

Kwiatkowski, Daniel

Badania nad wzmacnianiem wapienia pińczowskiego na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9 (112), 127-145

1980

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Daniel Kwiatkowski

BADANIA NAD WZMACNIANIEM WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO NA DRODZE POLIMERYZACJI METAKRYLANU METYLU W ROZTWORACH

Zarys treści. Artykuł przedstawia badania, w trakcie których uzyskano pozytywne wyniki polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach (w temperaturze pokojowej). Impregnacja kamienia badanymi roztworami nie daje jednak zadowalających rezultatów.

Wzmacnianie kamienia jest podstawowym zabiegiem konserwatorskim w przypadku, gdy osłabienie jego własności mechanicznych, wywoływane wieloma przyczynami, zagraża zachowaniu obiektu zabytkowego¹. Praca niniejsza zajmuje się problemem stosowania żywicy termoplastycznej — polimetakrylanu metylu — jako środka wzmacniającego. W praktyce do impregnacji materiałów porowatych stosowane są roztwory polimeru lub monomer bez rozpuszczalnika. Stosowanie roztworów polimeru jest utrudnione ze względu na dużą lepkość, ograniczającą możliwość nasycenia struktury lub ewentualność migracji żywicy ku powierzchni kamienia w miarę odparowywania rozpuszczalnika. Znane są również przykłady zastosowania czystego monomeru metakrylanu metylu do wzmacniania materiałów porowatych. Zabieg taki prowadzić może w wyniku reakcji polimeryzacji do znacznego uszczelnienia porów kamienia. Ewentualne odparowywanie monomeru z porów powierzchniowych oraz inhibitowanie reakcji przez tlen atmosferyczny może spowodować nierównomierne rozłożenie polimeru, a w rezultacie niejednorodne wzmocnienie struktury materiału.

Biorąc to pod uwagę, zdecydowano się podjąć badania nad możliwością zastosowania roztworów metakrylanu metylu w rozpuszczalnikach organicznych. Użycie do impregnacji roztworów monomeru, przy prze-

¹ Artykuł jest skróconą wersją pracy magisterskiej, wykonanej w 1978 r. w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa pod kierunkiem prof. dr. hab. W. Domańskiego.

przewodzeniu wydajnej reakcji polimeryzacji, umożliwi uzyskanie jednorodnego wzmocnienia struktury materiału dzięki zahamowaniu migracji środka wzmacniającego spowodowanego wytrącaniem się polimeru z roztworu. W trakcie przeprowadzania zabiegów rozpuszczalnik stanowić będzie ochronę i izolację dla monomeru. Spełniony zostanie również jeden z warunków prac konserwatorskich — pory kamienia pozostaną otwarte, co umożliwi powtarzalność zabiegów w przyszłości. Badania miały na celu ustalenie optymalnych warunków dla polimeryzacji i otrzymania produktu o określonych własnościach, przy doborze odpowiednich rozpuszczalników monomeru, oraz określenie możliwości przeprowadzenia reakcji w strukturze kamienia.

I. ZASTOSOWANIE METAKRYLANU METYLU W BADANIACH I PRACACH KONSERWATORSKICH

Metoda wzmacniania materiałów porowatych za pomocą polimeryzacji monomeru w strukturze obiektu impregnowanego była teoretycznie opracowywana oraz znalazła praktyczne zastosowanie w konserwacji. Opracowania dotyczą głównie bezrozpuszczalnikowej polimeryzacji monomeru.

Eugenia Fedorowicz² zajmowała się utrwalaniem rzeźb z suszonej gliny, stosując polimeryzację metakrylanu metylu, butylu lub ich mieszaniny. Do impregnacji używała roztworów składających się z 9 części monomeru (lub mieszaniny monomerów), 1 części ksyleny i jednego i dwuprocentowego nadtlenu benzoilu. Po impregnacji obiekty izolowano, poddając następnie monomer polimeryzacji w podwyższonej temperaturze. Rezultaty wzmacniania autorka uznała za dobre. Polimeryzacją termiczną metakrylanu metylu zajmowali się również inni konserwatorzy radzieccy³. Przeprowadzali oni badania nad wzmacnianiem wapienia impregnowanego roztworami monomeru (100 części) z częściowo zhydrolizowanym czteretoksylanem (43 części). Jako inicjatora użyto jednoprocetowego nadtlenu benzoilu. Stwierdzono, że po jednokrotnym nasyceniu w kamieniu znajdowało się 1,7—2,5% polimeru (w stosunku do masy próbki) wypełniającego 20—30% porów, a po powtórnym nasyceniu 6,0—7,5% polimeru wypełniającego 74—80% porów. Próbki nie zmieniły wyglądu, nastąpił dość duży wzrost wytrzymałości, twardości i wodoodporności kamienia. Nasycanie kamienia samym metakrylanem metylu autorzy uznali za mniej efektywne, gdyż monomer

² E. Fedorowicz, *Nouvelle methode de fixation des anciennes sculptures en argile brute*, Monumentum, VI/1969, s. 97.

³ E. B. Trostianskaja, G. N. Tomaškevič, *Ukreplenie i restawracja pamiatnikow iz izwiestniaka*, [w:] *Voprosy restavracji*, Moskwa 1960, s. 123.

na tyle szybko odparowuje z powierzchni impregnowanych próbek, że po utwardzeniu pozostawało tylko 1,1—1,9% polimeru.

