

Konsolidanty kamene – historie a současnost

Petr Kotlík

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
The Institute of Chemical Technology, Prague
kotlikp@vscht.cz

Abstract

Consolidants of Stone – History and Present

The paper summarises basic information about inorganic and organic materials used for stone consolidation (and for consolidation of porous silicate materials in general). The main characteristics of individual materials, principles of consolidation and the advantages and disadvantages of their use are given. Historic materials are also focused on, as well as the materials used today. Special attention is drawn to organic silicate compounds and epoxy resins, which are at present the most common substances used for this purpose in restoration practise.

Klíčová slova: kámen, konsolidace, zpevnění, organokřemičitany, epoxidy

Keywords: stone, consolidation, reinforcement, organic silicates, epoxid resins

Úvod

U kamenných objektů, jejichž životnost se snažíme co možná nejdéle prodloužit (a sem řadíme především objekty náležející ke kulturnímu dědictví), je často jedním ze základních kroků záchrany zpevnění – konsolidace. Rozumíme tím zpravidla dodání nového či dodatečného pojiva, jež kompenzuje předchozí zhoršení mechanických vlastností vyvolané obvykle účinkem vnějších podmínek – zvětváním, degradací apod. Látky, které se pro tento účel používají, nazýváme obvykle konsolidanty nebo zpevňovače. Takto definované zpevnění provádíme především u poréznych materiálů, konsolidační látka musí v takovém případě proniknout do struktury zpevňovaného materiálu (proto bývá tento krok nazýván zpevněním strukturálním či strukturním); pouhé zpevnění povrchu obvykle nestačí.

Účinný a šetrný konsolidant musí splňovat některé základní požadavky. Především je to samozřejmě dostatečná (přiměřená) zpevňující (konsolidační) schopnost, dále dostatečná penetrační schopnost (nutná pro strukturní zpevnění), dobrá odolnost proti působení vnějších vlivů (stárnutí), minimální vliv na barvu či lesk povrchu zpevněného materiálu, vhodný je pokud možno i jednoduchý způsob aplikace (nejlépe nátěrem nebo postříkem).

Konsolidanty jsou obvykle kapaliny obsahující aktivní látku, jež po aplikaci na zpevňovaný materiál chemickým nebo fyzikálním dějem vytvoří pevnou hmotu, zajišťující spojení desintegrovaných částic, vyplnění mikroprasklin apod. Z chemického pohledu je můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin – na prostředky anorganické a látky organické.

Anorganické konsolidanty

Mezi anorganické konsolidanty řadíme především „vápennou vodu“, „barytovou vodu“, v poslední době nanodisperze hydroxidu vápenatého a dále dva deriváty kyseliny křemičité – vodní sklo a fluáty.

Vápenná voda je považována za „tradiční“ konsolidant kamene, omítek a poréznych materiálů s vysokým obsahem uhličitanu vápenatého jako pojiva obecně. Principem zpevnění je vznik uhličitanu vápenatého karbonací hydroxidu vápenatého, použitého jako vodný roztok. Základní výhodou tohoto prostředku je anorganický charakter zpevňujícího uhličitanu, chemicky totožného s původním pojivem. Příznivá je jeho nízká cena. Tímto výčtem ale prakticky jeho výhody končí. Přesto, že se jeho obliba v oblasti památkové péče periodicky opakuje, nevýhody použití tohoto prostředku zpravidla převažují. Nejpodstatnějším nedostatkem zpevňování vápennou vodou je jen velice malý konsolidační účinek na přírodní kámen. Rozpustnost hydroxidu vápenatého ve vodě je pouze cca 1,6 g/l při 20 °C¹ a s rostoucí teplotou dále klesá. Pro dosažení dostatečného množství účinné látky v poréznyh systému je proto nutné napouštění mnohokrát opakovat. Tím ovšem nejen rostou časové nároky na zpevňující proces, ale zvyšuje se i riziko nadměrného provlhčení ošetřovaného objektu se všemi známými důsledky (mobilizace vodorozpustných solí, snížení soudržnosti narušeného materiálu apod.). Další nevýhodou je nutnost přítomnosti oxidu uhličitého, nezbytného pro vznik uhličitanu jako pojiva. Je zřejmé, že do hlubších partií zpevňované hmoty proniká vzdušný CO₂ někdy dosti obtížně (zvláště jsou-li póry dlouhodobě zaplněné vodou), a zpevňující proces zde proto probíhá velice pomalu. Část uhličitanu se obvykle „usadí“ na povrchu zpevňované hmoty (potřebný oxid uhličitý je zde nejdostupnější), což může vést ke vzniku bělavého zákalu, pro vzhled ošetřeného povrchu

1 Kotlík, Petr et al. *Stavební materiály památkových objektů*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1999. ISBN 80-7080-347-9.

zpravidla nežádoucího. Nezanedbatelnou nevýhodou používání vápenné vody pro přírodní kameny, jež původně uhličitanové složky neobsahovaly, je jejich „kontaminace“ chemicky citlivým a v kyselém prostředí snadno korodujícím materiálem. Dotace vápennými ionty navíc může vytvořit podmínky pro existenci vápnomilných mikroorganismů, které by se např. na původně křemitém pískovci prakticky nevyskytovaly.²

