

Lahused ja lahustumisprotsess konserveerimises

Lektor: Heige Peets

Ennistuskoda Kanut , 6 44 25 63 _____

Tallinn-Tartu 2004

Loengu eesmärgiks on anda ülevaade ja lühike selgitus kõige üldisematest mõistetest ja protsessidest, mida on vaja erialase kirjanduse lugemisel mõistmaks lahustuvusega seonduvat. Loengukonspekti lõpus on alfabeetiline register mõistetest koos lühikese selgitusega.

Teemad:

1. Lahused konserveerimises
 - objekt
 - konservaator
 - eesmärk
2. Puhastamine
 - mustuse iseloom
 - puhastusmeetodid
3. Lahused
 - definiitsioon
 - lahustumisprotsessi olemus
 - dispersed süsteemid
 - lahuste üldiseloomustus
 - lahusti ja lahustunud aine vahekord lahuses
4. Lahustid
 - lahustite liigitus (polaarsuse järgi)
 - vesi
 - orgaanilised lahustid
 - lahustite valikuprintsiibid
5. Keemilised protsessid puhastuses
 - pH mõiste ja pesulahuste reaktsioon
 - pindaktiivsed ained
 - kelaadid

Mõisted

Lisad:

Millistes nõudes lahusteid hoida?

Kokkuvõtte tõlkeartiklist " Pinna puhastamine: kvantitatiivne uurimus maalipinnale jäävatest geelijääkidest"

↔ **objekt** lahuse õige valik lähtudes objekti materjalist

1. Lahused konserveerimises ↔ **konservaator** töökaitse

↔ **eesmärk** konserveerimisülesanne

• **Objekt**

Konservaatori respekt objekti suhtes igasugustel tööstlustel on iseenesestmõistetav, kuid **puhastusprotsess** on alati seotud riski(de)ga. Iga kasutatava menetluse juures peab olema tagatud objekti ohutus (on vajalikud igasugused objekti eeluuringud).

Riskide vähendamiseks tuleb kindlasti arvestada puhastus**lahuste/ lahustite** omaduste ja võimalike mõjudega objektile. See puudutab eelkõige lahuseid, mis võivad objektis esile kutsuda otseseid või hilisemaid kahjustusi. Konserveerimisel kasutatavate kemikaalide puhul tuleb arvestada nende valgustundlikkust - kalduvust koltuda ja polümeriseeruda Ettevaatlik peaks olema ainetega, millede *retensioon* (lahusti püsimine) poorsetes materjalides on pikaajaline. Reeglid poorsete materjalidega töötamisel on kõigile ühtviisi rakendatavad olgu need maalid, polükroomsed skulptuurid, kivi, seinamaalingud jt. Oluliselt erinevad on aga probleemid tsellulooskiududest materjalide (paber, tekstiil, puit jt.) korral, sest tselluloosil on võime moodustada orgaaniliste lahustitega komplekse, mis on ka kõrgetel temperatuuridel pikka aega stabiilsed.

• **Konservaator**

Lahustid on enamuses mürgised ja tuleohtlikud ning nendega töötamine eeldab teatud ettevaatusabinõude jälgimist ning kaitsevahendite kasutamist. Oleks mõistlik väga toksilised kemikaalid oma töös välistada ja pikaajalist otsekontakti naha ja kemikaali vahel vältida. Suurte pindade ja lahusti kogustega töötades tuleb töös vaheaegu pidada, et vältida tervise kahjustusi. Respiraatorid, kindad, põlled jms on lausa hädavajalik, samuti hea üld-ja kohttõmme eriti töötamisel aromaatsete ühenditega, kloreeritud süsivesinikega ja metanooliga.

Lahustitega töötamisel tuleb arvestada neid iseloomustavaid parameetreid: R-(eririskid) ja S-(ettevaatusabinõud) indeksid, toksilisuse määr (TLV indeks, *Threshold Limit Value*), keemistemperatuur, leekpunkt (C^0), aururõhk, lahustuvusparameetrid (f_d, f_p, f_h) jms.

• **Eesmärk**

Lahuste ja lahustite kasutamine :

- Pinna(-mustuse) puhastamine
- Katte-(lakk, ülemaalingud jms) kihi eemaldamine jms
- Töölahuste (sh liimid, värvid, lakid jms) valmistamine

Lahusti valikuga saab muuta töölahuse omadusi- eelkõige penetratsioonivõimet (imbumist materjali) ja lenduvust. Lahusti valikul on oluline määrata, milles seisneb lahustisüsteemi ja töödeldavate kihtide vastastikune toime. Alles siis võib olla kindel, et valitud lahustisüsteem ka soovitud tulemuse annab. Loomulikult saab lahustit valida vastavalt praktika kogemustele: teades, millal valida puhastamisel kergesti lenduv lahusti ja millal kasutada seda geelina; ülemaalingute eemaldamisel aga vältida tugeva penetratsioonivõimega lahusteid, jne.

Töölahuse valik peab olema põhjendatud, mitte otsitud katse-eksitus meetodil!

2 Puhastamine

➤ Mustuse iseloom

Mustust defineeritakse, et mustus on materjal, mis asub vales paigas.

Veri tekstiilidel või toidujäänused mingis nõus on "mustus" kaasaegsete objektide juures. Ajalooliste esemete puhul võib see olla informatsiooniks, mis kaasneb konkreetse esemega.

Konserveerimistöö peamine eesmärk on tagada eseme /objekti stabiilsus. Puhastamine moodustab stabiliseerimisprotsessi oluliseima osa ja seda peamiselt põhjusel, et mustus on sageli materjali lagunemise potentsiaalne allikas (kloriidid metallis kiirendavad korrosiooni; hallitusseened paljunevad paberi ja tekstiili plekkidel, jne).

Ei ole kerge valida puhastusmeetodit, kui tahetakse eemaldada üksnes "mustust".

Mustus on:

- võõrkehad, mis ei ole originaalmaterjali osad- tahm, rasu, plekid, liimid, parandusmaterjalid jms.
- vananemise produktid, mis on teisenenud originaalmaterjal- korrosiooni produktid, kolletunud lakid, lagunenuid puit ja kivi jms. Vananemise produktide eemaldamine on tegelikult originaalmaterjali eemaldamine.

Mustus kinnitub objektile ühe või teise sekundaarse sidemetüübi abil : **van der Waalsi jõud**, **vesiniksidemed** või **dipoolsed jõud**.

Näiteks võib tolm kleepuda või kinnituda mehhaaniliselt poorsele ja kiulisele pinnale, võib kiud lihtsalt segamini ajada või liita (keemiliselt) kiu osakesed omavahel.

Objektiga nõrgalt liitunud mustust on võimalik puhastada eset kahjustamata, kui materjal ei ole urbne ja mustus pole läinud pooridesse - teraline tolm, värskest langenud tahm, pulbrilised ained jms.

Objektiga tugevalt liitunud mustusel on "ebasobivad" sidemed: **adhesioonijõud**, mis hoiab mustust objektile on tugevam, kui **kohesioonijõud**, mis hoiab koos mustuse molekule.

Puhastusprotsessis tuleb leida adhesiooni-ja kohesioonijõule võrdne jõud.

Valitav puhastusmeetod peab olema aga selline, et mustust mõjutades ei mõjutataks objekti.

Vahel kasutatakse mehhaanilist meetodit mustuse ja objekti vaheliste sidemete lõhkumiseks.

Ükskõik millist puhastusmeetodit kasutada, tuleb valida selline, millel silmaga märgatav kahjustav toime on kõige väiksem.

➤ Puhastusmeetodid

võimalused on:

- | | | |
|--|---------------------|-------------------------------|
| — mitte midagi teha | | |
| — puhastada ainult (lahtine) pinnamustus | kuivpuhastus | <i>surface cleaning/ dry</i> |
| — töötlus vesilahustega | märg | <i>wet cleaning</i> |
| — lahustitega töötlus | keemiline | <i>solvent cleaning/ dry*</i> |

*Tekstiilide puhastamine orgaaniliste lahustitega on tuntud üldterminina *dry cleaning*.

3. Üldmõisteid lahustest

- **Lahuseks nim.** kahest või enamast komponendist koosnevat homogeenet süsteemi.

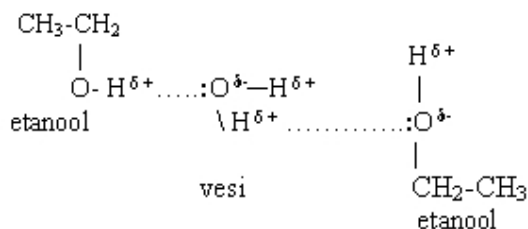
Lahuste füüsikaline teooria käsitleb lahust kui mehhaanilist segu, keemiline teooria aga kui keemilist ühendit. Omaduste poolest asub lahus mehaaniliste segude ja keemiliste ühendite vahepeal.

Et lahuste koostist saab teatud piirides muuta, siis sarnanevad nad selles suhtes segudega. Hüdraatide teke ja soojus- ning ruumalaefektide esinemine lahustumisel viitab lahuste keemilisele olemusele.

Näiteks: 1 cm³ etanooli ja 1 cm³ vee segamisel saadava lahuse ruumala on 1,93 cm³ (temp. 25°C) ja lahus soojeneb.

Ruumala vähenemine ja soojuse eraldumine lahustumisel näitab tugeva vastastikuse toime olemasolu erisuguste molekulide vahel lahuses, mis antud juhul väljendub **vesiniksidemete** tekkimises alkoholi ja vee molekulide vahel.

Vesiniksidemed etanooli ja vee molekulide vahel



- Lahustunud aine osakeste suurusest sõltub **lahuse püsivus**.

Süsteemi, mis koosneb kahest (või enamast) ainest ja millest üks on väga väikeste osakestena jaotunud teises, nim. **dispersseks süsteemiks**.

Jaotunud ainet nim. *dispersseks faasiks*, ainet millesse dispersne faas on jaotunud *dispersioonikeskkonnaks*.

Sõltuvalt keskkonnast ja pihustatud aine iseloomust eristatakse järgmisi süsteeme:

		suspensioon	
		emulsioon	
Tõeline lahus	kolloidlahus	aerosool	osakeste suurus kasvab →
	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ m/ meeter

- **suspensioon** tekib tahke aine segamisel või pihustamisel teda mittelahustavasse vedelikku; näit: kriidipulbri või tärklise lahus vees, kohvipulbri jaotumine vees. Suspensioonid on ebapüsivad süsteemid, kus toimub aeglane tahke aine väljasadenemine.

- **emulsioon** tekib kahe teineteises mittelahustuva vedeliku segamisel, näit: õli vees; puhastussegu: vesi: tärpentin/white spirit. Emulsioonid on ebapüsivad; toimub aeglane vedelike kihistumine: raskem vedelik (vesi) moodustab alumise kihi ja kergem vedelik koguneb üles. Püsivuse suurendamiseks lisatakse pindaktiivseid aineid- emulgaatoreid.

- **aerosool** tekib tahke aine või vedeliku pihustamisel gaasi: *udu tüüpi* aerosool, milles vedelik on pihustatud gaasi ja *suitsu tüüpi*, kus gaasis on jaotunud tahke aine. Aerosoolid on ebapüsivad.

- **vahud** tekivad gaasi pihustamisel vedelikku. On ebapüsivad süsteemid, mille stabiliseerimiseks kasutatakse pindaktiivseid aineid - vahumoodustajaid. Tahked vahud, kus gaas on mullikestena jaotunud tahkes faasis on looduslik mineraal pimskivi ja kunstmaterjalidest vahtklaas, vahtplastid, vahtbetoon.

- **"tõeline lahus"** e. ioonilis-molekulaarne süsteem, milles lahustunud osakesed esinevad ioonidena või molekulidena (soola- ja suhkrulahus).
 - **kolloidlahuses** on osakesed suuremad kui tõelises lahuses esinevad ioonid ja molekulid ning väiksemad kui jaotunud aine osakesed suspensioonis, emulsioonis v. aerosoolis. Kolloidosake koosneb keskmiselt tuhandetest aatomitest. Kolloidlahuseid nimetatakse **sool**ideks. Kui dispersioonikeskkond on vesi, siis nim. kolloidlahuseid hüdrosoolideks, alkoholi puhul alkosoolideks, benseeni puhul bensosoolideks jne.
- Sõltuvalt tingimustest võib üks ja sama aine esineda kas tõelise või kolloidlahusena. Näiteks moodustab keedusool (NaCl, naatriumkloriid) vees tõelise, aga benseenis kolloidlahuse; seep moodustab vees kolloid-, aga etanoolis tõelise lahuse.
- Kolloidlahused on suhteliselt püsivad, kuid soojendamisel või elektrolüütide lisamisel toimub *koagulatsioon* e kolloidosakeste liitumine suuremateks osakesteks. Tavaliselt läbipaistev kolloidlahus hägustub osakeste suurenemise tõttu ja need sadestuvad hiljem lahusest välja (selline protsess toimub näiteks munade keetmisel ja praadimisel - valgulahus *hüübib*).

Tarded ja geelid on kolloidlahused, mis sisemise struktuuri moodustumise tõttu on kaotanud voolavuse ja omandanud osalise elastsuse või kõvaduse.

Näiteks: tärglase segamisel veega saame *suspensiooni*, mis keetmisel annab *kolloidlahuse* (kliister), aga seismisel muutub sültjaks (tarretub) ja moodustab *tarde* e. *geel*'i.

— *haprad geelid* (silikageel) ei pundu ja lahusti (vee või niiskuse) eraldumisel või imendumisel selliste geelide ruumala ei muutu.

— *elastsed geelid* punduvad ja lahustit imades võib nende ruumala suurened a kümneid kordi (*Laponit, KMTs, MC*).

Looduslikud geelid on valkained (nahk, kõhred, luud), tärglis, tselluloos, kautsuk, jahu, juust, leib, sült, hapupiim, dzemm jms.

Geelid ei ole väga püsivad ja ajajooksul hakkab geeli pinnale kogunema vedeliku piisakesi, mis ühinevad ning moodustavad iseseisva vedela faasi. Niisugust *geelide vananemisprotsessi*, mille käigus geel jaotub kaheks faasiks- tahkeks ja vedelaks - nim. **sünereesiks**; juustule tekivad veetilgad; inimese vananedes eraldub luudest vesi; liimid vananevad/polümeeride kolloidlahused kihistuvad.

Geelide kasutamine konserveerimises ja nende eelistamine molekulaarsetele lahustele on põhjendatud, sest lahusti on geelisüsteemis nagu "vangis" ja

- ei imendu liialt sügavale pinda
- lahusti kasutamine on selektiivsem
- lahusti aurumine süsteemist on aeglasem ja sellega töötamine ohutum.

➤ **Lahus** koosneb lahustist ja lahustunud ainest

Üldjuhul nimetatakse **lahustiks** seda lahuse komponenti, mis on puhtal kujul samasuguses agregaatolekus kui lahus. Kui mõlemad komponendid on vedelad (vesi ja väävelhape, vesi ja piiritus), siis loetakse lahustiks seda komponenti, mille kogus lahuses on suurem.

Tuntakse ka tahkeid lahuseid, näiteks segunevad mõned sulatatud metallid üksteisega igasuguses vahekorras ning jahtumisel moodustub ühtlane segu - tahke lahus.

- Ainete (tahked, vedelikud, gaasid) lahustuvuse järgi **vees** jaotatakse need:
 - **hästi lahustuvad**; ~10g ainet lahustub 100 g vees (soolad, mineraalhapped, ammoniaak)
 - **vähe lahustuvad**; vähem kui 1g ainet lahustub 100 g vees; (CaSO₄, CaO, eeter, benseen, O₂, N₂)
 - **praktiliselt lahustumatud**; vähem kui 0,01 g ainet lahustub 100 g vees / klaas, metallid, õli
- ainete lahustuvust mõjutavad:
 - temperatuur
 - rõhk
 - lahuste mehhaaniline segamine

Temperatuuri tõstmine üldjuhul suurendab lahustuvust erandiks on kaltsiumoksiid [lahustumisel moodustuvat $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kasutatakse paberi puhverdamisel], mille lahustuvus väheneb temp. tõusuga: 0°C juures lahustub vees 0,185 g ja 100°C juures 0,077 g ainet.

Tavaliselt on puhverlahuse valmistamisel kasutusel retsept: 2 g ainet /1 liitris vees s. o. **0,2 % lahus**. Selline kogus ainet lahustub 0°C juures ja toatemperatuuril hoitav lahus sisaldab väiksema lahustuvuse tõttu alati sadet.

