



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Wydział Leśny i Technologii Drewna

Mgr inż. Paulina Kryg

**Funkcjonalne materiały konserwatorskie do zabezpieczania
ubytków w drewnie zabytkowym eksponowanym na zewnątrz**

Functional conservation materials for protecting gaps in historic
wooden artefacts exposed outdoors

Rozprawa doktorska w dziedzinie nauk rolniczych
w dyscyplinie nauki leśne

Doctoral dissertation in the field of agricultural sciences
in the discipline of forestry sciences

Promotor:

dr hab. Magdalena Broda

Katedra Nauki o Drewnie i Techniki Ciepłej

Wydział Leśny i Technologii Drewna

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Promotor pomocniczy:

dr inż. Waldemar Perdoch

Katedra Mechanicznej Technologii Drewna

Wydział Leśny i Technologii Drewna

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Poznań, 2025

Składam najserdeczniejsze podziękowania
dr hab. Magdalenie Brodzie,
dr inż. Waldemarowi Perdochowi
oraz prof. dr hab. Bartłomiejowi Mazeli
za ogrom przekazanej mi wiedzy, niekończącą się życzliwość, ciepłość
oraz pomoc na każdym etapie pracy.

Mężowi, Córkom, Siostrze oraz wszystkim Przyjaciołom serdecznie dziękuję za nieustanną
motywację i wiarę w sukces, nawet w chwilach zwątpienia.

Pracę tą dedykuję ukochanym Rodzicom – choć nie dane im jest być obecnymi w tym
ostatnim etapie wiem, że są ze mnie dumni.

Spis treści

1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład zbioru	5
2. Wstęp	6
3. Cel i zakres pracy	12
4. Materiały i metody	13
4.1. Preparatyka wypełniaczy na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych	13
4.2. Preparatyka wypełniaczy na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych modyfikowanych związkami krzemoorganicznymi	13
4.3. Preparatyka filmów nanocelulozowych	14
4.4. Badanie stabilności wymiarowej mas wypełniających	15
4.5. Ocena nasiąkliwości mas wypełniających	15
4.6. Ocena właściwości higroskopijnych mas wypełniających.....	16
4.7. Badanie kąta zwilżania powierzchni	16
4.8. Analiza mikroskopowa.....	16
4.9. Spektroskopia w podczerwieni FT-IR	17
4.10. Analiza termogravimetryczna (TGA)	17
4.11. Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)	17
4.12. Odporność na grzyby pleśniowe	17
4.13. Właściwości aplikacyjne i wykończeniowe	17
5. Wyniki	19
5.1. Masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych	19
5.1.1. Stabilność wymiarowa mas wypełniających	19
5.1.2. Nasiąkliwość mas wypełniających	20
5.1.3. Higroskopijność mas wypełniających	22
5.1.4. Właściwości wykończeniowe	23
5.1.5. Podsumowanie	24
5.2. Modyfikowane masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych	25
5.2.1. Struktura modyfikowanych mas wypełniających	25
5.2.2. Analiza FT-IR	27
5.2.3. Stabilność wymiarowa modyfikowanych mas wypełniających	29
5.2.4. Nasiąkliwość modyfikowanych mas wypełniających	31
5.2.5. Higroskopijność modyfikowanych mas wypełniających	32
5.2.6. Badanie kąta zwilżania powierzchni	35

5.2.7. Analiza termograwimetryczna.....	35
5.2.8. Dynamiczna analiza mechaniczna.....	37
5.2.9. Właściwości wykończeniowe.....	39
5.2.10. Podsumowanie.....	41
5.3. Filmy nanocelulozowe do konsolidacji powierzchni drewna.....	41
5.3.1. Analiza SEM i EDX.....	41
5.3.2. Badanie kąta zwilżania powierzchni.....	45
5.3.3. Higroskopijność.....	46
5.3.4. Odporność na grzyby pleśniowe.....	47
5.3.5. Właściwości wykończeniowe.....	48
5.3.6. Podsumowanie.....	49
6. Wnioski.....	51
6.1. Masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych.....	51
6.2. Masy wypełniające modyfikowane związkami krzemoorganicznymi.....	52
6.2. Filmy nanocelulozowe do konsolidacji powierzchni drewna.....	53
7. Streszczenie.....	55
8. Summary.....	56
9. Literatura.....	57

1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład zbioru

Rozprawa doktorska pt.: „Funkcjonalne materiały konserwatorskie do zabezpieczania ubytków w drewnie zabytkowym eksponowanym na zewnątrz” składa się z cyklu 7 powiązanych tematycznie publikacji oraz manuskryptu, który na dzień składania dysertacji został wysłany do recenzji przez Edytora European Journal of Wood and Wood Products:

- [A1] Kryg P., Mazela B., Broda M. (2019): *Dimensional stability and moisture properties of gap-fillers based on wood powder and glass microballoons*. Studies in Conservation 65(3), 142–151. DOI: 10.1080/00393630.2019.1630567 – **70 pkt., IF = 0,8**,
- [A2] Broda M., Kryg P., Ormondroyd G.A. (2021). *Gap-fillers for wooden artefacts exposed outdoors – a review*. Forests 12(5), 606. DOI: 10.3390/f12050606 – **100 pkt., IF = 2,4**,
- [A3] Kryg P., Mazela B., Perdoch W., Broda M. (2024). *Challenges and prospects of applying nanocellulose for the conservation of wooden cultural heritage – A review*. Forests 15(7):1174. DOI: 10.3390/f15071174 – **100 pkt., IF = 2,4**,
- [A4] Kryg P., Mazela B., Perdoch W., Jancelewicz M., Broda M. (2024). *Nanocellulose-Based Films for Surface Protection of Wooden Artefacts*. International Journal of Molecular Sciences 25, 13333. DOI: 10.3390/ijms252413333 – **140 pkt., IF = 4,9**,
- [A5] Kryg P., Calvino M. M., Popescu C.-M., Lazzara G., Perdoch W., Broda M. (2025). *The effect of silane modification on selected properties of gap fillers for wooden artefacts exposed outdoors*. Journal of Cultural Heritage 75, 245–257. DOI: 10.1016/j.culher.2025.07.029 – **200 pkt., IF = 3,3**,
- [A6] Kryg P., Calvino M. M., Lazzara G., Jancelewicz M., Broda M. (2025). *Thermo-mechanical properties of silane-modified composite materials based on Klucel and glass microballoons*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. DOI: 10.1007/s10973-025-14835-z – **100 pkt., IF = 3,1**,
- [A7] Kryg P., Calvino M. M., Lazzara G., Perdoch W., Broda M. *How silane modification affects the properties of gap fillers based on a mixture of wood powder and glass microballoons intended for wooden artefacts exposed outdoors*. European Journal of Wood and Wood Products (praca w recenzji).

Łączna liczba punktów według wykazu czasopism naukowych MNiSW z roku opublikowania: **710**.

Sumaryczny współczynnik wpływu Impact Factor według bazy Journal Citation Reports w roku opublikowania: **16,9**.

Liczba cytowań według bazy Scopus: **37** (dostęp z dnia 15.10.2025).

Liczba cytowań według bazy Web of Science: **31** (dostęp z dnia 15.10.2025).

2. Wstęp

Idea muzeów skansenowskich, których celem jest gromadzenie architektury (wraz z oryginalnym wyposażeniem) i prezentowanie eksponatów w przestrzeni otwartej, narodziła się w XVIII wieku w Danii. Koncepcja ta zakładała stworzenie zbioru tematycznie i historycznie powiązanych obiektów zabytkowych, które eksponowane w naturalnym kontekście krajobrazowym mają chronić i popularyzować dziedzictwo kulturowe. Główną wartość takich kolekcji stanowią budynki i konstrukcje prezentowane in situ lub translokowane, które wiernie odzwierciedlają historię oraz tradycje danego regionu. Muzea tego typu pełnią funkcję nie tylko dokumentacyjną, ale i edukacyjną, umożliwiając kolejnym pokoleniom zrozumienie dawnego stylu życia i budując tożsamość społeczeństwa poprzez kontakt z materialnym świadectwem przeszłości (Hurt, 1978; Rivers, 2005; Sevan, 2008).

Mimo licznych zalet wynikających z ekspozycji drewnianych zabytków na wolnym powietrzu, działania takie wiążą się z szeregiem problemów konserwatorskich. Ochrona i konserwacja takiego materiału wymaga specjalistycznej wiedzy i holistycznego podejścia uwzględniającego zmienność czynników środowiskowych oraz historię wcześniejszych interwencji konserwatorskich (Schultz i in., 2007; Nilsson i Rowell, 2012; Pamić i Pohleven, 2015). Drewno, będące jednym z podstawowych materiałów budulcowych wielu prezentowanych obiektów, jest materiałem organicznym, podatnym na degradację zarówno chemiczną, fizyczną, jak i biologiczną (Czajkowski, 1984). W szczególności drewno, z jakim spotkać się można na ekspozycjach skansenowskich (tzw. drewno historyczne), nieustannie poddawane jest oddziaływaniu zarówno czynników abiotycznych, m.in. promieniowanie UV, zmienne warunki wilgotnościowe i temperaturowe, opady atmosferyczne, jak i biotycznych, takich jak owady techniczne, grzyby, bakterie czy glony. W szczególności zmiany wilgotności przyczyniają się do poważnych zniszczeń zabytkowych obiektów. Prowadzą one do cyklicznego pęcznienia i kurczenia drewna, co skutkuje powstawaniem spękań, deformacji, a nawet rozwarstwieniem struktury materiału. Ponadto wzrastająca wilgotność jest katalizatorem rozwoju grzybów, mogących nieodwracalnie degradować drewno. Takie uszkodzenia nie tylko obniżają wartość estetyczną i historyczną zabytków, ale mogą również zagrażać ich integralności i prowadzić do całkowitej destrukcji, a w konsekwencji utraty nie tylko dobra materialnego, ale również niemierzalnego dziedzictwa kulturowego (Schmidt, 2006; Tolvaj i in., 2015; Witomski, 2015).

Obiekty drewniane eksponowane na wolnym powietrzu są zatem często pełne pęknięć i wgłębień o różnych kształtach i wymiarach. Stwarza to potrzebę stosowania nie tylko

typowych środków do konserwacji drewna, w celu jego zabezpieczenia, ale także specjalnych materiałów do wypełniania ubytków i konsolidacji powierzchni celem zachowania integralności oraz estetyki tych cennych obiektów. Jedną z najstarszych metod uzupełniania ubytków w drewnie jest stosowanie tzw. fleków. Fleki są to odpowiednio dopasowane kawałki sezonowanego drewna, najczęściej tego samego gatunku co oryginał (Podmaniczky, 1998). Choć rozwiązanie to wydaje się naturalne, jego stosowanie niesie ze sobą szereg ograniczeń. Drewno historyczne, pozbawione części naturalnych składników strukturalnych (jak celuloza czy hemicelulozy), wykazuje inne właściwości higroskopijne niż tzw. drewno świeże, w związku z czym reagowanie drewna świeżego i częściowo zdegradowanego na zmiany wilgotności przebiega z inną intensywnością, co prowadzi do odspajania się wypełnień, powstawania nowych spękań, a nawet dalszych zniszczeń w strukturze konserwowanego w ten sposób obiektu. Dodatkowym wyzwaniem jest trudność w idealnym dopasowaniu wizualnym i strukturalnym fleku do zdegradowanej powierzchni drewna historycznego (Grattan i Barclay, 1988; Barclay i Mathias, 1989).

Alternatywą dla wypełnień drewnianych są masy kitujące (masy wypełniające), czyli masy złożone ze spoiwa (najczęściej kleju) oraz wypełniacza. Mieszanka tych komponentów tworzy pastę, która po aplikacji wypełnia ubytek, a następnie po utwardzeniu może być poddana dalszym zabiegom, m.in. rzeźbieniu, szlifowaniu czy malowaniu. W praktyce konserwatorskiej wykorzystywano wiele rodzajów spoiw, wytwarzanych na bazie polimerów naturalnych, takich jak kleje zwierzęce, woski, oleje, czy też żywice syntetycznych, m. in. epoksydowych, poliuretanowych czy akrylowych (Nakhla, 1986; Cleary, 2014; Deurenberg-Wilkinson, 2015). W funkcji wypełniacza mas kitujących stosowane są substancje pochodzenia nieorganicznego (np. kreda, gips) lub organicznego (np. pył drzewny, celuloza, trociny), coraz częściej wykorzystuje się też wypełniacze syntetyczne (np. mikrobaloniki szklane, polimery) (Cataldi i in., 2014; Bettina i in., 2021; Broda i in., 2021). Niezależnie od wyboru wypełniacza, powinien on spełniać funkcje związane z nadaniem odpowiednich właściwości fizykochemicznych samej masie wypełniającej (np. lepkość mieszaniny), jak również nadawać oczekiwane parametry zabezpieczonym elementom drewnianym, m.in. redukować skurcz masy, pozwalać na jej modelowanie, czy zwiększać właściwości mechaniczne całego elementu (Fulcher, 2017).

Materiały konserwatorskie, zarówno tradycyjnie wykorzystywane, jak i nowoczesne, które przeznaczone są do wypełniania ubytków w obiektach drewnianych ekspozowanych na zewnątrz, muszą spełniać szereg rygorystycznych wymagań, wynikających z narażenia na zmienne i często ekstremalne warunki środowiskowe. Kluczową cechą tych materiałów jest

elastyczność oraz zdolność do współpracy z pracującym drewnem, które w naturalny sposób pęcznieje i kurczy się pod wpływem zmian wilgotności. Równie istotna jest ich odporność na działanie czynników atmosferycznych, takich jak promieniowanie UV, czy zmiany wilgotności i temperatury, a także na biodegradację spowodowaną przez mikroorganizmy. Materiały te powinny wykazywać dobrą przyczepność do podłoża drzewnego, nie tworząc jednak zbyt silnych wiązań, które mogłyby utrudnić ich ewentualne usunięcie. Ważnymi wymaganiami, w szczególności w zakresie nowo opracowywanych rozwiązań, są nietoksyczność i bezpieczeństwo użytkowania, zarówno dla ludzi, jak i dla środowiska. Dodatkowo, materiały te muszą być chemicznie i fizycznie stabilne, aby zachować swoje właściwości w długim okresie eksploatacji. Istotna jest także łatwość ich aplikacji i obróbki oraz możliwość usunięcia w razie potrzeby, zgodnie z potrzebą odwracalności procesu wynikającą z etyki działań konserwatorskich (Unger i in., 2001); Williams, 2009).

Nowatorskie metody konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych eksponowanych na zewnątrz koncentrują się na opracowywaniu materiałów funkcjonalnych, które spełniają zarówno praktyczne, jak i etyczne wymagania współczesnej konserwacji. Choć przez lata stosowano różnorodne materiały do wypełniania ubytków w drewnie, to jednak brakuje systematycznych badań nad ich składem, właściwościami i długoterminową skutecznością (Grattan i Barclay, 1988; Barclay i Mathias, 1989; Podmaniczky, 1998; Thornton, 1998; Unger i in., 2001; Chen i in., 2017; Fulcher, 2017; Kryg i in., 2020; Broda i in., 2021; Montaser i in., 2023). W związku z tym, właściwości tych materiałów nie są jeszcze dobrze poznane i opisane, a dokładny skład i efektywność poszczególnych wypełniaczy często pozostaje tajemnicą konserwatora, który zazwyczaj metodą prób i błędów opracowuje je na potrzeby konkretnych artefaktów. Istnieje zatem potrzeba prowadzenia takich badań w celu usystematyzowania istniejącej wiedzy i uzupełnienia jej o nowe informacje, by móc w najbliższej przyszłości opracować nowoczesne materiały konserwatorskie przeznaczone do wypełniania ubytków w drewnianym obiektach zabytkowych eksponowanych na zewnątrz.

W artykule [A2] cyklu publikacyjnego (Broda M., Kryg P., Ormondroyd G.A. (2021). *Gap-fillers for wooden artefacts exposed outdoors – a review*. *Forests* 12(5), 606) dokonano przeglądu dostępnej literatury oraz przedstawiono szczegółową charakterystykę materiałów do wypełniania ubytków w obiektach drewnianych wraz z dyskusją ich przydatności do konserwacji zabytków eksponowanych na wolnym powietrzu. Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że różnorodne kompozyty oparte na naturalnych składnikach kompatybilnych z drewnem, takich jak wióry, proszek drzewny, celuloza i inne materiały lignocelulozowe są rozwiązaniami najczęściej stosowanymi i najbardziej obiecującymi (Unger

i in., 2001; Broda i in., 2021). Materiały kompozytowe, dzięki interakcjom zachodzącym między poszczególnymi ich składnikami, uzyskują nowe, unikalne właściwości w porównaniu z właściwościami składników użytych do ich wytworzenia, a odpowiedni dobór składników i ich proporcji pozwala dostosować właściwości materiału wypełniającego do konkretnych potrzeb konserwatorskich (Fulcher, 2017). W tym kontekście do badań nad nowymi funkcjonalnymi materiałami konserwatorskimi do zabezpieczania ubytków w drewnie zabytkowym eksponowanym na zewnątrz wytypowano kompozyty oparte na związkach już sprawdzonych i używanych w konserwatorstwie, ale w nowych połączeniach i proporcjach: pyłe drzewnym lub/i mikrobalonikach szklanych jako wypełniaczach oraz kleju glutynowym (kleju zwierzęcym), Klucelu G lub Paraloidzie B-72 jako spoiwach.

Istotnym kierunkiem rozwoju są modyfikacje materiałów kompozytowych celem poprawy ich właściwości funkcjonalnych, stąd pomysł na wykorzystanie jako dodatkowego składnika mas wypełniających związków krzemoorganicznych. Jako substancje bardzo wszechstronne i kompatybilne z różnorodnymi materiałami, związki krzemoorganiczne znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, a ich właściwości hydrofobowe i sieciujące mogą potencjalnie przyczynić się do poprawy przyczepności i stabilności mas wypełniających w warunkach zmiennej wilgotności i temperatury (Nihei, 2016; Konakanchi i in., 2017;). Związki te, zwłaszcza alkoksylany, dzięki swojej budowie, umożliwiają tworzenie wiązań z polimerami ściany komórkowej drewna, co prowadzi do zwiększenia odporności materiału na wodę, poprawiając jego stabilność wymiarową i odporność na działanie grzybów w zmiennych warunkach wilgotnościowych (Hill i in., 2004; Donath i in., 2006; Torraca, 2009; Broda i Mazela, 2017; Broda i in., 2018; Canosa i in., 2018; Siuda i in., 2019; Siuda i in., 2019).

Mając na uwadze konieczność zachowania dziedzictwa kulturowego dla przyszłych pokoleń, istotne jest opracowanie nie tylko nowych materiałów konserwatorskich, ale także tych pełniących rolę prewencyjną. W tym kontekście obiecującym materiałem, wykazującym duży potencjał konserwatorski, jest nanoceluloza (NC) (Kluge i in., 2017; Kong i in., 2019; Lengowski i in., 2019; Vineeth i in., 2019; Jasmani i in., 2020; Chugh i in., 2022; Perdoch i in., 2022). Szczegółowy przegląd literatury dotyczący możliwości wykorzystania nanocelulozy w konserwacji zabytków drewnianych zaprezentowano w artykule [A3] cyklu publikacyjnego (Kryg P., Mazela B., Perdoch W., Broda M. (2024). *Challenges and prospects of applying nanocellulose for the conservation of wooden cultural heritage – A review*. *Forests* 15(7):1174).

Nanoceluloza jest materiałem odnawialnym, przyjaznym środowisku, charakteryzującym się niską gęstością, dobrą obróbką mechaniczną, relatywnie wysoką

biodegradowalnością oraz możliwością funkcjonalizacji np. poprzez reakcje utleniania, estryfikacji, silylowania czy szczepienia polimerów (Trache i in., 2020; Perdoch i in., 2022). Duża powierzchnia właściwa i obecność grup hydroksylowych umożliwia modyfikacje chemiczne nanocelulozy, dzięki czemu można kształtować finalne właściwości tego materiału dostosowane do konkretnych potrzeb, w tym m. in. jako składnika klejów, powłok, materiałów opakowaniowych czy właśnie materiałów konserwatorskich (Kluge i in., 2017; Kong i in., 2019; Lengowski i in., 2019; Vineeth i in., 2019; Jasmani i in., 2020; Chugh i in., 2022). W kontekście ochrony zabytkowego drewna, szczególnie interesujące jest wykorzystanie filmów nanocelulozowych, które po procesie modyfikacji, np. związkami krzemooorganicznymi, mogą skutecznie konsolidować uszkodzone powierzchnie drewna, zwiększając ich odporność na wilgoć i ograniczając ekspozycję na czynniki atmosferyczne (Limaye i in., 2019; Kryg i in., 2024) – [A4]). W przeciwieństwie do tradycyjnych fleków i wypełniaczy, które mogą prowadzić do dalszej degradacji materiału zabytkowego, nanoceluloza stanowi rozwiązanie mało inwazyjne, a przy tym skutecznie ograniczające rozwój mikroorganizmów oraz procesów biodegradacji.

Mając na uwadze konieczność zachowania dziedzictwa kulturowego dla przyszłych pokoleń, istnieje potrzeba poszukiwania innowacyjnych rozwiązań pełniących nie tylko rolę konserwującą, ale także prewencyjną. Szerokie spektrum zagadnień, jakie trzeba rozważyć na etapie decyzji o metodzie ochrony drewnianych obiektów zabytkowych powoduje, że środki powszechnie stosowane do zabezpieczania i konserwacji drewna świeżego nie zawsze znajdują zastosowanie w konserwacji zabytków. Z drugiej strony nadal brakuje tzw. rozwiązań konserwatorskich, które są uniwersalne i nie posiadające wad. W związku z powyższym koniecznym jest rozwój już istniejących rozwiązań konserwatorskich, jak również poszukiwania i opracowywania nowoczesnych, bardziej skutecznych środków i metod konserwacji drewna zabytkowego (Barclay i Mathias, 1989; Unger i in., 2001; Tuduca-Trăistaru i in., 2010; Witomski, 2015; Kryg i in., 2020; Broda i in., 2021). Współczesne, nowatorskie metody konserwacji drewna skupiają się na tworzeniu materiałów, które nie tylko uzupełniają ubytki, ale również pełnią funkcje ochronne i prewencyjne. Masy na bazie drewna, modyfikowane związkami krzemooorganicznymi oraz nanoceluloza, reprezentują kierunek rozwoju konserwacji zgodny z aktualnymi trendami zrównoważonymi, funkcjonalnymi i ukierunkowanymi na długoterminową ochronę dziedzictwa kulturowego.

3. Cel i zakres pracy

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie i charakterystyka właściwości strukturalnych, chemicznych, fizycznych oraz parametrów użytkowych nowatorskich, funkcjonalnych materiałów do zabezpieczania powierzchniowego i wypełniania ubytków w zabytkach drewnianych ekspozowanych na zewnątrz.