Vědomí uvedených nedostatků vedlo k hledání modifikovaných variant k vápenné vodě. Jednou z nich je náhrada hydroxidu vápenatého (vápenné vody) hydroxidem barnatým (barytovou vodou). Chemicky obdobnou reakcí (karbonatací) vzniká v tomto případě v ošetřovaném materiálu uhličitan barnatý, sloužící jako náhradní pojivo. Rozpustnost $\text{Ba}(\text{OH})_2$ je ve srovnání s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ podstatně vyšší – cca 40 g/l při 20 °C³ a s teplotou dále roste. Určitou výhodou je rovněž velice nízká rozpustnost síranu barnatého ve vodě jako hlavního produktu koroze příslušných uhličitanů vlivem oxidů síry ze vzdušných polutantů (opět ve srovnání se solí vápenatou). I v tomto případě však přetrvává nebezpečí vzniku bělavého zákalu na povrchu a především potřeba oxidu uhličitého pro zajištění karbonatace. Někteří autoři doporučují proto kombinaci barytové vody např. s močovinou. Ta se v alkalickém prostředí rozkládá na plynné produkty – amoniak a oxid uhličitý, který je tak pro karbonataci dostupný i v hlubších partiích zpevňované hmoty.⁴ Bohužel barnaté soli rozpustné ve vodě jsou jedovaté, což představuje určité obtíže při jejich praktické aplikaci. Dnes obě tyto látky – vápenná i barytová voda – zastupují spíše okrajovou skupinou konsolidantů přírodního kamene.

Mezi anorganické konsolidanty patří i látky uvolňující po aplikaci gel oxidu křemičitého, který následně plní funkci dodatečného pojiva. Mezi zdroje této pojivé látky patří vodní sklo (alkalické soli kyseliny křemičité, např. Na_2SiO_3), případně fluáty (soli kyseliny hexafluorokřemičité, např. MgSiF_6).⁵ Byly používány koncem 19. (první použití vodního skla pro konsolidaci zvětralých hornin je uváděno v roce 1861)⁶ a v první polovině 20. století pro zpevňování kamene i tak významných objektů, jako jsou sochy na Karlově mostě⁷ nebo kamenné zábradlí Letohrádku královny Anny (Belveder). Zkušenosti s těmito látkami, resp. s kamenem jimi ošetřeným, ukazují prakticky jen negativní důsledky aplikace. Nízká penetrační schopnost uvedených látek způsobuje pouze povrchové zpevnění a často vznik pevné a málo propustné povrchové vrstvy, svými vlastnostmi výrazně odlišné od ostatní hmoty kamene. Navíc do kamene vnášejí další ionty (sodné, draselné apod.), které se ve formě solí – uhličitanu, síranu apod. – mohou podílet na vzniku výkvětů a v horším případě i na poškozování zpevňovaného kamene. Zpevňující účinek vodního skla – tedy vznik SiO_2 – je vázán, podobně jako v případě vápenné nebo barytové vody, na přítomnost oxidu uhličitého CO_2 . Pro dosažení určitého zpevňujícího účinku fluátu je zase třeba přítomnosti uhličitanu (např. vápenatého), který se reakcí s fluátem rozkládá za vzniku fluoridu vápenatého a oxidu křemičitého atd.

2 Kotlík, Petr; HALDA, Josef; ŠTAFEN, Zdeněk. In HAVLÍN, Jakub; HUCKOVÁ, Martina (eds.) *Periodická zpráva projektu č. DF11P01OVV/027 programu NAKI Ministerstva kultury ČR, 2012*, FR University Pardubice.

3 KOTLÍK et al., *Stavební materiály* (pozn. 1).

4 RATHOUSKÝ, Jiří. Konzervační prostředky pro kámen, případně i jiné stavební materiály. *Zprávy památkové péče. Příloha*. 1994, roč. 54, č. 6, s. 41–48. ISSN 1210-5538. – ZELINGER, Jiří; ŠIMŮNKOVÁ, Eva; Kotlík, Petr. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha : Academia, 1982.

5 ZELINGER et al., *Chemie* (pozn. 4).

6 RATHOUSKÝ, *Konzervační prostředky* (pozn. 4).

7 NEJEDLÁ, Věra. Péče o plastickou výzdobu Karlova mostu v průběhu století. *Památková péče*. 1975, roč. 35, č. 2, s. 77–108. ISSN 0231-7966.

Pokusem o snížení rizika nežádoucího působení alkalických iontů je použití tzv. dezalkalizovaného vodního skla, koloidního roztoku oxidu křemičitého se sníženým obsahem alkálií (z domácích produktů Tosil). Nebezpečí uvolnění vodorozpustných solí se tak skutečně zmenší, malá penetrační schopnost a riziko pouze povrchového zpevnění však i u těchto produktů zůstává.

Uvedené nevýhody jsou příčinou, proč tyto dva typy anorganických konsolidačních prostředků jsou dnes považovány za slepou cestu.