- sõltuvalt lahustunud aine kogusest lahuses jaotatakse need
 - **küllastumata** lahuseks -antud temperatuuril lahustub sama ainet veel
 - **küllastunud** lahuseks - jahutamisel või lahusti aurumisel sadeneb aine kristallidena nõu põhja toimub *kristallisatsioon*. Küllastunud lahuse soojendamisel või vee (lahusti) lisamisega saab küllastunud lahust muuta küllastumatuks.
 - **üleküllastunud** lahuseks. Kui küllastunud lahust jahutada väga aeglaselt, siis võib vältida kristallide teket ja saadakse lahus, mis sisaldab lahustunud ainet rohkem, kui oleks antud temperatuuril küllastumiseks vaja. Need on väga ebapüsivad süsteemid ja kui lahust loksutada või lisada sinna aine kristallike, sadeneb (kristalliseerub) aine liig kohe välja.

➤ Lahusti ja lahustunud aine vahekord lahuses

Lahuse kontsentratsioonide väljendamine viisid

- Lahuse **protsendilisus** näitab lahustunud aine massi grammides 100 g lahuses.

Vastavalt IUPAC'i kokkulepetele lahuse protsendilisust (10 %-line lahus) **ei nimetata** protsendiliseks *kontsentratsiooniks*. Sõna kontsentratsioon võib kasutada ainult siis, kui vähemalt üks suurustest on mahuühikutes.

Väljendusviis. **10 %- line** tähendab, et 10 g ainet on lahustunud 90 g lahustis ja lahust on kokku 100 g. Siin on tegemist massivahekorraga

Näide. 10 %-lises soola lahuses on 10 g soola 100g **lahuse** kohta:

10 g soola + 90 g vett

lahustunud aine % sisaldust lahuses saab määrata valemi järgi:

$$\% = \frac{m(\text{lahustunud aine}) \text{ g /grammides}}{M(\text{lahusti})\text{g} + m(\text{lahustunud aine}) \text{ g}} \times 100 \%$$

Vedelike massi arvutamine

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{g/cm}^3)$$

ρ vedeliku tihedus, g/cm^3

m mass, g

V ruumala, cm^3

$$m = V \times \rho$$

- **molaarne kontsentratsioon e. molaarsus (c)** näitab lahustunud aine moolide arvu ühes liitris lahuses.

$c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/dm}^3$ tähendab, et ühes liitris lahuses on 0.05 mooli NaOH.

NaOH molaarmass $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

Ühe liitri 0,05 molaarse lahuse valmistamiseks kulub $40 \times 0,05 = 2,0 \text{ g /dm}^3$

Kaalutakse 2,0 grammi NaOH ja lahustatakse mõõtkolvis, lisades vett niipalju, et lahuse lõppruumala on $1 \text{ dm}^3/1$ liiter.

- **normaalne kontsentratsioon** *e. normaalsus* näitab lahustunud aine g-ekvivalentide arvu ühes liitris lahuses (N). SI ei luba normaalse kontsentratsiooni evitamist, kuid varasemas kirjanduses võib seda veel kohata, näiteks, 2 N H₂SO₄...

- **mahuvahekord**

vedelike segamisel ja lahuste lahjendamisel rakendatakse kõige sagedamini mahuvahekorda.

Näiteks **väävelhape 1:3** tähendab, et üks mahuosa väävelhapet tuleb segada kolme mahuosa veega.

➤ **Lahustumisprotsessi olemus**

Osakeste vastastikune toime lahuses võib olla väga keerukas. Lahustumisel katkeb side lahustuva aine osakeste (aatomite, molekulide, ionide) vahel kui ka lahusti osakeste vahel ja moodustuvad uued sidemed.

Näiteks keedusoola (NaCl) lahustumisel vees (H₂O) esinevad osakeste vahel järgmised mõjud:

— *ioon: ioon*

esineb nii soolakristallis kui lahusesse läinud ionide vahel Na⁺...Cl⁻

dipool-dipool külgetõmbe jõud (*dipole-dipole attraction force*)

— *ioon: lahusti molekul*

kujuneb seetõttu, et NaCl kristalli pinnal paiknevad Na⁺-ja Cl⁻-ioonid reageerivad vee polaarsete molekulidega ja tekivad **hüdratiseerunud** ionid. Vee molekulid orienteeruvad lahuses ja pöörduvad hapniku poolse osaga Na⁺-ioonide suunas ning vesiniku poolse osaga Cl⁻-ioonide suunas Na⁺...OH⁻, Cl⁻.....H⁺

dipool-dipool külgetõmbe jõud

— *lahusti molekul: lahusti molekul*

siin esinevad **vesinikside** (*hydrogen bond*) ja

Van der Waalsi e dispersioonijõud (*dispersion or Van der Waals forces*), mis on molekulide vahelised külgetõmbejõud ning tekivad molekulide küllaldaselt lähenemisel üksteisele.

Lahustunud aine ionide ümbritsemine lahusti molekulidega toimub ka mittevesilahustes. Kui lahustiks on *vesi*, siis nimetatakse vastavat protsessi **hüdratiseerimiseks** (elektrolüütiline dissotsiatsioon) ja lahuses moodustuvad *hüdraadid*. Mittevesilahuste puhul tuntakse protsessi **solvateerimise** nime all ja lahusesse moodustuvad *solvaadid*.

4. Lahustid

Natuke nimetustest:

Lahustite hulk on väga lai ja tihti tekib segadus, sest üks ja seesama aine võib olla kasutusel erinevate nimedega. Keemiliste ühendite puhul kasutatakse nn "*triviaalnimesid*", kõrvuti on vanad -ja uued (IUPAC) *süstemaatilised* nimetused ja *kaubanduslikud* nimed.

Näiteks:

atsetoon	- <i>triviaalnimi</i>
dimetüülketoon	- <i>vana süstemaatiline nimi</i>
2-propanoon	- <i>uus süstemaatiline nimi</i>

white-spirit / lakibensiin	- <i>triviaalnimi</i>
3- dekeen	- <i>süstemaatiline nimi</i>
<i>Stoddard solvent</i>	- <i>kaubanduslik nimi</i>

Kõik nimetused on paralleelselt kasutuses ja ei ole keelatud kasutada üht või teist vormi. Samas on harjutud süstemaatiliste nimetuste korral kasutama ka vanu nimesid ja uued on vähem tuttavad.

Näiteks : äädikhape on *vana*-ja etaanhape *uus* süstemaatiline nimi ning erialakirjanduses vähem kasutatav. "acetic acid " (vana) ja " ethanoic acid (uus).

➤ **Lahustite liigitus**

Lahustite kõikehõlmav **klassifikatsioon** puudub:

Tavaliselt lähtutakse klassifitseerimisel lahusti **happelistest** omadustest, mille alusel jaotatakse lahustid nelja rühma:

- happelised, mis **loovutavad** kergesti prootoneid (H^+): väävelhape, metaan-e sipelghape, etaanhape, etaanhappe anhüdiid, etaandiool, nitrobenseen jt.
- aluselised, mis **liidavad** kergesti prootoneid: vedel ammoniaak ($NH_3 \cdot H_2O$), etaandiamiin ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), hüdrasiin (N_2H_4), aminopropaan ($CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$), püridiin (C_5H_5N)
- amfoteersed, mis leelistega reageerides käituvad hapetena ja loovutavad prootoneid ning hapetega reageerimisel liidavad prootoneid käitudes alustena: vesi, etanool, propanool, butanool, atsetoon jt.
- aprootoonsed (inertsed) lahustid on neutraalse iseloomuga, nad ei liida ega loovuta prootoneid: benseen, toluen, heksaan, kloroform, tetraklormetaan, dikloroetaan jt.

Lahustite molekulide vahel eksisteerivate jõudude tugevus ja vahekord määrab lahusti polaarsuse.

Dipool-dipool jõud kuivpolaarsus (*dry polarity*)

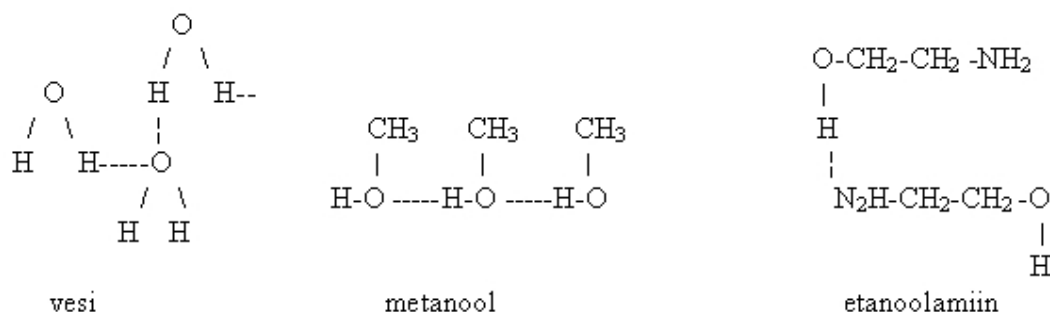
Vesiniksidemed märg polaarsus (*wet polarity*)

van der Waalsi jõud mittepolaarne (*dispersion or no polarity*)

Eespool antud jaotuse järgi on happelised, aluselised ja amfoteersed lahused polaarsed ning aprootoonsed mittepolaarsed lahustid.

➤ **Tugeva polaarsusega lahustid**

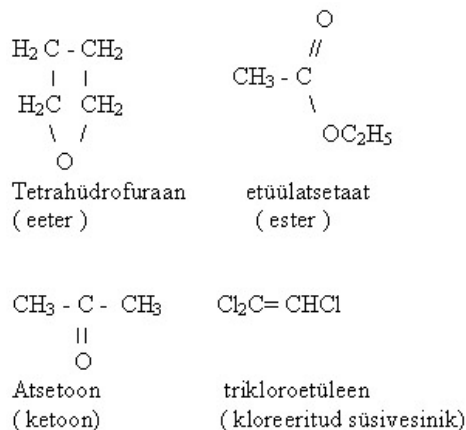
Enamus polaarseid lahusteid nagu vesi, alkoholid või lämmastikorgaanilised ühendid moodustavad sekundaarseid **vesiniksidemeid** (---), mis tekivad *hüdroküid*- ($-OH$) ja *amino*-($-NH_2$) rühmade juures.



Sellist tüüpi lahustid reageerivad ühenditega, mis sisaldavad sama hulga polaarseid funktsionaalgruppe nagu on lahustis ja moodustavad ka sama hulga vesiniksidemeid: polüsahhariidid (tärklised), zelaatin ja mõned polüvinüülalkoholi (PVOH) tüübid lahustuvad seetõttu just vees. Lahustid: dimetüülformamiid, püridiin, metanool, etanool, vesi, trikloroetüleen e. perklooroetüleen.

➤ Keskmise polaarsusega lahustid

Eetrite, estrite, ketoonide ja klooritud süsivesinike molekulides on **dipoolsed sidemed**. Neid võib iseloomustada kui keskmise polaarsusega ühendeid. Need lahustid lahustavad materjale, mis sisaldavad lahustitega analoogseid funktsionaalgruppe : rasvad, õlid, kummid ja vahad.



Lahustid: atsetoon, metüüleetüülketoon, dioksaan, tetrahydrofuraan

➤ Limiteeritud polaarsusega ja/või mittepolaarsed lahustid

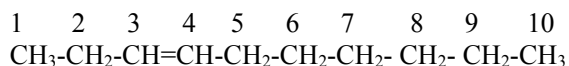
Need on ühendid, mille molekulide vahel esinevad **van der Waalsi jõud**.

Sellised kemikaalid on paraffiinid e. alifaatsed alkaanid (pika molekuliahelaga ja sümmeetrilise ehitusega küllastunud süsivesinikud).

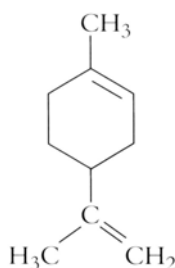
Lahustid: n-heptaan, white spirit, tärpentin jm.

Mittepolaarsed lahustid lahustavad ühendeid, mis sisaldavad lahustile iseloomulikke mittepolaarseid gruppe. Küllastumata süsivesinikud (= sideme olemasolu) omavad teatud limiteeritud polaarsust ja reageerivad sarnaseid funktsionaalgruppe sisaldavate ühenditega.

Näiteks sisaldab kampol -OH ja =CH- gruppe, mis sisalduvad ka alkoholides ja white spirit'is.



3-dekeen e. **white-spirit**/lakibensiin



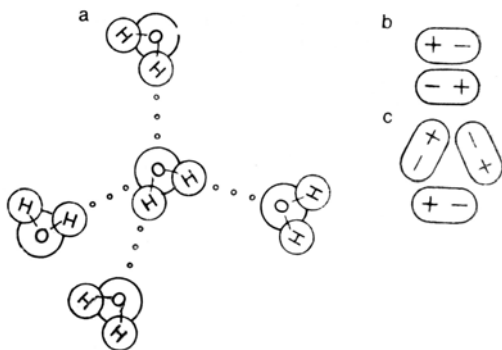
tärpentin

➤ Vesi H₂O

on:

- tähtsaim lahusti ja mille lahuseid nim **vesilahusteks**
- on odav ja kättesaadav
- lahustab väga paljusid ühendeid
- on vedelas agregaatolekus küllalt sobivas temperatuuripiirkonnas
- vee molekulis esinevad hapniku ja vesiniku aatomite vahel polaarsed kovalentsed sidemed. Vee molekul-**dipool**- on polaarse ehitusega ja vee suur dielektriline läbitavus põhjustab vee hea **lahustamisvõime**.

Vedelas ja tahkes olekus esineb vee molekulide vahel **vesinikside**, mistõttu tekivad assotsiaadid (H₂O)_n, kus n väärtus on 2-8.



- a jääkristallis esinevad peamiselt (H₂O)₄
- b veeaurus esinevad peamiselt molekulid H₂O
- c toatemperatuuril on vees peamised assotsiaadid (H₂O)₃

Vesinikside põhjustab vee kõrge keemistemperatuuri. Teoreetiliselt peaks keemistemperatuur sellisel ühendil perioodilisuse tabeli seaduspärasuste järgi olema - 80⁰C, on aga +100⁰C, sest vesiniksidemed takistavad molekulide üleminekut auruks.

- kahjuks ei ole vesi **inertne reaktsioonikeskkond**, sest ainete omadused vees muutuvad ja juba tühine veekogus (ka õhuniiskuse üle 70%) on keemiliste (vananemis-)reaktsioonide katalüsaatoriks ning materjalide lagunemist soodustavate **hüdrolüüsireaktsioonide** põhjustaja.
- Looduslik vesi ei ole täiesti puhas. Ta sisaldab lahustunud mitmesuguseid soolaseid ja gaase, lahustamata lisandeid, mikroorganisme jne. Lahustunud kaltsium- ja magneesiumsoolade suure sisalduse korral nim vett **karedaks veeks**.

— **karbonaatne e mööduv karedus** on tingitud vees lahustuvatest Ca(HCO₃)₂ ja Mg(HCO₃)₂ (Ca- ja Mg-vesinikkarbonaatidest). Seda tüüpi karedust saab vähendada keetmisega. Vesinikkarbonaadid lagunevad ja moodustuvad lahustumatud CaCO₃ ja MgCO₃ mis sadenevad (katlakivi) anuma seintele.

— **jääv karedus** on põhjustatud Ca- ja Mg-sulfaatidest, kloriididest, nitraatidest. Seda karedust ei saa eemaldada vee keetmisega.

Vee karedusastmed on:

0 - 4	väga pehme
4 - 8	pehme
8 - 12	keskmiselt kare
12 - 18	üsna kare
18 - 30	kare
üle 30	väga kare

karedust mõõdetakse ühikutes " saksa kraad" d või dH, kus 1 dH tähistab 10 mg CaCO₃ 1 liitris vees.

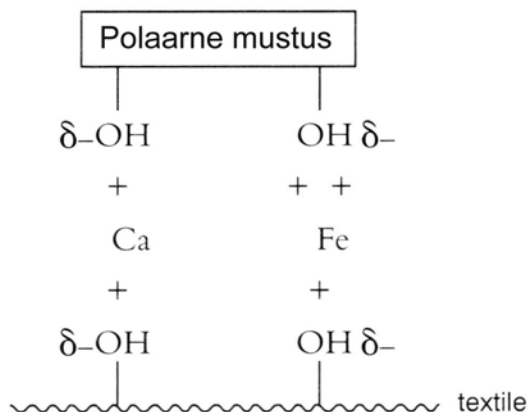
— **Katioonid** Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ on puhastusprotsessis ebasoovitavad lisandid ja selleks on erinevad põhjused:

— toatemperatuuril on lahustunud ionide hulk vees piiratud. Kui pesuvesi sisaldab liialt palju katioone, siis pesemisel mustuses olevad ühendid ei lahustu, sest vesi on juba küllastunud.

