego, utrwalenie i wzmocnienie.

WPROWADZENIE

Wszystkie obiekty zabytkowe, których tworzywa uległy osłabieniu wskutek procesów starzenia i działania czynników niszczących, powinny być poddane wzmocnieniu strukturalnemu.

Odpowiednie badania dotyczące tego zagadnienia były prowadzone jedynie w odniesieniu do kamiennych obiektów zabytkowych i dlatego niniejsze opracowanie oparto na wynikach badań nad tymi właśnie zabytkami¹. Wnioski sformułowane na ich podstawie są uniwersalne i dotyczą wszystkich obiektów porowatych, niezależnie od rodzajów materiałów je tworzących, także obrazów sztalugowych.

Przez pojęcie „strukturalne wzmocnienie materiałów porowatych” rozumiemy ich wzmocnienie jednorodne, tzn. osadzenie substancji wzmacniającej we wszystkich dostępnych porach. Takie wzmocnienie jest optymalne, gdyż nie tylko wzmacnia strukturę porowatego materiału, lecz także wiąże elementy składowe obiektów, np. wielowarstwowego obrazu.

Przeciwnieństwem takiego wzmocnienia jest wzmocnienie powierzchniowe, powodujące powstawanie naprężeń ścinających między warstwami wzmocnionymi i niewzmocnionymi, a więc słabymi. W wyniku wspomnianych naprężeń następuje osłabianie spójności między tymi warstwami, prowadzące do pęknięcia i odspojenia war-

¹ Opracowanie zrealizowane w ramach Projektu Badawczo-Rozwojowego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) nr NR17 0001 06/2009: „Zastosowanie metod wzmacniania struktury w konserwacji zabytków w odniesieniu do warstw malarskich i podłoży. Opracowanie modelu użytkowych urządzeń ultradźwiękowych i próżniowych”, kierowanego przez prof. Iwonę Szmelter z ASP w Warszawie (2009–2012 r.), z inicjatywy której została zrealizowana niniejsza praca.

stewki powierzchniowej i jej złuszczenia się, do dezintegracji warstwy wewnętrznej, do rozwarstwienia się tych warstw.

Wbrew pozorom strukturalne wzmocnienie materiałów porowatych jest procesem bardzo skomplikowanym, zależy bowiem od wielu czynników. Nie wystarczy nasycenie obiektu, aby po wyschnięciu był on wzmocniony strukturalnie.

Czynnikami decydującymi o prawidłowym wykonaniu zabiegu wzmocniania są:

- a) zjawiska powierzchniowe występujące na granicy faz, a więc między porowatym ciałem stałym, rozpuszczalnikiem, substancją wzmacniającą i powietrzem;
- b) porowatość otwarta;
- c) wielkość porów (kapilar), ich kształt i wzajemne powiązanie w poddawanym wzmocnieniu materiale;
- d) powierzchnia właściwa porowatego materiału;
- e) właściwości roztworów i tworzących je substancji wzmacniających oraz rozpuszczalników;
- f) metody nasycania oraz sposoby suszenia obiektu po zabiegu wzmocnienia.

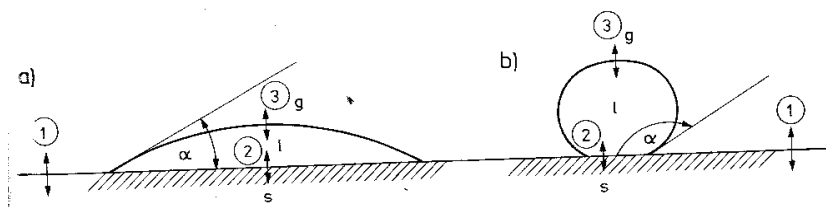
Porowaty materiał można wzmocnić strukturalnie pod warunkiem, że roztwór wzmacniający wypełni jego pory (nasyci je). Ten warunek można spełnić wówczas, gdy roztwór wzmacniający zwilża dany materiał i ma odpowiednią lepkość pozwalającą na jego kapilarne przemieszczanie się.

Nie można natomiast nasycić porów, jeśli: 1) roztwór ulega rozkładowi fazowemu na powierzchni kamienia (nieodpowiedni rozpuszczalnik); 2) cząstki substancji wzmacniającej są zbyt duże, aby wnikać w pory kapilarne (np. makrodyspersje polimerów); 3) substancja wzmacniająca ulega migracji do powierzchni podczas ulatniania się rozpuszczalników (przyczyny bardziej złożone). W pierwszych dwóch przypadkach tworzą się błony na powierzchni, w trzecim zostaje wzmocniona warstewka powierzchniowa, a nie cała struktura.

Łatwo jest nasycić i wzmocnić strukturalnie materiały szerokoporowate, o małej powierzchni wewnętrznej, trudno zaś – drobnoporowate, mające dużą powierzchnię.

1. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE WYSTĘPUJĄCE NA GRANICY FAZ

Ciecz, której zadaniem jest wzmocnienie ciała stałego, aby móc przenikać w jego pory, musi zwilżać to ciało i mieć zdolność do przemieszczania się w jego kapilarach. Zjawisko zwilżania (lub niezwilżania) zależy od wzajemnego oddziaływania na siebie cieczy, ciała stałego i gazów atmosferycznych. Wyjaśnia to rysunek 1.