Přes výše uvedené nevýhody anorganických konsolidantů není tato skupina ještě úplně „odepsána“. V posledním desetiletí se ověřují možnosti použití hydroxidu vápenatého nikoliv ve formě vodného roztoku, ale disperze v alkoholech. Velikost částic takovýchto disperzí je velice malá, pohybuje se v jednotkách či desítkách nanometrů (10^{-9} m). Několik komerčních produktů tohoto typu je v současnosti dostupných na trhu. Výhodou je vyšší obsah aktivní látky hydroxidu vápenatého než v případě vodného roztoku (v desítkách gramů na jeden litr) a rychlejší vysychání nosného media (alkoholu) ve srovnání s běžnou vápennou vodou. Zůstává však potřeba přítomnosti oxidu uhličitého pro konečné zpevnění (vznik uhličitánu). Přes malé rozměry dispergovaných částic je penetrační schopnost těchto nanodisperzí obvykle o něco horší než u vápenné vody. Zkušenosti ukazují, že např. pro opuku nejsou v současnosti dostupné typy úspěšně použitelné.⁸ Na tomto místě je třeba připomenout, že disperze s velikostí částic v řádu nanometrů (která je podmínkou přijatelné penetrace konsolidantu do porézního materiálu) prakticky nelze připravit pouhým „rozmixováním“ vápenného hydrátu nebo vápenné kaše. Vyrábějí se ryze chemickými cestami – komplikovanou výměnou iontů nebo reakcí kovového vápníku přímo s nosným médiem – alkoholem.

Někdy bývá vápenná voda nebo nanodisperze hydroxidu vápenatého kombinována s organokřemičitými konsolidanty. Tento chemicky dosti komplikovaný systém bude diskutován dále.

Organické konsolidanty

Z historických organických konsolidantů lze uvést na prvním místě rostlinné oleje, kámen se jimi napouštěl již v dosti dávné minulosti. Účelem tohoto „trenkování“ (často teplým olejem) bylo především upravit kámen pro další olejové barevné nátěry a zároveň snížit jeho nasákavost vodou. Jistý zpevňující účinek byl v tomto případě víceméně doprovodným jevem.

Dnes však mají ze skupiny organických konsolidantů praktický význam pouze syntetické polymerní materiály. Snaha o jejich použití pro zlepšení mechanických vlastností porézních hmot se rozvíjela souběžně s rozvojem a rozšiřováním výroby polymerů obecně. Postupně bylo zkoušeno použití hotových vysokomolekulárních polymerů především ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo vodních disperzích (latexů), ale i monomerů či oligomerů s následnou polymerací nebo síťováním v samotném kameni.

Požadavek na stabilitu, hlavně na odolnost proti UV záření, oxidaci a alkalickému či kyselému prostředí splňují především akryláty, případě kopolymery, kde vliv akrylátů převažuje. Další vysokomolekulární polymery (polyvinylacetát, polyesterové pryskyřice apod.) se v praxi příliš neosvědčily, a přestože lze ve starší odborné literatuře najít zprávy o zkouškách jejich použití pro konsolidaci kamene, zkušenosti ukazují, že představují opět spíše slepou uličku.

8 SLÍŽKOVÁ, Zuzana; FRANKEOVÁ, Dita. Strukturální zpevnění vápenné omítky a vápence nanodisperzí CaLoSil. *Zpravodaj STOP*. 2012, roč. 14, č. 3, s. 47–52. ISSN 1212-4168.

Porovnání vlastností roztoků v organických rozpouštědlech a vodních disperzích u vysokomolekulárních polymerů či kopolymerů ukazuje, že roztoky mají již při relativně nízkém obsahu sušiny (obvykle v jednotkách procent) viskozitu dosti vysokou. Proto je jejich penetrační schopnost do jemných pórů často nedostatečná (to platí i pro velmi oblíbený Paraloid B72). Vodní disperze mají sice při stejném obsahu sušiny výrazně nižší viskozitu než roztoky, avšak polymer je zde rozptýlen ve formě částic, jejichž rozměry jsou značně větší než velikost makromolekul v případě pravých roztoků.⁹ Do porézního materiálu proto často proniká pouze nosné médium a dispergované polymerní částice zůstávají v povrchových vrstvách. Oba uvedené jevy – vyšší viskozita i velikost částic – zhoršují penetrační schopnost vysokomolekulárních polymerů, obvykle jsou proto použitelné pouze pro povrchové zpevnění nebo pro zpevnění materiálu s dostatkem velkých pórů.

Akryláty však relativně snadno polymerují radikálovou polymerací, což dává možnost impregnovat porézní materiál nízkou viskózním monomermem a polymeraci provést až ve zpevňované hmotě samé. Lze tak získat polymerní konsolidant i v místech, kam by jako hotový, vysokomolekulární polymer jen obtížně pronikal. Bezpečný způsob polymerace však obvykle vyžaduje pracovat při teplotách nad 80 °C a vyšších (při nižších teplotách polymerace je značné riziko popraskání silikátového materiálu), což může být v některých případech obtížné nebo pro zpevňovaný předmět nebezpečné.¹⁰ Tato metoda není u nás v památkové péči rozšířena, v Německu však existuje komerční firma, která podobné konsolidace běžně provádí.