— Fe, Cu, Mn jt. raske- ja üleminekumetallide ühendid on keemiliste reaktsioonide katalüsaatoriteks ning võivad esile kutsuda materjalide kahjustumist, eelkõige tekstiilide ja paberi *fotokeemilist* lagunemist -nn rebaseplekid paberis ja siidi, puuvillase ning linase kiu koltumist jms.

Raud tekitab materjalis värvuse muutusi juba väga väikestes kontsentratsioonides. Max. raua sisaldus vees, mis võib näiteks tekstiilides esile kutsuda silmanähtavaid muutusi on **208 mg/m³**. Villakiud on raua suhtes tundlikumad ja nendes võivad koltumine ja värvi muutused tekkida juba poole väiksema raua kontsentratsiooni juures.

— metalliioonid (laenguga +2 ja +3) moodustavad mustuse negatiivselt laetud osadega sidemeid. Analooogne side tekib peitsvärvide kinnitumisel tsellulooskiududele (väga pesukindlad värvid).



— **Anioonid** SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ põhjustavad vee happelise või aluselise reaktsiooni (pH).

➤ Vee puhastamine ja pehmemdamine e kareduse vähendamine

Vee puhastamiseks kasutatakse eritüüpi filtreid, mis seovad peamiselt lahustumatu hõljumi ja torustikust tulenevat saastet (torude rauarooste) ning töötlust:

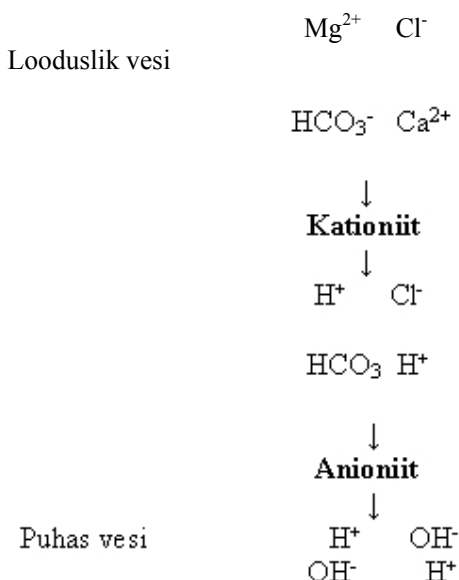
— **destillatsioon**

Vett keedetakse ja eralduv aur kondenseeritakse jahutamisel taas vedelikuks. Veeslahustunud soolad ei lendu koos veeauruga ja jäävad keetmisnõusse, kust nad eemaldatakse. Kahekordselt destilleeritud vett nim. *bidestillaadiks*.

— **ioonvahetus**

Kare vesi lastakse läbi ionifiltri, milles sisalduvad **ioniidid** (tahke teraline mass) eemaldavad vees leiduvad ioonid. Selliselt töödeldud vett nim. **deioniseeritud veeks** (e demineraalitud vesi).

Erinevus dest.veest seisneb selles, et destilleeritud vees ei esine mikroorganisme.



Puhas vesi on agreesiivne lahusti, sest ta on energeetiliselt aktiivsem, kui lahustuvaid komponente sisaldavad vesi-süsteemid. Ta seob endaga õhus olevaid gaase (SO_2, CO_2 jms) ja soovitatav on seda hoida suletud (plastik-) nõudes ning enne töötlust kontrollida pH väärtust.

Deioniseeritud vesi on pigem happelise kui neutraalse reaktsiooniga ja tal on suurem aktiivsus viia materjalidest välja lahustuvaid Ca^{2+} -ja Mg^{2+} ühendeid (töötav naguioonvahetaja).

Happeliste materjalide (paber, lina, puuvill) pesemisel puhta veega peaks toimuma samaaegselt vee alkaliseerimine (pH tõstmine nuuskpiirituse või $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga) ja vajadusel hilisem aluselise reservi viimine materjali.

Töölahused peaks tegema destilleeritud /või deioniseeritud (mitte kraani-) veega.

Tegelikult ideaalselt inertset lahustit ei eksisteeri, kuid ligilähedasemateks on **dimetüülformamiid** (DMFA) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ja **dimetüülsulfoksiid** (DMSO) $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$

Need on lahustid, milles keemiliste reaktsioonide kiirus kasvab miljoneid kordi. Seepärast neid lahusteid nimetataksegi ülilahustiteks. Nad on värvusetud, liikuvad, neutraalse reaktsiooniga vedelikud. Nad segunevad hästi veega ja orgaaniliste lahustitega (alkoholid, ketoonid, aromaatsed süsivesinikud). Nad lahustavad aineid arvukamalt ja paremini kui vesi.

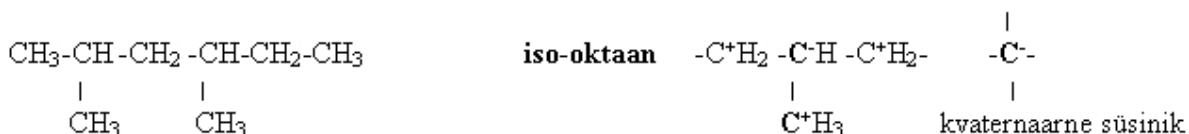
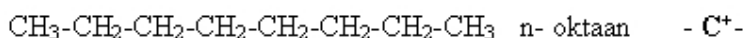
Ülilahustites puuduvad tugevad vesiniksidemed ja lahustunud aine anioonid on ülilahustis täiesti vabad ja aktiivsed; katioonid on siiski ümbritsetud lahusti molekulidega. Ülilahustites kiirenevad anioonsed reaktsioonid tuhandeid kordi. Kui reaktsioon keevas metanoolis kulgeb lõpuni mitme päeva jooksul, siis ülilahustis kulgeb sama reaktsioon sekundi vältel.

DMSO on suure füsioloogilise aktiivsusega : ta tungib kiiresti läbi naha ja levib kiiresti organismis. Seepärast kasutatakse teda nn. süstlata süstimiseks, kui organismi on vaja kiiresti viia ravimeid.

➤ Konserveerimises kasutatavad orgaanilised lahustid

- **Alifaatsed süsivesinikud** e alkaanid e parafiinid ($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$); tsükloalkaanid; iso-alkaanid (*aliphatic hydrocarbons*)

Alkaanid erinevad üksteisest molaarmassi poolest: mida suurem see on, seda kõrgem on ka ühendi keemistemperatuur. Alifaatsed süsivesinikud on **mittepolaarsed lahustid** vaid mõned isomeersed alkaanid on nõrgalt polaarset.



Isomeersed ühendid sisaldavad negatiivse osalaenguga **kvaternaarseid süsinikke** (süsinik on seotud kolme süsiniku ja ühe vesiniku aatomiga) ja reageerivad kergemini nn elektroni-näljaste molekulidega (polaarsed ühendid).

Nad on veest kergemad ja ei segune veega.

Alifaatsetes süsivesinikes lahustuvad : rasvad, õlid, vahad, bituumen, parafiin, naturaalne kautšuk-lateks, karoteensed värvained (kollased, oranžid, punased orgaanilised värvained), kummid, dammar ja mõned sünteetilised polümeerid nagu butüülmetakrülaad. Puhastavad nimetatud ühenditest värskeid ja veel polümeriseerumata mustuse komponente. Värvained (ja karoteenid) nende toimel ei muutu.

Ohutus: on tuleohtlikud ja arvestama peab nende kerge toksilisusega.

Bensiini fraktsioon

<i>Petroleum ether</i>	40 - 60 ⁰ C
<i>Benzine</i>	60 - 120 ⁰
<i>Mineral spirit</i>	80 - 130 ⁰
<i>VM and P Naphtha</i>	100 - 160 ⁰
<i>White spirit e Stoddard solvent</i>	150 - 190 ⁰
<i>Shellsol</i>	140 - 185 ⁰

Kaubanduslik nimetus *Shellsol A,B,G,T* märgistab spetsifilisi parafiine (alkaanid), iso-parafiine (isoalkaanid), tsükloalkaane ja aromaatsesid ühendeid.

Mõned nimetused :

Petroleum - nafta, toorõli
Petroleum-ether - petrooleeter
Petroleum - benzine - bensiin
Petrol - bensiin (*gasoline*- kütus)
Petroleum-jelly - vaseliin, petrolaatum
Petroleum-naphtha - ligroiin, raskbensiin
Petroleum-wax - parafiin

• **Aromaatsed süsivesinikud** (*aromatic hydrocarbons*)

Tuntumad selle grupi esindajad on benseen, toluen, ksüleen, etüülbenseen, stüreen. Need on piiratud polaarsusega ühendid. Ksüleenil on kolm isomeeri, mis esinevad tavaliselt koos seguna. Puhtaid isomeere (tavaliselt) ei esine.

Omadused:

Lahustavad samu ühendeid mida alifaatsed süsivesinikud; lisaks veel tselluloosiderivaate, kuivanud ja vananenud õlisid, kõiki värskeid vaikkeid (shellak, kopaal, sandarak) ja enamust sünteetilistest polümeeridest ja atsetaatselluloosi

Ohutus: on kantserogeenid; benseen on osades maades keelatud (Inglismaa); tuleohtlikud.

• **Tsüklilised süsivesinikud** (*cyclic hydrocarbons*)

Mittepolaarsed või väga nõrga polaarsusega ühendid. Tuntumad on tsükloheksaan (C₆H₁₂) ja tärpentin (α-pineen).

Omadused:

Tärpentin lahustab naturaalseid vahasid ja õlisid, kuid ei toimi hästi nende vananenud kihtidele.

Lahustab mõnda sünteetilist polümeeri nagu etüülselluloosi ja n-butüülmetakrülaad.

Ohutus: Tärpentin on mürgine allaneelamisel, samas imendub väga kergesti organismi ka naha kaudu. Tuleohtlik.

- **Alkoholid** (*alcohols*) $R-OH$ osalaengute jaotus aatomis: $-C^{\delta+} - O^{\delta-} - H^{\delta+}$

Alkoholidest on väga **polaarsed** : metüülalkohol (metanool, CH_3OH), etüülalkohol (etanool, C_2H_5OH), isopropanool (2-propanool, isopropüülalkohol $(CH_3)_2CHOH$), butüülalkohol (butanool, C_4H_9OH), diatsetoonalkohol [4-hüdroksü-4-metüülpentanoon-2, $HOC(CH_3)_2CH_2COCH_3$], amüülalkohol ($C_5H_{11}OH$), etüleenglükool ($HOCH_2CH_2OH$) ja glütserool (glütseriin, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$). Viimased kaks kemikaali, mis sisaldavad rohkem hüdroksüülrühmi ($-OH$) on polaarsemad kui mono-alkoholid.

Tööstuslik kemikaal **IMS**- metüleeritud alkohol on segu :95 %etanooli ja 5% metanooli. Kaubanduslik produkt IMS koosneb 90% etanool, 9,5% metanool, 0,5 % püridiin, värvaine - metüülviolet.

Omadused:

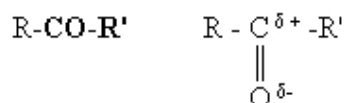
Alkoholides lahustuvad: rasvad (sh lanoliin), õlid, "rasvane" mustus, shellak, sandarak, värske kopaal, vahad, mõned värvained, etüütselluloos, polüvinüülalkohol, polüvinüülatsetaat; pehmedavad õli sisaldavaid kattekihte.

Alkoholid segus eetritega lahustavad tselluloosnitraate.

Madalama molekulmassiga alkoholid (metüül-, etüülalkohol, glütserool, ja glükool) võivad siduda kiudainetes olevat vett ja põhjustada liigkuivamist/veetustamist. Alkoholides lahustuvad värvained "pleekuvad".

Ohutus: Metanool põhjustab tõsist mürgitust. Etanool ei ole mürgine, kuid omab narkootilist toimet . Tuleohtlikud.

- **Ketoonid** (*ketones*)



Konserveerimises kasutatakse : atsetoon (2-propanoon e dimetüülketoon, CH_3COCH_3), metüül-etüülketoon (2-butanoon, $CH_3COC_2H_5$) ja diatsetoonalkohol ($HOC(CH_3)_2CH_2COCH_3$).

Ketoonid on keskmise polaarsusega ühendid. Võivad põhjustada sarnaselt alkoholidega kiudainete veetustamist.

Omadused:

Ketoonides lahustuvad: vahad, vaigud, mõned värvid, tindid, värsked õli-sideained, sünteetilised polümeerid nagu atsetaatselluloos, nitraatselluloos, polüvinüülatsetaadid ja akrülaadid.

Diatsetoonalkohol lahustab hästi shellakit ja teisi naturaalseid vaike.

Ohutus: Ketoonid ärritavad silmi ja kuivatavad tugevalt nahka. Tuleohtlikud.

- **Estrid** (*esters*)



Estrid on keskmise polaarsusega ühendid.

Etüülatsetaat ($CH_3COOC_2H_5$), butüülatsetaat ($CH_3COOC_4H_9$) ja amüülatsetaat ($CH_3COOC_5H_{11}$).

Omadused:

Neis lahustuvad: rasvad, õlid, naturaalsed vaigud (värsked), mõned värvid ja sünteetilised polümeerid näit polüvinüülbutüraal.

Ohutus: Ärritavad silmi, on tuleohtlikud; aurud on plahvatusohtlikud.

- **Eetrid** (*ethers*) $R-OR'$ $- C^{\delta+} - O^{\delta-} - C^{\delta+} -$

Keskmise polaarsusega kemikaalid: dietüüleeter (eeter, $C_2H_5OC_2H_5$), dioksaan, tetrahüdrofuraan, tsellosolv (etüütsellosolv, $C_2H_5C_2H_4OH$).

Omadused:

Neis lahustuvad: rasvad, õlid, mõned naturaalsed vaigud, vahad ja sünteetilised polümeerid. Eeter segatuna alkoholidega lahustab nitrotselluloosi.

Dioksaan on heaks lahustiks naturaalsele vaikudele ja nende lakkidele.

Ohutus: Eetrid, eriti madalama molekulmassiga on väga kergesti süttivad. Narkootilise ja tervist kahjustava toimega; aurud väga plahvatusohtlikud.

• **Süsivesinike halogeenderivaadid** (*chlorinated solvents*) $R-Hal$ - $C^{\delta+}-Hal^{\delta-}$

Keskmise polaarsusega ühendid: metüleenkloriid (CH_2Cl_2), kloroform ($CHCl_3$), tetraklorometaan (süsiniktetrakloriid, *van* tetrakloorsüsinik, CCl_4), trikloroetaan ($ClCH_2CHCl_2$, *Genklene*), trikloroetüleen ($ClCH=CCl_2$, *Triklone*), perklooretüleen ($Cl_2CH=CHCl_2$, *Perklone*), triklorotrifluoroetaan (Cl_2FC-CF_2Cl , *Arklone*).

Omadused:

Neis lahustuvad: "rasvane" mustus ja vanad kuivanud õlikatted.

Fluori(F)-derivaadid lahustavad eriti efektiivselt rasvu, õlisid, vahasid ja naturaalseid vaike. Kloori derivaadid lahustavad metüütselluloosi, nitrotselluloosi, triatsetaate, naturaalseid kautšuk-latekseid, polükarbonaate, polüisobutüleen, polüstireeni ja polüvinüülatsetaate. Polüvinüülbütüraal lahustub segus 9:1 kloroform:metanool.

Bensiinifraktsiooni lahustitega võrreldes töötavad halogeenderivaadid kiiremini ja tõhusamalt.

Ohutus: Nende tuleohtlikkus ja mürgisus piirab nende kasutust. Kokkupuutel veega nad hüdrolyüsuvad ja moodustavad ühendid, mis võivad põhjustada metallide korrosiooni. Seepärast lisatakse kaubanduslikele puhastusvahenditele (sh keemiline puhastus) stabilisaatoreid nagu orgaanilised alused.

Halogeenderivaadid on mürgised, ärritavad silmi, nahka, siseorganeid. Ei ole tuleohtlikud, kuid kombineerituna atsetooniga moodustavad kergesti süttivaid segusid.

Metüleenkloriid, kloroform ja teraklorometaan on tervisele väga ohtlikud kuna need ladestuvad organismi. Viimased kaks on osades maades ka keelustatud (Inglismaa).