W ramach pracy opracowano dwa typy materiałów konserwatorskich: masy do wypełniania ubytków w drewnie, przygotowane na bazie dotychczas stosowanych w konserwatorstwie wypełniaczach i spoiwach, oraz filmy nanocelulozowe do powierzchniowego zabezpieczania pęknięć i ubytków. Materiały te były dodatkowo modyfikowane wybranymi związkami krzemoorganicznymi (alkoksylanami) celem poprawy ich właściwości fizykochemicznych takich jak nasiąkliwość, higroskopijność, stabilność wymiarowa w zmiennych warunkach wilgotnościowych, hydrofobowość, właściwości mechaniczne czy odporność na biodegradację, pożądaną z punktu widzenia ich zastosowania do konserwacji obiektów drewnianych ekspozowanych na wolnym powietrzu.

Celem precyzyjnego rozwiązania problemu badawczego oraz zapewnienia spójności prowadzonych badań, wyznaczono następujące cele szczegółowe:

- przygotowanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych mas wypełniających na bazie pyłu drzewnego lub/i mikrobalonów szklanych jako wypełniaczy oraz kleju glutynowym, Klucelu G lub Paraloidu B-72 jako spoiwa – ustalenie wpływu poszczególnych komponentów na badane właściwości fizykochemiczne mas;
- modyfikacja wybranych wariantów mas wypełniających związkami krzemoorganicznymi celem poprawienia ich użytkowych parametrów fizykochemicznych – ustalenie wpływu modyfikacji na badane właściwości fizykochemiczne przygotowanych mas oraz ustalenie, czy rodzaj wypełniacza i spoiwa odgrywa istotną rolę w kształtowaniu finalnych właściwości modyfikowanych mas;
- przygotowanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych filmów nanocelulozowych;
- modyfikacja filmów nanocelulozowych wybranymi alkoksylanami i określenie wpływu modyfikacji na badane parametry fizykochemiczne tych materiałów.

Pracę zrealizowano w trzech obszarach badawczych:

- I. Wypełniacze na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych;

- II. Wypełniacze na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych modyfikowanych związkami krzemoorganicznymi;
- III. Filmy nanocelulozowe do konsolidacji powierzchni drewna.

4. Materiały i metody

Szczegółowy opis metodyki badań przedstawiono w artykułach [A1], [A4], [A5], [A6] i [A7] cyklu publikacji.

4.1. Preparatyka wypełniaczy na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych

Masy wypełniające przygotowano na bazie pyłu drewna sosny (frakcja o średniej średnicy cząstek mniejszej niż 0,5 mm) lub mikrobaloników szklanych (o średnicy 30–115 μm i gęstości 120 g/l) (Primson Composites, Polska) spajanych za pomocą Paraloidu® B-72 (Bresciani Srl, Włochy), Klucelu® G (Kremer, Niemcy) lub kleju glutynowego (Kremer, Niemcy). Poszczególne składniki, tj. pył drzewny lub mikrobaloniki szklane, zostały połączone w proporcji masowej 1:2 lub 1:3 odpowiednio z Paraloidem (w stężeniu: 7; 12; 15 lub 50%) lub z Klucelą (w stężeniu: 7; 12; 15 lub 50%) lub klejem glutynowym (w stężeniu: 7; 12; 15 lub 50%), a następnie wymieszane do uzyskania jednorodnej masy. Dodatkowo Klucel przygotowano w dwóch wariantach, tzn. z wykorzystaniem acetonu lub wody jako rozpuszczalnika.

Zhomogenizowaną mieszaninę wypełniacza i spoiwa niezwłocznie umieszczono w drewnianej formie o wewnętrznych wymiarach 30 cm długości, 2 cm szerokości i 2 cm głębokości i suszono w temperaturze $22 \pm 3^\circ\text{C}$ przez okres 14 dni. Wysuszony materiał wyjęto z form i pozostawiono do dalszego suszenia na stole laboratoryjnym przez kolejne 14 dni. Wysuszone bloki mas wypełniających zostały następnie pocięte na próbki dedykowane do badań wybranych właściwości fizyko-chemicznych.

4.2. Preparatyka wypełniaczy na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych modyfikowanych związkami krzemooorganicznymi

Masy wypełniające modyfikowane związkami krzemooorganicznymi przygotowano zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 4.1., a następnie zmodyfikowano je metylotrimetoksylanem (MTMOS) oraz (3-glicydoksypropylo)trimetoksylan (GOPTMOS) w stężeniach wagowych 5%, 10% i 30%. Każdy wariant masy został umieszczony w otworze w kształcie litery V, wyrzeźbionym w drewnianym elemencie o wymiarach 2 cm \times 2 cm \times 2 cm, imitującym naturalną szczelinę w drewnianym obiekcie, i pozostawiony do wyschnięcia na powietrzu w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ przy wilgotności względnej powietrza 45–55% RH. Po 2 tygodniach sprawdzono, czy wypełniacze nadal przylegają do ścianek otworu. Do dalszych

eksperymentów wybrano te masy, które charakteryzowały się najlepszym przyleganiem do drewna.

Na podstawie dokonanej selekcji, przedstawionej powyżej, przygotowano zestaw niemodyfikowanych i modyfikowanych silanem mas na bazie pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych spajanych za pomocą Paraloidu® B-72, Klucelu® G lub kleju glutynowego. Poszczególne składniki, tj. pył drzewny lub mikrobaloniki szklane, zostały połączone w proporcji 1:2 lub 1:3 odpowiednio z Paraloidem, Klucelom bądź klejem glutynowym, a następnie zmodyfikowano je metylotrimetoksysilanem (MTMOS) oraz (3-glicydoksypropyl)trimetoksysilan (GOPTMOS) w stężeniach wagowych 5%, 10% i 30%. Masy wymieszano do uzyskania jednorodnej konsystencji. Zhomogenizowaną mieszaninę wypełniacza i spoiwa niezwłocznie umieszczono w drewnianej formie o wewnętrznych wymiarach 20 cm długości, 2 cm szerokości i 2 cm głębokości i suszono w temperaturze $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ przez okres 14 dni. Wyszuszony materiał wyjęto z form i pozostawiono do dalszego suszenia na stole laboratoryjnym przez kolejne 14 dni. Wyszuszone bloki mas wypełniających zostały następnie pocięte na próbki dedykowane do badań wybranych właściwości fizykochemicznych.

4.3. Preparatyka filmów nanocelulozowych

Materiałem bazowym do wytworzenia filmów nanocelulozowych stanowiła wodna zawiesina nanocelulozy krystalicznej (CNC) o stężeniu 1,5% (Novin Polymer Co., Iran). Do przygotowania filmów użyto również alkoholu etylowego (96%) (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) jako rozpuszczalnika oraz glicerolu (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) jako plastyfikatora. Jako substancje modyfikujące zastosowano metylotrimetoksysilan (MTMOS) oraz (3-glicydoksypropyl)trimetoksysilan (GOPTMOS), (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA). Jako katalizatora reakcji funkcjonalizacji nanocelulozy wykorzystano lodowaty kwas octowy (Cabrera et al., 2020). W celu wytworzenia filmów zawiesinę CNC zmieszano z wodą destylowaną w proporcji wagowej 1:1,5 oraz 1:4. Następnie zawiesin mieszano przez 2 godziny z prędkością 8500 obr./min w temperaturze otoczenia. Wymieszaną dyspersję pozostawiono na 24 godziny w celu usunięcia pęcherzyków powietrza z filmu. Równocześnie przygotowano zawiesinę z dodatkiem glicerolu w proporcji 1:1,3. Ilość dodanego glicerolu obliczono tak, aby w suchym filmie stanowił on około 33% masowych (Minelli et al., 2010). Zastosowano proporcję wagową 1:4, aby koncentracja CNC w niemodyfikowanych i sfunkcjonalizowanych filmach nanocelulozowych była jednakowa. Każdą zawiesinę wylano na okrągłą podkładkę

polipropylenową o średnicy 6,3 cm i pozostawiono do wyschnięcia w warunkach otoczenia w zacienionym miejscu, aby zapewnić ochronę przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Po tygodniu filmy nanocelulozowe zostały ostrożnie oddzielone od podkładek.

Przygotowanie funkcjonalizowanych filmów nanocelulozowych, polegało na przygotowaniu mieszaniny reakcyjnej zawierającej wodę destylowaną zmieszaną z etanolem (96%) w proporcji 1:10 (m/m) i pozostawiono na 24 godziny (Pacaphol i Aht-Ong, 2017). Następnie do roztworu etanolu dodano jeden z silanów (MTMOS lub GOPTMOS) w celu uzyskania ich końcowych stężeń równych 5, 10 i 30%. Odczyn pH roztworu obniżono do 4,5 za pomocą kwasu octowego lodowatego w celu katalizowania funkcjonalizacji nanocelulozy silanami (Cabrera i in., 2020). Następnie podstawową zawiesinę CNC zmieszano z przygotowanymi roztworami silanów w proporcji wagowej 1:1, mieszano przez 2 godziny w temperaturze otoczenia i pozostawiono na 24 godziny przed użyciem. Sześć wariantów sfunkcjonalizowanej nanocelulozy następnie rozcieńczono wodą destylowaną w proporcji 1:1,5, aby uzyskać zawiesiny o odpowiedniej rozlewności, zapewniającej równomierne pokrycie podkładki. Równocześnie przygotowano zawiesiny z glicerolem w proporcji 1:1,3. Ilość glicerolu dodanego do każdej zawiesiny została obliczona tak, aby w suchym filmie stanowił on około 33% masowych, podobnie jak w przypadku czystych filmów.

Modyfikowane filmy nanocelulozowe przygotowano poprzez odlewanie wodnych zawiesin, zgodnie z opisanym powyżej sposobem. Po tygodniu suszenia w warunkach otoczenia, nanofilmy zostały ostrożnie oddzielone od podkładek.

4.4. Badanie stabilności wymiarowej mas wypełniających

Stabilność wymiarową badanych mas wypełniających podczas suszenia oceniono za pomocą tradycyjnej metody pomiaru odległości pomiędzy szpilkami wbitymi w materiał. Zmiany wymiarów każdej próbki rejestrowano jako skurcz liniowy (S_l) w dwóch prostopadłych kierunkach, a następnie obliczono wartość średnią wszystkich uzyskanych wyników.

4.5. Ocena nasiąkliwości mas wypełniających

Nasiąkliwość mas wypełniających określono poprzez zanurzenie poszczególnych próbek, wysuszonych do stałej masy, w wodzie destylowanej i ich zważenie po upływie 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 360, 480, 600 i 720 godz. (w badaniach nad modyfikowanymi masami pomiarów dokonano po upływie 1', 5', 15', 30', 1h, 168 godz., jak opisano w artykułach [A5] i [A6] cyklu publikacyjnego). Nasiąkliwość (WU) (%) obliczono na

podstawie różnicy masy próbek przed i po zwilżaniu. Dodatkowo, określono zmiany wymiarów we wszystkich trzech kierunkach anatomicznych próbek. Na podstawie tych danych obliczono pęcznienie objętościowe próbek podczas zanurzenia w wodzie.

4.6. Ocena właściwości higroskopijnych mas wypełniających

Poziom absorpcji pary wodnej przez próbki mas wypełniających oceniono poprzez ich ekspozycję na kontrolowane warunków wysokiej wilgotności powietrza ($93 \pm 5\%$). Próbki przechowywano w szczelnych pojemnikach nad przesyconymi roztworami soli w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ do momentu osiągnięcia wilgotności równowagowej. Wartości wilgotności równowagowej (EMC) próbek obliczono na podstawie różnicy mas pomiędzy próbką suchą a próbką o wilgotności równowagowej. Dodatkowo, określono zmiany wymiarów we wszystkich trzech kierunkach anatomicznych próbek. Na podstawie tych danych obliczono pęcznienie objętościowe próbek w warunkach wysokiej wilgotności względnej powietrza.

4.7. Badanie kąta zwilżania powierzchni

Zwilżalność powierzchni próbek mas wypełniających oceniono poprzez pomiar kąta zwilżania przy użyciu goniometru DSA 25 (A. Krüss Optronic GmbH, Hamburg, Niemcy) w temperaturze 20°C i wilgotności względnej powietrza 50% RH. Kropla wody dejonizowanej ($10 \mu\text{L}$) została naniesiona na powierzchnię próbki, a następnie rejestrowano jej kształt przez 120 s, interwały pomiędzy pomiarami – 30 s. Kąt zwilżania wodą (WCA) dla każdego wariantu kompozytu obliczano poprzez uśrednienie wartości z lewej i prawej strony kropli dla trzech powtórzeń.

4.8. Analiza mikroskopowa

Strukturę mas wypełniających analizowano na wewnętrznej powierzchni pękniętej próbki przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Leica Emspira 3 (Danaher, Waszyngton, Stany Zjednoczone) z oprogramowaniem Leica Application Suite X. Morfologię mas wypełniających i filmów nanocelulozowych analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM JEOL JEM 7001 TTLS, Tokio, Japonia).

Mapy krzemowe próbek mas wypełniających zarejestrowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM JEOL JEM 7001 TTLS, Tokio, Japonia) sprzęgniętego z dyspersyjną spektroskopią rentgenowską EDX.

4.9. Spektroskopia w podczerwieni FT-IR

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) została użyta do określenia, czy poszczególnymi składnikami przygotowanych mas oddziałują ze sobą chemicznie. Dla każdej próbki zarejestrowano pięć widm w podczerwieni, a do interpretacji danych wykorzystano widmo uśrednione.

4.10. Analiza termograwimetryczna (TGA)

Analizę termograwimetryczną mas wypełniających przeprowadzono przy użyciu aparatu TGA5500 (Discovery Series – TA Instruments) w atmosferze azotu, uzyskując krzywe termograwimetryczne dla poszczególnych wariantów mas. Na ich podstawie wyznaczono parametry takie jak temperatura degradacji oraz energia aktywacji.

4.11. Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)

Analizę właściwości mechanicznych mas wypełniających przeprowadzono w teście na ściskanie przy użyciu aparatu DMA Q800 (TA Instruments). Na podstawie uzyskanych wykresów naprężenie/odkształcenie wyliczono moduł Younga. Odczytano także wartości odkształceń analizowanych próbek.

4.12. Odporność na grzyby pleśniowe

W celu określenia poziomu kolonizacji nanofilmów przez grzyby pleśniowe, przeprowadzono test mikologiczny zgodnie z normą ASTM D5590 (ASTM D590). W eksperymencie zastosowano mieszaninę następujących kultur grzybów: *Aspergillus niger* van Tieghem ATCC 6275, *Trichoderma viride* Pers. ex Fr. ATCC 36316, *Paecilomyces variotii* Bainer ATCC 26820, *Chaetomium globosum* Kunze ex Fr. ATCC 6205 i *Penicillium funiculosum* Thom ATCC 11979.

4.13. Właściwości aplikacyjne i wykończeniowe

W przypadku mas wypełniających, dokonano oceny konsystencji mokrych mas, łatwości mieszalności podczas przygotowywania oraz łatwości aplikacji masy w drewnianej formie. Powyższe właściwości plastyczne determinują przydatność mas do wypełniania ubytków w zabytkach drewnianych. Parametry te zostały ocenione przy użyciu 5-punktowej skali, gdzie:

- 1 – oznacza bardzo trudne,
- 2 – oznacza trudne,
- 3 – oznacza przeciętne,
- 4 – oznacza dobre,
- 5 – oznacza bardzo dobre.

Powierzchnia materiałów do wypełniania ubytków powinna być łatwa do wykończenia, by móc upodobnić ją do powierzchni konserwowanego obiektu drewnianego. Dlatego też w pracy oceniono możliwość i łatwość dopasowania jej wyglądu poprzez rzeźbienie ostrzem skalpela, szlifowanie papierem ściernym o średniej gradacji (120) oraz malowanie farbami i bejcami, używając 5-stopniowej skali opisanej powyżej. Do malowania wykorzystano następujące typy farb:

- wodorozcieńczalna farba akrylowa, kolor umbra palona (Daler Rowney, Wielka Brytania),
- farba olejna, kolor umbra palona (Renesans, Polska),
- wodorozcieńczalna bejca do drewna, kolor brąz-brunat (Sopur, Polska),
- bejca nitro do drewna, kolor brąz-brunat (Sopur, Polska).

Otrzymane nanofilmy zostały przyklejone do powierzchni drewnianego klocka z wycięciem w kształcie litery V, imitującym naturalny ubytek w obiekcie drewnianym, a następnie powierzchnię nanofilmów poddano próbie podbarwienia za pomocą farb wymienionych powyżej, oceniając efektywność podmalowań poszczególnych próbek.

5. Wyniki

5.1. Masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych

Szczegółowe wyniki badań nad masami wypełniającymi na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych wraz z ich dyskusją przedstawiono w artykule [A1] cyklu publikacji: **Kryg P., Mazela B., Broda M. (2019):** *Dimensional stability and moisture properties of gap-fillers based on wood powder and glass microballoons*. *Studies in Conservation* 65(3), 142–151.

5.1.1. Stabilność wymiarowa mas wypełniających

Wszystkie przygotowane próbki mas wypełniających skurczyły się w czasie wysychania w obu mierzonych kierunkach, jednak w żadnej z nich nie zauważono pęknięć. Zaobserwowano bezpośredni związek skurczu z proporcją spoiwa do wypełniacza oraz z rodzajem użytego rozpuszczalnika. Im wyższy był udział spoiwa, tym wyraźniejszy skurcz masy zaobserwowano. Masy na bazie Klucelu G lub Paraloidu B-72 rozpuszczonego w acetonie były bardziej stabilne wymiarowo niż te na bazie Klucelu G lub kleju glutynowego, gdzie rozpuszczalnikiem była woda. Obserwowane różnice wynikają najprawdopodobniej z wyższego napięcia powierzchniowego odparowującej wody w porównaniu z acetonem, co pociągnęło za sobą skurcz w całej objętości przygotowanych mas. W badaniach nie zaobserwowano istotnego wpływu stężenia spoiwa ani rodzaju wypełniacza na wielkość skurczu. Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować, że właściwości spoiwa odgrywają większą rolę w stabilności wymiarowej przygotowanych mas wypełniających w czasie wysychania niż rodzaj zastosowanego wypełniacza. Najważniejsze wyniki analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skurcz wzdłużny i poprzeczny wybranych mas wypełniających.

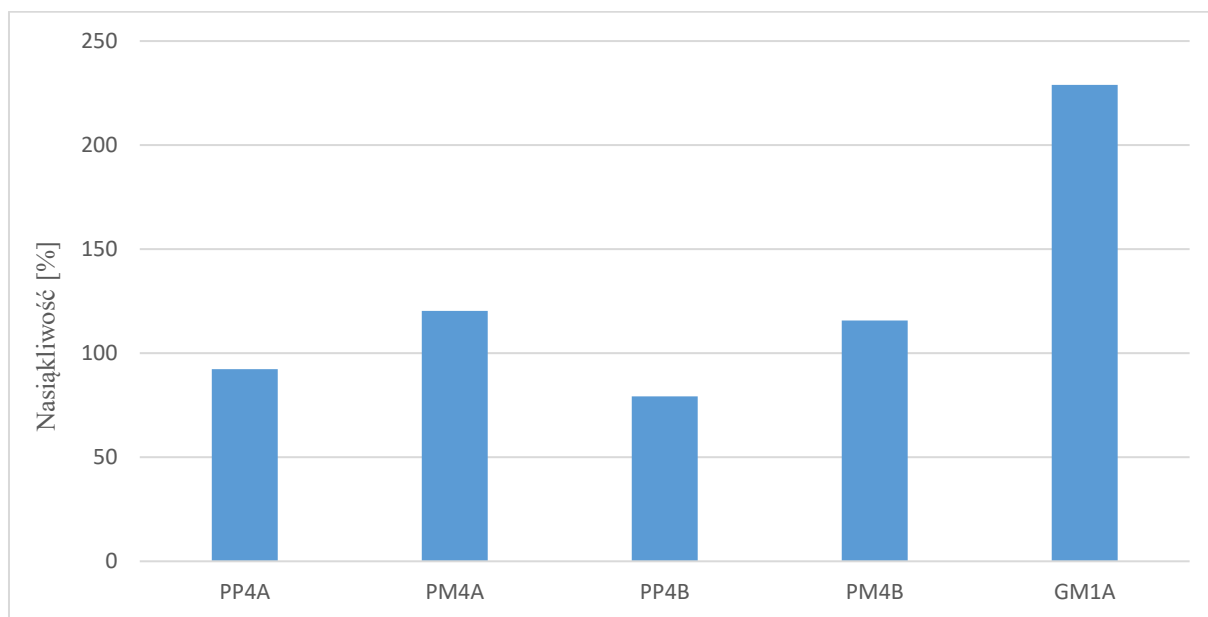
Próbka	Wypełniacz	Spoiwo	Proporcja spoiwo:wypełniacz	Rozpuszczalnik	Skurcz wzdłużny [%]	Skurcz poprzeczny [%]
KP1Aw	pył drzewny	7% Klucel	2:1	woda	1,73	6,25
KP1Aa	pył drzewny	7% Klucel	2:1	aceton	1,69	3,38
KM3Bw	mikrobaloniki szklane	15% Klucel	3:1	woda	3,04	8,11
KM3Ba	mikrobaloniki szklane	15% Klucel	3:1	aceton	4,70	1,99

GP1B	mikrobaloniki szklane	7% klej glutynowy	3:1	woda	3,13	7,74
GM1B	mikrobaloniki szklane	7% klej glutynowy	3:1	woda	2,65	6,80
PM1A	mikrobaloniki szklane	7% Paraloid B-72	2:1	aceton	1,52	3,21
PM2A	mikrobaloniki szklane	12% Paraloid B-72	2:1	aceton	1,24	2,47
PP1A	pył drzewny	7% Paraloid B-72	2:1	aceton	1,27	1,36
PP1B	pył drzewny	12% Paraloid B-72	3:1	aceton	3,59	4,46