Praktického rozšíření dosáhly pouze prostředky, kde je aktivní složka ve formě monomeru nebo oligomeru a po impregnaci relativně snadno a bezpečně přejde na pevnou hmotu za normální teploty – tedy organokřemičité sloučeniny a epoxidové pryskyřice.

Organokřemičité konsolidanty

Zpevňující účinek organokřemičitých konsolidantů silikátových materiálů je založen na schopnosti esterů kyseliny křemičité (v nejjednodušším případě tetraalkoxysilanů [obr. 1]) při běžné teplotě a v přítomnosti vhodného katalyzátoru a malého množství vody chemickou reakcí přecházet na amorfní gel oxidu křemičitého SiO₂. Ten funguje jako dodatečné pojivo.

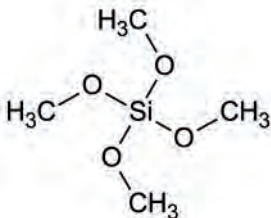
Tato možnost zpevnění byla zmiňována v odborné literatuře již koncem 20. let minulého století, do praxe se rozšířila v druhé polovině 50. let 20. století. U nás k zavedení organokřemičitých konsolidantů do praxe restaurátorů kamene podstatným dílem přispěl J. Rathouský a jeho spolupracovníci v ÚTZCHT ČSAV v Praze Suchdole.¹¹

Výhodou zmíněné skupiny konsolidantů je obvykle výborná penetrační schopnost (daná nízkou viskozitou), a tedy relativně snadná aplikace, výborná odolnost konsolidující látky vůči

9 ZELINGER et al., Chemie (pozn. 4).

10 Kotlík, Petr; IGNAS, Jan; ZELINGER, Jiří. Some Ways of Polymerizing Methyl Methacrylate in Sandstone. *Studies in Conservation*. 1980, roč. 25, č. 1, s. 1–13. ISSN 0039-3630.

11 RATHOUSKÝ, Konzervační prostředky (pozn. 4) – BÁRTA, Jan; RATHOUSKÝ, Jiří. Z historie českých organokřemičitých konzervantů. In *Organokřemičitaný v české památkové praxi. Sborník z konference Padesát let používání organokřemičitanů na území České republiky, konané pod záštitou ICOMOS, Národního památkového ústavu a Národního muzea 16. dubna 2008*. Praha : Národní památkový ústav, ústřední pracoviště, 2008. 75 s., s. 21–27. ISBN 978-80-87104-15-6. – BLAŽEJ, Jiří; DOUBRAVA, Josef; RATHOUSKÝ, Jiří. Použití organokřemičitých látek pro konzervaci a restauraci části pískovcového zábradlí letohrádku v Královské zahradě. *Zprávy památkové péče*. 1959, roč. 19, č. 3 a 4, s. 69–80. ISSN 1210-5538.

Obr. 1 *Chemická struktura monomerního tetramethoxy silanu.*

stárnutí a minimální nežádoucí změny kamene po ošetření (barva, lesk, propustnost pro vodní páru apod.). Výběrem vhodných vstupních esterů s různými substituenty nebo volbou katalyzátoru je možno do značné míry měnit rychlost obou dílčích chemických kroků – hydrolyzy i kondenzace, a tedy i rychlost vzniku a charakter výsledného gelu. Postupně se objevovaly komerční produkty obsahující uvedené typy sloučenin – jednalo se např. o zpevňovače Monumentique (firma Bauchemie A. G.), Dynamit A (firma Dynamit Nobel), Tegovakon (firma Th. Goldschmidt), Sandsteinverfestiger (firma Wacker Chemie), později prostředky Asolin (firma Schomburg), Keim Silex (firma Keimfarben) a některé další.¹²

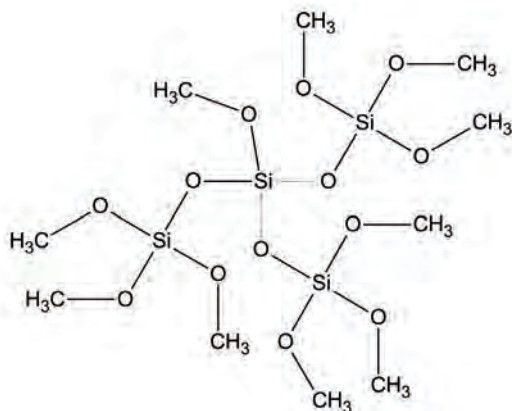
U nás do roku 1989 bohužel pravidelná výroba těchto prostředků nebyla zavedena, pro konkrétní velké akce (např. obnovu budovy Národního divadla) se vyráběly produkty vycházející z prací zmíněné skupiny v ústavu v Suchdole pod názvem Silgel (nejprve dvousložkové, později jednosložkové, např. Silgel JHM – jednosložkový, hydrofobní). Teprve po roce 1989 byla na jejich základě a zkušenosti s nimi zavedena firmou Aqua obnova staveb výroba tuzemských organokřemičitých konsolidantů pod názvem Porosil.