• **Lämmastikku sisaldavad süsivesinikud** $R-NH_2$ - $C^{\delta+}-N^{\delta-}-H^{\delta+}$
(*nitrogen compounds, bases*)

Dimetüülformamiid [$HCON(CH_3)_2$] on **väga polaarne ühend**.

Omadused: lahustab (seejuures oksüdeerides) naturaalseid vaike, polüüretaane, polükarbonaate ja epoksiidvaike.

Ohutus: Ärritab nahka, silmi ja hingamisteid. Kemikaali aurud on plahvatusohtlikud.

Amiinid on tugevad orgaanilised alused: püridiin (C_5H_5N), morfoliin, butüülamiin ($C_4H_9NH_2$), etanoolamiin ($HOC_2H_4NH_2$), dietanoolamiin [$(HOC_2H_4)_2NH$, **DEA**], trietanoolamiin [$(HOC_2H_4)_3N$, **TEA**]. Need on **väga polaarsed ühendid**, moodustades lahuses vesinikioonidega koordinatiivsidemeid (kovaalentsideme eriliik) ja hoides seeläbi lahuses aluselist reaktsiooni. Need kemikaalid kutsuvad esile rasvade, õlide ja "rasvase" mustuse seebistumise, millega kaasneb hea puhastusefekt.

Omadused:

Püridiin lahustab õli ja väga eritüübili värve (sealhulgas indigot). Morfoliin lahustab vahasid, naturaalseid vaike, shellakit ja kaseiini. Trietanoolamiin on aktiivne rasvade ja õlide lahustamisel.

Ohutus: Ärritavad silmi, nahka ja hingamisteid. Kemikaali aurud on plahvatusohtlikud.

• **Väävliit sisaldavad ühendid** (*sulphur compounds*)

Süsinikdisulfiid (CS_2) on **väga polaarne ühend**.

Omadused: lahustab naturaalseid ja sünteetilisi kummeid (kautšuke) ja sünteetilisi liimaineid.

Ohutus: suure toksilisuse tõttu ei leia kasutust ja paljudes riikides on keelustatud (Inglismaa).

➤ Orgaaniliste lahustite valik

Orgaaniliste ainete lahustumisel kehtib reegel - sarnane lahustub sarnases: **polaarsed ühendid lahustuvad polaarsetes lahustites ja mittepolaarsed komponendid lahustuvad mittepolaarsetes lahustites.**

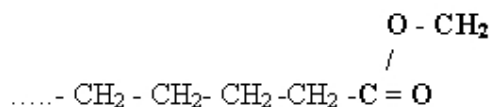
Mustuse lahustuvus saab toimuda vaid siis, kui sekundaarsed sidemed on katkenud nii mustuse kui lahuse(ti) molekulide vahel.

Mustuse lahustuvus sõltub :

— mustuse **keemilisest koostisest** ja **molekulide polaarsusest**.

Enamuse orgaaniliste ühendite lahustuvus sõltub nende polaarsete (**hüdrofiilsete**) ja mittepolaarsete (**hüdrofoobsete**) osade vahekorra-st molekulis.

Õlide ja rasvade molekulis on samaaegselt mittepolaarsed süsivesinikahelad ja polaarsed ester-grupid- COOR'



Mittepolaarne süsivesiniku ahel on pikem ja molekulis domineerib hüdrofoobne osa, mis muudab ühendi vees mittelahustuvateks.

— mustuse molekulide **molekulmassist ja struktuurist**; võrkpolümeerid nagu epoksiidid ja polüesterkummid vaid punduvad pindmiselt ja lahustid ei difundeeru struktuuri. Pikaahelaga polümeerid, nagu loomsed ja taimsed liimained, nitrotselluloosid ja polüvinüülatsetaat lahustuvad erinevates lahustites, kuid lahusti liikumine struktuuri on aeglane ja lahustumine võtab kaua aega.

➤ Olulised faktorid lahusti valikul

Mustuse lahustuvus ei ole ainuke mõjuv faktor, milleks puhastamisel valida just orgaaniline lahusti. Väga olulised on lahusti enda omadused.

• **pindpinevus** (*surface tension*)

Orgaanilise lahusti (või nende segude) pindpinevus erineb nende polaarsusest, tavaliselt on see madal ning lahusti imbub materjali väga hästi.

Kui soovitakse reguleerida puhastussüsteemi pindaktiivsust, tuleb lahustile lisada **pindaktiivseid aineid** (PAA).

Tekstiilide puhastamine orgaaniliste lahustisüsteemidega (keemiline puhastus):

Keemilises puhastuses kasutatavatele lahustitele lisatakse vett ja PAA-d, et parandada lahusti imbumist tekstiili ning soodustada vees lahustuva mustuse lagunemist ning vältida selle tagasisadestumist. Vee segunemine trikloro-ja perkloroetüleeniga on toatemperatuuril limiteeritud ja selle parandamiseks lisatakse väike osa (~5%) kaaslahust, mis kergendab lisatud pindaktiivse aine sidumist veega. Tavaliselt kasutatakse kaaslahustitena alkohole, isopropüülalkohol, tsükloheksanool jms.

Teatud tüüpi PAA-d vajavad kasutamisel kindlasti vee lisandit, et üldse org. lahustis lahustuda (*alküül-arüülsulfonaadid*). Keemilises puhastuses nimetatakse puhastussegusid, mis sisaldavad väikese lisandi vett "*charged systems*" (laetud süsteemiks).

Pindaktiivse aine hulk, et tagada efektiivne puhastus, peab jääma kriitilisest mitselli moodustumisest väljaspoole. Tavaliselt on tehniliseks näitajaks vanni pesus 1,5 % ja keemilise puhastuse trummlites kuni 4 % pindaktiivset ainet (detergenti). Vee hulk varieerub tehniliste lahuste puhul 6 - 15 %ni. Selline vee hulk parandab puhastusefekti ega kutsu veel esile (villase) materjali vanumist.

Detergentide kogus puhastussegus on limiteeritud, sest selle jääk tuleb loputuse käigus orgaanilise lahustiga tekstiilist ka välja viia.

- **diffusioon mustusesse ja materjali (*penetration*)**

Materjalide sh "mustuse" lahustumine org. lahustite toimele sõltub suuresti materjali iseloomust, koostisest, struktuurist jms, näiteks polümeeride lahustuvus algab enamalt pundumisega ja see võtab teatud aja ; võrkpolümeerid nagu epoksiidid ja polüesterkummid punduvad vaid pindmiselt ja lahustid ei difundeeru struktuuri. Pika ahelaga polümeerid, nagu loomsed ja taimsed liimained, nitrotselluloosid ja polüvinüülatsetaat lahustuvad erinevates lahustites, kuid lahusti liikumine struktuuri on aeglane ja lahustumine võtab kaua aega.

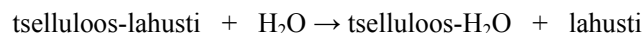
Mittepolaarsed solvendid ei põhjusta hüdrofoobsete tekstiilide nagu puuvill, lina, merseriseeritud puuvill, *rayon*, siid ja vill pundumist, kuid polaarset lahustid sh alkoholid võivad põhjustada nende pundumist.

- **lahusti püsimine (*retention*) materjalis**

Lahusti aurustumine sõltub materjali tihedusest, struktuurist, kiu tüübist; lahusti aururõhust, aurustumistemperatuurist, õhu relatiivsest niiskusest jms.

Orgaaniliste lahustite püsimist (*retention*) proteiinsetes materjalides ei ole eriti uuritud, on aga teada selle protsessi olemus tsellulooskiudude korral ja eriti paberis.

Tselluloos moodustab sekundaarseid sidemeid orgaaniliste lahustitega ja lahustite aurumine võib sellisel juhul kesta pikka aega (vt tabel lahustite aurustumiskiirus)



Vesiniksidemete moodustamine veega on tselluloosile energeetiliselt meeldivam kui sekundaarsete sidemete moodustamine org lahustitega. Seega org. lahustitega töötlemisel on paberi ja tsellulooskiududest tekstiilide kuivatamine otstarbekam niiskemas ruumis, sest õhuniiskus asendab orgaanilise lahusti (RH ei tohiks olla üle 65% vältimaks materjali vanumist ja hallituse teket).

Lahusteid jaotatakse **lenduvuse** järgi kolme gruppi:

— kergesti lenduvad lahustid nagu alifaatsed ühendid, benseen, toluen, halogeenitud süsivesinikud, estrid, ketoonid, alkoholidest metanool ja etanool - nende **aurustumiskiirus** (*evaporation rate*) on üle **1,5**.

— keskmise lenduvusega lahustid nagu ksüleen, perklooretüleen, tsellosolv, butanool aurustumiskiirus on vahemikus **1,5-0,4**.

— raskesti (aeglaselt) lenduvad lahustid on vesi, tsükloheksanoon; aurustumiskiirus on alla **0,4**.

Lahustite segud ja segud veega omavad erinevat aurustumiskiirust kui puhtad lahustid, sest lahustumisel moodustuvad aseptroopsed segud (*azeotropic mixtures*).

Aurustumiskiirus on oluliselt erinev juhul kui lahusti imbub materjali mingi pikema aja jooksul või kasutatakse seda näiteks vaakumlaua töödeldes. Vaakumlaua puhul on töötusaeg ja materjali absorbeerunud lahusti hulk väiksem.

Lahustite aurustumiskiirus

Test: lahustitega immutatud kaltsupaber, kuivatamine toatemperatuuril

analüüsimeetod: gaaskromatograafia (*Lösungsmittel in der Restaurierung*, Wien 1984)

lahusti	proov lahustivaba / päevad
atsetoon	7
white spirit	1
etanool	31
dimetüülformamiid DMF	15
etüülatsetaat	15

- **veetustamine** (*desiccating*)

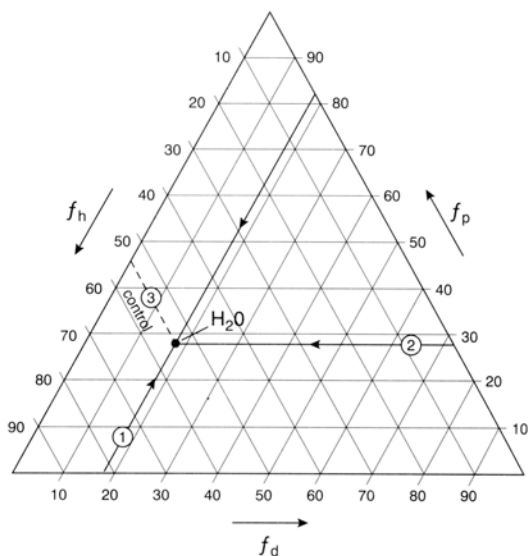
Materjalide veetustamine e täielik kuivatus, (*desiccation*) on tingitud kiudude füüsikaliselt seotud vee sidumisega lahusti poolt.

Lahustid nagu alkoholid ja ketoonid moodustavad kiududelt ekstraheeritud veega aseptroopseid segusid ja põhjustavad seeläbi vee eraldumise. Puhastamine lahustitega, millele on lisatud väike kogus vett soodustab kiudude mitte-veetustamist lahusti poolt.

- **lahustuvuskolmnurk**

Lahustuvuskolmnurga võttis kasutusele 1968 a. J.P.Teas. Diagrammis on näidatud lahustite segunemisel tekkida võivad omavahelised sekundaarsed sidemetüübid:

- van der Waalsi jõud e dispersioonjõud - *mittepolaarne* ja diagrammil N (f_d)
- dipoolsed jõud - *kuivpolaarsus* D (f_p)
- vesiniksidemed - *märgpolaarsus* W (f_h)



vee lahustuvusdiagramm

Kui eeldada, et 100% lahusti molekul võtab osa sidemete moodustamisest, siis vee puhul oleks diagrammil molekulide vahel tekkivate sidemete vahekord selline:

Van der Waals' i sidemed	N (f_d)	18%
Dipoolsede sidemed	D (f_p)	28%
Vesiniksidemed	W (f_h)	54%
Kokku		100%

Kontsentratsioone võib väljendada mahuprotsentides (% V/V) või massiprotsentides (% G/G)

Konserveerimises on tavapärast kasutusel **lahustite segud** harvem täiesti puhtad lahustid.

Puhastatavad pinnad testitakse puhaste lahustitega ja vastavalt nende toimele saab valida kõige efektiivsemalt töötavad lahustid või nende segud.

Teades kemikaalide lahustuvusparameetrid saab määrata nende võimaliku segunemise üksteises, arvutada segu lahustuvusparameetrid ja määrata segu asupaik lahustuvuskolmnurgas.

Näiteid:

1. Lahustite segunemine:

White spirit	N 90	D 4	W 6
Vesi	N 18	D 28	W 54

ei segune

White spirit	N 90	D 4	W 6
Etanool	N 36	D 18	W 46

segunevad osaliselt

White spirit	N 90	D 4	W 6
Tärpentin	N 77	D 18	W 5

segunevad hästi

2 Segu parameetrite leidmine

metüülisobutüülketoon (30% V/V):metüülsellosolv (30% V/V):dimetüülformamiid /DMF (40% V/V)

Lahustite parameetrid	N	D	W
Metüülisobutüülketoon	58	22	20
Metüülsellosolv	39	22	39
DMF	41	32	27

Parameetrid ümberarvestatunad seguvahekorrale

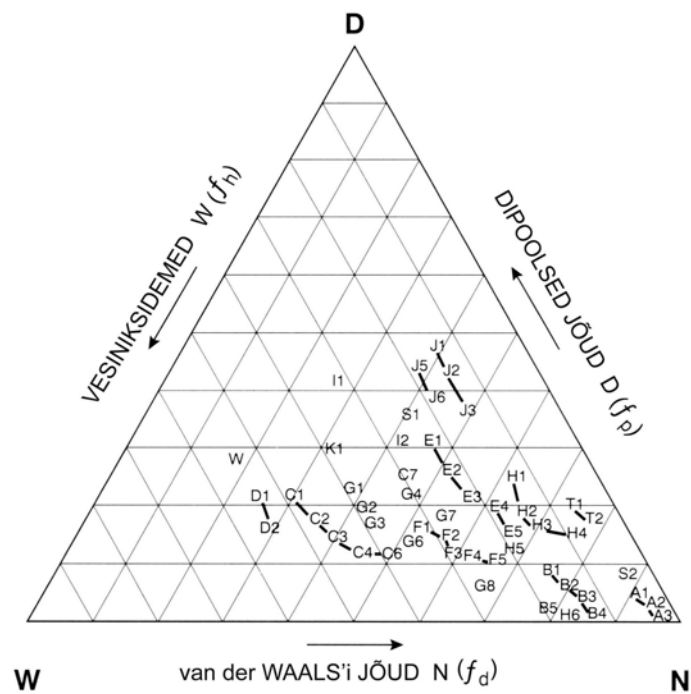
Metüülisobutüülketoon (30%)	58x 30/100	22 x 30/100	20 x 30/100
Metüülsellosolv (30%)	39 x 30/100	22 x 30/100	39 x 30/100
DMF (40%)	41 x 40/100	32 x 40/100	27 x 40/100

Segu parameetrid	N	D	W
Metüülisobutüülketoon	17,4	6,6	6,0
Metüülsellosolv	11,7	6,6	11,7
DMF	16,4	12,8	10,8
	45,5	26,0	28,5 = 100

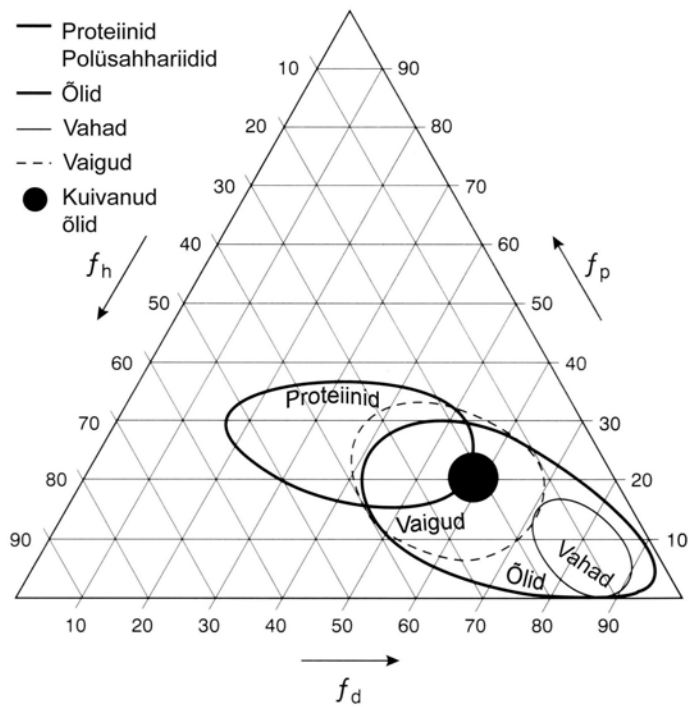
Parameetrite järgi saab määrata antud segu täpse asukoha lahustuvuskolmnurgas.