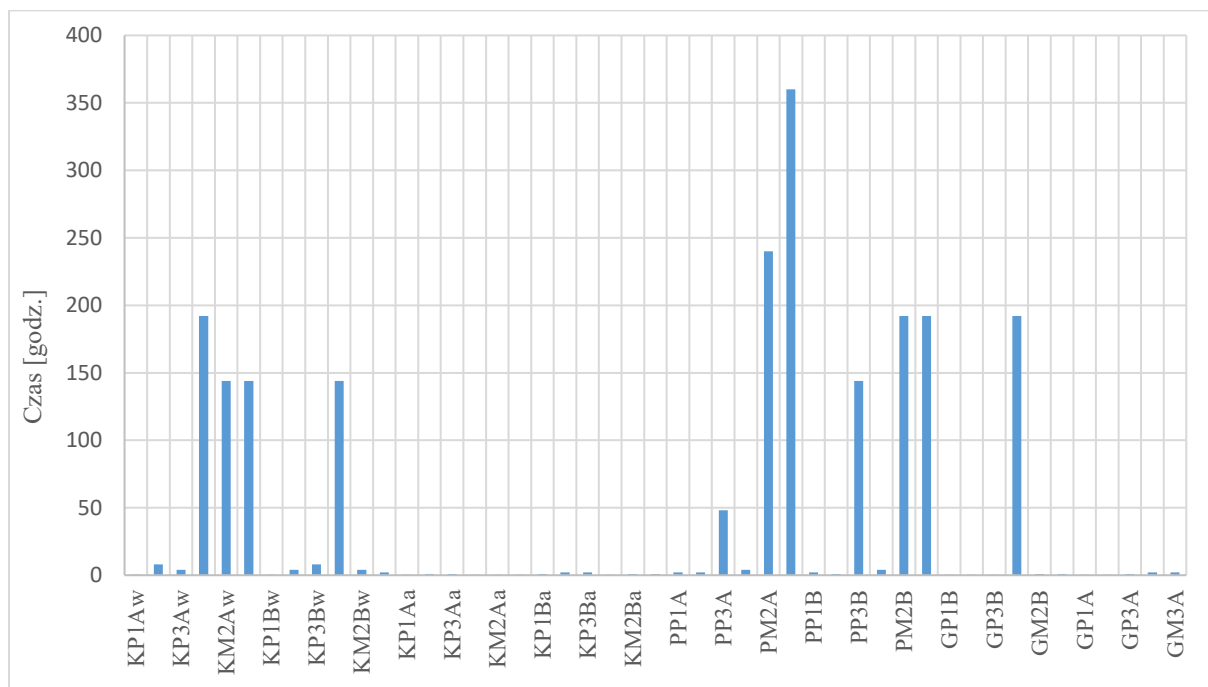
5.1.2. Nasiąkliwość mas wypełniających

Ekspozycja próbek mas wypełniających na działanie wody spowodowała destrukcję większości z nich. Wyjątek stanowiły masy o następującym składzie: proporcja spoiwo:wypełniacz 2:1 – 50% Paraloid B-72 i pył drzewny, proporcja spoiwo:wypełniacz 3:1 – 50% Paraloid B-72 i pył drzewny, proporcja spoiwo:wypełniacz 2:1 – 50% Paraloid B-72 i mikrobaloniki szklane, proporcja spoiwo:wypełniacz 3:1 – 50% Paraloid B-72 i mikrobaloniki szklane oraz proporcja spoiwo:wypełniacz 2:1 – 17% klej glutynowy i mikrobaloniki szklane. Najwyższą trwałością charakteryzowały się próbki na bazie Paraloidu B-72, następnie Klucelu G, a najniższą – masy na bazie kleju glutynowego, za wyjątkiem mas wykonanych na bazie pyłu drzewnego i 7% kleju glutynowego w wodzie, które były bardziej trwałe. Spośród wypełniaczy, mikrobaloniki szklane wykazały wyższą trwałość niż pył drzewny, co wynika z samej natury mikrobaloników szklanych, które w przeciwieństwie do pyłu drzewnego, są hydrofobowe i nie chłoną wody. Biorąc pod uwagę trwałość badanych mas wystawionych na działanie wody w stanie ciekłym, można stwierdzić, że spośród nich jedynie te z wysokim stężeniem Paraloidu B-72 można uznać za potencjalnie przydatne do zastosowań zewnętrznych bez dodatkowych modyfikacji, ponieważ tylko te próbki zachowały swoją integralność przez cały okres trwania eksperymentu. Wyniki uzyskane dla materiałów, które nie uległy rozpadowi już na wstępie eksperymentu, zestawiono na wykresach 1 i 2.

Wykres 1. Nasiąkliwość próbek mas wypełniających zanurzonych w wodzie. Schemat skrótów nazw próbek jest następujący: XYn A/B a/w, gdzie X to spoiwo: P – Paraloid B-72, K – Klucel G, G – klej glutynowy; Y to wypełniacz: P – pył drzewny, M – mikrobalony szklane; n – stężenie spoiwa: 1–7%, 2–12%, 3–15%, 4–50%; A/B to stosunek spoiwa do wypełniacza: A – 2:1, B – 3:1; a/w to użyty rozpuszczalnik: a – aceton, w – woda.



Wykres 2. Czas do zniszczenia próbek mas wypełniających zanurzonych w wodzie. Schemat skrótów nazw próbek jest następujący: XYn A/B a/w, gdzie X to spoiwo: P – Paraloid B-72, K – Klucel G, G – klej glutynowy; Y to wypełniacz: P – pył drzewny, M – mikrobalony szklane; n – stężenie spoiwa: 1–7%, 2–12%, 3–15%, 4–50%; A/B to stosunek spoiwa do wypełniacza: A – 2:1, B – 3:1; a/w to użyty rozpuszczalnik: a – aceton, w – woda.



5.1.3. Higroskopijność mas wypełniających

Największy wpływ na poziom absorpcji pary wodnej przez próbki mas wypełniających miał rodzaj zastosowanego w nich wypełniacza, choć rodzaj spoiwa również miał znaczenie. Masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego absorbowwały ok. 5–17% wilgoci, podczas gdy te na bazie mikrobaloników szklanych ok. 25–57%. Różnice te wynikają prawdopodobnie ze struktury mas i wyższej porowatości tych na bazie mikrobalonów szklanych – większa ilość pustych przestrzeni pomiędzy może zostać zajęta przez cząsteczki wody po ekspozycji na działanie wilgoci. Najwyższe wartości EMC (ok. 47% do 57%) uzyskano dla mas na bazie mikrobalonów szklanych oraz Klucelu G w acetonie, a najniższymi wartościami EMC charakteryzowały się masy na bazie pyłu drzewnego i Paraloidu B-72 oraz pyłu drzewnego i Klucelu G (oba warianty: w wodzie i acetonie) (odpowiednio ok. 4,6% do 18% i 11% do 17%).

Opisywany eksperyment umożliwił również określenie stopnia pęcznienia poszczególnych mas. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można stwierdzić, że najlepszymi materiałami do zastosowań zewnętrznych w konserwacji drewna są te na bazie mikrobaloników szklanych oraz Paraloidu B-72 lub Klucelu G w wodzie, ponieważ pomimo wysokiej chłonności pary wodnej, nie pęcznią one znacząco (mikrobalony szklane nie ulegają pęcznieniu pod wpływem wody). Wybrane wyniki absorpcji pary wodnej przez masy do wypełniania ubytków w drewnie przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane wyniki pomiaru absorpcji pary wodnej przez masy wypełniające.

Próbka	Wypełniacz	Spoiwo	Proporcja wypełniacz :spoiwo	Rozpuszczalnik	EMC [%]	Pęcznienie [%]
KP1Aw	pył drzewny	7% Klucel	2:1	woda	11,22	7,61
KP1Aa	pył drzewny	7% Klucel	2:1	aceton	30,32	4,03
KM1Aw	mikrobaloniki szklane	7% Klucel	2:1	woda	48,87	2,99
KM1Aa	mikrobaloniki szklane	7% Klucel	2:1	aceton	57,16	5,86
PP4A	pył drzewny	50% Paraloid B-72	2:1	aceton	18,20	4,39
PP4B	pył drzewny	50% Paraloid B-72	3:1	aceton	4,63	2,39

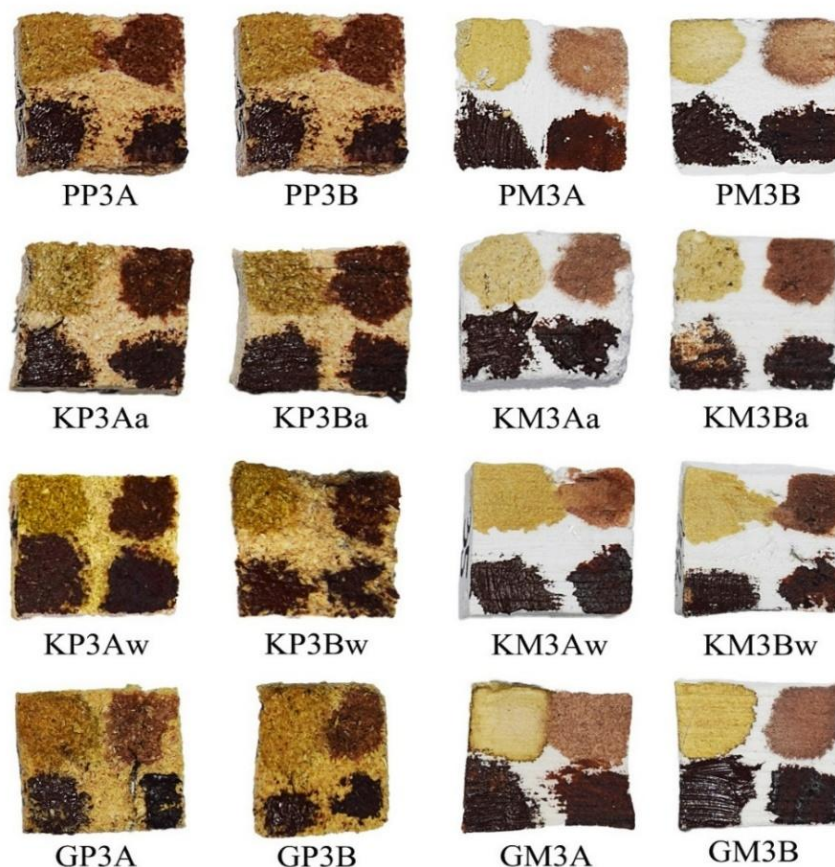
PP2A	pył drzewny	12% Paraloid B-72	2:1	aceton	8,28	4,26
PM4A	mikrobaloniki szklane	50% Paraloid B-72	2:1	aceton	24,90	0,26
PM4B	mikrobaloniki szklane	50% Paraloid B-72	3:1	aceton	24,51	1,30
GM1A	mikrobaloniki szklane	7% klej glutynowy	2:1	woda	37,11	5,69
GM1B	mikrobaloniki szklane	7% klej glutynowy	3:1	woda	47,66	5,26

5.1.4. Właściwości wykończeniowe

Ogólny wygląd i właściwości wykończeniowe badanych próbek mas, tj. łatwość rzeźbienia i szlifowania powierzchni, a także podmalowań powierzchni mas farbami: olejnymi, akrylowymi oraz bejcami: wodną i nitro, opisano stosując pięciostopniową skalę, gdzie „1” oznacza bardzo trudne, „2” – trudne, „3” – średnie, „4” – dobre, a „5” – bardzo dobre właściwości w poszczególnych kategoriach. Wypełniacze na bazie mikrobaloników szklanych umożliwiły otrzymanie mas o lepszych właściwościach wykończeniowych, aniżeli masy na bazie pyłu drzewnego, niezależnie od zastosowanego spoiwa. Ich powierzchnia była gładsza i bardziej jednolita, a zatem łatwiejsza do wykończenia i dopasowania do wyglądu powierzchni otaczającego ją oryginału. Generalnie wzrost stężenia wszystkich spoiw skutkowało poprawą właściwości wykończeniowych.

Przykłady podmalowań powierzchni poszczególnych próbek mas przedstawiono na fotografii 1. Opisana ocena dostarczyła użytecznych informacji na temat zalet i wad poszczególnych mas, co umożliwiło wybór najbardziej obiecujących wariantów do dalszych badań nad uzyskaniem skutecznych mas wypełniających.

Fotografia 1. Podmalowania wybranych mas: bejcą nitro (lewy, górny narożnik); bejcą wodną (prawy, górny narożnik); farbą akrylową (lewy, dolny narożnik); farbą olejną (prawy, dolny narożnik). Schemat skrótów nazw próbek jest następujący: XYn A/B a/w, gdzie X to spoiwo: P – Paraloid B-72, K – Klucel G, G – klej glutynowy; Y to wypełniacz: P – pył drzewny, M – mikrobalony szklane; n – stężenie spoiwa: 1–7%, 2–12%, 3–15%, 4–50%; A/B to stosunek spoiwa do wypełniacza: A – 2:1, B – 3:1; a/w to użyty rozpuszczalnik: a – aceton, w – woda.



5.1.5. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań jednoznacznie wskazują, że żadna z testowanych niemodyfikowanych mas wypełniających nie spełniła wszystkich wymagań stawianych masom do uzupełniania ubytków w drewnie zabytkowym. Główne wady otrzymanych mas to:

- niska odporność na wodę,
- pęcznienie pod wpływem pary wodnej lub wody w stanie ciekłym, zagrażające integralności konserwowanego artefaktu, ponieważ siły naprężenia pęczniejącej masy mogą powodować pęknięcie lub kruszenie się otaczającej (często silnie zdegradowanej) tkanki drewnianej,

- kurczenie się podczas wysychania, mogące powodować szczeliny między drewnem a wypełniaczem lub powodować pękanie drewnianego przedmiotu w zależności od siły przyczepności między powierzchnią drewna a wypełniaczem,
- kruchość utrudniająca wykończenie powierzchni materiałów i upodobnienie jej do powierzchni otaczającego drewna.

Spośród testowanych materiałów, najlepsze właściwości wykazały masy zawierające Paraloid B-72 w stężeniu 50% i mikrobaloniki szklane. Były one stabilne wymiarowo po wyschnięciu, nie pęczniały znacząco pomimo wysokiej absorpcji pary wodnej lub wody w stanie ciekłym, a ich powierzchnia była relatywnie łatwa do wykończenia.

Zastosowanie wyższych stężeń spoiw w masach skutkowało ogólnym polepszeniem badanych właściwości. Dalsza modyfikacja mas wypełniających powinna koncentrować się przede wszystkim na zwiększeniu ich stabilności wymiarowej w zmiennych warunkach wilgotności oraz poprawie struktury celem zwiększenia ich elastyczności i ograniczenia kruchości.

5.2. Modyfikowane masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych

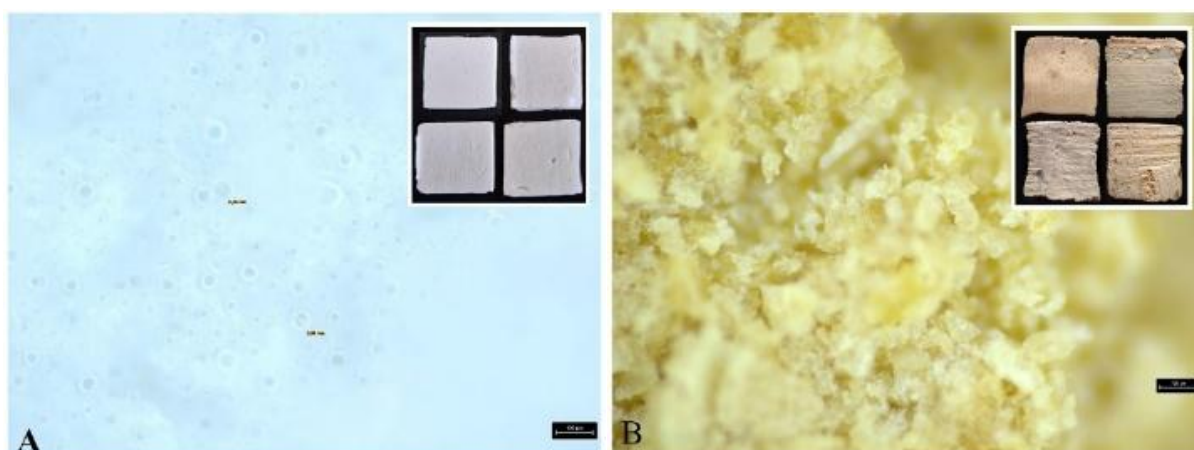
Szczegółowe wyniki badań nad masami wypełniającymi modyfikowanymi związkami krzemooorganicznymi wraz z ich dyskusją przedstawiono w artykułach [A5] (Kryg P., Calvino M. M., Popescu C.-M., Lazzara G., Perdoch W., Broda M. (2025). *The effect of silane modification on selected properties of gap fillers for wooden artefacts exposed outdoors*. Journal of Cultural Heritage 75, 245–257), [A6] (Kryg P., Calvino M. M., Lazzara G., Jancelewicz M., Broda M. (2025). *Thermo-mechanical properties of silane-modified composite materials based on Klucel and glass microballoons*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. DOI: 10.1007/s10973-025-14835-z) i [A7] (Kryg P., Calvino M. M., Lazzara G., Perdoch W., Broda M. *How silane modification affects the properties of gap fillers based on a mixture of wood powder and glass microballoons intended for wooden artefacts exposed outdoors*. European Journal of Wood and Wood Products – praca w recenzji) cyklu publikacji.

5.2.1. Struktura modyfikowanych mas wypełniających

Przygotowane masy wypełniające na bazie mikrobaloników szklanych lub pyłu drzewnego (nazywane dalej również kompozytami ze względu na stwierdzone interakcje

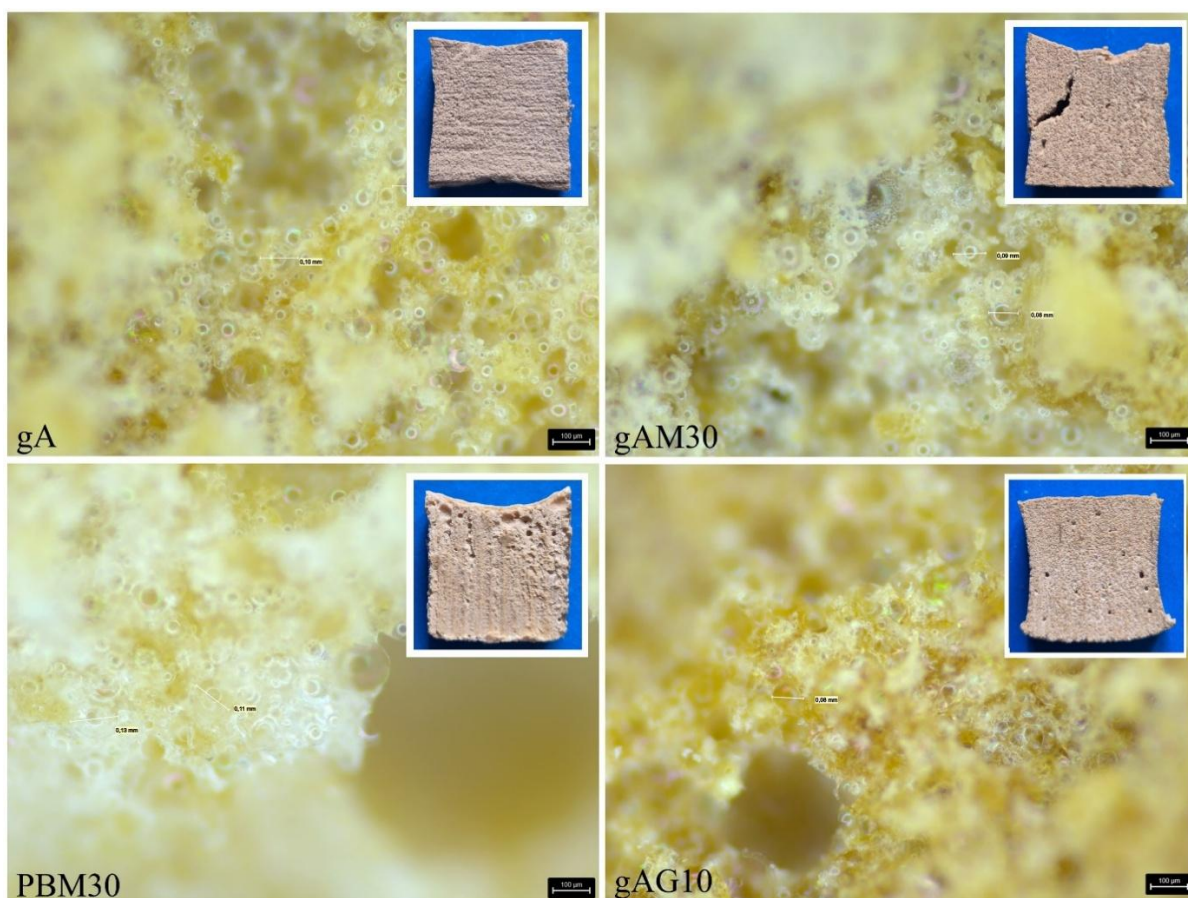
zachodzące między poszczególnymi ich składnikami, dzięki którym właściwości finalnego materiału różnią się znacząco od sumy właściwości jego komponentów) różniły się strukturą w zależności od zastosowanego wypełniacza. Niezależnie od rodzaju dodanego silanu, makro- i mikrostruktura wszystkich kompozytów na bazie mikrobaloników szklanych była zbliżona, podobnie jak w przypadku mas na bazie pyłu drzewnego. Przykładowe zdjęcia makro- i mikrostruktury przygotowanych kompozytów przedstawiono na fotografii 2.

Fotografia 2. Przykładowa struktura makro- i mikroskopowa mas na bazie: mikrobaloników szklanych (A); pyłu drzewnego (B).



Struktura mas wypełniających na bazie mieszanego wypełniacza była nieco inna. Kompozyty z Klucelom G lub klejem glutynowym jako spoiwem miały zwartą, ziarnistą makrostrukturę, natomiast kompozyty na bazie Paraloidu B-72 miały strukturę nieco gładszą, przypominającą zastygłą lawę, z widocznymi na przekroju okrągłymi otworami. Modyfikacja silanami nie spowodowała widocznej zmiany makro- ani mikrostruktury przygotowanych kompozytów. Obrazy mikro- i makrostruktury reprezentatywnych mas przedstawiono na fotografii 3.