První konsolidanty tohoto typu obsahovaly kyselý katalyzátor (nejčastěji kyselinu chlorovodíkovou). Přídavek kyseliny vyžadoval přítomnost vody, proto byly tyto typy dvousložkové. Později se ukázal jako výhodnější neutrální, organokovový katalyzátor obsahující cín. Protože ten je možno přidávat v bezvodém stavu, jsou současné typy konsolidantů jednosložkové. Voda potřebná pro chemickou reakci je získávána z ošetřovaného materiálu, okolního vzduchu apod. Dodávají se buď bez rozpouštědel, nebo ve směsi s vhodným rozpouštědlem – alkoholem, častěji ketonem (methylethylketonem).

Konkrétní zpevňovače velice často obsahují jako aktivní látku ne onen (nebo ne jen) základní ester, ale již mírně předkondenzovaný produkt (např. tetra- nebo pentamer komerčně nazvaný ethylsilikát 40, [obr. 2]). Takový ester méně těká, a proto jsou jeho ztráty po aplikaci, hlavně za teplého počasí, menší. Použitím předkondenzovaných surovin je rovněž možno zvýšit konečný výtěžek produktu. Tak je některými výrobci dodáván soubor konsolidantů s různým výtěžkem konečného zpevňujícího gelu. S rostoucím stupněm předkondenzace roste však nejen velikost molekul aktivní látky, ale také mírně roste viskozita, a tedy v určitých mezích klesá penetrační

12 ZELINGER, Jiří et al. *Přehled chemických prostředků použitelných v konzervátorské práci*. Praha: VÚTECHP, 1979. – KOTLIK, Petr; KOTLÍKOVÁ, Olga. Průzkum zpevňovačů minerálních materiálů. *Materiály pro stavbu*. 2006, roč. 12, č. 9, s. 23–25. ISSN 1213-0311.

Obr. 2 Předkondenzovaný tetramer



schopnost. Obvykle jsou pro materiál s jemnějším porézním systémem doporučovány prostředky s nižší viskozitou (ale často i nižším výtěžkem zpevňujícího gelu) a naopak u materiálu s většími póry lze úspěšně použít i konsolidant s vyšším výtěžkem zpevňujícího gelu, byť s vyšší viskozitou, a tedy mírně horší penetrační schopností.

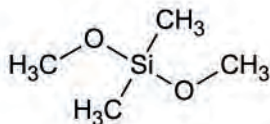
Uvedené estery jsou s vodou nemísitelné a čerstvě vzniklý gel je rovněž hydrofobní. Postupně však svoji hydrofobitu ztrácí a v konečné fázi toto ošetření hydrofobní není. Je-li však část čtyřfunkčního tetraalkoxysilanu v původní směsi nahrazena alkyldialkoxysilanem nebo dokonce dialkyldialkoxysilanem [obr. 3], má výsledný gel hydrofobní vlastnosti, které přenáší i na ošetřovaný materiál. Lze tak v jednom kroku dosáhnout zpevnění i vodoodpudivé úpravy ošetřeného materiálu.

Popisované estery kyseliny křemičité mohou být použity nejen pro zpevnění porézních materiálů, ale také jako pojiva pigmentů při barevné retuši apod. Lze je rovněž do určité míry „plnit“ – tedy přidávat k nim pevné plnivo a tak připravit tmelící hmotu pro vyplňování prasklin nebo trhlin.

Vedle výše zmíněných výhod (jež jsou důvodem širokého používání organokřemičitých konsolidantů pro silikátové materiály obecně) mají tyto látky samozřejmě i své nevýhody. Především jsou z ošetřeného materiálu neodstranitelné. Gel vzniklý hlavně v přítomnosti kyselého katalyzátoru bývá často křehký, s tendencí k praskání. To je podporováno přítomností některých organických rozpouštědel, ale i vody.¹³ Zpevňující účinek vzniklého gelu nemusí být v určitých případech dostatečný nebo nelze z dříve uvedených důvodů vyloučit postupný pokles účinnosti zpevnění. To vše vedlo k hledání nových užitečných modifikací silanových směsí. Byly zkoumány různé kombinace silanů, případně sledován vliv některých dalších modifikujících přísad. Již byla zmíněna možnost dosažení vodoodpudivých vlastností gelu náhradou částí čtyřfunkčních silanů troj – nebo dvoj – funkčními estery. Vedle získání hydrofobity gelu je tak možno do určité míry

13 BRUS, Jiří; Kotlík, Petr. Cracking of organosilicone stone consolidants in gel form. *Studies in Conservation*. 1996, roč. 41, č. 1, s. 55–59. ISSN 0039-3630.

Obr. 3 Chemická struktura dimethyl dimethoxy silanu.



i snížit jeho křehkost.¹⁴ V praxi (v některých komerčních prostředcích) jsou tyto směsi využívány. Nedostatečnou konsolidační schopnost měla odstranit kombinace silanu s akrylátem. Snadněji penetrující silan po aplikaci uvedené směsi proniká hlouběji do porézní struktury, i když s nižším zpevňujícím účinkem. Akrylátová složka směsi sice penetruje hůře, ale její zpevňující účinek (potřebný především v povrchových vrstvách materiálu) je výraznější. Restaurátoři si někdy takové směsi připravovali sami, byly a jsou však i komerčně dostupné systémy kombinující oba typy zpevňovačů (z této skupiny jsou známy např. produkty italské firmy Raccanello, z domácích prostředků Porosil Z extra firmy Aqua obnova staveb). Problémem uvedených systémů je výběr vhodné směsi rozpouštědel. Polarita obou základních složek ovlivňujících rozpustnost v různých typech rozpouštědel – silanu a akrylátu – je totiž dosti odlišná.¹⁵