Erinevad materjalid, vahad, õlid, polüsahhariidid jms konserveerimises tuntud traditsioonilised ja sünteetilised ühendid, saab paigutada lahustuvusdiagrammile.

Diagrammi kasutades saab määrata **võimaliku lahusti** "mustuse" eemaldamiseks või vastavalt toimivale lahustisüsteemile määrata **mustuse olemus** (oletatav koostis).



lahustite paiknemine diagrammil



traditsiooniliste materjalide lahustuvuspiirkonnad

TABLE OF SOLVENTS

Diag. ref.	Name of Solvent	B. P.	Vapour Pressure		Sp. Gr.	Toxicity	Flash Point	Fractional Solubility Parameters			Other Names
		°C	mmHg	at °C					N	D	
Aliphatic Hydrocarbons											
A 1	Mineral spirits	150-196	14	50	0.77	500	38	90	4	6	white spirit
A 2	V.M. & P. naphta	118-139	—	—	0.75	470	-7	94	3	3	
A 3	Odourless mineral spirits	181-200	—	—	0.76	—	54	98	1	1	odourless solvent
—	n-Heptane	99	40	22	0.68	400	-4	100	0	0	
Aromatic Hydrocarbons											
B 1	Benzene	80	74.6	20	0.88	10	-11	78	8	14	solvessolxylene
B 2	Toluene	110	22	20	0.86	100	4	80	7	13	
B 3	Xylene	138-140	10	30	0.87	100	17	83	5	12	
B 4	Ethyl benzene	136	10	25	0.86	100	15	87	3	10	
B 5	Styrene	146	6.5	25	0.91	50	31	78	4	18	
Cyclic Hydrocarbons											
T 1	Dipentene	175	2	20	0.84	100	41	75	20	5	
T 2	Turpentine	154-170	4	20	0.85-0.87	100	34	77	18	5	
—	Cyclohexane	81	77	20	0.78	300	-20	94	2	4	
Alcohols											
C 1	Methyl alcohol	65	95	20	0.79	200	10	30	22	48	methanol
C 2	Ethyl alcohol	78	40	20	0.79	1000	12	36	18	46	ethanol
C 3	Propyl alcohol	97	21	25	0.80	200	25	40	16	44	propanol
—	Isopropyl alcohol	82	33	20	0.79	400	12	—	—	—	isopropanol
C 4	Butyl alcohol	117	5.5	20	0.81	50	24	43	15	42	butanol
—	Secondary butyl alcohol	99	12	20	0.81	50	23	—	—	—	sec-butanol
—	Isobutyl alcohol	108	9	20	0.80	100	37	—	—	—	isobutanol
—	Tertiary butyl alcohol	82	42	25	0.78	100	11	—	—	—	tert-butanol
—	n-Amyl alcohol	138	1	13	0.82	100	37	46	13	41	
C 6	Cyclohexanol	161	1	20	0.95	50	67	50	12	38	
D 1	Glycerol	290	0.0025	30	1.26	—	175	25	23	52	glycerin
D 2	Ethylene glycol	198	0.06	20	1.11	100	115	30	18	52	glycol
—	Ethylene chlorohydrin	128	4.9	20	1.20	1	60	—	—	—	2-chloroethanol
C 7	Diacetone alcohol	168	1	20	0.93	50	65	45	24	31	
—	Methyl isobutyl carbinol	132	3	20	0.81	25	54	50	10	40	2-pentanol-4 methyl
W	Water	100	17	20	1.00	n.p.	n.i.	18	28	54	

Diag. ref.	Name of Solvent	B. P.	Vapour Pressure		Sp. Gr.	Toxicity	Flash Point	Fractional Solubility Parameters			Other Names
		°C	mmHg	at °C		TLV ppm	°C	N	D	W	
Ketones											
E 1	Acetone	56	178	20	0.79	750	-19	47	32	21	
E 2	Methyl ethyl ketone	80	77	20	0.81	200	-6	53	26	21	
—	Methyl n-propyl ketone	102	16	20	0.81	200	7	—	—	—	
E 3	Methyl isobutyl ketone	117	7.5	25	0.80	50	17	58	22	20	
—	Mesityl oxide	129	9	20	0.86	15	32	55	24	21	
E 4	Methyl isoamyl ketone	144	—	—	0.82	100	35	62	20	18	2-hexanone-5-methyl
E 5	Di-isobutyl ketone	168	1.7	20	0.81	50	49	67	16	17	4-heptanone--2.6-dimethyl
E 6	Cyclohexanone	156	4.5	25	0.95	25	44	55	28	17	
Esters											
F 1	Ethyl acetate	77	73	20	0.90	400	-4	51	18	31	
F 2	Propyl acetate	102	35	25	0.89	200	14	57	15	28	
F 3	Butyl acetate	126	10	20	0.88	150	22	60	13	27	
F 4	Isobutyl isobutyrate	147	10	38	0.86	—	49	63	12	25	
F 5	Amyl acetate	149	5	25	0.88	100	25	60	12	28	
—	Isoamyl acetate	143	6	25	0.88	100	23	60	12	28	
Ethers											
—	Ethyl ether	35	439	20	0.71	400	-45	—	—	—	ether
G 1	Methyl cellosolve	125	6	20	0.97	25	38	39	22	39	
G 2	Ethyl cellosolve	135	4	20	0.93	100	40	42	20	38	cellosolve
G 3	Butyl cellosolve	171	0.6	20	0.90	50	60	46	18	36	
G 4	Diethylene glycol ethyl ether	202	0.13	20	0.99	—	96	48	23	29	carbitol
G 6	Cellosolve acetate	156	1	20	0.97	25	47	51	15	34	
G 7	Tetrahydro furan	65	114	15	0.89	200	-17	55	19	26	
G 8	Dioxane	101	37	25	1.03	25	11	67	7	26	
Chlorinated Solvents											
H 1	Methylene chloride	40	440	25	1.33	100	n.i.	62	26	12	dichloro-methane
H 2	Ethylene chloride	84	78	20	1.26	50	13	67	19	14	1.2-dichloro-ethane
H 3	Trichloro ethane	74	100	20	1.34	350	n.i.	70	19	11	chlorothene genklene
H 4	Chlorobenzene	132	10	22	1.11	75	29	75	17	18	
H 5	Trichloro ethylene	87	58	20	1.46	50	n.i.	68	12	20	trielin
—	Chloroform	61	160	20	1.49	10	n.i.	67	12	21	tri-chloro-methane
H 6	Carbon tetrachloride	77	91	20	1.59	5	n.i.	85	2	13	

Diag. ref.	Name of Solvent	B. P.	Vapour Pressure		Sp. Gr.	Toxicity	Flash Point	Fractional Solubility Parameters			Other Names
		°C	mmHg	at °C		TLV ppm	°C	N	D	W	
Nitrogen Compounds											
I 1	Formamide	211	—	—	1.13	—	154	28	42	30	
I 2	Dimethyl formamide	153	4	25	0.94	10	67	41	32	27	
J 1	Nitromethane	101	28	20	1.13	100	35	40	47	13	
J 2	Nitroethane	115	16	20	1.05	100	28	44	43	13	
J 3	Nitropropane	132	7	20	1.00	15	18	50	37	13	
J 5	Acetonitrile	80	100	27	0.79	40*	6	39	45	16	methyl cyanide
J 6	Butyronitrile	118	—	—	0.80	—	—	46	38	16	propyl cyanide
Bases											
—	n-Butylamine	78	—	—	0.76	5	-12	59	14	27	
—	Cyclohexyl amine	134	15	30	0.87	10	32	65	11	24	
—	Pyridine	115	20	25	0.98	5	20	56	26	18	
K 1	Ethanol amine	171	6	60	1.02	3	85	32	29	40	monoethanol-amine
—	Triethanol amine	343	—	—	1.13	—	179	—	—	—	
—	Morpholine	128	—	—	1.00	20	38	—	—	—	
Acids											
—	Formic acid	101	40	24	1.23	5	69	—	—	—	
—	Acetic acid	118	11	20	1.05	10	40	—	—	—	
Sulphur Compounds											
S 1	Dimethyl sulphoxide	dec 100	0.37	20	1.10	—	95	41	36	23	
S 2	Carbon disulphide	46	360	20	1.27	10	-30	88	8	4	

* very toxic liquid

• Lahustite parameetrid

— **aururõhk** (mmg Hg °C; hPa)

vapour Pressure, Dampfdruck

Aururõhu väärtuse järgi saab hinnata kemikaalide **lenduvust**; kemikaali aururõhk antakse tavaliselt toatemperatuuril. Mida **madalam** on aururõhu arvuline väärtus, seda **aeglasemalt** kemikaal lendub.

Lahustid, mis liialt kiiresti lenduvad raskendavad vananenud kattekihtide eemaldamist, sest lahusti "lahkub" enne süsteemist kui suudab "tööle" hakata. Samas liialt kaua süsteemi jäävad lahustid võivad põhjustada alumiste (originaal-) kihtide pehmenemist. Pikka aega niisked pinnad on avatud uuele määrdumisele (tolmumisele), sest püsivad kaua kleepuvatena.

— **keemistemperatuur** (C°)

boiling point (B.P), Siedepunkt

Kemikaalide iseloomustamisel jäetakse sageli aururõhu väärtus esitamata ja kasutatakse mõistet keemistemperatuur.

Võib üldistada, et mida **madalam** on keemistemperatuur, seda **kiiremini** lahusti **lendub**.

Konserveerimises peetakse parimaks kasutusvahemikuks **mittepolaarsete süsivesinike** korral kt° 130 - 170°C. **Polaarsete lahustite** korral kasutatakse pigem madalama kt°-ga lahusteid:

etanool (kt° 78°C) on küll väga "kiire" lahusti, aga siiski laialt kasutatav.

— **leekpunkt** (C^0)

flash point, Flammpunkt

Lahustite **süttivust** ja **tuleohtlikkust** saab määrata nende leekpunkti kaudu.

Leekpunkt on minimaalne temperatuur, mille puhul kuumutatud vedeliku pinnalt eralduv aur moodustab leegiga kokku puutudes hetkeks süttiva keskkonna.

Süttimistemperatuur on madalaim temperatuur, mille puhul kuumutatava vedeliku pinnal eralduv aur leegiga kokku puutudes süttib ja jääb põlema (metanool 13 °C, butanool 41 °C, glütserool 203 °C).

Kui vedelik keemistemperatuurini kuumutatuna ei sütti, ei loeta teda põlevaks.

Kui leekpunkt on allpool toatemperatuuri või selle väärtuse lähedal on tegemist tuleohtlike kemikaalidega ja töötama peab vastavalt ettevaatusabinõuetele

R-eriskid : **R-10 tuleohtlik**

— **toksilisus** (ppm)

toxicity (TLV Euroopa maades) Toxizität (MEK kasutusel Saksamaal)

TLV 1- 25	väga mürgised
TLV 25 - 100	keskmiselt mürgised
TLV 100 - 100	vähe mürgised
TLV üle 1000	mittemürgised

Indeksid:

R-21 ohtlik kokkupuutel nahaga

R-20/21 ohtlik sissehingamisel

S-2 hoida laste eest

S-28 nahaga kokkupuutel pesta (veega)..... või täpsustus millega (firma märke)

.....jne

— **tihedus** van erikaal (g/cm^3)

specific gravity *Sp Gr*; *spez.Gew.*

— **lahustuvusparameertrid** N (f_d) D(f_p) W (f_h)

fractional solubility parameters, Löslichkeitsparameter

vt lahustuvuskolmnurk

ühend) lagunevad

— korrosiooniproduktid (raua-ja vaseühendid) lahustuvad
jne.....

- **Puhastuslahuste puhverd(amine)us**

Puhver on kindla pH väärtusega lahus, mis lahjendamisel ning väikese koguse happe või aluse lisamisel säilitab oma pH ja puhastuslahustes aitab optimeerida puhastusefekti.

Neutraliseerimine on protsess kus hape ja alus seotakse neutraalse reaktsiooniga soolaks ja vesinik ja hüdroksiidioonid kombineeruvad veeks.

Puhverdamine on neutraliseerimisest erinev protsess.

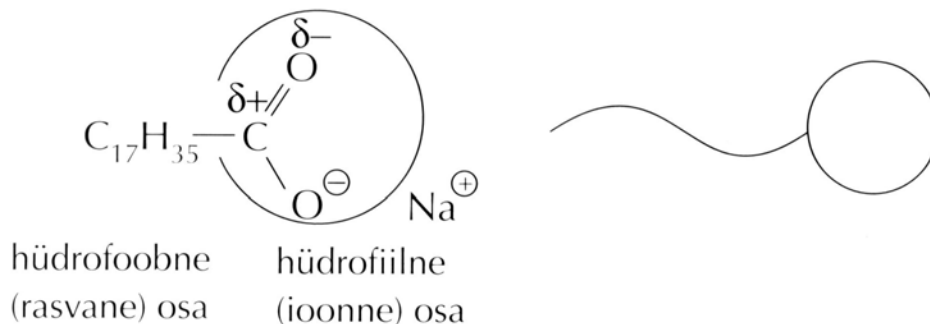
➤ **Pindaktiivsed ained**

Surfactant-surface-active agents, wetting agents, detergents or washing agents

Detergendid on puhastusained, millede peakomponent (-id) on **pindaktiivne aine e tensiid (PAA)**.