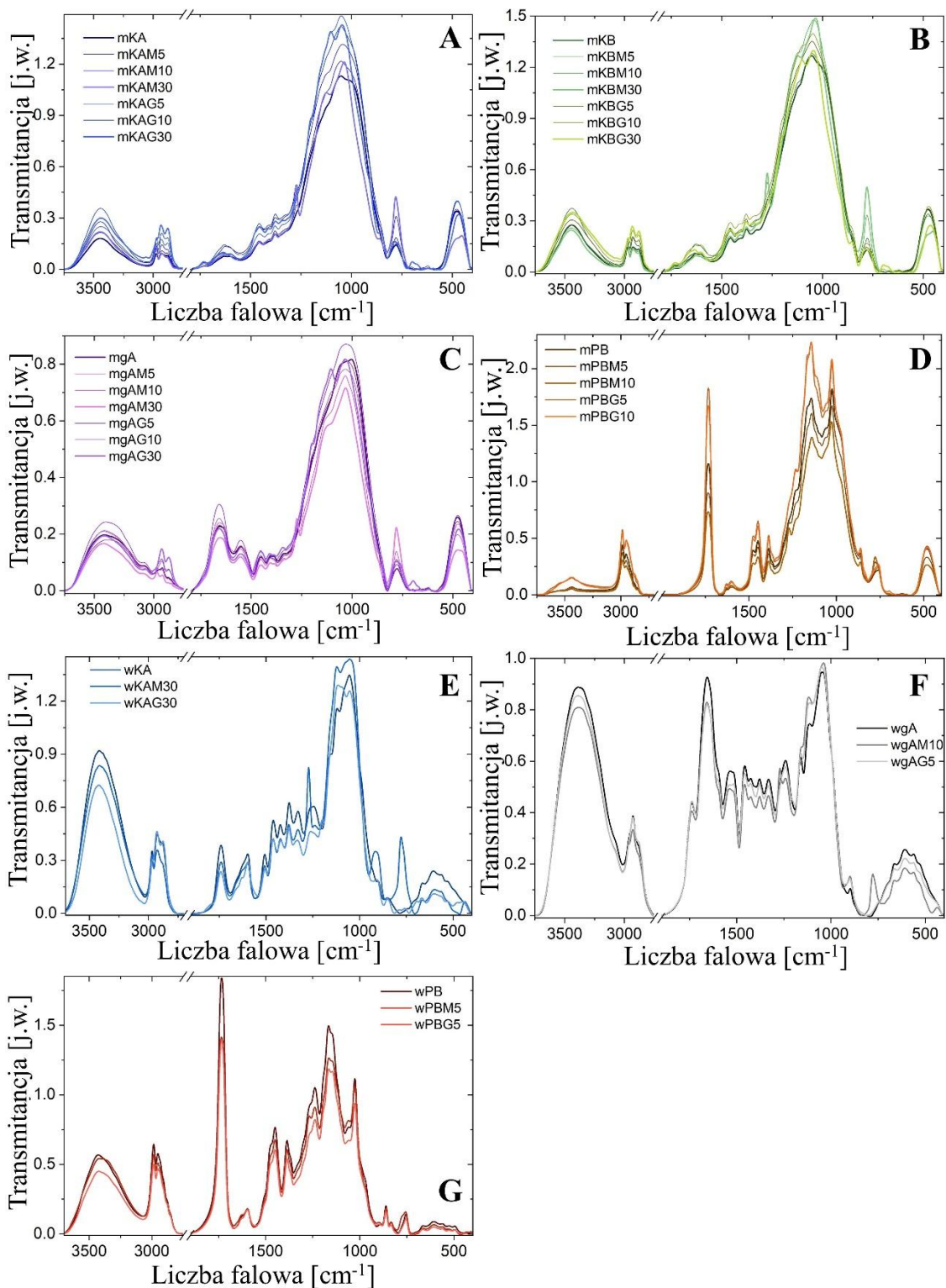
Fotografia 3. Makro- i mikrostruktura mas: gA – masa niezmodyfikowana z klejem glutynowym, gAM30 – masa z klejem glutynowym zmodyfikowana 30% MTMOS, PBM30 – masa z Paraloidem B-72 zmodyfikowana 30% MTMOS, gAG10 – masa z klejem glutynowym zmodyfikowana 10% GOPTMOS.



5.2.2. Analiza FT-IR

Wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii w podczerwieni pozwoliły na zaobserwowanie interakcji chemicznych pomiędzy poszczególnymi składnikami mas przygotowanych na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych niemodyfikowanych i zmodyfikowanych jednym z dwóch wybranych silanów. W przypadku kompozytów na bazie pyłu drzewnego, analiza widm była utrudniona ze względu na nakładające się pasma charakterystyczne dla pyłu drzewnego i użytych spoiw. Na wykresie 3 przedstawiono obszary widm o najbardziej znaczących różnicach między badanymi kompozytami.

Wykres 3. Widma mas złożonych z: A – mikrobaloników szklanych i Klucelu G (1:2 wypełniacz:spoiwo), B – mikrobaloników szklanych i Klucelu G (1:3 wypełniacz:spoiwo), C – mikrobaloników szklanych i kleju glutynowego, D – mikrobaloników szklanych i Paraloidu B-72, E – pyłu drzewnego i Klucelu G, F – pyłu drzewnego i kleju glutynowego, G – pyłu drzewnego i Paraloidu B-72. Schemat nazw próbek: XYZaN, gdzie X oznacza: m – mikrobaloniki szklane, w – pył drzewny; Y oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Z: A – wypełniacz:spoiwo 1:2, B – wypełniacz:spoiwo 1:3, a: M – dodatek MTMOS, G – dodatek GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



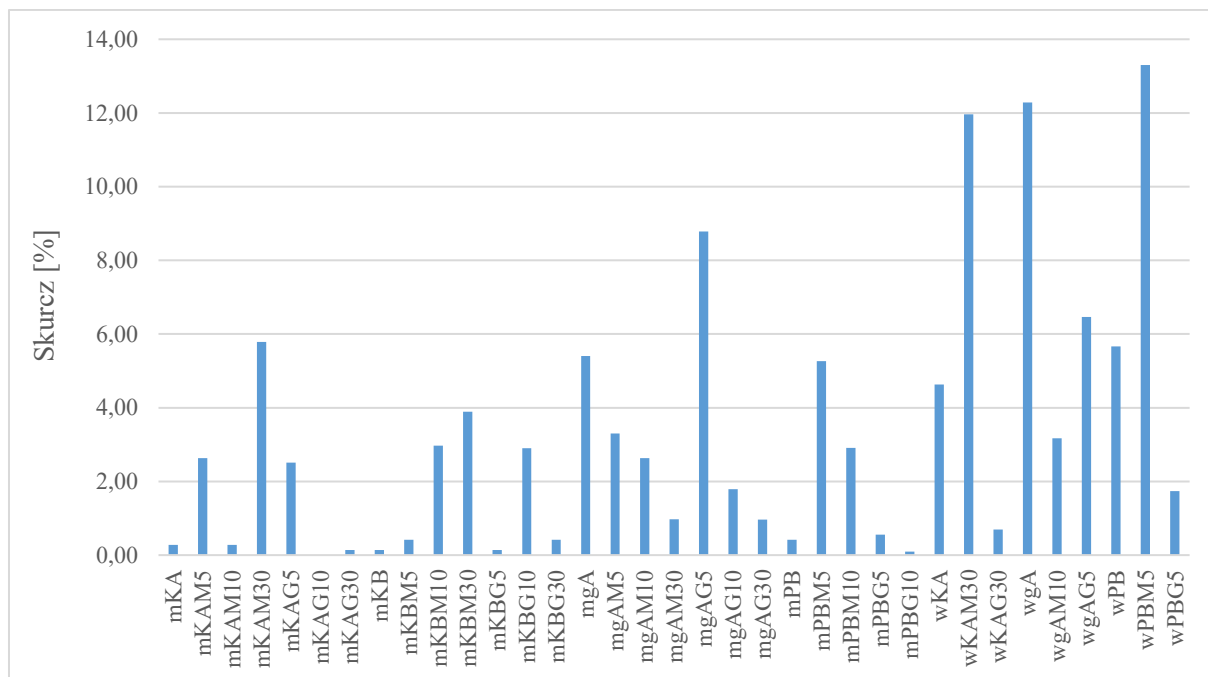
W przypadku kompozytów modyfikowanych 30% silanami, obecność nowych pasm lub przesunięcie pasm istniejących w widmach mas niemodyfikowanych wskazuje na oddziaływania chemiczne między silanami a pozostałymi komponentami, głównie poprzez tworzenie nowych wiązań Si-O-C. Z literatury przedmiotu wiadomo, że tworzenie nowych wiązań w przypadku zastosowanych silanów zachodzi głównie poprzez grupy alkoksylowe obu silanów (alkoholiza) oraz przez grupę epoksydową GOPTMOS (estryfikacja) z grupami -OH obecnymi w innych składnikach kompozytów (Issa i Luyt, 2019). Uzyskane widma FT-IR potwierdziły reaktywność chemiczną silanów ze wszystkimi trzema zastosowanymi spoiwami oraz z wypełniaczami – zanik niektórych charakterystycznych pasm sugeruje modyfikację wiązań chemicznych i tworzenie nowych wiązań Si-O-C kosztem wiązań Si-O-Si. Oba silany wykazały ponadto tendencję do kondensacji cząsteczek, czyli tworzenia sieci polimerowej, co stwierdzono na podstawie obecności nowych wiązań Si-O-Si. Uzyskane wyniki pozwalają oczekiwać, że zaobserwowane zmiany chemiczne w mas wypełniających zmodyfikowanych silanami przełożą się na zmiany ich wybranych właściwości w porównaniu z właściwościami kompozytów niemodyfikowanych.

5.2.3. Stabilność wymiarowa modyfikowanych mas wypełniających

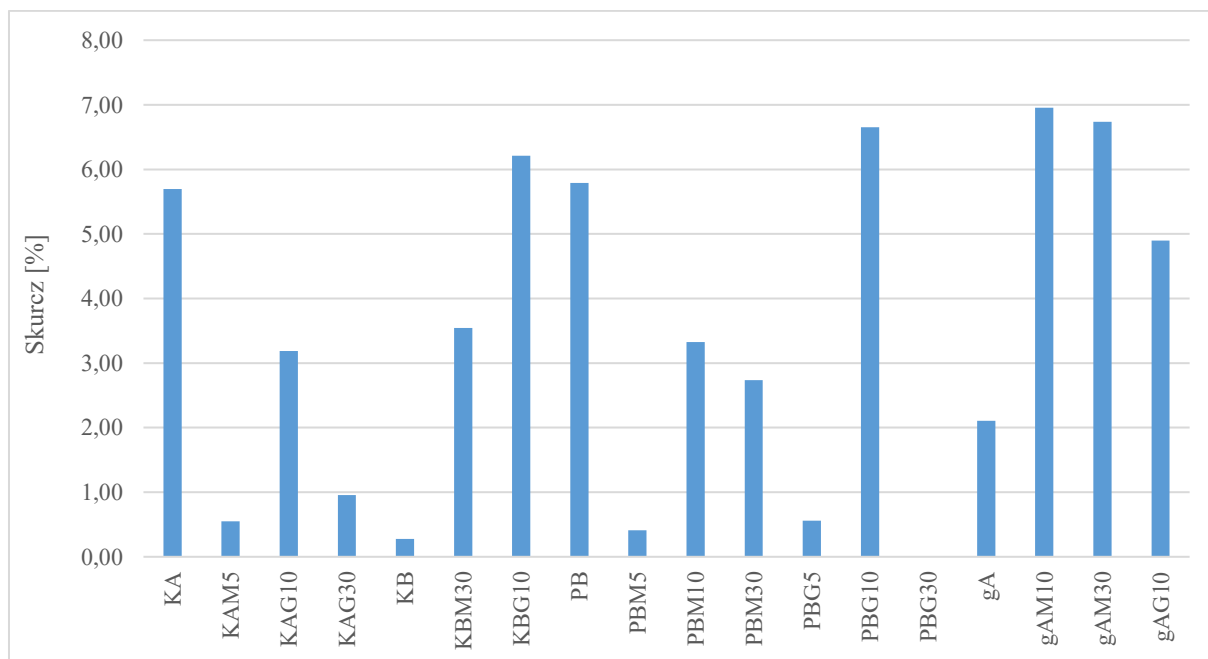
Spośród badanych próbek mas przygotowanych na bazie pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych jako wypełniaczy, kompozyty na bazie mikrobaloników charakteryzowały się wyższą stabilnością wymiarową po wyschnięciu niż kompozyty na bazie pyłu drzewnego, gdzie największą kurczliwość (ponad 12%) zaobserwowano w przypadku niemodyfikowanego kompozytu wykonanego z pyłu drzewnego/mikrobaloników szklanych, pyłu drzewnego/Klucelu G z dodatkiem 30% MTMOS i pyłu drzewnego/Paraloidu B-72 z dodatkiem 5% MTMOS. Nie zaobserwowano zależności między skurczem mas a dodatkiem silanów.

Kompozyty na bazie mieszaniny mikrobaloników szklanych i pyłu drzewnego (1:1) charakteryzowały się skurczem nie przekraczającym 7%. Modyfikacja silanami zmieniła wartości skurczu mas, ale efekt ten nie był stały i zależał od rodzaju użytego spoiwa, a także rodzaju i stężenia silanu. Trudno jest znaleźć jakiegokolwiek korelacje pomiędzy rodzajem i ilością dodanych silanów a ich wpływem na skurcz mas, a uzyskane wyniki różnią się od tych uzyskanych dla mas zawierających wyłącznie pył drzewny lub mikrobaloniki jako wypełniacz. Uzyskane sugerują, że relacje między komponentami mas wypełniających, silanami i cząsteczkami wody w procesie suszenia są złożone i trudne do wyjaśnienia na tym etapie. Zmierzone wartości skurczu poszczególnych mas przedstawiono na wykresach 4 i 5.

Wykres 4. Skurecz objętościowy mas na bazie pyłu drzewnego lub mikrobaloników w czasie suszenia. Schemat nazw próbek: XYZaN, gdzie X oznacza: m – mikrobaloniki szklane, w – pył drzewny; Y oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Z: A – wypełniacz:spoiwo 1:2, B – wypełniacz:spoiwo 1:3, a: M – dodatek MTMOS, G – dodatek GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



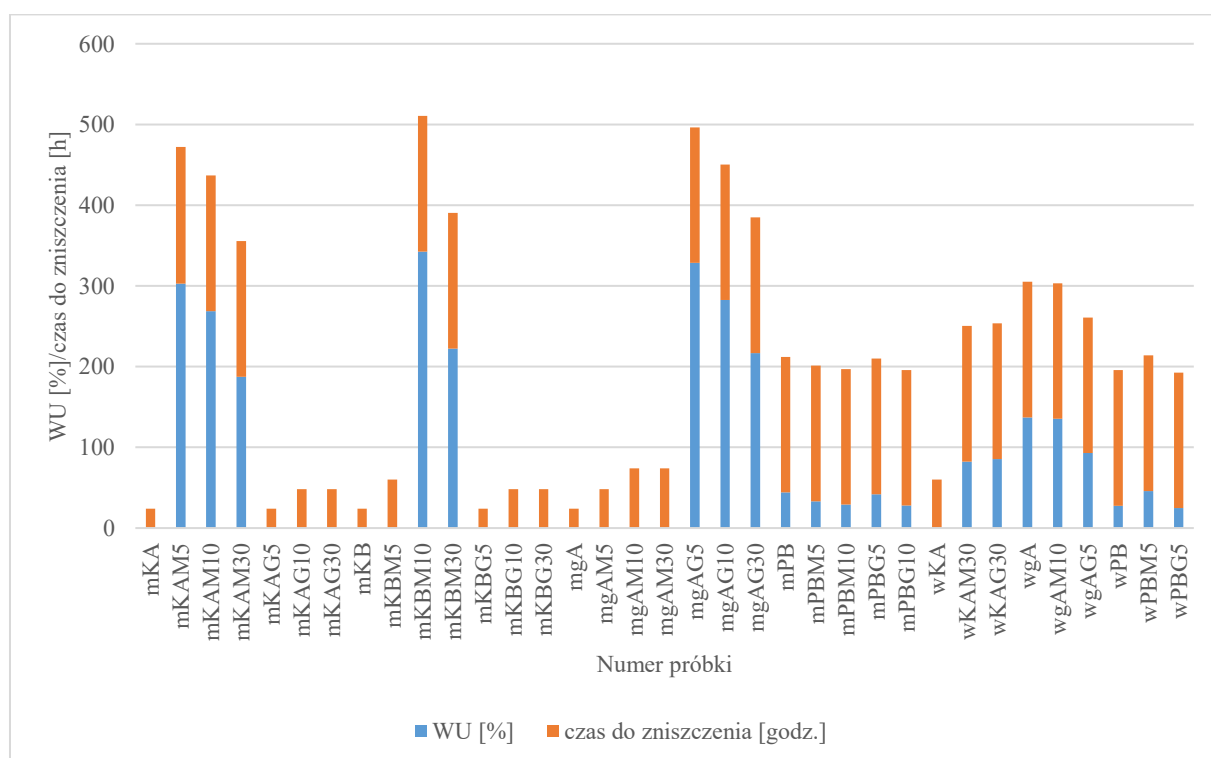
Wykres 5. Skurecz objętościowy mas na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych w czasie suszenia. Schemat nazw próbek: XYaN, gdzie X oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Y oznacza: A – wypełniacz:spoiwo 1:2, B – wypełniacz:spoiwo 1:3, a oznacza: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



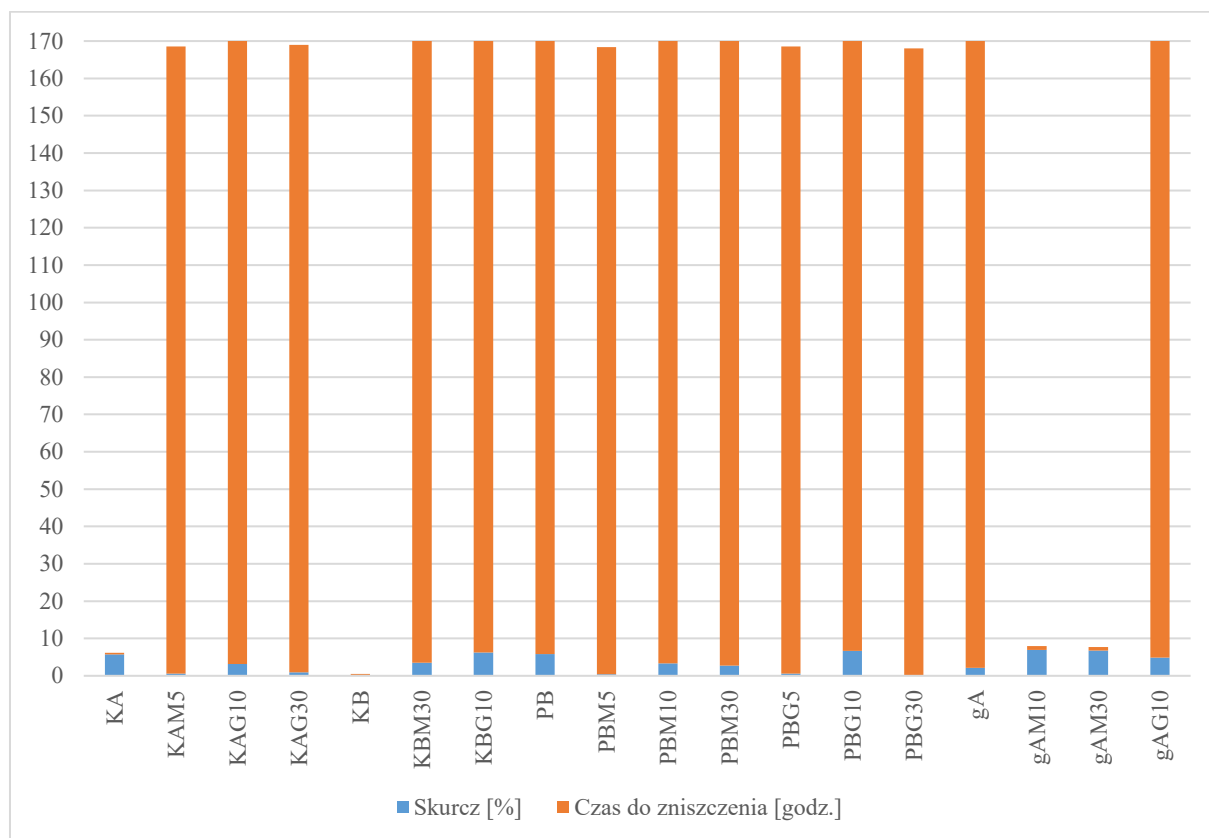
5.2.4. Nasiąkliwość modyfikowanych mas wypełniających

Odporność przygotowanych kompozytów na działania wody analizowano na podstawie czasu trwałości (czasu do rozpadu próbki) i absorpcji wody, a wyniki zaprezentowano na wykresach 6 i 7. Ekspozycja próbek mas wypełniających na działanie wody pozwoliła zaobserwować, że wpływ zastosowanych silanów na trwałość kompozytu nie był identyczny dla wszystkich przygotowanych wariantów. W przypadku mas na bazie pojedynczego wypełniacza (pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych), MTMOS najbardziej zwiększył trwałość kompozytów na bazie mikrobaloników szklanych i Klucelu o proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 i 1:3 (z wyjątkiem próbki mKBM5), natomiast GOPTMOS był najbardziej skuteczny w przypadku kompozytów wykonanych z mikrobaloników i kleju glutynowego oraz tych na bazie mikrobaloników i Paraloidu. W przypadku mas na bazie mieszaniny pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych, modyfikacja silanami poprawiła odporność na wodę kompozytów z Klucelem, ale nie zaobserwowano żadnego wpływu w przypadku kompozytów na bazie Paraloidu. Dla mas na bazie kleju glutynowego, modyfikacja GOPTMOS nie zmieniła odporności na wodę w czasie trwania eksperymentu, natomiast modyfikacja MTMOS zredukowała trwałość mas do 96 godzin.

Wykres 6. Nasiąkliwość oraz czas do zniszczenia mas na bazie pojedynczego wypełniacza. Akronim próbki wg schematu XYZaN, gdzie X oznacza: m – mikrobaloniki szklane, w – pył drzewny; Y: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Z: A – wypełniacz:spoiwo 1:2, B – wypełniacz:spoiwo 1:3, a oznacza: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



Wykres 7. Nasiąkliwość oraz czas do zniszczenia mas na bazie mieszanego wypełniacza złożonego z pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych. Schemat nazw próbek: XYaN, gdzie X oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Y oznacza: A – wypełniacz:spoiwo 1:2, B – wypełniacz:spoiwo 1:3, a oznacza: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



Wpływ modyfikacji silanami na pęcznienie kompozytów zanurzonych w wodzie również nie był spójny. W przypadku mas na bazie pojedynczego wypełniacza (pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych), zmniejszenie pęcznienia zaobserwowano w serii mPB zmodyfikowanej 5% MTMOS i 5% oraz 10% GOPTMOS oraz w serii wgA zmodyfikowanej 10% MTMOS. Kompozyty wykonane z mikrobaloników i Paraloidu pęczniały w najmniejszym stopniu. W przypadku mas na bazie mieszaniny pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych, zmniejszenie pęcznienia zaobserwowano dla próbek mas opartych na Paraloidzie B-72 zmodyfikowanych 5% i 10% MTMOS oraz 10% GOPTMOS.