Byly sledovány i možnosti kombinace silanů s epoxidovými pryskyřicemi – prakticky bez úspěchu. Vzniklý oxid křemičitý v epoxidové hmotě působil převážně jako inertní plnivo.¹⁶ Jinou studovanou variantou je kombinace organokřemičitého prostředku a hydroxidu vápenatého (vápenné vody, resp. nanodisperze $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Jako jednu z možností ji uvádí i výrobce nanodisperze hydroxidu vápenatého CaLoSil. Zatím provedené experimenty potvrzují, že uvedená modifikační látka ovlivňuje průběh chemických reakcí silanové složky. Zdá se, že v tomto případě (kdy silan přichází do styku se silně alkalickou látkou) je účinek neutrálního katalyzátoru převážně alkalickým prostředím a vznikající produkt má velmi špatné pojivě schopnosti, typické právě pro zásaditou katalýzu. Zároveň se však může vznikající siloxanová síť rozpouštět za vzniku tzv. CSH fáze, typického produktu hydraulických pojiv, jenž může do jisté míry plnit funkci náhradního pojiva.¹⁷ Přídavek malého množství nanodisperze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ značně urychluje přeměnu silanu a způsobuje rychlejší vzrůst viskozity takovéto směsi, jak je vidět na grafu na obr. 4.¹⁸

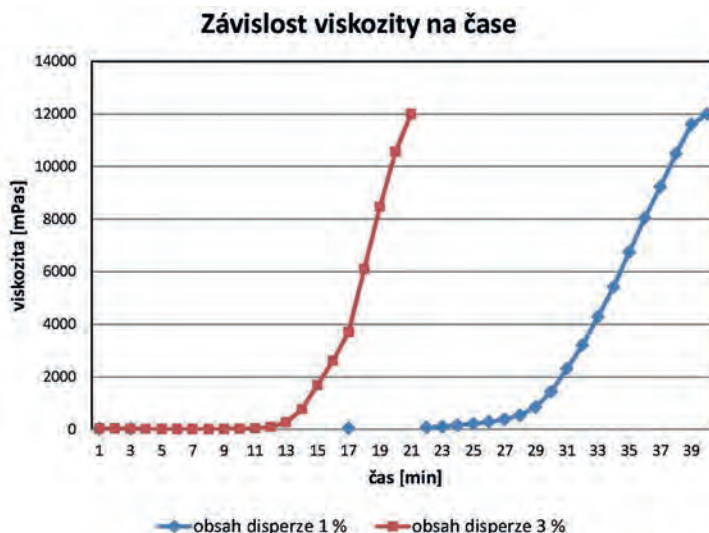
14 ŠKRDLANTOVÁ, Markéta. *Modifikace organokřemičitých konsolidantů kamene: disertační práce*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. 98 s. Vedoucí disertační práce Petr Kotlík.

15 BRUS, Jiří; Kotlík, Petr. Consolidation of Stone by Mixtures of Alkoxysilane and Acrylic Polymer. *Studies in Conservation*. 1996, roč. 41, č. 2, s. 109–119. ISSN 0039-3630.

16 Kotlík, Petr; DVOŘÁK, Martin; ZELINGER, Jiří. Charakter gelů SiO_2 – polymer. In *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze 518/1988*. Vyd. 1. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1988, s. 177–185.

17 KUNEŠ, Petr. *Vliv hydroxidu vápenatého na zpevnění vápenné malty organokřemičtým esterem: disertační práce*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. Vedoucí disertační práce Petr Kotlík.

18 SLAVÍKOVÁ, Monika. Dosud nepublikované výsledky.



Obr. 4 Časová závislost viskozity silanu (Dynasilan 40 s katalyzátorem dibutylcindilaurát) ve směsi s nanodisperzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CaLo.Sil Pastelike); modrá křivka – obsah disperze 1 %, červená křivka – disperze 3 %.

Zdá se rovněž, že i jiné látky mohou ovlivnit průběh vzniku gelu SiO_2 , tedy přeměnu silanu z konsolidačního prostředku. Hlavně takové, které jsou schopny změnit hodnotu pH prostředí – např. některé typy solí (typické jsou v tomto směru uhličitany).¹⁹ To je třeba brát v úvahu při aplikaci organokřemičitých konsolidantů na materiál kontaminovaný vodorozpuštěnými solemi. Je rovněž zřejmé, že starší typy s kyselým katalyzátorem nebyly vhodné pro ošetřování materiálů obsahujících uhličitánové složky (vápenné malty a omítky, horniny s obsahem kalcitu apod.). Kyselý katalyzátor se v tomto případě relativně rychle zneutralizuje přítomným uhličitánem, což může negativně ovlivnit výsledek konsolidace.