PAA süsivesinikahela üks ots on vett tõrjuv e **hüdrofoobne** "rasvasaba" ja teine veelembene e **hüdrofiilne** "pea".

~~~~~ COONa

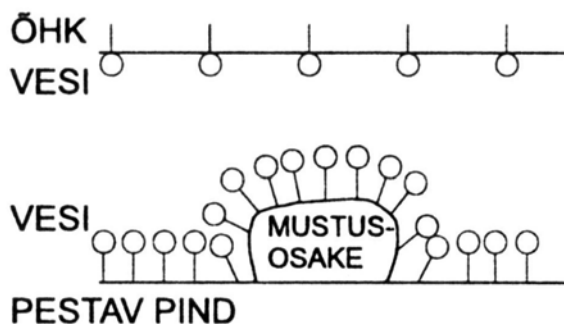


*Detergendi molekul*

- **PAA-d osalevad puhastusprotsessis kolmel viisil:**

— alandavad vee pindpinevust

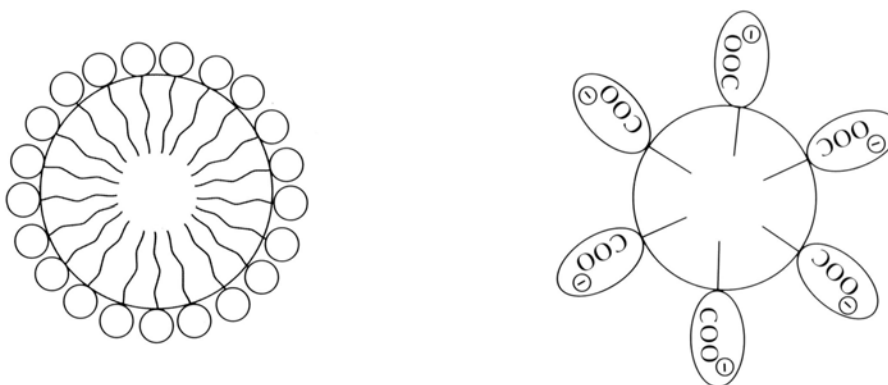
PAA molekulid kogunevad **vee pinnale** ja piirpindadele **mustus-pesulahus**    **pesunõu-pesulahus**



PAA polaarne rühm on pööratud vee kui polaarset keskkonda poole ja mittepolaarne osa vastassuunas. Selline suunatus vähendab pinna **pindpinevust** e vedeliku pinnakihi püüet kokku tõmbuda.

Kui pindpinevus väheneb, pääsevad vee molekulid väiksematessegi lõhedesse, mustusekübekesse ja puhastatava pinna vahele. Siiski saab pindpinevust alandada vaid teatava piirini sel lihtsal põhjusel, et piirpindadele mahub ainult piiratud arv PAA molekule.

— PAA-d aitavad mustuse pinnalt eemaldada



PAA molekulid paigutuvad (rasvase) mustuse pinnale nii, et laetud ots oleks väljaspool ja "rasvasaba" seespool. Nüüd muutub mustus palju hüdrofiilsemaks (veesõbralikumaks) ja läheb vette, kuhu ta jääb hõljuma.

— PAA takistab mustuseosakeste tagasisadestumist puhastatavale pinnale.

PAA molekulid ümbritsevad kohe mustuseosakese, moodustades kogumeid (mitselle), mille keskele mustuseosake jääb. Moodustunud mitsellid takistavad mustuseosakesi omavahel ühinemast ja pinnale tagasi sadenemast. PAA molekulid kinnituvad puhastatavale pinnale (hüdrofoobse otsaga), takistades mustuse tagasinakkumist. Nii emulgeerivad PAA-d mustuse pesulahusesse.

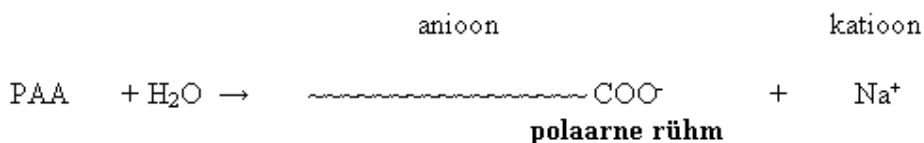
Kõige enam tuntud PAA-d on **seebid**, mis olid tuhandeid aastaid ainsad detergendid. Seebid on pikaahelaliste - tavaliselt 12-18 süsinikuaatomit sisaldavate rasvhapete naatrium- ja kaaliumsoolad (Na-sool on tuntud tahke ja K-sool vedela seebina). **Seep peseb hästi pehmes vees**, annab palju püsivat vahtu, eemaldab mustuse ning hoiab mustuse pesuvees. Seep ei reosta keskkonda, sest ta laguneb looduses kergesti. **Seep ei pese lahuses, mille pH on alla 9.**

Süntetiliste PAA-de tooraine erineb seepide toorainest. Kui seebid valmistatakse rasvast (seebistamisreaktsioon), siis **süntetilised PAA-d** naftast ja nende molekul on 8 - 20 süsinikuaatomist koosnev ahel. Süsinikuahela pikkusest sõltub PAA lahustumistemperatuur - mida lühem on süsinikuahel, seda madalamal temperatuuril see lahustub.

PAA-de käitumise järgi vesilahustes (elektrolüütiline dissotsiatsioon) jaotatakse nad **ionogeenseteks** (polaarsed) ja **mitteionogeenseteks**. Hüdrofiilne rühm võib saada kas positiivse või negatiivse elektrilaengu ja PAA molekulist saab **ioon**. PAA iooni laeng mõjutab mustuse eraldumist ja püsimist pesulahuses. Kui PAAioon haakub nii mustusele kui puhastatavale pinnale, saavad mõlemad samanimelise laengu. Samanimelised laengud aga tõukuvad, mistõttu mustus eraldub pinnalt ja ei nakku uuesti.

- **Anioonaktiivsed**

Aine hüdrofiilne osa dissotsieerub positiivseks metalliooniks (katioon) ja hüdrofoobne osa omandab negatiivse laengu (anioon).



Hüdrofiilseteks (polaarseks) rühmadeks võivad olla :

— sulfonaatrühm - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> PAA üldvalemiga R - SO<sub>3</sub>Na,

kus R võib olla aromaadne (benseen, ksüleen, toluleen) ja enamasti on selle koosseisus ka pikk alifaatse süsivesiniku ahel (*alküülarüülsulfonaadid*), näiteks  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{SO}_3\text{Na}^+$  - *Na-dodetsüülbenseensulfonaat* (konserveerimises kasutatav detergent ***SDS***).

Sulfonaadid lahustuvad hästi vees ja nad ei sadesta  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{Mg}^{2+}$ - sooli. Neil on hea emulgeerimis- ja määrgamisvõime, mis tähendab seda, et nad dispergeerivad kergesti mustuse osakesi pesulahusesse. Annavad palju vahtu, mis pole aga väga püsiv.

***Lissapol LS Pl*** (ICI), ***Hostapon T / Arkopon T*** (Hoechst), ***Prevocell N-BX*** (Buna)

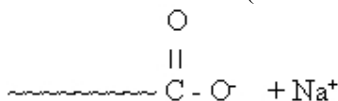
— **sulfaatrühm** -  $\text{OSO}_3^-$  PAA üldvaalem  $\text{R-OSO}_3\text{Na}$ .

Sulfaadid, mille süsivesinikosa on hargnenud, on eriti head märgajad. Sulfaadid pesevad ka karedas vees. Nende töölahused tuleb valmistada pehmes või deioniseeritud vees, mitte karedas, sest siis läheb osa potentsiaalsest pesuefektist vee pehmemdamisele (reag. Ca ja Mg sooladega).

***Lissapol C,D*** (ICI), ***Adipon D*** (Henkel), ***Hostsapol BV*** (Hoechst).

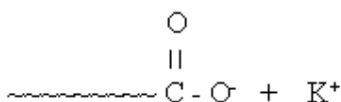
Kaks sagedamini konserveerimises kasutatavat anioonaktiivset PAA-d on :

— **Orvus WA Paste** (Procter and Gamble), Na -lauraat (lauriinahappe seep)  $C_{12}H_{24}O_2Na$



Lahustub külmas ja soojas vees; kergelt väljaloputav; töötab nagu emulgaator.

— **Vulpex Liquid Soap** (*Potassium Methyl Cyclohexyl Oleate*), modifitseeritud K-oleaat (oleiinhappe seep) **C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>K**



Lahustub vees (pH 10,5 - 11,5) ja orgaanilistes lahustites (dikloroetaan *Stoddard Solvent*).

Paremini töötab soojas vees on aga efektiivne ka täiesti külmas vees; on kergesti välja loputatav.

Külmas vees geelistub (kontsentraat), ei voola ja on peale kantav ka vertikaalsetele pindadele. Tavaline puhastussegu on 10-25%-line lahus ja tavaliselt on piisav toimeaeg ~5 min.

Vulpex'i mitte segada teiste detergentidega ja PAA-dega, sest ta on juba optimaalne puhastussüsteem. kontsentrati hoida tule eest, sest lahuse leekpunkt on 18<sup>0</sup>C (127<sup>0</sup>F).

- **Katioonaktiivsed PAA-d** on peamiselt kvaternaarsed ammooniumühendid, kus ammoniaagi ( $\text{NH}_3$ ) kõik kolm vesinikku on asendatud orgaanilise radikaaliga. Seda tüüpi PAA-sid kasutatakse happelistes pesuvahendites ja kuna ühenditel on desinfitseerivad omadused kasutatakse ka antiseptikutena.

Konserveerimises sagedamini kasutatav kemikaal on *bensalkooniumkloriid* (Fluka Chemie GmbH), mis esineb erinevate toode koostises **Katamiin AB** (endine N-Liit), **Boracol** (Pest-Chemical OÜ), **Deftotal**, (Patricol OÜ), **Remal**.

**Katioonaktiivseid PAA-sid ei sobi kasutada koos anioonaktiivsetega, sest nad sadestavad üksteist.**

- **Mitteionogeensed** PAA-d on enamuses glükooleetrid, mille hüdrofiilseks osaks on eetriaהל (C-O-C) ja hüdroksiidrühmad (-OH). Mitteionogeensed PAA-d ei moodusta vesilahustes ioone, lahustumine toimub PAA hapnikuaatomite ja veemolekulide vaheliste vesiniksidemete arvel. Mitteionogeensed PAA-d on vähese vahuga. Neid võib kasutada koos anioon- ja katioonaktiivsete PAA-dega. Nad pesevad ka karedas vees ja ei tekita sadet.

Konserveerimises leiavad kasutust:

— **Triton X-100**, oktüülfenooli 9-10-etoksülaad (*Rohm & Haas*); kuulub Triton - PAA seeriasse.

Lahustub hästi vees ja väga laias solventide vahemikus. Triton omab ka vees mittelahustuvat osa, mis on aroomaatse ja alifaatse iseloomuga (mittepolaarne) ja märgub seetõttu ka vaikude ja õlidega (mittepolaarsed ühendid) ning muudab ta suurepäraseks puhastusaineks vananenud kattekihtidele. Minimaalne kontsentratsioon (CMC), mille juures ta veel toimib on 0,0158 %.

— **Triton XL-80 N**, analoogne Triton X-100 le, kuid on vees kergemini lahustuv (CMC 0,0181 %) ja on biolagunev.

— **Ethomeen C12**, cocobis(2-hüdroksüetüül)amiin ja **Ethomeen C25**, polüoksüetüleen(15)cocoamiin. Need on nõrgalt aluselised lahused. Kasutatakse puhastusgeelide koostises detergendiina koos **Carbopol'**iga (polüakrüülhape). Carbopol ja Ethomeen segatakse kokku pastaks (moodustavad ühendi, mis geelistub), lisatakse lahusti(d) ja lõpuks (tavaliselt tilkhaaval ja pidevalt lahust segades) vesi kuni saadakse sobilik tihedus. Ethomeen'i **C12** soovitakse kasutada aroomaatseid süsivesinikke sisaldavate geelide moodustamiseks ja **C 25** polaarsete sh vesi süsteemide korral.

#### mittepolaarne lahus

|                      |        |
|----------------------|--------|
| <b>ksüleeni</b>      | 100 ml |
| Carbopol 954         | 2 g    |
| Ethomeen <b>C-12</b> | 25 ml  |
| Vesi *               | 1-2 ml |

#### polaarne lahus

|                      |       |
|----------------------|-------|
| <b>atsetoon</b>      | 100ml |
| Carbopol 954         | 2 g   |
| Ethomeen <b>C-25</b> | 10ml  |
| vesi                 | 20 ml |

\* vee lisand põhjustab geeli koostisosades polaarsete gruppide aktiveerumist

Tugevatoimeline geel vanade ülemaalingute eemaldamiseks:

|               |        |
|---------------|--------|
| Atsetoon      | 200 ml |
| Bensüülakohol | 200 ml |
| Carbopol 934  | 4 g    |
| Ethomeen C-25 | 15 l   |

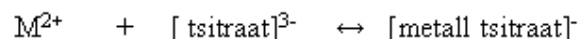
PAA-d lisatakse puhastussegudesse väikestes kogustes, sest ta "töötab" juba väga madalatel kontsentratsioonidel. PAA-de komponendid ei ole kõik lenduvad ja keemiliselt stabiilsed ning võivad pinnale sadenedes mustust taas külge tõmmata ning põhjustada materjalides degradatsioonireaktsioone. Eemaldamiseks sobilik lahus võib olla vesi või mõni teine solvent, kuid kindlasti ei tohi ta mõjutada objekti originaal (värvi-katte-või muud) kihti.

#### ➤ **Kelaadid** (*sequestering agents*)

Kelaadid on ühendid, mis moodustavad metalliioonidega **veeslahustuvaid komplekssooli**.

Tuntumad kelaadid konserveerimises on Na- tri-, hekso- ja polüfosfaadid (*calgon*), EDTA, trietanoolamiin [2,2,2-nitriilotrietanol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , **TEA** ], nitriilotriatsetaat (**NTA**), viinhape (*tartaric acid*,  $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ ) ja nende soolad (K-Na tartraat), sidrunhape ( $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$  ja selle soolad naatrium-, kaalium- ja **ammooniumtsitraadid**.

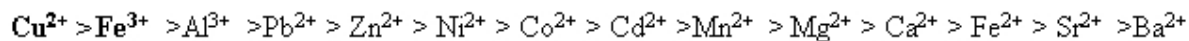
Kelaadid ioniseeruvad vesilahustes hästi: nende dissotsiatsiooniaste ja lahustuvate komplekssoolade moodustumine sõltuvad **lahuse pH-st**.



|         |        |              |
|---------|--------|--------------|
| metalli | kelaat | veeslahustuv |
| ioon    |        | komplekssool |

Nõrgalt happelises ja neutraalses kk-s seotakse metalliioon ühe kelaadi molekuliga; aluselises kk-s aga kahega (vt joonised lk 30-31).

Jada näitab milline on tritsitraatide aktiivsus metalliioonidega reageerides:



Järgneva metalliga jadas ei astu tritsitraadid reaktsiooni enne kui eelnevad on kompleksi seotud ja kui lahuses on veel vabu kelaadi molekule.

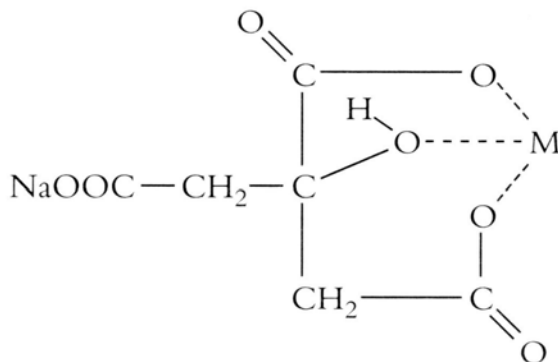
Kõige kergemini moodustavad tsitraadid komplekse  $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Cu}^{2+}$ -ga ja siit ka põhjendus, miks tsitraadid töötavad efektiivsemalt vase- ja rauavabas vees ja miks nad on efektiivsed vee pehmemdamisel just raua -ja vase ühenditest.

Puhastamisel kasutatakse tsitraate meelsasti just seepärast, et nad on kasutatavad toatemperatuuril, madalal kontsentratsioonil (~5 %- line töölahus) ja moodustavad komplekse laias pH skaalas:

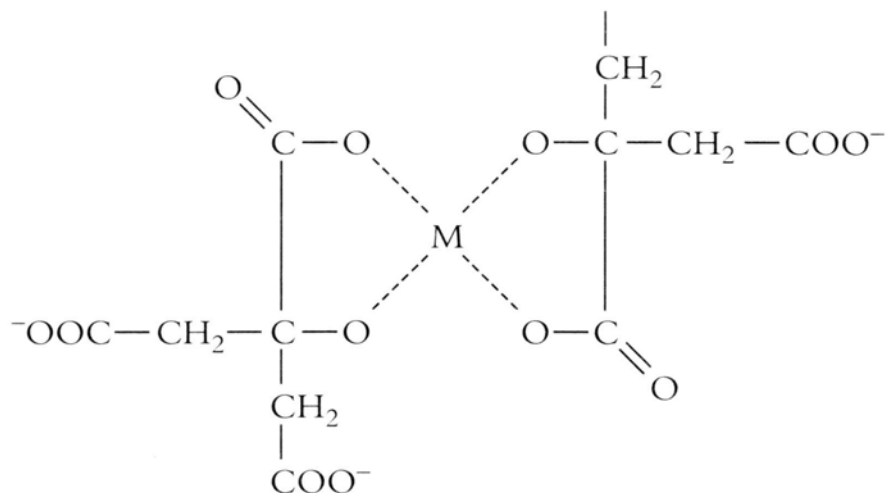
| ioon                                | pH    |
|-------------------------------------|-------|
| $\text{Fe}^3$                       | < 8   |
| $\text{Cu}^{2+}$                    | 2 - 9 |
| $\text{Al}^{3+}$                    | 2 -14 |
| $\text{Zn}^{2+}$                    | 5     |
| $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ | 2 -10 |

#### Kelaatide 5%-liste lahuste pH

|                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| <b>Triammooniumtsitraat</b> | <b>6,0 - 7,5</b> |
| Diammooniumvesiniktsitraat  | 4,9 - 5,4        |
| Trinaatriumtsitraat         | 7,5 - 9,0        |
| Dinaatriumvesiniktsitraat   | 6,0 - 7,0        |
| Dinaatrim-EDTA              | 4,3 - 4,7        |
| Tetranaatrium- EDTA         | 11,0             |



Nõrgalt happelises ja neutraalses kk-s seotakse metalliioon ( $\text{M}^{3+}$ ) ühe kelaadi molekuliga



aluselises keskkonnas seotakse metalliioon kahe kelaadi molekuliga

Kasutatud kirjandus:

- 1.Gerhard Banik und Gabriela Krist. "Lösungsmittel in der Restaurierung", ICCROM, 1984
- 2.Giorgio Torraca. "Solubility and Solvents for Conservation problems", ICCROM, 1990
- 3.Agnes Timar-Balazsy and Dinah Eastop. "Chemical Principles of Textile Conservation", 1998
- 4.Heiki Timotheus "Praktiline keemia", 1999
- 5.H Karik, A. Töldsepp. "Lahused", 1978
- 6.L.Masschelein-Kleiner "Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives", ICCROM, 1995

## Millistes nõudes lahusteid hoida?

Firma *NALGANE* soovitab:

### **LDPE nõud**

**võib säilitada püsivalt:** ammoniaak, ammoonimhüdroksoid, amüülakohol, atsetoon, bensoehape, boorhape, kaltsiumkloriid, kaltsiumhüdroksoid, potas (kaaliumkarbonaat), naatriumhüdroksoid (1%), sidrunhape, dietüleenglükool, dimetüülformamiid, dimetüülsulfoksiid, dioksaan, etanool (40%), etüülatsetaat, formaliin (10%), glütseriin, soolhape, vesinikperoksiid, isopropanool, isobutanool, isobutüülalkohol, isopropanool, butanool, oktaan, lämmastikhape, oblikhape, fosforhape, kaaliumhüdroksoid, kaaliumpermanganaat, metallisoolade vesilahused, naatriumkarbonaat (sooda), väävelhape (10%- 60%), *Calgon*(naatriumtrifosfaat);

**võib kasutada (~kuu) mitte püsivalt:** butüülatsetaat, naatriumhüdroksoid (konts.), tsükloheksaan, dekaliin, diatsetoonalkohol, formaliin (40 %), sipelghape (50%), metanool, mineraal -ja taimsed õlid, hõbenitraat;

**ei ole soovitatav kasutada:** benseen, bensüülakohol, kresool, diatsetoon, dietüüleeter, dietüülketoon, heksaan, tahke jood, metüül-etüülketoon (MEK), white-spirit, amüülatsetaat, butüülatsetaat, heptaan, nitrobenseen, diklorobenseen, perklooretüleen, petrooleum, fenool, püridiin, toluen, trikloroetüleen, tärpentin, ksüleen.

### **HDPE nõud**

**Võib säilitada püsivalt:** etanool (96%), sipelghape (100%), metanool, mineraalõlid, hõbenitraat,

Kui ei ole kindel, millisest plastikust on nõu valmistatud, tuleb valida säilitusanumaks **klaas**.

Kõik kemikaalid sh. happed, alused, atsetoon ja muud orgaanilised lahustid on otstarbekas hoida originaalsetes kaubanduslikes nõudes ning mitte kasutada laiatarbe plastikuks.

### **Plastiknõudel esitatud lühendid:**

**HDPE / PE-HL - kõrgtihe polüetüleen**

**LDPE / PE-LD - madaltihe polüetüleen**

ECTFE - etüleenklorotrifluoroetüleen

ETFE- etüleen-tetrafluoroetüleenkopolümeer

TFE- tetrafluoroetüleen

FEP- fluoritud etüleen ja propüleen kopolümeer

PFA- p-fluoroaniliin, perfluoroalkoksüvaik

FLPE- fluoritud polüetüleen

XLPE- ristpolümeriseeritud kõrgtihe polüetüleen

PC - propüleenkarbonaat

PETG - tsükloheksaandimetanooliga modifitseeritud polüetüleen tereftalaat

PMMA - polümetüülmetakrülaat, pleksiklaas

PMP - polümetüülpenteen

PP - polüpropüleen

PPCO - polüpropüleen kopolümeer

PS - polüstüreen

PSF - *polysulfooni*

PUR - polüuretaan

PVC-pudelid - polüvinüülkloriid pudelid

PVDF - polüvinülideenfluoriid

PTE - termoplastne elastomeer

NALGANE® Brand Products [www.nalgenunc.com](http://www.nalgenunc.com)



## TERMINEID

**Absorptsioon** - ainete lahustuvus vedelikes, protsess kulgeb vedeliku ruumalas.

**Adhesioon** - on molekulaarjõudude põhjustatud seos eri faaside või kehade kokkupuutepindade vahel. Adhesiooni tõttu klaas märgub ja grafiit jääb kirjutamisel paberi külge. Tahkete kehade vaheline adhesioon on tavaliselt nõrk. Tugev adhesioon tekib kahe vedeliku kokkupuutepinnal ning tahke keha ja seda märgava vedeliku vahel.

**Adsorptsioon** on mitmesuguste ainete kontsentreerumisprotsess tahke aine või vedeliku pinnale. Adsorbeeruda võivad gaasid, aurud, vedelikud ja lahustunud ained.

Laponiit - kasutatakse pinna puhastamisel / vee ja org. lahustitega/ kompressina .

Silikageel- niiskuse adsorptsioon tahkel

Søefilter adsorbeerib gaasilisi aineid, lõhnaineid, tahkeid osakesi jms (veepuhastus)

Nimetatud nähtus esineb negatiivse kaastoimena tekstiilide pesemisel: pesuainete ladestumine tekstiilide pinnale.

**Aerosool** moodustub tahke aine või vedeliku pihustamisel gaasi (*udu tüüpi* ja *suitsu tüüpi* aerosool). Looduslikud aerosoolid on udu ja pilved, milles üliväikesed veepiisad on pihustunud õhku; tolmu õhk või suits, kus õhus on jaotunud tahked osakesed.

Õhus on kütuse põletamise ja tööstusgaaside tõttu väävelgaase ( $\text{SO}_2$ , mis oksüdeerub  $\text{SO}_3$ -ks) ja mis veega ühinedes moodustavad üliväikesi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (väävelhappe) tilgakesi - nn. happvihmad (udu tüüpi aerosool).

**Anioon** negatiivse laenguga ioon ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $-\text{COO}^-$  jne)

**Aseotroopne segu** on vedelike segu, millega tasakaalus oleva aurufaasi koostis on samasugune kui vedelfaasi koostis. Selline segu keeb kindlal  $t^0$ -l, kusjuures segu koostis ei muutu ja teda ei saa rektifitseerida (destilleerimise vorm). Näiteks: lahus *etanool-vesi* on aseotroopne segu, mida ei ole võimalik täielikult destilleerimise teel eraldada (konts. etanool on 96 %-line sisaldades 4 % vett ).

**Dissotsiatsioon** vt. **elektrolüütiline dissotsiatsioon**

**Dehüdratatsioon** vt **hüdratatsioon**

**Destilleeritud vesi** on sooladest jm lisanditest ühe-või mitmekordse destilleerimise teel puhastatud vesi.

**Detergendid** - on sünteetilised pesemis-ja puhastusvahendid, mis erinevalt **seebist**; sisaldavad leelisvabu aktiivseid pesemisaineid. Detergendid on **pindaktiivsed ained**, mis lahustuvad teataval määral vees.

**Dipool** - polaarse ehitusega molekul, kus saab eristada + ja - poolust.

Dipoolne ioon võib olenevalt keskkonnatingimustest reageerida happe või alusena.

Dipool pöörduv negatiivse osaga "+" iooni poole ja positiivse osaga "-" iooni poole (erinemiselt laetud osakesed tõmbuvad). vt polaarsus.

**Elektrolüütiline dissotsiatsioon** on hüdratiseerunud **ioonide** moodustumise protsess lahuses. Vesilahuses on ioonid alatises korrapäratus liikumises ja võib tekkida olukord, kus kaks erinimelist iooni lähenevad niivõrd, et tekib ionipaar:

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}^+\text{Cl}^-$      $\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Cl}^-$  ehk  $(\text{CaCl})^+$  Kahest või kolmest ionist koosnevaid osakesi nimetatakse assotsiaatideks. vt ionide hüdratatsioon

**Emulsioon** - tekib kahe teineteises mittelahustuva vedeliku segamisel

(õli:vesi). Emulsioonid on ebapüsivad. Aeglaselt toimub vedelike kihistumine: raskem vedelik (tavaliselt vesi) moodustab alumise kihi ja kergem vedelik koguneb üles

**Emulgaator** - *wedding agent* vt. hüdrofiilsus

**Elektronegatiivsus** - mida suurem on keemilise elemendi elektronegatiivsus, seda tugevamini väljenduvad elemendi mittemetallilised omadused / mida väiksem on elektronegatiivsus, seda tugevamini on elemendil väljendunud metallilised omadused.

Elektronegatiivsuse ühikuks on võetud liitiumi (Li) elektronegatiivsus (kcal/g-aatom) ja teiste elementide elektronegatiivsust väljendatakse suhtelistes ühikutes.

Li 1,0

K 0,8 Na 0,9 Ba 0,9 Ca 1,0 Mg 1,2 Al 1,5 Pb 1,6 Sn 1,7 Si 1,8 C 2,5 S 2,5 N 3,0

O 3,5 Cl 3,0 I 2,4

----->  
suureneb elemendi elektronegatiivsus ja vähenevad metallilised omadused

Enamik orgaanilisi molekule on elektriliselt neutraalsed, kuid see ei tähenda, et molekulis ei võiks leida erineva elektronitihedusega piirkondi, tingituna polaarseid sidemeid moodustavate keemiliste elementide aatomite erinevast **elektronegatiivsusest**. Polaarses kovalentses sidemes mõjutab elektronegatiivsema elemendi aatomituum ühist elektronpaari oma poole nihkuma. Elektronpaari nihkumise tulemusena omandab elektronegatiivsema elemendi aatom väikese negatiivse osalaengu ( $\delta^-$ ), elektroposiitivsema elemendi aatom aga positiivse osalaengu ( $\delta^+$ ).

Elektronegatiivsusest on tingitud vesinikside, mis esineb vesiniku aatomeid sisaldavate molekulide vahel, kui vesinik on ühendis fluori, hapniku või lämmastikuga.

Näiteks HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> Siin on vesiniku aatomi ainus elektron tõmmatud elektronegatiivsema elemendi aatomi poole, mistõttu see omandab väikese negatiivse osalaengu, vesiniku aatomile jääb aga väike positiivne osalaeng. Positiivse laenguga vesinikuaatom seotakse elektrostaatiliselt järgmise molekuli elektronegatiivsema elemendi aatomiga, millel on negatiivne laeng,

$\delta^+ \delta^- \quad \delta^+ \delta^- \quad \delta^+ \delta^- \quad \delta^+ \delta^-$

H-F....H-F.....H-F....H-F.... .... vesinikside

**Hüdratatsioon** - vee molekulide liitumine aine osakestele (ioonidele, molekulidele).

vt **ioonide hüdratatsioon**. Hüdratatsioon toimub aine lahustumisel vees ja ainete reageerimisel vesilahustes. Vastupidine reaktsioon on veetustamine ehk **dehüdratatsioon**.

**Hüdrofiilsus** - "vettarmastav", "veelembeline"- see on aine ja vee tugev vastastikmõju:

aine lahustuvus ja märguvus on hea. Hüdrofiil sisaldab **polaarseid** või laenguga aatomirühmi, mis võivad moodustada **vesiniksidemeid**. Hüdrofiilsed (**polaarsed**) ained on näiteks väikese molekulmassiga alkoholid, karboksüülhapped, amiinid jt.

*Water-retention agent* (veesiduja), *water-retaining* (vettsiduv, märgav, **hüdrofiilne**)

*Wetting agent* (niisutav, märgavaks muutev aine).

**Hüdrofoobsus**.- "vett kartev", "vett tõrjuv". Hüdrofoobsel (**mittepolaarsetel**) ainel ja veel puudub vastastikmõju: ei toimu märgumist, pundumist ega vees lahustumist. Need ained ei sisalda **polaarseid** rühmi ega moodusta vesiniksidemeid. Hüdrofoobid on süsivesinikud, eetrid, rasvad, kõrge molekulmassiga alkoholid ja karboksüülhapped, halogeenühendid jt.

*Water-repellent* (vett tõrjuv, märgumatu, **hüdrofoobne**)

**Hüdrolüüs** - on keemilise ühendi lagunemine vee toimel - vahetusreaktsioon aine ja vee vahel, kus aine koostisesse kuuluv aatom või aatomirühm asendatakse veest pärinevaga.

**Ioon** - vt anioon, katioon

**Ioonide hüdratatsioon** - kristalliliste ainete, näiteks NaCl (keedusool, Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) viimisel vette toimub vee molekulide orientatsioon kristalli läheduses. Vee dipool orienteerub nii, et pöördub "+" poolusega Cl<sup>-</sup> iooni ja "-" poolusega Na<sup>+</sup> iooni poole.

Vee dielektriline läbitavus on 81. Sellest järeldub, et ioonvõres nõrgeneb ionidevaheline (Na<sup>+</sup> ja Cl<sup>-</sup>) külgetõmbejõud 81 korda vee keskkonnas ja ioonid saavad kergemini minna lahusesse. Ioonvõresse kuuluvad ioonid hüdraatuvad vee molekulidega ja eralduvad lahusesse. Võrreldes veega väheneb alkoholides külgetõmbejõud 25 korda.

Ioonid ei moodustu mitte ainult ioonilise sidemega ühendite lahustumisel vees. Paljude polaarsete sidemega ühendite lahustumisel vees eemalduvad **vee dipoolide** mõjul polaarsete molekuli erinimelised poolused ning molekul nagu veniks pikemaks. Kui erinimelised poolused on teineteisest küllalt kaugel, laguneb molekul ioonideks.

**Iooniline side** - side vastasmärgiliselt laetud **ioonide** vahel, kui ühelt aatomilt üks elektron teisele üle läheb, nii et mõlema valentsorbitaalil on stabiilne arv elektrone.

Kui elementide **elektronegatiivsused** teineteisest tunduvalt erinevad on ühendites iooniline side.

**Ioniidid** - e ioonivahetajad on tahked, praktiliselt lahustumatud ained, mis vahetavad nende koostisse kuuluva ioone lahuses olevate ioonide vastu. Kulgeb vahetusreaktsioon- ioonide pinnalt lähevad ioonid lahusesse, nende asemele tulevad lahusest teised ioonid. Kationiit vahetab **katioone**, anioniit - **anioone**.

**Katioon** - positiivse laenguga ioon ( $H^+$  vesinikioon e prooton;  $Fe^{3+}$ ,  $NH_4^+$ )

**Kohesioon** - on molekulaarjõudude põhjustatud seos ühe ja sama aine molekulide vahel. Kohesioon avaldub vastupanus aineosakeste lagunemisele. Eriti tugev on kohesioon tahketes kehaes ja väga nõrk gaasides. Kohesiooniga on seletatav vedelike **pindpinevus**.

**Kolloidlahus** e **sool** (sooli) - on süsteem, milles pihustunud aine osakesed on suuremad kui tõelistes lahustes ( $10^{-7}cm$ ), kuid väiksemad kui suspensioonis, emulsioonis ja aerosoolis ( $10^{-5}cm$ ). Väliselt on kolloidlahuseid raske kindlaks teha, nad sarnanevad tõeliste lahustega. Kolloidide iseloomulik omadus on **koagulatsioon** - kolloidosakeste liitumine suuremateks osakesteks, mis põhjustab osakeste väljasadenemise lahusest.

**Kontraktsiooninähtus** - on lahuse ruumala kokkutõmbumine lahustumisel: näiteks 50 ml etanooli ja 50 ml vee segamise saame 96,2 ml (mitte 100ml) lahust.

Lahuse ruumala kokkutõmbumine on tingitud sellest, et ainete erineva suurusega molekulid paigutuvad antud ruumalas tihedamalt.

**Lahustatav aine** esineb lahustunud kas **molekulide** või **ioonidena**.

Suhkrulahuses on suhkrumolekulid, keedusoolalahuses ioonid  $Na^+$  ja  $Cl^-$ .

Lahustatav aine võib olla gaasiline, vedel või tahke.

**Lahustuvus** - on aine suurim mass grammides, mis antud temperatuuril lahustub 100 g lahustis (näit. vees). Sõltuvalt lahustunud aine kogusest lahuses jaotatakse lahuseid **küllastunud** ja **küllastumata** lahuseks.

**Lenduvus** on aine aurustumis- või sublimeerumisvõime. Lahusteid iseloomustab aururõhk (hPa), mida suurem aururõhk on seda kergemini ta lendub. Mida kõrgem on lahusti keemistemperatuur seda aeglasemalt ta lendub.

**Pindpinevus** on omane igale vedelikule nende kokkupuutel teiste materjalidega, seega vedeliku pinnakihi püües võimalikult kokku tõmbuda. Seda võiks kirjeldada veetilkade käitumisega tolmu pinnal/ või puhtal klaasipinnal.

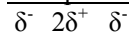
**Polaarsus** - molekulid on kõige väiksemad iseseisvalt esinevad osakesed, millest koosneb kogu aine maailm. Molekulid püsivad koos (on stabiilsed) erinevat liiki keemiliste sidemete tõttu. *Kovalentne* side esineb suuremal või vähemal määral kõikides keemilistes ühendites. *Kovalentne* side tekib ühise elektronipaari abil, mis seob mõlemat sidemes osalevat aatomit. Keemilise sideme polaarsust iseloomustab aatomite **elektronegatiivsuse** erinevus: mida suurem see erinevus on, seda **polaarsem** on side. Polaarsete sideme korral on ühine elektronipaar nihutatud ühe sideme moodustamises osaleva aatomi poole.

Polaarse sidemega ühendeid nimetatakse **polaarseteks aineteks**. Polaarne aine koosneb dipoolsetest (kahepooluselistest) molekulidest (+ -)