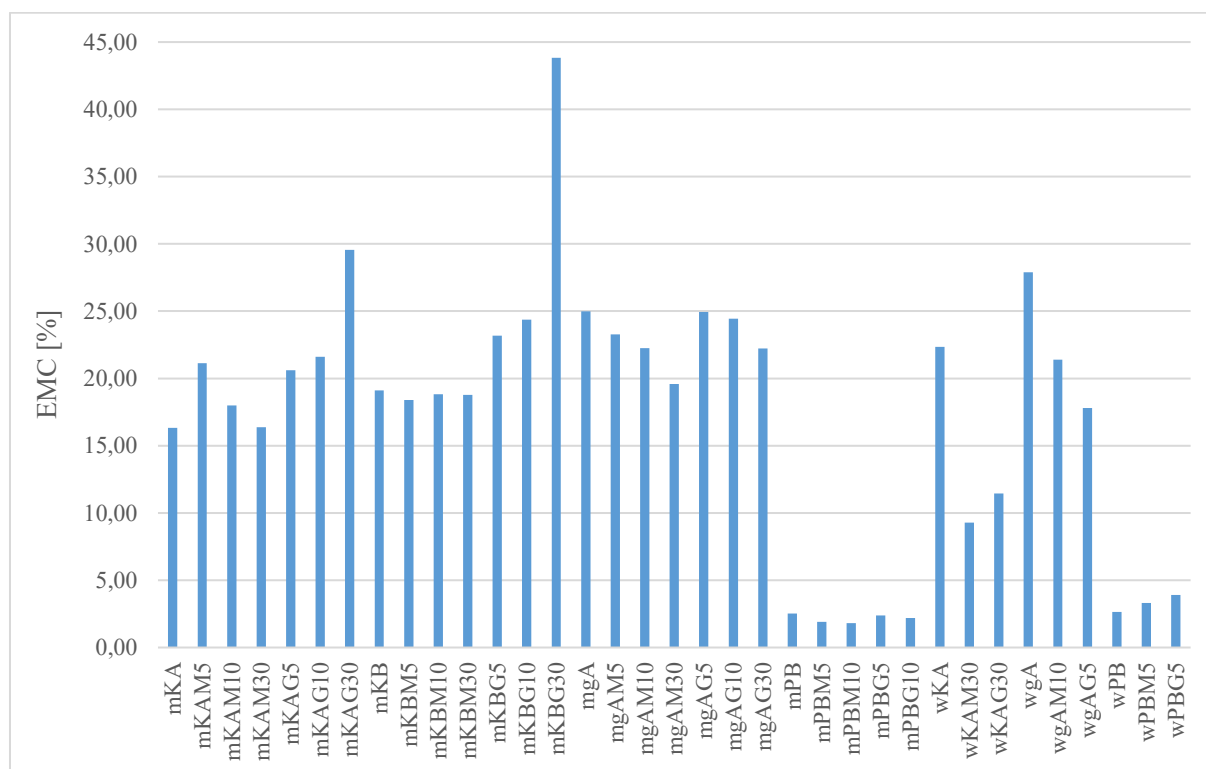
5.2.5. Higroskopijność modyfikowanych mas wypełniających

Najniższe wartości EMC odnotowano zarówno dla modyfikowanych, jak i niemodyfikowanych kompozytów zawierających hydrofobowy Paraloid jako spoiwo, natomiast dla kompozytów zawierających Klucel lub klej glutynowy, wartości EMC były wyższe z uwagi na ich hydrofilowy charakter. Większa ilość grup hydroksylowych –

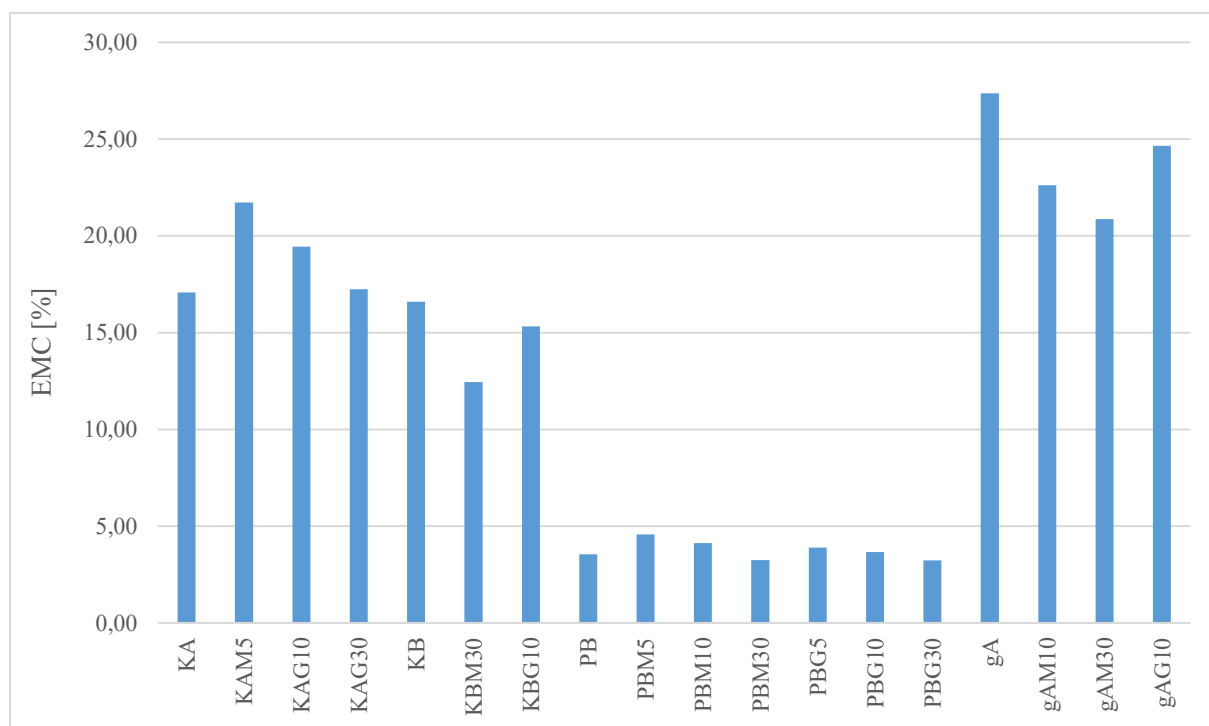
potencjalnych miejsc sorpcji wody – w Klucelu i kleju glutynowym powoduje, że absorbują one większą ilość cząsteczek wody niż hydrofobowy Paraloid.

Wpływ modyfikacji silanami na absorpcję pary wodnej nie był jednakowy dla wszystkich badanych kompozytów. Najniższe wartości EMC (1,8–3,9%) odnotowano zarówno dla modyfikowanych, jak i niemodyfikowanych próbek na bazie Paraloidu, natomiast dla mas zawierających Klucel lub klej glutynowy EMC wynosiło od 9,3 % do 43,8 %, przy czym dwie najwyższe wartości, 43,9 % i 29,6 %, odnotowano dla mas na bazie mikrobaloników szklanych i Klucelu o proporcji wypełniacza do spoiwa wynoszącym odpowiednio 1:2 i 1:3. W przypadku niemodyfikowanych mas na bazie pyłu drzewnego, wartości EMC były nieco wyższe. Wyniki pomiarów higroskopijności mas zaprezentowano na wykresach 8 i 9.

Wykres 8. Higroskopijność mas na bazie pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych. Schemat nazw próbek: XYZaN, gdzie X oznacza: m – mikrobaloniki szklane, w – pył drzewny; Y oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Z oznacza: A – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:2, B – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:3, a oznacza: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: oznacza: 5 – 5% dodatek silanu, 10 – 10% dodatek silanu, 30 – 30% dodatek silanu.



Wykres 9. Higroskopijność mas na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych. Schemat nazw próbek: XYaN, gdzie X oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Y: A – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:2, B – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:3, a: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



Wyniki otrzymane podczas badania higroskopijności mas pokazują również potencjał silanów w ograniczeniu pęcznienia mas, jednakże ich skuteczność zależy nie tylko od rodzaju i stężenia silanu, ale także od składu wypełniacza. Generalnie, kompozyty wykonane z mikropęcherzyków i Paraloidu pęczniały w najmniejszym stopniu. W przypadku mas na bazie pojedynczego wypełniacza (pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych), zmniejszenie pęcznienia zaobserwowano w serii mPB zmodyfikowanej 5% MTMOS i 5% oraz 10% GOPTMOS oraz w serii wgA zmodyfikowanej 10% MTMOS. Kompozyty wykonane z mikrobaloników i Paraloidu pęczniały w najmniejszym stopniu. W przypadku mas na bazie mieszaniny pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych, zmniejszenie pęcznienia zaobserwowano dla mas na bazie Paraloidu B-72 modyfikowanych 5 i 10 MTMOS i 10% GOPTMOS. W pozostałych przypadkach doszło do wzrostu pęcznienia w różnym stopniu, nawet ponad dwukrotnie w przypadku mas PBG5, PBG30 i gAG10 (modyfikacja 5%, 30% i 10% GOPTMOS) oraz ponad 5,5- i 9-krotnie w przypadku mas KBM30 i KBG10 (modyfikacja za pomocą odpowiednio 30% MTMOS i 10% GOPTMOS).

5.2.6. Badanie kąta zwilżania powierzchni

Zwilżalność powierzchni przygotowanych mas wypełniających oceniono na podstawie pomiaru kąta zwilżania. Nie udało się określić kąta zwilżania dla trzech próbek mas z pojedynczym wypełniaczem (próbki na bazie mikrobaloników szklanych, Klucelu w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 oraz 1:3 modyfikowane 10% GOPTMOS oraz masa na bazie mikrobaloników szklanych z klejem glutynowym w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 modyfikowane 5% MTMOS) oraz dla dwóch próbek mas z mieszaniną pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych (próbka na bazie Klucelu w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:3 oraz Klucelu w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 modyfikowanej 10% GOPTMOS, ponieważ kropla wody natychmiast wsiąkała w ich powierzchnię.

Biorąc pod uwagę definicję materiału hydrofobowego (czyli takiego, dla którego WCA przekracza 90°), tylko cztery kompozyty spełniły ten warunek, a mianowicie: masy na bazie mikrobaloników szklanych i Klucelu w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 i 1:3 modyfikowane 10% MTMOS (kąta zwilżania odpowiednio $98,9^\circ$ i $99,9^\circ$); próbka na bazie pyłu drzewnego, kleju glutynowego w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:2 modyfikowane 10% MTMOS (kąta zwilżania $105,3^\circ$) oraz masa na bazie pyłu drzewnego i Paraloidu w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:3 (kąta zwilżania $99,7^\circ$). W większości pozostałych przypadków mas, modyfikacja silanem w pewnym stopniu zwiększyła hydrofobowość ich powierzchni, ale nie było to wystarczające, aby uznać je za materiały hydrofobowe. Modyfikacja za pomocą MTMOS dawała silniejsze działanie hydrofobizujące, niż przy użyciu GOPTMOS, co wskazuje większy potencjał hydrofobizujący MTMOS.

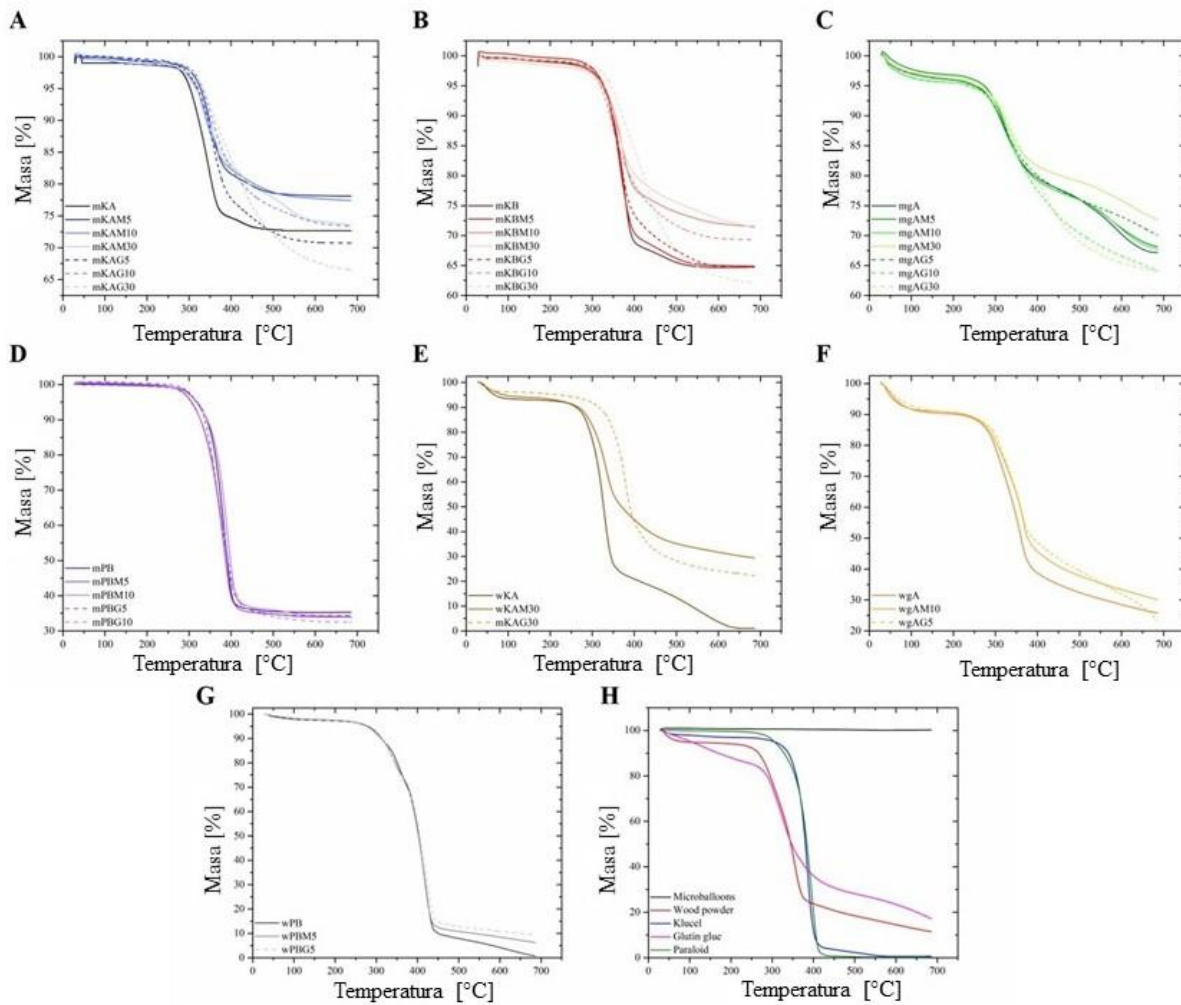
5.2.7. Analiza termogravimetryczna

Analiza termogravimetryczna miała na celu określenie stabilności termicznej i procesów degradacji badanych materiałów kompozytowych. Termogramy badanych kompozytów uzyskane w wyniku analizy TGA przedstawiono na wykresach 10 i 11.

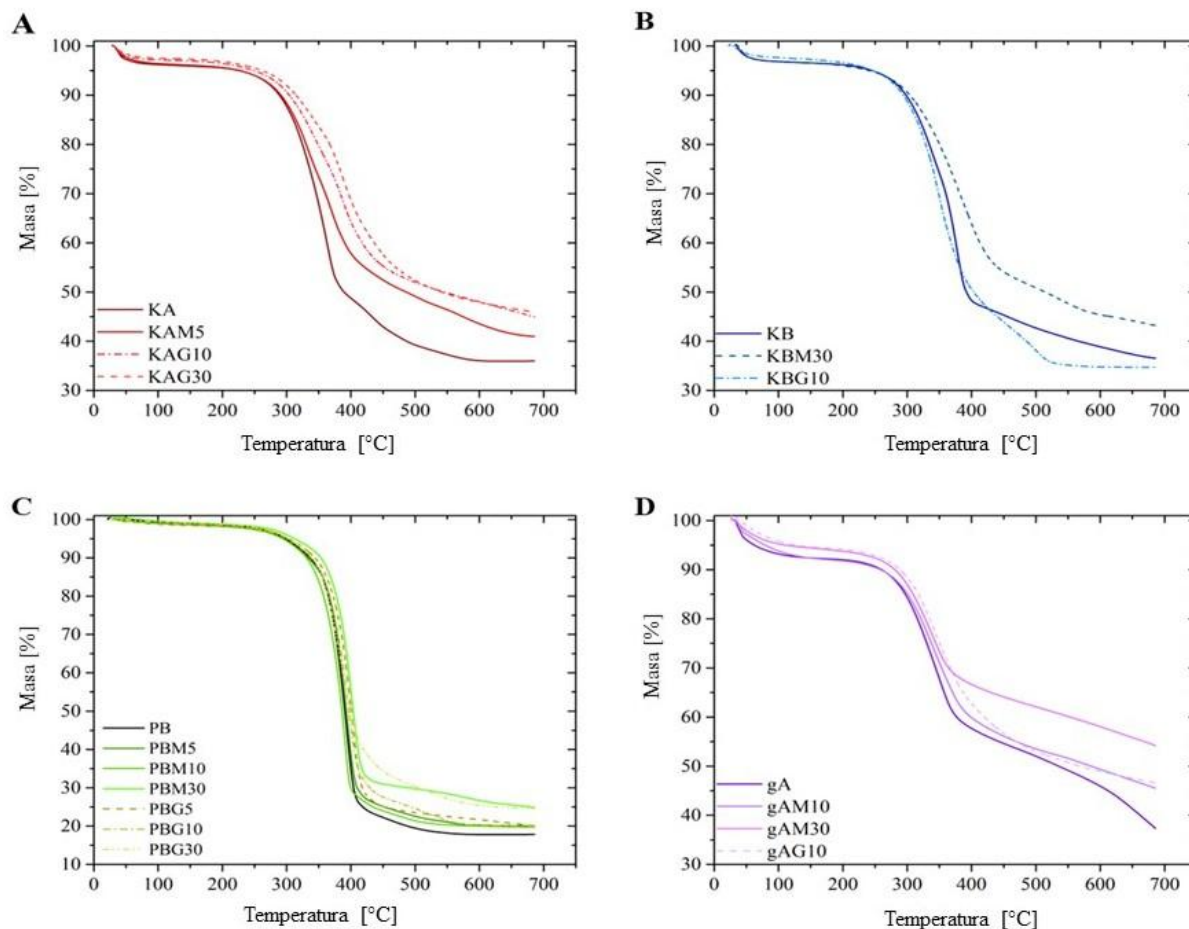
Generalnie, badane kompozyty wykazały profile degradacji zgodne z rozkładem termicznym ich poszczególnych składników (Klucel G, klej glutynowy, Paraloid B-27, pył drzewny, mikrobaloniki szklane). Dodatek silanów nieznacznie przesunął degradację mas z Klucelom i klejem glutynowym do wyższych temperatur, co wskazuje na poprawę stabilności termicznej dzięki reaktywności chemicznej silanów z pozostałymi składnikami kompozytów,

potwierdzonej wynikami analizy FT-IR. W przypadku kompozytów opartych na Paraloidzie B-72, efekt ten był niemal niezauważalny.

Wykres 10. Termogramy mas na bazie pojedynczego wypełniacza: A – mikrobaloniki szklane i Klucel G (1:2 wypełniacz:spoiwo), B – mikrobaloniki szklane i Klucel G (1:3 wypełniacz:spoiwo), C – mikrobaloniki szklane i klej glutynowy, D – mikrobaloniki szklane i Paraloid B-72, E – pył drzewny i Klucel G, F – pył drzewny i klej glutynowy, G – pył drzewny i Paraloid B-72, H – termogram wypełniacza i spoiwa.



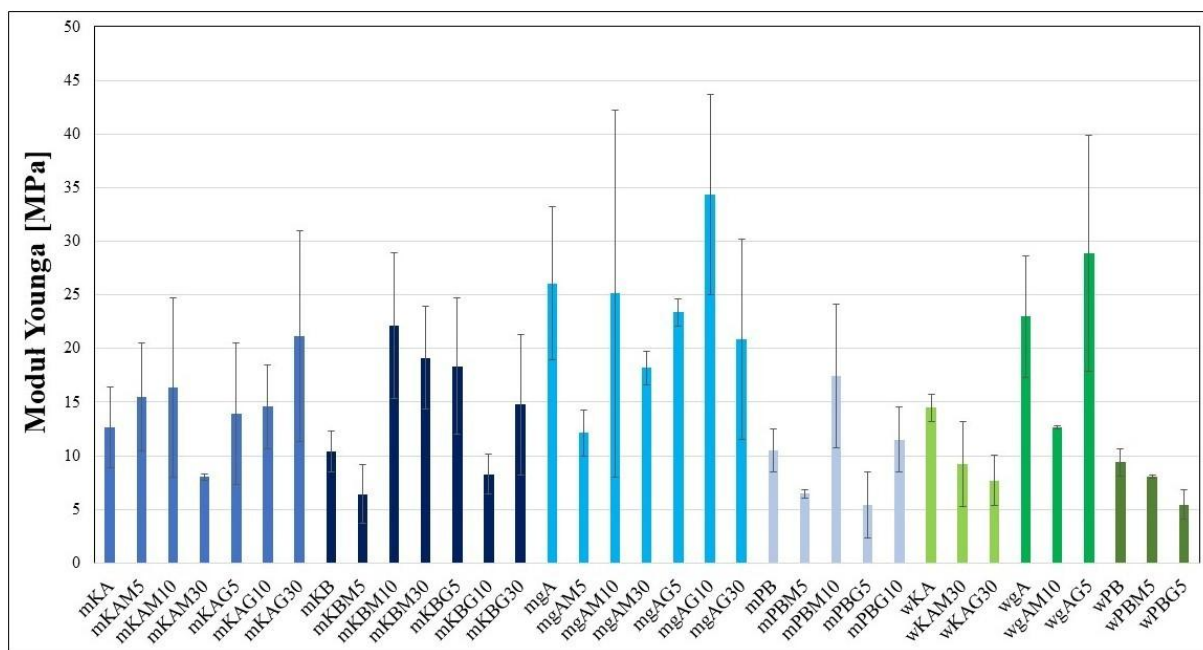
Wykres 11. Krzywe termograwimetryczne mas z mieszaniną pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych: A – z Klucelam G (1:2 wypełniacz:spoiwo), B – z Klucelam G (1:3 wypełniacz:spoiwo), C – z Paraloidem B-72, D – z kejem glutynowym.