Přes uvedené nevýhody a omezení jsou zpevňovací prostředky obsahující estery kyseliny křemičité již dlouhou dobu nejrozšířenějším typem konsolidantů silikátových materiálů, včetně nepálené hlíny, skla a keramiky.²⁰

V praxi však existují případy, kdy je konsolidační účinek esterů kyseliny křemičité nedostačující, kdy je třeba pro zachování objektu zajistit výraznější zpevnění struktury jeho hmoty. Jak bylo řečeno výše, použití vysokomolekulárních polymerů má svá značná omezení daná velikostí makromolekul. Určitou možnost nabízejí polymery, jejichž molekuly spadají do oblastí oligomerů – tedy jsou tvořeny několika málo základními stavebními, monomerními jednotkami

19 LESNIAKOVÁ, Petra. *Vliv anorganických kationtů na reakci esterů kyseliny křemičité: disertační práce*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. Vedoucí disertační práce Petr Kotlík.

20 WHEELER, George. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Los Angeles : The Getty Conservation Institute, 2005. ISBN 978-0-89236-815-2.

a pro dosažení konečných vlastností je nutné je dále spojit, obvykle do nekonečné polymerní sítě. Konkrétně sem patří hlavně síťovatelné epoxidové pryskyřice.²¹

Epoxidové systémy jsou dvousložkové, pro vytvrzení (sesíťování vedoucí k dosažení potřebných mechanických vlastností) se vlastní pryskyřice mísí s vhodným tvrdidlem. Epoxidové pryskyřice mají ve své molekule zabudován velice reaktivní trojčlenný oxiramový kruh. Ten snadno reaguje za normální teploty s látkami obsahujícími aktivní vodík – např. s některými aminy. Této reakce se využívá při síťování epoxidů.

Nejběžnějšími tvrdidly vyvolávajícími síťování pryskyřice při normální teplotě jsou polyaminy, nejčastěji bývá používán diethylentriamin (v ang. DETA), z domácích komerčních produktů je to tvrdidlo P1 nebo později P11 – silně alkalické kapaliny snadno absorbující vodu nebo oxid uhličitý. Pokud není toto tvrdidlo chráněno před přístupem vzduchu, postupně ztrácí účinnost. Jeho citlivost k vodě proto vyžaduje chránit tvrdidlo i systém pryskyřice/tvrdidlo před zvýšenou vlhkostí. V opačném případě se vytvrzovací reakce výrazně zpomaluje. Obdobně v přítomnosti DETA klesá rychlost vytvrzování epoxidu (a prodlužuje se tedy i doba nutná pro dosažení potřebných mechanických vlastností polymeru) při teplotách pod cca 15 °C; s dalším snižováním teploty se postupně téměř zastaví. Z uvedených důvodů je nutné pro dosažení přijatelných výsledků konsolidace zajistit podmínky, při nichž může vytvrzování pryskyřice probíhat potřebnou rychlostí.

Epoxidové pryskyřice mají díky své chemické struktuře velmi dobrou adhezi k velké většině materiálů – jsou to výborná “lepidla“. Tato vlastnost se projevuje i při jejich použití pro konsolidaci materiálů památkových objektů – jejich zpevňující účinnost je velmi dobrá. Bohužel nejběžnější epoxidové pryskyřice mají relativně velké molekuly, jsou to silně viskózní kapaliny, nebo křehké tuhé látky. Pro snížení viskozity je třeba je používat ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo jako vodné emulze.

Volbou speciálních tvrdidel lze podmínky aplikace epoxidových pryskyřic rozšířit. Především je možno použitím vhodného tvrdidla připravit emulzi systému epoxid/tvrdidlo ve vodě a tím (podobně jako použitím organických rozpouštědel, viz dále) snížit viskozitu systému. Z domácích produktů to umožňuje např. tvrdidlo Telalit 180. Některá speciální tvrdidla umožňují vytvrzování epoxidových systémů i při teplotách blízkých 0 °C.

Jak bylo řečeno výše, dostatečného snížení viskozity běžných epoxidových pryskyřic lze dosáhnout především použitím směsi epoxidu s vhodným organickým rozpouštědlem. Typ a množství rozpouštědla však ovlivňují rychlost vytvrzování a často i kvalitu produktu. Laboratorní práce²² i praktické zkušenosti ukázaly, že vytvrzující reakci epoxidů významně urychlují chlorované uhlovodíky, ale zároveň způsobují žluté až hnědé zbarvení výsledného produktu. Ketony (aceton, methylethylketon apod.) síťovací reakci naopak zpomalují. Vytvrzování urychlují i alkoholy, ale běžné pryskyřice v nich nejsou rozpustné. V restaurátorské praxi se nejvíce osvědčilo směsné rozpouštědlo aromát/alkohol, nejčastěji toluen/ethanol. Změnou poměru jednotlivých složek můžeme v určitých mezích rychlost vytvrzování měnit – s rostoucím obsahem alkoholu tato rychlost roste.

21 SELWITZ, Charles. *Epoxy Resins in Stone Conservation*. Marina del Rey : The Getty Conservation Institute, 1992. ISBN 0-89236-238-3.

22 Kotlík, Petr; PICKOVÁ, Ivana; ZELINGER, Jiří. Síťování epoxidových pryskyřic v přítomnosti rozpouštědel. In *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze S6/1981*. Vyd. 1. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1981, s. 87–109.