Rys. 1. Zjawiska powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/ciecz/powietrze
(za: L. Czarnecki, T. Broniewski, O. Henning, *Chemia w budownictwie*,
Arkady, Warszawa 1996, s. 137)

Na rysunku zaznaczono napięcie powierzchniowe między ciałem stałym i gazem (1), ciałem stałym i cieczą (2) oraz cieczą i gazem (3):

- ciecz zwilża ciało stałe, jej kropla rozlewa się na jego powierzchni; między powierzchnią ciała stałego a styczną do powierzchni cieczy poprowadzoną przez punkt styku tworzy się kąt α , w tym przypadku mały, zwany skrajnym kątem zwilżania;
- ciecz nie zwilża ciała stałego, jej kropla dąży do utworzenia formy kulistej, a tworzący się skrajny kąt zwilżania (α) jest duży, rozarty

Zjawiska przedstawione na rysunku 1 można wyjaśnić następująco: ciecz zwilżają powierzchnię ciała stałego w przypadku, gdy siły przyciągania między cząsteczkami cieczy i ciała stałego (adhezja) są większe od sił między cząsteczkami cieczy (kohezja) oraz od sił występujących na granicy faz ciecz/powietrze. Ciała, które są zwilżane przez ciecz, to ciała liofilowe, a w przypadku zwilżania przez wodę – hydrofilne.

W przypadku braku zwilżania siły między cząsteczkami cieczy (kohezja) są większe od sił występujących między cząsteczkami cieczy i ciała stałego (adhezja) oraz od sił na granicy faz ciecz/powietrze. Ciała, które są niezwilżane przez ciecz, to ciała liofobowe, a w przypadku wody – hydrofobowe.

Te zależności można ująć inaczej, opierając się na wielkościach napięcia powierzchniowego² (σ) na granicy ciało stałe/gaz (σ_{sg}), ciecz/gaz (σ_{lg}) i ciało stałe/ciecz (σ_{sl}), i wyrazić je za pomocą wzoru Younga–Duprę³:

$$\cos\alpha = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$$

Wielkość cosinusa α jest miarą granicznego kąta zwilżania.

Przyjęto⁴, że ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego, jeżeli kąt α jest mniejszy od 90° , a więc gdy cosinus α ma wartość dodatnią.

Jeżeli ciecz nie zwilża ciała stałego, to kąt α mieści się w granicach 90° – 180° , a więc wartość cosinusa jest ujemna.

Dobre zwilżanie ma istotne znaczenie dla nasycania ciał porowatych przez zanurzenie w roztworach. Ciecz najpierw zwilża ich po-

² L. Czarnecki, T. Broniewski, O. Henning, *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 1996, s. 136.

³ *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, red. W. Domasłowski, Toruń 1993, s. 218.

⁴ J. Gilewicz, *Emulsje*, PWN, Warszawa 1957, s. 118.

wierzchnię, a następnie przemieszcza się w głąb, wypełniając wszystkie dostępne pory.

Jeżeli naniesiemy na powierzchnię ciała stałego niewielką ilość cieczy, to w zależności od wielkości porów (kapilar) wypełnią się jedynie pory powierzchniowe w warstwie o grubości zależnej od ilości naniesionej cieczy (pory bardzo małe) lub z wypełnionych początkowo porów powierzchniowych ciecz będzie rozprzestrzeniać się do dalszych, głębiej położonych, na drodze „pełzania”, aż do wytworzenia się na ich powierzchniach cienkich powłoczek, których grubość będzie zależała od sił powierzchniowych ciała stałego (zdolności adsorpcyjnej) i kohezji cieczy⁵ (pory duże). „Uwięzienie” w porach powierzchniowych wprowadzonej cieczy czy też tworzenie przez nią cieniutkich błonek na powierzchniach kapilar jest uzależnione od średnicy porów oraz od właściwości cieczy.

Podany powyżej wzór na obliczenie kąta zwilżania nie uwzględnia szybkości przemieszczania się cieczy w porach materiału. W przypadku gdy ciecz jest wprowadzana przez zanurzenie obiektu, można posłużyć się wzorem Washburna opisującym szybkość wnikania cieczy do kapilary poziomej⁶ (a więc nie na drodze wznoszenia kapilarnego):

$$v = \frac{r\sigma}{4d\eta \cos \alpha},$$

gdzie: v – szybkość wnikania cieczy, r – promień kapilary, σ – napięcie powierzchniowe cieczy (c/g), d – głębokość wnikania cieczy, η – lepkość cieczy, $\cos \alpha$ – kąt zwilżania.

We wzorze tym występuje nowy czynnik decydujący o kapilarnym przemieszczaniu się cieczy – jej lepkość (η). Wynika z niego, że szybkość przemieszczania się cieczy w kapilarach (porach) jest tym większa, im większe jest jej napięcie powierzchniowe (ciecz/powietrze) oraz

⁵ W. Domasłowski, *Nowa metoda strukturalnej hydrofobizacji piaskowców*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” (Łódź) 2002, nr 3–4, s. 4.

⁶ A. W. Adamson, *Chemia fizyczna powierzchni*, Warszawa 1963, s. 313.