Tüüpiline polaarne aine on vesi ( $H_2O$ ). Vee *dipoolsed* molekulid tõmbuvad, mille tagajärjel tekivad liitmolekulid - **assotsiaadid** ( $(H_2O)_x$ ;  $x = 2-8$ ).

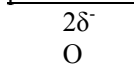
**Polaarne** - st laengute (+, -) ebaühlalt jaotumist keemilises ühendis.

mittepolaarne aine



O = C = O      sidemed on ühel sirgel ja tasakaalustuvad vastastikku

polaarne aine



H

H

sidemed ei asu ühel sirgel ega tasakaalusta teineteist

Mittepolaarsed ühendid: lipiidid e **rasvad**, **õlid**, alifaatsed alkoholid ja vahad (spermatseet, mesilasvaha, lanoliin, vaseliin), terpeenid (tärpentiin),

Polaarsed ühendid: seebid (rasvhapete Na-, K-Pb-ja muude metallide soolad); proteiinid e **valgud** (zelaatin, naha-ja kalaliim, tiseriliim, kaseiin, munavalge ja kollane); **polüsahhariidid** (tärglised), naturaalsed **kummivaigud** (gummiaraabik, tragant); naturaalsed **vaigud** muutuvad vananedes polaarsemateks (shellak, dammar, mastiks, kampil, pigi, tõrv).

**Seebistamisreaktsioon** - seebi valmistamine seisneb rasvade keetmises leeliselahusega. Rasvad on glütserooli (e.glütseriin, kolmealuseline alkohol) ja pikaahelaliste rasvhapete estrid, mis leelise keetmisel lagunevad lähteaineteks-glütserooliks ja rasvhappeks. Leeliselahuses sisalduvad Na<sup>+</sup> ja K<sup>+</sup>-ioonid sadestavad rasvhapped sooladena ehk **seebina** lahusest välja.

Vesilahuses muutub seebimolekul Na<sup>+</sup>-**katiooniks** ja pindaktiivseks rasvhappe **aniooniks** C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO<sup>-</sup>.

**Suspensioon** - tekib peenestatud tahke aine pihustamisel seda mittelahustavas vedelikku (vesi: savi / kriit) Suspensioonid on ebapüsivad; aeglaselt toimub tahke aine väljasadenemine.

**Tarre e geel** - on süsteem, mis on kaotanud voolavuse.

**Tiksotroopne geel** - nn anomaalse viskoossuskäitumisega vedelik. Geel, mis seistes tahkestub ja jõu (segamise) mõjul muutub uuesti voolavaks. Tiksotroopianähtus on eriti oluline värvide ja lakkide valmistamise tehnoloogias: osaliselt tahkunud ja kihistunud segud muutuvad segamisel voolavaks ja ühtlaseks.

Süsteem koosneb vähemalt kahest komponendist, millest üks on peaaegu tahke, teine vedelik. Plastse (tiksotroopse) määride struktuur kujutab endast tahkemast komponendist moodustunud võrku, mille vahed on täidetud vedela komponendiga.

**Vaht** - on süsteem, milles gaas on pihustatud vedelikku (seebivaht). Tuntakse ka tahkeid vahtusid, milles gaas on mullikestena tahkes aines (vahtplastid).

**Vesinikside (H-side)**- vt elektronegatiivsus

EESTI KUNSTIAKADEEMIA

Konserveerimiskeemia arvestus 2004 (erialase artikli tõlge) Kristel Leivo

Dusan Stulik, Valerie Dorge, Herant Khanjian, Narayan Khandekar, Alberto de Tagle, David Miller, Richard Wolbers, Janice Carlson

**Surface Cleaning: Quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces;** Contributions to the Melbourne Congress 10 - 14 October 2000, lk. 188 - 193

## **PINNA PUHASTAMINE: KVANTITATIIVNE UURIMUS PUHASTATUD MAALIPINNALE JÄÄVATEST GEELIJÄÄKIDEST**

Lühendus ja korrektuur Heige Peets

### *Traditsioonilised puhastusmeetodid*

Maalitud pinna puhastamiseks metoodikat valides seisavad konservaatorid vastamisi raske otsusega. Eesmärgiks on eemaldada pinnamustus, soovimatu lakk ja ülemaaling samal ajal originaalset pinnakihti mehaaniliselt ega keemiliselt rikkumata ja muutmata. Sageli nõuab puhastamisprotsess kõvasti kontrolli, et eemaldatud saaks ainult pealmine kiht mitmekihilisest lakistruktuurist või vähendada lakikihti ühtlaselt ja tulemus oleks visuaalselt ning esteetiliselt kvaliteetne.

Traditsiooniliselt on konservaator pidanud otsustama, kas puhastada pind mehaaniliselt, kasutada orgaanilisi lahusteid või leeliselisi vesilahuseid. Puhastusprotsessi üle suurema kontrolli saavutamiseks on konservaatorid eksperimenteerinud kõrge viskoossusega ainetega, mis imbuvad värvikihti aeglasemalt kui segulahustid või takistusega lahustid ja lubavad töötada lokaalselt, laskmata üldliigselt segul ümbritsevatele piirkondadele levida. Traditsiooniliselt kasutatakse vaha-lahusti (*wax-solvent*) pastasid, milles vaha toimib lahusti mahutina ja vähendab lahusti aurustumise määra. Konservaator valib iga puhastusülesande jaoks eraldi orgaanilise lahusti, lahusti segu, usaldades eelnevat kogemust või puhastusproovi, kasutades lahusteid, lahustite segusid või tervet rida vahalahusteid. Seda lähenemist limiteerivad vaha-lahustite parameetrid ja töökindlus.

### *Alternatiivsed puhastusmeetodid*

Alternatiivne lähenemine nõuab baasteadmisi maalikeemias, mille põhjal saab valmistada spetsiaalse puhastaja - veebaasil geelseebi (*resin soap*), ensüümidel või lahustil baseeruva geeli. Sellise lähenemise arendas 1980ndate alguses välja Richard Wolbers, kes oma geelpuhastamismeetodit kogu maailma restaureerimisringkondades jätkuvalt presenteerib: puhastusprotsess ei põhine karmidel reeglitel ega ka lihtsal tabelisüsteemil, mis annaks kindal vastuse igale spetsiifilisele puhastamisprobleemile. Vastupidi -puhastuslahuse valmistamisel tuleb kasutada informatsiooni maalikihi keemiast, eemaldatavatest kihtidest ja kriitilistest faktoritest, mis võiksid puhastatavat pinda mõjutada. Selles süsteemis väljapakutud geelid annavad vabaduse valida suure hulga erinevate orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete segude ja nende kontsentratsioonide hulgast, mis koostöömehaaniliselt protsessi tulemust optimeerivad. Geelid võimaldavad lokaalset töötlemist ja vähendavad konservaatori kokkupuudet lenduvate kemikaalidega.

### *Geelijääkide proleem*

Pärast esimest entusiasmilainet Wolbersi puhastussüsteemidele publitseeriti palju uurimusi, mis käsitlesid potentsiaalseid muresid, eriti geelijääke ja nende pikaajalist toimet maalikihtidele: kontsentreerunud mittelenduvate jääkide sadestumine ja võimalik leelise väljaleotumine värvipinnast. Konservaatorite ja konserveerimisteadlaste poolt tõstatatud ja vastamata küsimused geelijääkide ja potentsiaalsete mõjude kohta on jäänud peamiseks takistuseks, miks seda puhastusmetoodikat ei saa laiemalt kasutada. Seepärast seoti geelijääkide teaduslik uurimine suurema teadusprogrammiga Getty Konserveerimise Instituudis (GCI), mis algas 1997.a. Geelpuhastamise uurimisprogramm toimub koostöös Winterthuri Muuseumi, Aedade ja Raamatukogu (*Winterthur Museum, Gardens and Library*) analüütilise laboratooriumi, Winterthur/ Delaware Ülikooli Kunsti Konserveerimise Programmi (*Winterthur/ University of Delaware Program in Art Conservation- WUDPAC*) ja California Northridge'i Ülikooli Keemia teaduskonnaga (*California State University, Northridge- CSUN*). Teadlaste ja konservaatorite meeskond selgitas jääkidega seotud keerulisemad probleemid ja tõi välja 3 peamist uurimisala:

1. Erinevate geelide pinnajääkide kvantitatiivne hindamine.
2. Mõista pinnainete nii loomulikest kui kunstlikest teguritest tulenevaid keemilisi muutusi, identifitseerida laguproduktid, mis võiksid aja jooksul värvikihti kahjustada.
3. Uurida alates 1984.a. geelidega puhastatud maale ja maalitud objekte ja fikseerida võimalikud kahjustused, mis võiksid olla tingitud nende kasutusest.

#### EKSPERIMENTAALNE OSA

##### *Proovimaal*

Uurimuses kasutatud proovimaal oli fragment suuremast Frank Lintoni 1911.a. maalist, mis oli rikutud ja selle järel annetatud WUDPACile (vt. ülal) uuringute tarbeks. Värvaine identifitseeriti, kasutades FT-IR'i ja GC-MS'i : õli segatud naturaalvaiguga; värvikihil oli paks dekoloreerunud naturaalvaigu lakikiht, millel õhuke õli-vaigu lakk.

##### *Geelijääkide uuringud*

Maalipinna puhastamine on äärmiselt subjektiivne operatsioon, mis põhineb konservaatori väljaõppel, eelneval kogemusel, ja isiklikul ilumeel. Seega on geelijääkide kogus peale puhastamist erinev. Teaduslike andmete kogumiseks selle subjektiivse protsessi kohta, kutsuti kokku grupp kogenud Põhja- Ameerika ja Euroopa konservaatoried, et anda hinnang ja personaalne lähenemine geelpuhastus eksperimendis Los Angeleses 1998.a. novembris. Vastavalt proovimaali keemilisele ja füüsikalisele omapärale pandi kokku puhastusgeel (Wolbers) :

|                      |       |
|----------------------|-------|
| <i>Carbopol</i>      | 2g    |
| <i>Ethomeen C-25</i> | 20ml  |
| isopropanool         | 100ml |
| bensüülalkohol       | 10ml  |
| deioniseeritud vesi  | ~10ml |

Tegemaks kindlaks väikseid geelijääkide koguseid, kasutati äärmiselt tundlikku radioaktiivselt märgistatud geelkomponentide süsteemi (katse kirjeldus originaalartiklis).

Iga konservaator valis personaalse puhastusmeetodi, kasutades nii palju kuiv- ja märgtampoone geeli eemaldamiseks, kui ta arvas vajalik olevat puhastusprotsessi läbiviimiseks. Proovimaal jagati väikesteks 50x50mm osadeks, mis eraldati üksteisest 2mm paksuste termoplastsest hambavahast tõketega.

Iga konservaator puhastas neli sellist osa, kasutades igas erinevaid radioaktiivselt märgistatud puhastusgeele. Geel kanti peale varem valmis rullitud puuvillatupsukesega ja puhastati kombineerides kuiva ja lahustimärga (isopropanool, mineraalpiiritus) tampooni .

#### TULEMUSED

Uuringu tulemused lubavad

1. hinnata peale puhastamist pinnale jäävate geelijääkide hulka
2. mõista erinevate puhastusmeetodite mõju pinnale ja konservaatorite erinevaid individuaalseid lähenemisi geelijääkide hulga.

*Ethomeen C-25* on kõrgmolekulaarne vedelik, mis geelühendites osaleb nõrga aluselise puhastusainena lisaks geelmoodustamis funktsioonile. *Carbopoliga* koostoimes moodustab vaba alus *Ethomeen* ioonilise soolasideme *Carbopoli* karboksüülrühmadega ,mis sunnib geeli moodustumise ajal pikka *Carbopoli* ahelat laiali jaotuma.

*Ethomeeni* ja *Carbopoliga* tehtud eksperimendid näitasid, et *Ethomeen* on geelijääkide peamine komponent. Nii *Ethomeeni* kui *Carbopoli* puhul eemaldas puhastusprotsess 99,90% pealekantud geelist (0,1% jäi pinnale). Geeli peamiste komponentide kaaluportsioon oli 10:5:1 *Ethomeen*: bensüülalkohol: *Carbopol*. Arvestades geelijäägi ja värvikihi võimaliku omavahelise reaktsiooniga, tuleb tõdeda, et vaid osa *Ethomeenist* on „vaba“. Ülejäänud on keemiliselt seotud *Carbopoli* molekulaarstruktuuriga, moodustades *Ethomeen-Carbopoli* sideme, mille iseloom erineb individuaalsete vabade komponentide omast.

Geelijääkide potentsiaalsete ohtude juures on vähemalt 3 võimalikku stsenaariumi:

1. jääk muudab maalikihi füüsikalist olemust (jääv pehmenemine või kõrgenenud lahustuvus)
2. jäägikomponendid või vanandavad ained reageerivad maalikihi komponentidega (värvainete, pigmentide või sideainetega) muutes nende keemilisi ja füüsikalisi omadusi.

3. jääk muudab maalingu keemilist koostist nii, et see segab tehnikaid ja materjale käsitlevaid analüütilisi uurimisi (võib muuta tulemuste interpretatsiooni).

Kvantitatiivne info geelijääkidest on huvitav lisa selleteemalistele uuringutele, kuid konservaatorile muutub see vajalikuks alles peale selle sidumist võimalike kahjustustega maalikihi. Informatsioon lenduvate lahustite käitumisest ja polümeersete komponentide stabiilsusest geelainetes on kättesaadav konserveerimis- ja teadusosalases kirjanduses. Pindaktiivsete ainete (PAA) keemilised omadused on hästi teada, kuid teadmistes nende pikaajalisest stabiilsusest ja lagunemismudelid loomulikult ja kiirendatud vananemisel on lüngad. Seepärast viidi läbi kaks seeriat kunstlikke vananemiskatseid, et anda puuduvat informatsiooni geelpuhastusainetes kasutatud PAA-de vananemise iseloomust. Kuigi uurimus on veel käimas, annavad esialgsed tulemused üldisi trende, mis võimaldavad konservaatoril teha laiemaid järeldusi geelijääkide küsimuses.

Uurimus näitas, et **mitteionogeensed ja katioonaktiivsed PAA-d** võivad olla puhastuses hea valik, sest nad lagunevad väiksemateks suhteliselt lenduvateks fragmentideks.

Teine käimasolev eksperiment puudutab maalipindade puhastamiseks kasutatud orgaaniliste lahustite ja lahustisegude püsivust maalikihis. Esialgsed andmed näitavad lenduvate lahustite atsetoon, etanool, isopropanool suhteliselt pikka (nädal) püsivust värvikihis ja väga pikka (mitmed nädalad) madala lenduvusega lahustite puhul nagu *Shellsol*, ksüleen, dimetüülformamiid. Peale mitmeid nädalaid maalikihi alt tuvastatud madala lenduvusega lahustikogused olid suuremad kui geelijäägikogused.

#### KOKKUVÕTE

Uuringus kasutatud kõrgtundlikud radiokeemilised protseduurid lubasid mõõta puhastatud pinnale jäävaid väikseid erinevate komponentide koguseid. Eksperimendid andsid tähtsat infot jääkide kvantitatiivsuse kohta, kuid lubasid kontrollida individuaalseid geelikomponentide koguseid ja andsid rohkem informatsiooni kontsentratsiooni muutuste kohta pärast lahustitega puhastamist ja lenduvate komponentide aurustumist. Puhastatud pinnale jäävate geelijääkide kogused on väga väikesed ja seda on võrreldud sõrmepeudutusega pinnale jääva ainega.

Palju geelpuhastusega seotud küsimusi jääb vastamata, kuid jääb loota, et kvantitatiivsed andmed geelijääkide kohta stimuleerivad edaspidiseid konstruktiivseid diskussioone geelpuhastusküsimuses ja edasiseid eksperimente, laiendamaks teadmisi geelpuhastusprotsessidest.