Snížení viskozity lze docílit i přidáním tzv. reaktivních rozpouštědel – lineárních epoxidů typu 1,4- butandiol diglycidyl ether.²³ Mají podstatně nižší viskozitu než běžné epoxidy. Protože obsahují v molekule oxiramový kruh, zabudovávají se do polymerní sítě pryskyřice a po sesítování z impregnovaného materiálu, na rozdíl od běžných rozpouštědel, neodcházejí. Jejich nevýhodou je relativně velká nasákavost vodou a s tím spojený vzrůst objemu. Ten může být tak velký, že síly s tímto bobtnáním spojené mohou impregnovaný porézni materiál poškodit. Přídavek kolem 10 až 15 % např. k běžné pryskyřici je však zcela bezpečný.²⁴

Jak bylo uvedeno výše, výhodou epoxidových pryskyřic jako konsolidantů porézni materiálů je jejich velká pojíci schopnost. Naopak nevýhodou nejběžnějších epoxidů tzv. dianového typu (obsahujícího v molekule aromatická jádra) je především relativně vysoká viskozita, a to i při použití výchozí pryskyřice s nejmenší výrobně a komerčně dostupnou molekulovou hmotností. To vyžaduje aplikaci ve směsi s vhodným rozpouštědlem nebo ve formě vodné emulze (viz výše). Avšak vyžaduje to i použití dostatečně účinné metody aplikace, nestačí pouhý nátěr nebo postřík. Bezpečně je možno doporučit pouze ponoření za současného snížení tlaku nad kapalným konsolidantem.²⁵ Méně účinné postupy nezajistí dostatečnou hloubku penetrace pryskyřice a ta zůstává na povrchu zpevňovaného materiálu.

Další nevýhodou je malá odolnost zmíněných dianových typů vůči UV záření způsobená přítomností aromatických skupin v základní molekule pryskyřice. Vystavením např. slunci film z tohoto typu epoxidu rychle žloutne a ztrácí mechanické vlastnosti. UV záření však jen velice obtížně proniká do struktury např. kamene, a proto je zde pryskyřice prakticky bezpečná. Dokazuje to řada kamenných objektů, které byly konsolidovány epoxidovým systémem a dlouhodobě si udržují velice dobré vlastnosti.

Epoxidové pryskyřice se ukazují být velice užitečným konsolidantem také pro umělý kámen pojený původně rovněž epoxidovým systémem.²⁶ Určité nebezpečí představuje v tomto případě bobtnání původního pojiva přítomným rozpouštědlem. Použití epoxidu ve formě vodné emulze toto nebezpečí výrazně snižuje, mírně však zároveň klesá i účinnost zpevnění.

Kromě zmíněných polymerů se jako konsolidanty kamene zkoušely i isokyanáty. V 90. letech bylo komerčně dostupných několik typů produktů řady Raboseal. Tyto jednosložkové prostředky reagovaly s vlhkostí ze vzduchu nebo ze zpevňovaného materiálu a podle výrobce měly mít schopnost tvořit chemické vazby s hmotou kamene. Bylo jim vytýkáno, že po jejich aplikaci kámen mírně tmavne, některé typy měly horší penetrační schopnost. Byly hydrofobní, po jejich aplikaci výrazně klesla nasákavost ošetřeného kamene vodou. V širším měřítku se však neuplatnily.²⁷

23 ZELINGER et al., *Chemie* (pozn. 4).

24 Kotlík, Petr. *Možnosti použití polymerů při konzervaci a restaurování kamene: habilitační práce*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. Nestr.

25 Kotlík, Petr. Impregnation under Low Pressure. *Studies in Conservation*. 1998, roč. 43, č. 1, 42–48. ISSN 0039-3630.

26 HUCKOVÁ, Martina. *Studium možnosti dodatečného zpevnění umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí: disertační práce*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. Vedoucí disertační práce Petr Kotlík.

27 RATHOUSKÝ, *Konzervační prostředky* (pozn. 4). – ŠEDIVÁ, Zdena; Kotlík, Petr. Raboseal - nové konsolidanty pro kámen. *Kámen*. 1995, roč. 2, č. 2, s. 135–144. ISSN 1210-9452.

Závěr

Z uvedeného je zřejmé, že pro konsolidaci porézních materiálů, především přírodního kamene, byla v historii používána řada látek – organických i anorganických. Jejich výběr a účinnost závisela a závisí především na porézním systému kamene. Kameny s jemnějšími póry (opuka, některé druhy pískovce) jsou i dnes jen obtížně „impregnovatelné“ – úspěch můžeme očekávat pouze při použití prostředků s nízkou viskozitou, aplikovaných nejlépe ponořením za sníženého tlaku. Nejrozšířenějšími konsolidanty jsou dnes organokřemičité látky používané jako roztoky v organických rozpouštědlech. S jejich použitím je spojeno nejmenší riziko, i když ani v těchto případech nelze opomíjet základní pravidla jejich použití – vhodné rozmezí teplot, přiměřenou vlhkost ošetřovaného materiálu a podobně.

Práce vznikla s přispěním projektu č. DF11P01OVV012 programu NAKI Ministerstva kultury ČR.