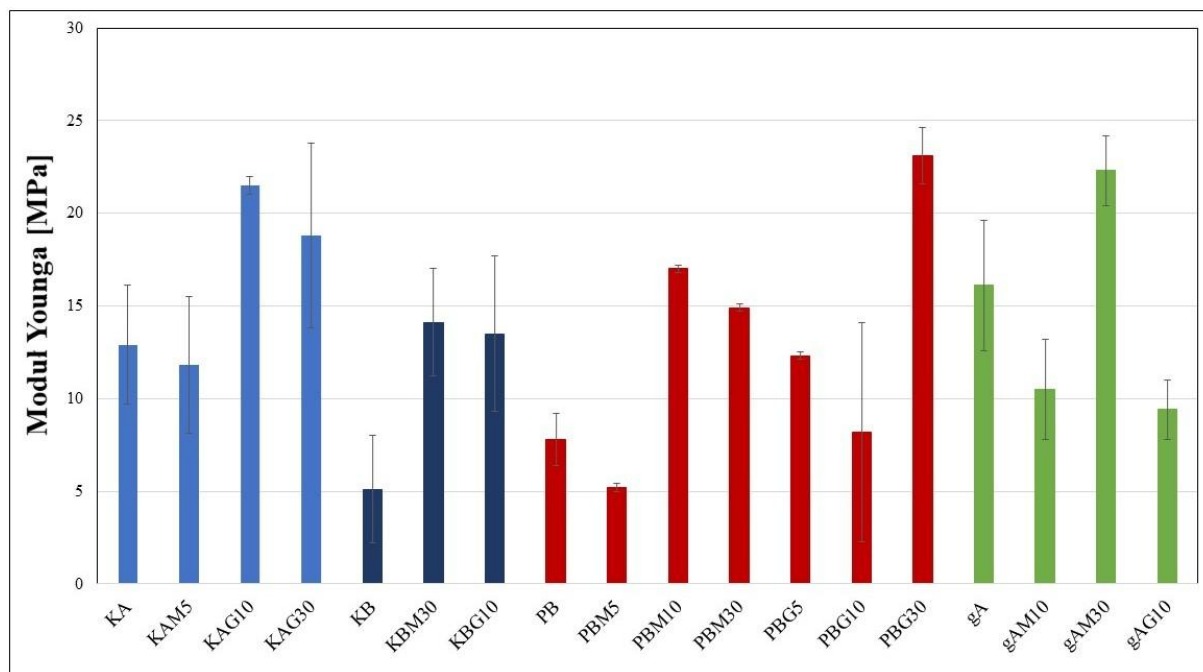
5.2.8. Dynamiczna analiza mechaniczna

Wartości modułu Younga dla badanych kompozytów, wyliczone na podstawie pomiarów dokonanych w teście na ściskanie (analiza DMA), przedstawiono na wykresach 12 i 13. Uzyskane wyniki charakteryzowały się wysoką wartością odchylenia standardowego. Prawdopodobną przyczyną obserwowanego zjawiska była niejednorodna struktura analizowanych próbek, często pełna różnej wielkości otworów i mikropęknięć, co jest charakterystyczne szczególnie dla kompozytów zawierających mikrobaloniki szklane (Huang i Li, 2015). W efekcie uzyskano różne wartości modułu Younga dla poszczególnych próbek wykonanych z tego samego materiału. Mimo tego, uzyskane wyniki dostarczają poglądowych informacji na temat wpływu składu poszczególnych typów kompozytów na ich właściwości mechaniczne.

Wykres 12. Moduł Younga analizowanych mas. Schemat XYZaN, gdzie X oznacza: m – mikrobaloniki szklane, w – pył drzewny; Y: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Z: A – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:2, B – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:3, a oznacza: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



Wykres 13. Moduł Younga analizowanych mas na bazie mieszanego wypełniacza. Schemat XYaN, gdzie X oznacza: g – klej glutynowy, P – Paraloid B-72, K – Klucel G; Y: A – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:2, B – proporcja wypełniacz:spoiwo 1:3, a: M – modyfikacja MTMOS, G – modyfikacja GOPTMOS; N: procentowe stężenie silanu.



Na właściwości mechaniczne niemodyfikowanych mas wpłynęły właściwości i proporcje ich komponentów, przy czym obecność pyłu drzewnego ogólnie przyczyniła się do zwiększenia elastyczności materiału bardziej niż mikrobalony szklane (Nygård i in., 2008; Huang i Li, 2015), a klej glutynowy wprowadził do mas większą sztywność niż Paraloid i Klucel (Gill i Boersma, 1997; Schellmann, 2007; Ibrahim i in., 2022).

Dodatek silanów zmodyfikował właściwości mechaniczne analizowanych kompozytów w porównaniu do wariantów niemodyfikowanych, jednakże ostateczny efekt nie był taki sam dla wszystkich mas i zależał od rodzaju i stężenia silanu oraz składu kompozytu. Generalnie, kompozyty na bazie Klucelu wykazały wzrost modułu Younga po modyfikacji silanami, za wyjątkiem tych, w których wypełniaczem był jedynie pył drzewny. Podobny efekt zaobserwowano dla większości kompozytów na bazie mieszanego wypełniacza i Paraloidu. W przypadku mas zawierających klej glutynowy efekt był mieszany – dodatek różnych stężeń i typów silanów raz zmniejszał, raz zwiększał wartość modułu Younga i trudno znaleźć korelacje między zmiennymi. Z kolei dla mas z pyłem drzewnym jako wypełniaczem, modyfikacja silanami w większości przypadków obniżyła wartość modułu Younga. Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ właściwości mechanicznych poszczególnych spoiw i wypełniaczy oraz dodanych silanów na wypadkowe parametry mechaniczne danego kompozytu. Ze względu na złożoność badanych układów i interakcji chemicznych zachodzących między ich komponentami, określenie szczegółowych zależności między nimi na tym etapie badań nie jest możliwe.

5.2.9. Właściwości wykończeniowe

Na etapie przygotowywania próbek oceniano konsystencję mokrych mas, łatwość ich mieszania podczas przygotowywania oraz ich urabialność po umieszczeniu w drewnianych formach (symulujących wypełnianie szczelin w przedmiotach drewnianych).

W przypadku mas na bazie pojedynczego wypełniacza (pyłu drzewnego lub mikrobaloników szklanych), najlepsze właściwości wykończeniowe miały kompozyty na bazie mikrobaloników szklanych i kleju glutynowego, zarówno niemodyfikowane jak i modyfikowane silanami, a najgorsze masy na bazie Paraloidu B-72 i pyłu drzewnego. W przypadku mas na bazie mieszaniny pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych, kompozyty na bazie Klucelu G jako spoiwa, zarówno niemodyfikowane jak i modyfikowane silanami, cechowały się najlepszymi właściwościami wykończeniowymi, natomiast masy,

w których spoiwem był Paraloid B-72, zarówno niemodyfikowane jak i modyfikowane silanami, były najtrudniejsze w obróbce i wykończeniu.

W przypadku mas na bazie pojedynczego wypełniacza, dodatek silanów pogarszał łatwość urabiania mas, w których spoiwem był Paraloid B-72. Modyfikacja mas na bazie Klucelu G i mikrobłoników szklanych (w proporcji wypełniacza do spoiwa 1:3) 5 i 10% MTMOS dała ujemny efekt na ich łatwość urabiania, podczas gdy dodatek 30% MTMOS i GOPTMOS poprawił te właściwości. Dodatek 30% MTMOS i GOPTMOS do mas na bazie pyłu drzewnego pogorszył te właściwości. W masach na bazie mieszanego wypełniacza, dodatek silanów nie miał istotnego wpływu na analizowane właściwości wykończeniowe.

5.2.10. Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że oba silany użyte do modyfikacji mas wypełniających ulegają polimeryzacji oraz reagują z pozostałymi komponentami mas, tworząc nowe wiązania chemiczne. W rezultacie powstają kompozyty o nowych właściwościach, różniących się od właściwości ich poszczególnych składników.

Dodatek silanów nie zmienia widocznie makro- ani mikrostruktury przygotowanych mas. Wpływ modyfikacji silanami na badane właściwości mas wypełniających nie jest jednoznaczny i zależy zarówno od rodzaju i stężenia użytego silanu, jak i rodzaju i stężenia spoiwa i wypełniacza. Silany ograniczają higroskopijność większości przygotowanych mas, w szczególności tych na bazie mikrobalonów i Paraloidu B-72, a także pyłu drzewnego lub mieszanego wypełniacza i Klucelu G lub kleju glutynowego, zwiększając ich odporność na wodę w stanie ciekłym, zmniejszając ich wilgotność i absorpcję wody oraz zwilżalność powierzchni. Wyniki sugerują, że hydrofobizacja kompozytów przez silany wynika nie tylko ze zmniejszenia miejsc sorpcji wody poprzez reakcję z grupami hydroksylowymi obecnymi w ich składnikach, ale musi również zależeć od innych czynników, takich jak skład i struktura mas wypełniających.

Modyfikacja silanami zwiększa w różnym stopniu stabilność termiczną badanych kompozytów. Najmniejszy efekt modyfikacji silanami na stabilność termiczną zaobserwowano dla mas z Paraloidem B-72 jako spoiwem. Silany zmieniają również skurcz mas w czasie suszenia oraz ich właściwości mechaniczne w różny sposób i w różnym stopniu, w zależności od rodzaju i stężenia silanu, oraz składu kompozytu. Znalezienie wyraźnej korelacji między tymi zmiennymi nie jest możliwe na tym etapie badań, co wskazuje również na złożoność interakcji między nimi.

Dodatek silanów nie zmienia znacząco urabialności ani właściwości aplikacyjnych mas wypełniających i umożliwia wykańczanie ich powierzchni poprzez rzeźbienie, szlifowanie lub malowanie różnymi rodzajami farb.

Podsumowując, dodanie silanów do mas przeznaczonych do wypełniania ubytków w drewnianych obiektach ekspozycyjnych na zewnątrz może być korzystne z konserwatorskiego punktu widzenia, ponieważ może zwiększyć ich odporność na wodę i wilgoć, a tym samym potencjalnie poprawić ich trwałość w zmiennych warunkach zewnętrznych, bez pogorszenia innych ważnych cech, takich jak właściwości mechaniczne, termiczne oraz aplikacyjne. Ze względu na złożoność przygotowanych kompozytów, zróżnicowane właściwości poszczególnych składników i złożone interakcje między nimi, efekt silanów jest jednak trudny do przewidzenia i wyjaśnienia. Dlatego też konieczne są dalsze badania, które pozwolą lepiej zrozumieć obserwowane zjawiska i ocenić przydatność modyfikacji mas wypełnień silanami w praktyce konserwatorskiej.

5.3. Filmy nanocelulozowe do konsolidacji powierzchni drewna

Szczegółowe wyniki badań nad filmami nanocelulozowymi do konsolidacji powierzchni drewna wraz z dyskusją przedstawiono w artykule [A4] cyklu publikacji: **Kryg P., Mazela B., Perdoch W., Jancelewicz M., Broda M. (2024). *Nanocellulose-Based Films for Surface Protection of Wooden Artefacts*. International Journal of Molecular Sciences 25, 13333.**

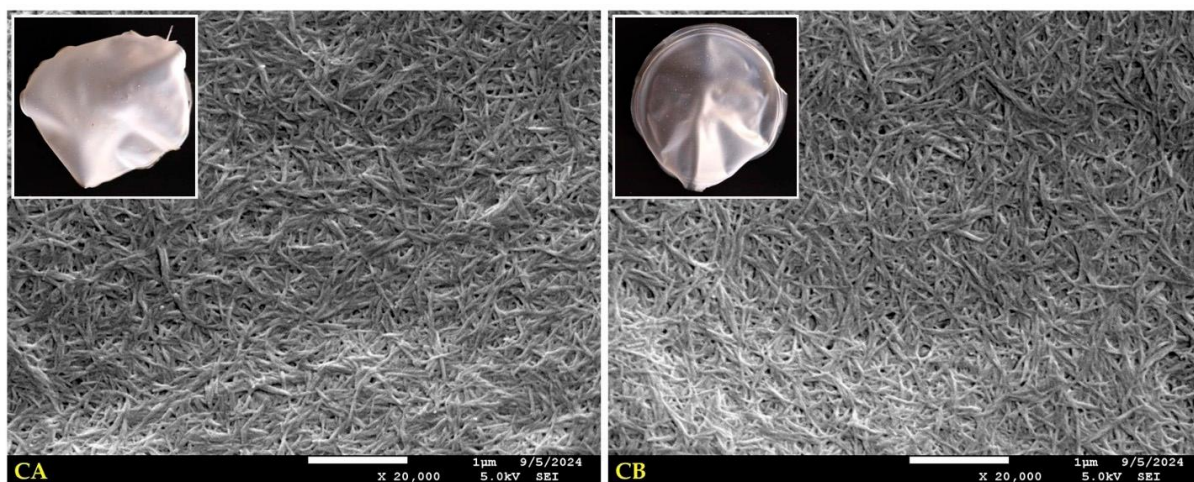
5.3.1. Analiza SEM i EDX

W zależności od zawartości wody na etapie produkcji filmu nanocelulozowego, próbki CA – proporcja nanocelulozy:H₂O 1:1,5 bez dodatku glicerolu oraz próbki CB – proporcja nanocelulozy:H₂O 1:4 bez dodatku glicerolu rozpraszały i odbijały światło w różny sposób. W rezultacie próbka CB wydaje się bardziej przezroczysta niż próbka CA. Próbki CB miały też lepiej upakowaną i bardziej stabilną strukturę w porównaniu z nanofilmami CA, widoczną na obrazach SEM (fotografia 4). Zwiększenie ilości wody najprawdopodobniej znacząco zmieniło oddziaływanie między wiązaniami wodorowymi w zawieszynie CNC. Zwiększona ilość wody podczas formowania filmu prawdopodobnie spowodowała, że nanocząsteczki celulozy, ze względu na wysokie napięcie powierzchniowe wody, odsunęły się od siebie, zaburzając pierwotną równowagę energetyczną między oddziaływaniami i wiązaniami wodorowymi w obrębie grup hydroksylowych zawartych w celulozie, a następnie, podczas odparowywania

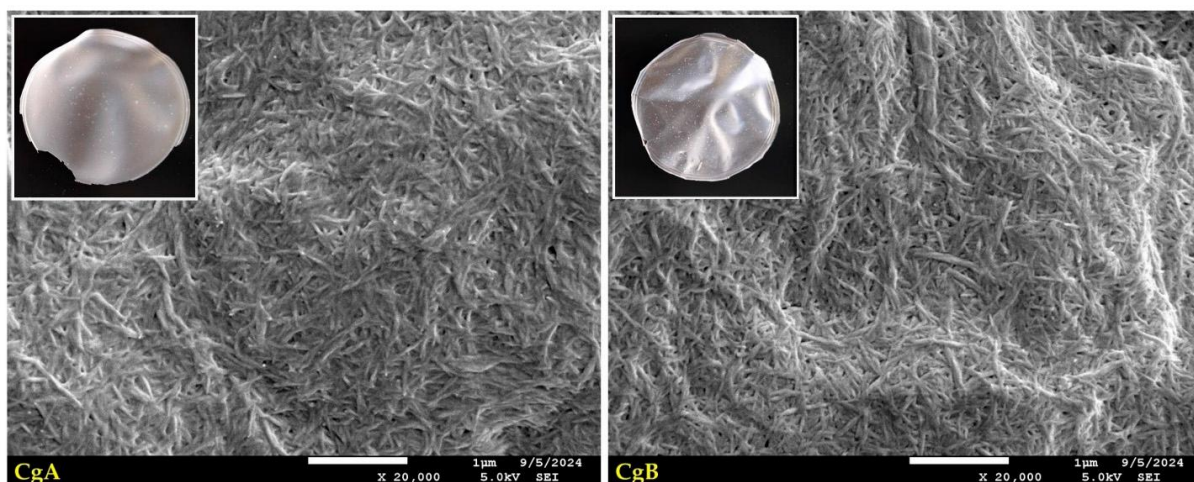
wody, w nanofilmach CB powstała nowa i bardziej stabilna struktura w porównaniu z nanofilmami CA.

Zgodnie z literaturą przedmiotu (Minelli i in., 2010; Moon i in., 2011; Cielecka i in., 2019; Lavrič i in., 2021) dodatek glicerolu znacząco poprawił elastyczność nanofilmów, czyniąc ich powierzchnię bardziej wyrównaną i płaską, niezależnie od stężenia CNC, a ich obrazy makro- i mikroskopowe przedstawiono na fotografiach 4 i 5.

Fotografia 4. Obrazy SEM i obrazy makroskopowe niemodyfikowanych filmów nanocelulozowych: CA — proporcja CNC:H₂O 1:1,5; CB — proporcja CNC:H₂O 1:4.



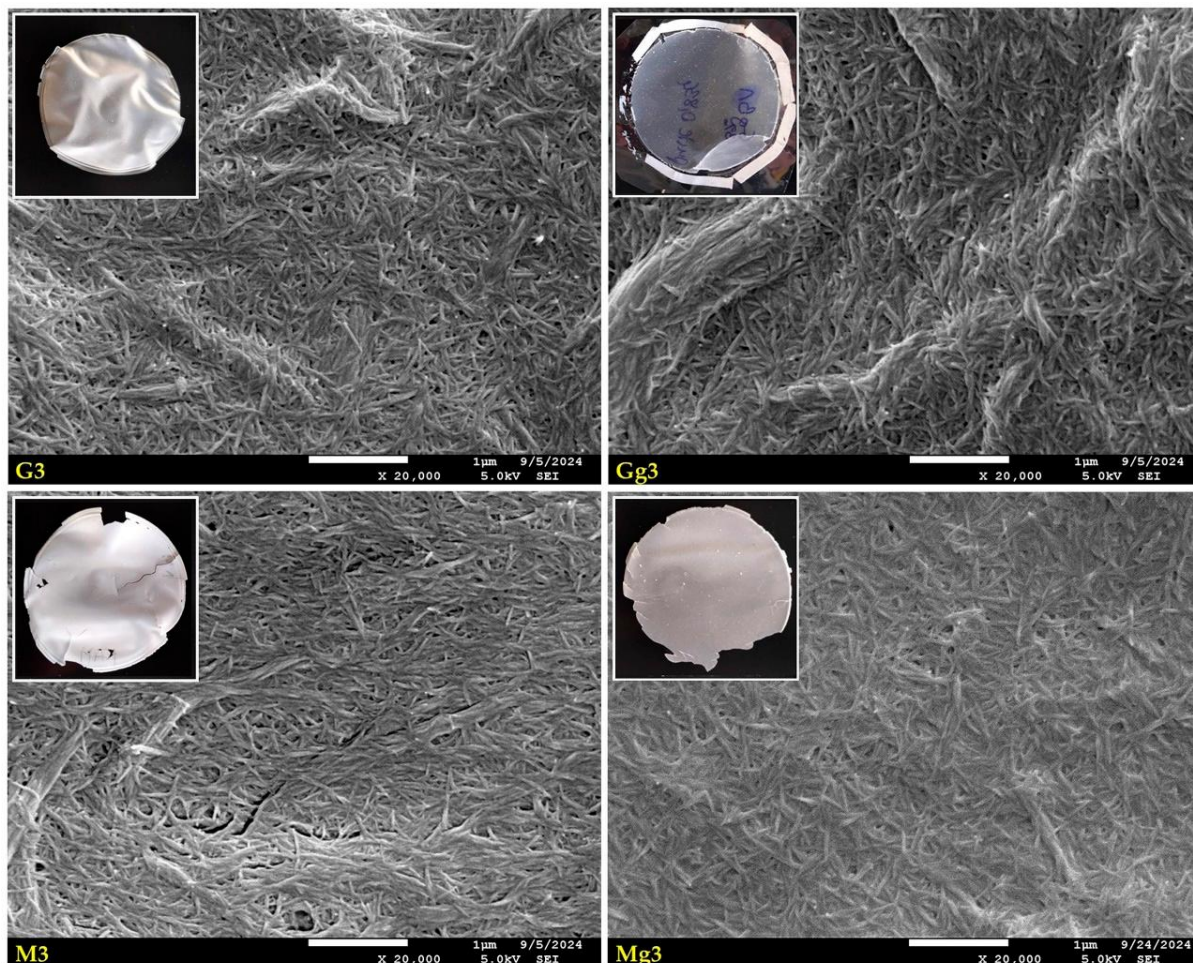
Fotografia 5. Obrazy SEM i obrazy makroskopowe filmów nanocelulozowych plastyfikowanych glicerolem: CgA – CNC:H₂O proporcja 1:1,5; CgB – CNC:H₂O proporcja 1:4.



Bardziej widoczną poprawę właściwości strukturalnych zaobserwowano w przypadku nanofilmów modyfikowanych GOPTMOS w porównaniu z tymi modyfikowanymi MTMOS, prawdopodobnie ze względu na wyższą reaktywność tego silanu i zdolność do sieciowania nie

tylko poprzez grupy alkilowe, również obecne w MTMOS, ale także poprzez grupę glicydylową, co poprawia elastyczność i wytrzymałość filmów na rozciąganie. Dodatek glicerolu do zawiesiny CNC modyfikowanej 3% GOPTMOS znacząco poprawił jakość nanofilmów. Fotografia 6 przedstawia obrazy makro- i mikroskopowe nanofilmów modyfikowanych silanami i ich plastyfikowanych odpowiedników.

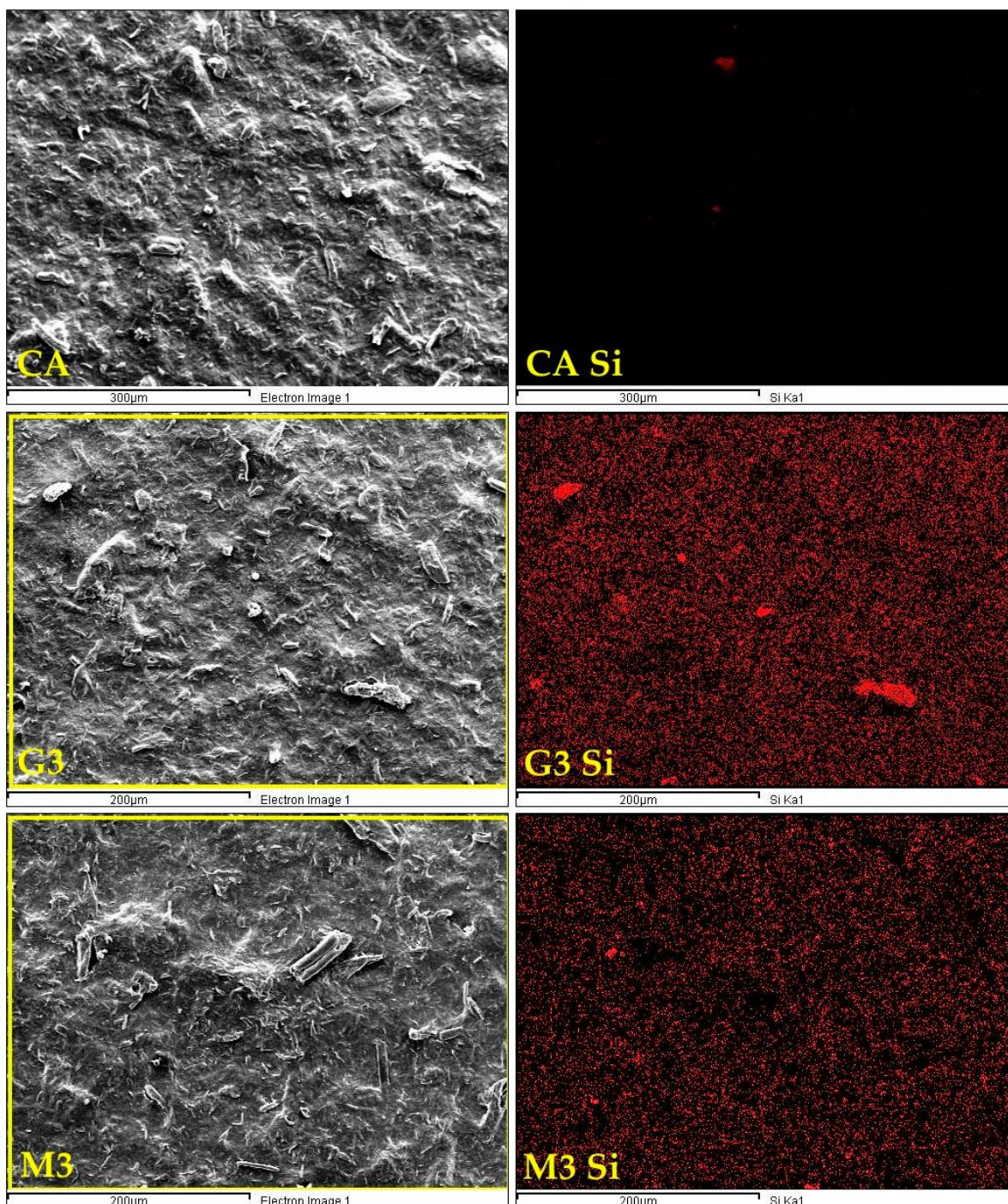
Fotografia 6. Obrazy SEM i obrazy makroskopowe filmów nanocelulozowych modyfikowanych silanami G3 –3% GOPTMOS; M3 3% MTMOS, i ich plastyfikowane odpowiedniki Gg3 i Mg3.



W celu określenia dystrybucji związków krzemoorganicznych w filmach nanocelulozowych wykonano analizę EDX. Jak widać na przykładowych mapach krzemowych nanofilmów (fotografia 7), niemodyfikowana próbka CA nie zawiera atomów krzemu, podczas gdy filmy funkcjonalizowane silanami GOPTMOS i MTMOS w stężeniach (odpowiednio G3 i M3) zawierają atomy krzemu równomiernie rozproszone na powierzchni, przy czym ich wyższe stężenia występują w miejscach, gdzie występują większe skupiska cząsteczek nanocelulozowych, co sugeruje, że cząsteczki silanu oddziałują bezpośrednio z cząsteczkami nanocelulozy, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi (Cabrera i in., 2020; Lima i in.,

2022). Interakcje pomiędzy silanami a pyłem drzewnym (zawierającym celulozę) w masach wypełniających potwierdziła również analiza FT-IR, jak opisano w artykule [A5] cyklu publikacji.

Fotografia 7. Obrazy SEM EDX wybranych modyfikowanych i niemodyfikowanych nanofilmów: obraz elektronowy (po lewej) i mapa krzemowa tegoż rejonu (po prawej). CA – niemodyfikowane proporcja CNC:H₂O 1:1.5; G3 – modyfikowane 3% GOPTMOS; M3 – modyfikowane 3% MTMOS.



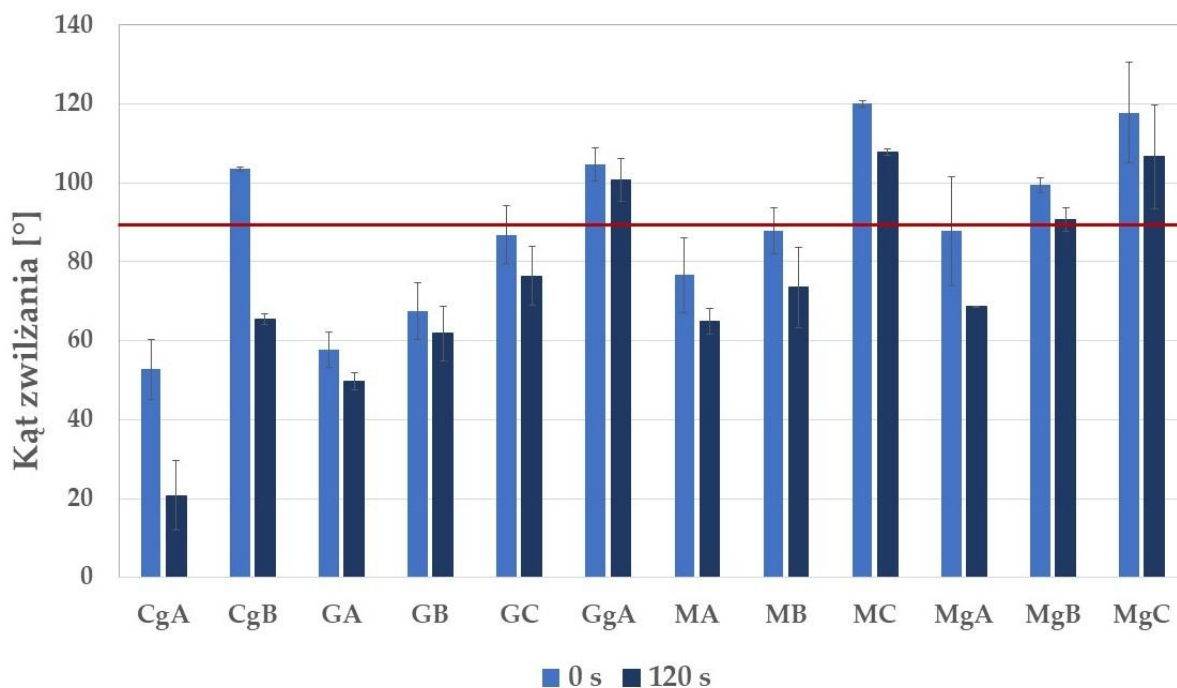
5.3.2. *Badanie kąta zwilżania powierzchni*

Naniesienie kropli na powierzchnię nanofilmów pozwoliło zaobserwować i sklasyfikować wpływ poszczególnych składników mieszaniny na finalną odporność filmu na działanie wody. W przypadku nanofilmów bazujących na czystej nanocelulozie (CA, CB), określenie kąta zwilżania było niemożliwe, ponieważ krople wody szybko wsiąkały w powierzchnię próbki i pod koniec pomiarów ulegały całkowitemu wchłonięciu. Dodatek glicerolu znacząco poprawił jakość nanofilmów i umożliwił pomiary WCA. Wpływ glicerolu można wyjaśnić jego zdolnością do zmniejszania porowatości filmu i chropowatości jego powierzchni, zwiększając w ten sposób swobodną energię powierzchniową i zmniejszając zwilżalność, jak sugerują Lavrič i in. (Lavrič i in., 2021).

Jak widać na wykresie 14, przedstawiającym wyniki pomiaru kąta zwilżania dla przygotowanych filmów nanocelulozowych, wzrost stężenia silanów spowodował wzrost mierzonych wartości WCA, przy czym wyższy efekt hydrofobizacji powierzchni nanofilmów bez glicerolu zaobserwowano przy modyfikacji za pomocą MTMOS (WCA w zakresie 70–83,1°) niż GOPTMOS (WCA w zakresie 49,7–76,4°). Wynika to prawdopodobnie z różnicy masy cząsteczkowej użytych silanów i liczby cząsteczek wprowadzonych do nanofilmów w czasie modyfikacji. Masa cząsteczkowa wynosi 136,22 g/mol dla MTMOS i 236,34 g/mol dla GOPTMOS, a stężenia wagowe obu silanów użytych do funkcjonalizacji nanofilmów były takie same. W związku z tym, rzeczywista liczba cząsteczek MTMOS była o około 73% wyższa. Mimo tego, że w cząsteczce GOPTMOS cztery grupy funkcyjne mogą reagować z nanocelulozą w porównaniu do trzech grup w MTMOS, liczba potencjalnych miejsc reaktywnych w cząsteczkach MTMOS nadal przewyższa liczbę GOPTMOS. Dodatkowo niższa masa cząsteczkowa i rozmiar monomerów MTMOS umożliwiają ich lepszą przenikalność pomiędzy cząsteczkami nanocelulozy, co skutkuje łatwiejszą i bardziej efektywną reaktywnością z jej grupami hydroksylowymi w porównaniu z GOPTMOS.

W przypadku modyfikowanych nanofilmów, dodatek glicerolu ograniczył zwilżalność próbek funkcjonalizowanych niższymi stężeniami MTMOS (5% i 10%) i GOPTMOS (5%), natomiast dla najwyższej zawartości MTMOS (30%) nie zaobserwowano żadnego efektu. Warto dodać, iż przy modyfikacji GOPTMOS, jedynie nanofilmy z 5% zawartością silanu dały się zdjąć z podkładki i mogły zostać poddane dalszym analizom.

Wykres 14. Dwa różne momenty osadzania kropeł: 0 s i 120 s. Schemat XgY, gdzie X oznacza: C – nanoceluloza niefunkcjonalizowana, G – nanoceluloza funkcyjonalizowana GOPTMOS i M – nanoceluloza funkcyjonalizowana MTMOS; g – glicerol; Y – stężenie silanu: 3 – 3%, 10 – 10% i 30 – 30%; czerwona linia pod kątem 90° dzieli obszar wykresu na dwie części: materiały hydrofobowe (powyżej linii) i hydrofilowe (poniżej linii).



5.3.3. Higroskopijność

Wyniki pomiarów wilgotności równowagowej w trzech różnych warunkach wilgotności względnej, uzyskanych dla nasyconych roztworów CaCl_2 , K_2CO_3 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Średnie wartości równowagowej zawartości wilgoci dla poszczególnych nanofilmów w trzech różnych warunkach wilgotności względnej zapewnianych przez nasycone roztwory CaCl_2 , K_2CO_3 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; skróty próbek są następujące: czyste nanofilmy CA i CB: CA – proporcja CNC:H₂O 1:1,5 i CB – proporcja CNC:H₂O 1:4; modyfikowane nanofilmy: XgY, gdzie X oznacza: G – GOPTMOS i M – MTMOS; g – glicerol; Y – stężenie silanu, gdzie A – 3%, B – 10% i C – 30%; ± błąd standardowy.

Nr próbki	Proporcja CNC:H ₂ O	Glicerol	EMC [%]		
			CaCl ₂ (RH≈30±5%)	K ₂ CO ₃ (RH≈43±5%)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (RH≈93±5%)
CA	1:1,5	-	4,38±0,47	4,97±0,05	17,90±1,21
CB	1:4	-	2,41±0,21	2,84±0,31	11,55±0,30
CgA	1:1,5	+	8,16±0,67	17,34±2,34	50,01±5,81
CgB	1:4	+	4,11±0,72	9,35±0,46	31,18±0,21
G3	1:4	-	0,31±0,07	0,70±0,00	6,17±0,81

G10	1:4	-	0,16±0,01	0,39±0,02	4,41±0,54
G30	1:4	-	0,08±0,02	0,16±0,02	1,78±0,38
Gg3	1:4	+	10,13±0,33	12,70±0,40	31,57±0,09
M3	1:4	-	0,30±0,09	0,43±0,03	2,44±0,15
M10	1:4	-	0,21±0,02	0,32±0,05	0,83±0,00
M30	1:4	-	0,11±0,01	0,26±0,05	0,70±0,00
Mg3	1:4	+	7,40±0,87	9,06±0,07	31,58±1,90
Mg10	1:4	+	4,88±0,54	7,73±0,10	27,07±1,40
Mg30	1:4	+	3,57±0,40	4,56±0,96	6,53±1,23

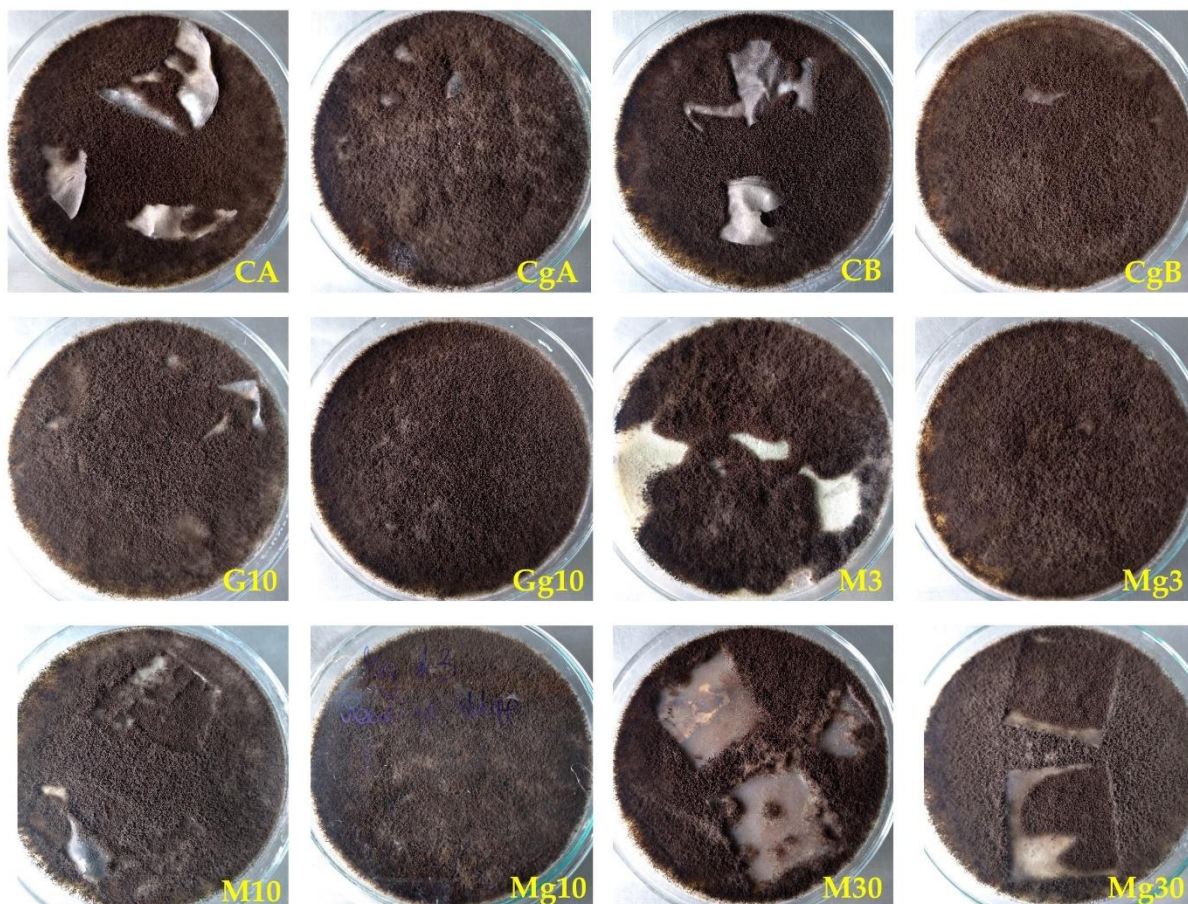
Funkcjonalizacja silanami spowodowała stopniową redukcję wartości EMC wraz ze wzrostem stężeń silanów w nanofilmach, z większym efektem hydrofobizacji dla MTMOS, co zaobserwowano w przypadku pomiarów kąta zwilżania wodą. Efekt hydrofobizacji wynika z reaktywności silanów z wolnymi grupami hydroksylowymi obecnymi w nanocelulozie, co ogranicza liczbę miejsc sorpcji i zmniejsza EMC. Dodatek glicerolu natomiast znacząco zwiększa higroskopijność nanofilmów, zarówno w przypadku niemodyfikowanych, jak i funkcyjalizowanych silanem wersji.

5.3.4. Odporność na grzyby pleśniowe

Jak pokazano na fotografii 8, żaden z testowanych nanofilmów nie był w pełni odporny na działanie grzybów powodujących pleśnienie. Dodatek glicerolu, chociaż poprawił ich strukturę i elastyczność, powodował wyższą podatność na atak grzybów, prawdopodobnie na skutek zwiększenia wilgotności nanofilmów spowodowanej wysoką higroskopijnością tego związku. Modyfikacje związkami krzemorganicznymi nanofilmów przeprowadzone w tym badaniu nie były skuteczne w testach przeciwko pleśniom, mimo że zmniejszyły wilgotność nanofilmów w porównaniu z niemodyfikowanymi wariantami, przy czym MTMOS był nieco bardziej skuteczny niż GOPTMOS, częściowo zwiększając odporność filmów nanocelulozowych na pleśnienie. Wynikało to najprawdopodobniej z różnicy masy cząsteczkowej użytych silanów i liczby cząsteczek wprowadzonych do nanofilmów w czasie modyfikacji, jak opisano powyżej w podrozdziale 5.3.2. Badanie kąta zwilżania powierzchni.

Fotografia 8. Zdjęcia próbek nanofilmów zaszczipionych mieszaniną zarodników pleśni po 28 dniach inkubacji: nanofilmy czyste: CgA – proporcja CNC:H₂O 1:1,5 i CgB – proporcja CNC:H₂O 1:4; nanofilmy modyfikowane GOPTMOS: G10 (10%) oraz ich odpowiedniki plastyfikowane glicerolem

Gg3 (3% GOPTMOS); nanofilmy modyfikowane MTMOS: M3 (3%), M10 (10%) i M30 (30%) oraz ich odpowiedniki plastyfikowane glicerolem Mg3, Mg10 i Mg30.



5.3.5. Właściwości wykończeniowe

Wszystkie przygotowane nanofilmy zostały przyklejone do powierzchni drewna za pomocą kleju Vinavil Blue NPC. Ich zdolność do malowania farbami akrylowymi na bazie wody, farbami olejnymi, bejcami wodnymi i bejcami nitro została porównana z próbką drewna bez przyklejonego na powierzchni nanofilmu. Ocena właściwości wykończeniowych została dokonana przy użyciu pięciostopniowej skali, gdzie: 1 – oznacza trudno, 2 – oznacza średnio trudno, 3 – oznacza dość dobrze, 4 – oznacza dobrze, 5 – oznacza bardzo dobrze. Poszczególne wartości zostały następnie uśrednione dla każdej próbki.

Wpływ glicerolu jest wyraźnie widoczny na wszystkich próbkach plastyfikowanych. Ogólnie rzecz biorąc, glicerol poprawił malowalność nanofilmów, tak że całkowity wynik dla wszystkich próbek plastyfikowanych wzrósł w porównaniu z próbkami nieplastyfikowanymi (wyjątkiem jest nanofilm funkcjonalizowany 30% dodatkiem MTMOS (Mg30)). Otrzymane wyniki, zestawione w tabeli 4, wyraźnie pokazują, że można bardzo łatwo dopasować kolor nanofilmów do otaczającej powierzchni drewna.

Tabela 4. Właściwości wykończeniowe nanopapierków niefunkcjonalizowanych oraz funkcjonalizowanych. Skróty próbek są następujące: czyste nanofilmy CA i CB: CA – proporcja CNC:H₂O 1:1,5 i CB – proporcja CNC:H₂O 1:4; modyfikowane nanofilmy: XgY, gdzie X oznacza: G – GOPTMOS i M – MTMOS; g – glicerol; Y – stężenie silanu, gdzie A – 3%, B – 10%.

Próbka	Właściwości wykończeniowe				
	bejca wodna	bejca nitro	farba olejna	farba akrylowa	wynik średni
CA	2	4	3	4	3,25
CB	2	4	5	4	3,75
CgA	4	5	5	5	4,75
CgB	4	5	5	5	4,75
G3	2	4	3	5	3,50
G10	2	4	3	4	3,25
G30	3	5	5	4	3,25
Gg3	4	4	4	5	4,25
M3	3	4	5	5	4,25
M10	2	3	4	4	3,25
M30	3	5	5	4	4,25
Mg3	4	5	5	5	4,75
Mg10	4	4	5	4	4,25
Mg30	3	5	4	4	4,00
W	4	5	5	5	4,75

5.3.6. Podsumowanie

Przygotowane niemodyfikowane filmy nanocelulozowe były bardzo kruche, sztywne i pofalowane, o stosunkowo jednorodnej i zwartej strukturze. Dodatek glicerolu uplastyczył nanofilmy, zwiększając ich elastyczność i odporność na pękanie oraz wygładzając i redukując porowatość ich powierzchni. Jednocześnie jednak zwiększył on również wartości EMC zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych nanofilmów oraz spowodował ich większą podatność na kolonizację przez pleśnie.

Funkcjonalizacja silanami skutecznie zhydrofobizowała filmy nanocelulozowe, czyniąc ich struktury bardziej upakowanymi, a powierzchnie gładzyszymi. Wpływ GOPTMOS na badane właściwości otrzymanych nanofilmów był większy aniżeli wpływ MTMOS. Dodatek glicerolu w połączeniu z 10% i 30% GOPTMOS przekształcił zawiesinę nanocelulozy w gęstą, lepłą, półpłynną substancję, uniemożliwiając uzyskanie z nich nanofilmów.

Wszystkie przygotowane nanofilmy przyklejone do drewnianych klocków imitujących konserwowany obiekt dobrze trzymały się powierzchni i można je było łatwo dopasować kolorystycznie do powierzchni drewna za pomocą różnych farb.

Z konserwatorskiego punktu widzenia, najbardziej obiecujące okazały się filmy nanocelulozowe z dodatkiem 30% GOPTMOS (G30) oraz glicerolu i 3% GOPTMOS (Gg3), gdyż wykazywały się dużą elastycznością oraz brakiem sfalowań powierzchni przy jednoczesnej możliwości łatwego podmalowywania ich powierzchni, ale konieczne jest ich dalsze ulepszenie celem poprawy właściwości wilgotnościowych filmów nanocelulozowych, a także zwiększenia odporności na porażenie przez pleśń.

6. Wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano dwa typy materiałów konserwatorskich do uzupełniania ubytków w zabytkach drewnianych eksponowanych na zewnątrz: masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego lub/i mikrobaloników szklanych jako wypełniaczy oraz kleju glutynowym, Klucelu G lub Paraloidu B-72 jako spoiwa, oraz filmy nanocelulozowe do powierzchniowego zabezpieczenia pęknięć i ubytków. Oba rodzaje materiałów zostały dodatkowo zmodyfikowane silanami celem poprawy ich właściwości użytkowych.

Wnioski przedstawiono z podziałem na trzy obszary badawcze, w których realizowano pracę, z uwzględnieniem założonych celów szczegółowych.

6.1. Masy wypełniające na bazie pyłu drzewnego i mikrobaloników szklanych

1. Żadna z przygotowanych niemodyfikowanych mas wypełniających nie spełniała wszystkich wymagań stawianych materiałom konserwatorskim przeznaczonym do zastosowań zewnętrznych. Ich głównymi ograniczeniami okazały się:

- niska wodoodporność i podatność na rozpad w kontakcie z wodą,
- pęcznienie w obecności pary wodnej lub wody ciekłej, prowadzące do ryzyka uszkodzeń drewna,
- skurecz podczas wysychania, skutkujący potencjalnym powstawaniem szczelin pomiędzy masą wypełniającą a konserwowanym obiektem drewnianym,
- kruchość, utrudniająca aplikację mas i wykończenie ich powierzchni.

2. Najlepsze właściwości użytkowe wykazały kompozycje oparte na Paraloidzie B-72 i mikrobalonikach szklanych, które cechowały się stosunkowo dobrą stabilnością wymiarową, umiarkowaną elastycznością i łatwością obróbki. Stwierdzono, że zwiększenie stężenia spoiwa korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne i adhezyjne wypełniaczy. Dalsze badania nad optymalizacją tych materiałów powinny koncentrować się na poprawie ich stabilności wymiarowej i elastyczności poprzez odpowiednią modyfikację chemiczną oraz optymalizację proporcji składników.

6.2. Masy wypełniające modyfikowane związkami krzemoorganicznymi

1. Dodanie silanów do mas wypełniających skutkuje tworzeniem się nowych wiązań chemicznych między ich komponentami, prowadząc do powstania kompozytów o nowych właściwościach, różniących się od właściwości ich poszczególnych składników.
2. Wpływ modyfikacji silanami na badane właściwości mas wypełniających nie jest jednoznaczny i zależy zarówno od rodzaju i stężenia użytego silanu, jak i rodzaju i stężenia spoiwa i wypełniacza.
3. Zmiany chemiczne wywołane obecnością silanów przekładają się na zmiany właściwości fizycznych mas nimi modyfikowanych:
 - ograniczenie higroskopijności większości kompozytów (w szczególności tych na bazie mikrobalonów i Paraloidu B-72, a także pyłu drzewnego lub mieszanego wypełniacza i Klucelu G lub kleju glutynowego), zwiększając ich odporność na wodę w stanie ciekłym, redukując ich wilgotność i absorpcję wody/pary wodnej oraz zwilżalność powierzchni. Hydrofobizacja kompozytów przez silany jest efektem m. in. zmniejszenia miejsc sorpcji wody w masach poprzez reakcję z grupami hydroksylowymi obecnymi w ich składnikach. MTMOS wykazał silniejsze działanie hydrofobizujące niż GOPTMOS, co jest efektem relatywnie większej zawartości grup silanowych, wprowadzonych do kompozytu, wynikającej z niższej masy cząsteczkowej MTMOS;
 - zwiększenie stabilności termicznej badanych mas, w szczególności tych zawierających Klucel G lub klej glutynowy;
 - zmiana stopnia skurczu mas w czasie suszenia oraz ich właściwości mechanicznych. Obserwowany efekt był różny w zależności od rodzaju i stężenia użytego silanu oraz składu kompozytu. Złożoność interakcji między tymi zmiennymi utrudnia wskazanie wyraźnej korelacji między nimi na tym etapie badań i wymaga dalszych szczegółowych analiz.
4. Dodatek silanów nie zmienia widocznie makro- ani mikrostruktury przygotowanych mas, nie zmienia też znacząco ich właściwości aplikacyjnych i wykończeniowych.
5. Z konserwatorskiego punktu widzenia, modyfikacja silanami wybranych mas przeznaczonych do wypełniania ubytków w drewnianych zabytkach eksponowanych na zewnątrz jest korzystna, gdyż zwiększa ich odporność na wodę i wilgoć, co może poprawić ich trwałość w zmiennych warunkach zewnętrznych, bez pogorszenia innych

ważnych cech, takich jak właściwości mechaniczne, termiczne oraz aplikacyjne. Wskazuje to na potencjał tych związków w opracowaniu nowych materiałów do konserwacji drewna.

6. Mimo złożonych zależności między składnikami przygotowanych mas wypełniających, potwierdzono potencjał tych materiałów do zastosowań w konserwacji zabytków drewnianych, wskazując na potrzebę dalszych badań nad trwałością i optymalizacją modyfikacji chemicznej.

6.3. Filmy nanocelulozowe do konsolidacji powierzchni drewna

1. Niemodyfikowane filmy nanocelulozowe charakteryzowały się stosunkowo jednorodną, zwartą, sztywną i bardzo kruchą strukturą o pofalowanej powierzchni. Dodatek glicerolu uplastyczył nanofilmy, zwiększając ich elastyczność i odporność na pękanie oraz wygładzając ich powierzchnię, jednocześnie jednak zwiększył on higroskopijność filmów celulozowych i ich podatność na kolonizację przez pleśń.
2. Dodatek silanów skutecznie zhydrofobizował filmy nanocelulozowe, wygładzając ich powierzchnie i zagęszczając strukturę. Wpływ GOPTMOS na właściwości otrzymanych nanofilmów był większy aniżeli wpływ MTMOS. Połączenie glicerolu z 10% i 30% stężeniem GOPTMOS żelowało zawiesinę, uniemożliwiając wytworzenie z nich nanofilmów.
3. Z konserwatorskiego punktu widzenia, najbardziej obiecujące okazały się filmy nanocelulozowe z dodatkiem 30% GOPTMOS (G30) oraz glicerolu i 3% GOPTMOS (Gg3), gdyż wykazywały się dużą elastycznością oraz brakiem sfalowań powierzchni przy jednoczesnej możliwości łatwego podmalowywania ich powierzchni, ale konieczne jest ich dalsze ulepszenie celem poprawy właściwości wilgotnościowych filmów nanocelulozowych, a także zwiększenia odporności na porażenie przez pleśń.
4. Wszystkie opracowane nanofilmy dobrze przylegały do powierzchni drewna i umożliwiały ich malowanie różnymi farbami.
5. Najkorzystniejsze właściwości użytkowe wykazały próbki modyfikowane 30% GOPTMOS oraz glicerolem i 3% GOPTMOS. Filmy te charakteryzowały się wysoką elastycznością wynikającą z ich budowy chemicznej. Glicydoksyliczyny wprowadzają elastyczne mostki organiczne między fazami organiczną i nieorganiczną, zwiększając sprężystość i zdolność odkształcania materiału, poprawiając adhezję między składnikami oraz zmniejszając naprężenia. Glicerol natomiast, jako klasyczny plastyfikator o niskiej masie cząsteczkowej, dzięki obecności trzech grup

hydroksylowych w strukturze, pozwala tworzyć wiązania wodorowe z polarnymi grupami polimerów, np. pochodnych celulozy (Klucel G).

6. Z konserwatorskiego punktu widzenia, nanofilmy stanowią perspektywiczne materiały ochronne do konsolidacji powierzchni zdegradowanego drewna, jednak konieczne jest opracowanie mniej higroskopijnych plastyfikatorów i optymalnych metod funkcjonalizacji powierzchni w celu zwiększenia trwałości i odporności nanofilmów na działanie mikroorganizmy.

7. Streszczenie

Zabytkowe obiekty drewniane ekspozowane na wolnym powietrzu są narażone na szereg czynników niszczących, tak biotycznego, jak i abiotycznego pochodzenia. W odpowiedzi na zmienne warunki atmosferyczne, a także szkodliwą działalność organizmów żywych, degradacji ulega ich struktura, doprowadzając do licznych spękań i wgłębień o różnych kształtach i wymiarach. Niniejsza praca doktorska miała na celu opracowanie nowatorskich, funkcjonalnych materiałów konserwatorskich, służących do wypełnienia ubytków oraz zabezpieczeniu powierzchniowym zabytków drewnianych ekspozowanych w warunkach zewnętrznych. Scharakteryzowano również ich właściwości strukturalne, chemiczne, fizyczne oraz parametrów użytkowych. Opracowano dwa typy materiałów konserwatorskich: masy do wypełniania ubytków w drewnie, przygotowane na bazie powszechnie stosowanych wypełniaczy i spoiw, oraz filmy nanocelulozowe do powierzchniowego zabezpieczania pęknięć i ubytków. Materiały te były modyfikowane wybranymi związkami krzemorganicznymi (alkoksyksilanami) celem poprawy ich właściwości fizykochemicznych. Modyfikacja mas wybranymi silanami poskutkowała ograniczeniem higroskopijności większości kompozytów, zwiększeniem stabilności termicznej badanych mas, a także zmianą stopnia skurczu mas w czasie suszenia oraz ich właściwości mechanicznych. W przypadku filmów nanocelulozowych modyfikacja GOPTMOS okazała się działaniem najbardziej perspektywicznym z konserwatorskiego punktu widzenia, umożliwiając przygotowanie materiału o olbrzymim potencjale ochronnym dla zabytkowych obiektów drewnianych.

8. Summary

Historic wooden artefacts exposed outdoors are vulnerable to several destructive factors, both biotic and abiotic in origin. In response to changing weather conditions and the harmful activity of living organisms, their structure deteriorates, leading to numerous cracks and voids of various shapes and sizes. This doctoral thesis aimed to develop innovative, functional conservation materials for filling cavities and protecting the surfaces of wooden monuments exposed outdoors. Their structural, chemical, and physical properties, as well as functional parameters, were characterised. Two types of conservation materials were developed: masses for filling cavities, prepared using commonly used fillers and binders, and nanocellulose films for surface protection of cracks and cavities. These materials were modified with selected organosilicon compounds (alkoxysilanes) to improve their physicochemical properties. Silane treatment resulted in a decrease in the hygroscopicity of most composites, an increase in the thermal stability of the tested compounds, as well as a change in the degree of shrinkage of the compounds during drying and their mechanical properties. Nanocellulose films, modified by GOPTMOS, proved to be the most promising approach from a conservation perspective, leading to the creation of a material with enormous potential for protecting historic wooden artefacts.

9. Literatura

- Barclay, R., i Mathias, C. (1989). An Epoxy/Microballoon Mixture for Gap Filling in Wooden Objects. *Journal of the American Institute for Conservation*, 28(1), 31–42. <https://doi.org/10.1179/019713689806046255>
- Bettina, G. F., Giambra, B., Cavallaro, G., Lazzara, G., Megna, B., Fakhrullin, R., Akhatova, F., i Fakhrullin, R. (2021). Restoration of a XVII Century's predella reliquary: From Physico-Chemical Characterization to the Conservation Process. *Forests*, 12(3), 345. <https://doi.org/10.3390/f12030345>
- Broda, M., Kryg, P., i Ormondroyd, G. A. (2021). Gap-Fillers for Wooden Artefacts Exposed Outdoors—A Review. *Forests*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/f12050606>
- Broda, M., Majka, J., Olek, W., i Mazela, B. (2018). Dimensional stability and hygroscopic properties of waterlogged archaeological wood treated with alkoxy silanes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 133, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.06.007>
- Broda, M., i Mazela, B. (2017). Application of methyltrimethoxysilane to increase dimensional stability of waterlogged wood. *Journal of Cultural Heritage*, 25, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.01.007>
- Cabrera, I. C., Berlioz, S., Fahs, A., Louarn, G., i Carriere, P. (2020). Chemical functionalization of nano fibrillated cellulose by glycidyl silane coupling agents: A grafted silane network characterization study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1773–1782. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.045>
- Canosa, G., Alfieri, P. V., i Giudice, C. A. (2018). Low Density Wood Impregnation with Water-Repellent Organosilicic Compounds. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 06(01), 39–51. <https://doi.org/10.4236/msce.2018.61006>
- Cataldi, A., Dorigato, A., Deflorian, F., i Pegoretti, A. (2014). Effect of the water sorption on the mechanical response of microcrystalline cellulose-based composites for art protection and restoration. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40741>
- Chen, G., Zhu, P., Kuang, Y., Liu, Y., Lin, D., Peng, C., Wen, Z., i Fang, Z. (2017). Durable superhydrophobic paper enabled by surface sizing of starch-based composite films. *Applied Surface Science*, 409, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.201>
- Chugh, M.; Chandak, T.; Jha, S.; Rawtani, D. Chapter 13—Nanocellulose in Paper and Wood Industry. In *Nanocellulose Materials*; Oraon, R., Rawtani, D., Singh, P., Hussain, C.M.,

- Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 247–264, ISBN 978-0-12-823963-6
- Cielecka, I., Szustak, M., Kalinowska, H., Gendaszewska-Darmach, E., Ryngajłło, M., Maniukiewicz, W., i Bielecki, S. (2019). Glycerol-plasticized bacterial nanocellulose-based composites with enhanced flexibility and liquid sorption capacity. *Cellulose*, 26(9), 5409–5426. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02501-1>
- Cleary, R. (2014). Considering the Use of Epoxies in the Repair of Historic Structural Timber. 122.
- Czajkowski, J. (1984). Muzea na wolnym powietrzu w Europie: Historia - dzień dzisiejszy - perspektywy - Podkarpacka Biblioteka Cyfrowa. <https://www.pbc.rzeszow.pl/dlibra/show-content/publication/edition/9204?id=9204>
- Deurenberg-Wilkinson, R. M. H. (2015). Choosing an adhesive for exterior woodwork through mechanical testing. *Journal of the American Institute for Conservation*, 54(2), 74–90. <https://doi.org/10.1179/1945233015Y.0000000002>
- Donath, S., Miltz, H., i Mai, C. (2006). Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, 60(1), 40–46. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.008>
- Fulcher, K. (2017). An investigation of the use of cellulose-based materials to gap-fill wooden objects. *Studies in Conservation*, 62(4), 210–222. <https://doi.org/10.1080/00393630.2015.1109294>
- Gill, K., i Boersma, F. (1997). Solvent reactivation of hydroxypropyl cellulose (Klucel G[®]) in textile conservation: Recent developments. *The Conservator*, 21(1), 12–20. <https://doi.org/10.1080/01410096.1997.9995111>
- Grattan, D. W., i Barclay, R. L. (1988). A study of gap-fillers for wooden objects. *Studies in Conservation*, 33(2), 71–86. <https://doi.org/10.1179/sic.1988.33.2.71>
- Hill, C. A. S., Farahani, M. R. M., i Hale, M. D. C. (2004). The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung*, 58(3), 316–325. <https://doi.org/10.1515/HF.2004.049>
- Huang, R., i Li, P. (2015). Elastic behaviour and failure mechanism in epoxy syntactic foams: The effect of glass microballoon volume fractions. *Composites Part B: Engineering*, 78, 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.002>
- Hurt, R. D. (1978). Agricultural Museums: A New Frontier for the Social Sciences. *The History Teacher*, 11(3), 367. <https://doi.org/10.2307/491627>

- Ibrahim, N., Omenzetter, P. In-situ measurement of creep and shrinkage in actual prestressed concrete bridge. (2022). <https://doi.org/10.13140/2.1.4885.1524>
- Issa, A., i Luyt, A. (2019). Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers*, 11(3), 537. <https://doi.org/10.3390/polym11030537>
- Jasmani, L.; Rusli, R.; Khadiran, T.; Jalil, R.; Adnan, S. Application of Nanotechnology in Wood-Based Products Industry: A Review. *Nanoscale Res. Lett.* 2020, 15, 207. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03438-2>
- Kluge, M.; Veigel, S.; Pinkl, S.; Henniges, U.; Zollfrank, C.; Rössler, A.; Gindl-Altmutter, W. Nanocellulosic Fillers for Waterborne Wood Coatings: Reinforcement Effect on Free-Standing Coating Films. *Wood Sci. Technol.* 2017, 51, 601–613. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0892-y>
- Konakanchi, A., Alla, R. K., i Guduri, V. (2017). Silane Coupling Agents – Benevolent Binders in Composites. *Silane Coupling Agents*
- Kong, L.; Xu, D.; He, Z.; Wang, F.; Gui, S.; Fan, J.; Pan, X.; Dai, X.; Dong, X.; Liu, B.; et al. Nanocellulose-Reinforced Polyurethane for Waterborne Wood Coating. *Molecules* 2019, 24, 3151. <https://doi.org/10.3390/molecules24173151>.
- Kryg, P., Mazela, B., i Broda, M. (2020). Dimensional Stability and Moisture Properties of Gap-Fillers Based on Wood Powder and Glass Microballoons. *Studies in Conservation*, 65(3), 142–151. <https://doi.org/10.1080/00393630.2019.1630567>
- Kryg, P., Mazela, B., Perdoch, W., Jancelewicz, M., i Broda, M. (2024). Nanocellulose-Based Films for Surface Protection of Wooden Artefacts. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(24), 13333. <https://doi.org/10.3390/ijms252413333>
- Lavrič, G., Oberlintner, A., Filipova, I., Novak, U., Likozar, B., i Vrabič-Brodnjak, U. (2021). Functional Nanocellulose, Alginate and Chitosan Nanocomposites Designed as Active Film Packaging Materials. *Polymers*, 13(15), 2523. <https://doi.org/10.3390/polym13152523>
- Lengowski, E.C.; Bonfatti Júnior, E.A.; Kumode, M.M.N.; Carneiro, M.E.; Satyanarayana, K.G. Nanocellulose-Reinforced Adhesives for Wood-Based Panels. In *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*; Inamuddin, Thomas, S., Kumar Mishra
- Lima, L.R.; Conte, G.V.; Brandão, L.R.; Sábio, R.M.; de Menezes, A.S.; Resende, F.A.; Caiut, J.M.A.; Ribeiro, S.J.L.; Otoni, C.G.; Alcântara, A.C.S.; et al. Fabrication of

- Noncytotoxic Functional Siloxane-Coated Bacterial Cellulose Nanocrystals. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 2306–2313
- Limaye, M. V., Schütz, C., Kriechbaum, K., Wohler, J., Bacsik, Z., Wohler, M., Xia, W., Pléa, M., Dembele, C., Salazar-Alvarez, G., i Bergström, L. (2019). Functionalization and patterning of nanocellulose films by surface-bound nanoparticles of hydrolyzable tannins and multivalent metal ions. *Nanoscale*, 11(41), 19278–19284. <https://doi.org/10.1039/C9NR04142G>
- Minelli, M., Baschetti, M. G., Doghieri, F., Ankerfors, M., Lindström, T., Siró, I., i Plackett, D. (2010). Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. *Journal of Membrane Science*, 358(1–2), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.030>
- Montaser, E. M., El Hadidi, N. M. N., i Abo Elenen Amin, E. (2023). Evaluation of wood gap fillers composed of microcrystalline cellulose, paper pulp, and glass microballoons. *Pigment & Resin Technology*, 52(4), 422–430. <https://doi.org/10.1108/PRT-08-2021-0096>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., i Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Nakhla, S. M. (1986). A comparative study of resins for the consolidation of wooden objects. *Studies in Conservation*, 7.
- Nihei, T. (2016). Dental applications for silane coupling agents. *Journal of Oral Science*, 58(2), 151–155. <https://doi.org/10.2334/josnusd.16-0035>
- Nilsson, T., i Rowell, R. (2012). Historical wood – structure and properties. *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), S5–S9. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.03.016>
- Nygaard, P., Tanem, B.S., Karlsen, T., P. Brachet, Leinsvang, B. (2008) Extrusion-based wood fibre–PP composites: wood powder and pelletized wood fibres – a comparative study, *Compos. Sci. Technol.* 68, 3418–3424, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.09.029 .
- Pacaphol, K., i Aht-Ong, D. (2017). The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. *Surface and Coatings Technology*, 320, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.111>

- Pamić, R., i Pohleven, F. (2015). Protection by construction of a wooden monument in Radomlje (Slovenia). *Drewno. Prace naukowe. Doniesienia. Komunikaty*, 195, 135–148. <https://doi.org/10.12841/wood.1644-3985.117.12>
- Perdoch, W., Cao, Z., Florczak, P., Markiewicz, R., Jarek, M., Olejnik, K., i Mazela, B. (2022). Influence of Nanocellulose Structure on Paper Reinforcement. *Molecules*, 27(15), 4696. <https://doi.org/10.3390/molecules27154696>
- Podmaniczky, M. S. (1998). Structural fills for large wood objects: Contrasting and complementary approaches. *JAIC 1998, Volume 37, Number 1, Article 8*, 111–116.
- Rivers, S. (2005). Conservation of Japanese lacquer in Western collections: Conserving meaning and substance
- Schellmann, N. C. (2007). Animal glues: A review of their key properties relevant to conservation. *Studies in Conservation*, 52(sup1), 55–66. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.55>
- Schmidt, O. (2006). *Wood and tree fungi: Biology, damage, protection and use*. Springer.
- Schultz, T. P., Nicholas, D. D., i Preston, A. F. (2007). A brief review of the past, present and future of wood preservation. *Pest Management Science*, 63(8), 784–788. <https://doi.org/10.1002/ps.1386>
- Sevan, O. (2008). Open air museums as ways of preserving and transmitting the spirit of place. 6th ICOMOS General Assembly and International Symposium: ‘Finding the Spirit of Place – between the Tangible and the Intangible’, Quebec, Canada, 10
- Siuda, J., Mazela, B., i Perdoch, W. (2019). Waterlogged archaeological wood silanization with MTMOS. *Drewno. Prace Naukowe, Doniesienia, Komunikaty = Wood. Research Papers, Reports, Announcements*, 62(203), 169–179. <https://doi.org/10.12841/wood.1644-3985.D04.05>
- Siuda, J., Perdoch, W., Mazela, B., i Zborowska, M. (2019). Catalyzed Reaction of Cellulose and Lignin with Methyltrimethoxysilane—FT-IR, 13C NMR and 29Si NMR Studies. *Materials*, 12(12), 2006. <https://doi.org/10.3390/ma12122006>
- Thornton, J. (1998). A Brief History and Review of the Early Practice and Materials of Gap-Filling Inthe West. *Journal of the American Institute for Conservation*, 37(1), 3–22. <https://doi.org/10.1179/019713698806082921>
- Tolvaj, L., Popescu, C.-M., Molnar, Z., i Preklet, E. (2015). Effects of Air Relative Humidity and Temperature on Photodegradation Processes in Beech and Spruce Wood. *BioResources*, 11(1), 296–305. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.296-305>

- Torraca, G. (2009). Lectures on Materials Science for Architectural Conservation. The Getty Conservation Institute
- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., i Hussin, M. H. (2020). Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 392. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>
- Tuduce-Trăistaru, A.-A., Câmpean, M., i Timar, M. C. (2010). Compatibility indicators in developing consolidation materials with nanoparticle insertions for old wooden objects. *International Journal Of Conservation Science* Volume 1, Issue 4, 2010: 219-226, 8.
- Unger, A., Schniewind, A. P., i Unger, W. (2001). Conservation of wood artifacts: A handbook. Springer
- Vineeth, S. K., Gadhave, R. V., i Gadekar, P. T. (2019). Nanocellulose Applications in Wood Adhesives—Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 09(04), 63–75. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2019.94006>
- Williams, D. 2009. “Some Experiences with Flexible Gap-Filling Adhesives for the Conservation of Wood Objects.” In *Facing the Challenges of Panel Paintings Conservation: Trends, Treatments, and Training: Proceedings from the Symposium Facing the Challenges of Panel Paintings Conservation: Trends, Treatments, and Training* Organized by the Getty Conservation Institute, the Getty Foundation, and the J. Paul Getty Museum.
- Witowski, P. (2015). Konserwacja zachowawcza a trwałość budowli drewnianych. *Budownictwo i Architektura*, 14(4), 157–164