Erika Schaffer⁴ stosowała monomer do impregnacji obiektów drewnianych. Na podstawie przeprowadzonych badań autorka użyła dwu-4-t-butylcykloheksylu jako inicjatora polimeryzacji aktywowanej pirydyną. Reasumując przebieg prac autorka zwróciła uwagę na silnie egzotermiczny charakter reakcji, co mogło być według niej przyczyną pewnych zniszczeń drewna powstałych w czasie zabiegu. Rezultaty impregnacji monomerem uznała jednak za zadowalające — uzyskano znaczny wzrost wytrzymałości i przywrócono spoiwość powierzchni drewna, bez zmian jej wyglądu.

Munnikendam⁵ stosował metodę polimeryzacji monomeru w strukturze materiału, konserwując małe obiekty kamienne. Impregnację przeprowadzał w kąpeli metakrylanu metylu z dodatkiem 2% nadtlenu benzoilu i 0,6% N,N-dwumetylo-para-toluidyny jako aktywatora. Autor zajmował się również badaniem metod impregnacji pozwalających na ograniczenie migracji monomeru na skutek odparowywania w trakcie polimeryzacji. Jako jeden ze skutecznych sposobów wymienia pozostawienie obiektu w kąpeli do czasu częściowego spolimeryzowania monomeru. Istnieją jednak trudności z usunięciem syropu polimeru z powierzchni obiektu. Innym czynnikiem ograniczającym zastosowanie tej metody jest możliwość zniszczenia obiektu, związana z silnie egzotermicznym charakterem reakcji polimeryzacji w dużej masie monomeru.

Maria Froelich⁶, zajmując się metodami wzmacniania papieru zabytkowego, badała polimeryzację radiacyjną metakrylanu metylu w roztworach. Stosowano dziesięcioprocentowe roztwory monomeru w benzynie, alkoholu metylowym i etylowym. Badano wpływ rozpuszczalnika na wydajność reakcji. Nie osiągnięto zadowalających rezultatów — autorka przypuszcza, że powodem mogła być mała aktywność powstających w tych rozpuszczalnikach rodników, względnie wzajemne oddziaływanie rosnących łańcuchów polimeru i rozpuszczalnika. Natomiast w roztworach alkoholowo-wodnych wydajność polimeryzacji znacznie wzrasta, osiągając około 80% polimeru. Wydajność reakcji w tym przypadku zależy głównie od ilości wody (wprost proporcjonalnie).

⁴ E. Schaffer, *Consolidation of painted wooden artifact*, Studies in Conservation, 19/1974, s. 212.

⁵ R. A. Munnikendam, *Preliminary notes on the consolidation of porous building materials by impregnation with monomers*, Studies in Conservation, 12/1967, s. 158; R. A. Munnikendam, T. J. Wolschrijn, *Further remarks on the impregnation of porous materials with monomers*, Studies in Conservation, 14/1967, s. 133.

⁶ M. Froelich, *Strukturalne wzmacnianie papieru zabytkowego, maszynopis pracy doktorskiej w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK.*

Przeprowadzone przez W. Domasłowskiego⁷ badania nad bezrozpuszczalnikową polimeryzacją metakrylanu metylu, pozwoliły stwierdzić aktywność polimeryzacyjną monomeru w obecności układu redukująco-utleniającego, a także przy użyciu mieszanin monomer-polimer. Najaktywniejszym przyspieszaczem reakcji prowadzonej w temperaturze pokojowej jest N,N-dwumetylo-para-toluidyna (inicjatorem nadtlenek benzoilu). Szybkość polimeryzacji uzależniona jest od stężenia inicjatora-aktywatora i można ją regulować. Najszybszy przebieg reakcji zanotowany został w przypadku molowych stosunków nadtlenu i aminy. Stwierdzono również, że w temperaturze poniżej 293 K reakcja polimeryzacji przebiega bardzo wolno, a powyżej tej granicy szybkość procesu wzrasta liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Dodatek wody przyspiesza reakcję polimeryzacji.

W literaturze konserwatorskiej brak opracowań dotyczących wzmocnienia kamienia na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu w rozpuszczalnikach.

II. WARUNKI POLIMERYZACJI METAKRYLANU METYLU

1. MECHANIZM REAKCJI POLIMERYZACJI

Metakrylan metylu (monomer) jest związkiem niskocząsteczkowym mającym zdolność tworzenia związków wielkocząsteczkowych (polimerów) dzięki obecności w cząsteczce dwóch ośrodków reaktywnych z wiązania nienasyconego. Reakcji polimeryzacji nie towarzyszy wydzielanie produktów ubocznych ani przegrupowywanie atomów. W procesie można wyodrębnić trzy stadia⁸: powstawanie aktywnego ośrodka (inicjowanie reakcji), wzrost łańcucha oraz zakończenie łańcucha polimeru. Powstawanie aktywnych ośrodków wymaga dostarczenia znacznych ilości energii i proces ten przebiega stosunkowo wolno. Wzrost łańcuchów zachodzi natomiast z dużą szybkością. Długość łańcucha, decydująca o ciężarze cząsteczkowym, zależy od stosunku szybkości wzrostu łańcucha do szybkości jego zakończenia. Tak więc, wielkość cząsteczek liniowych polimeru, określana jako średni ciężar cząsteczkowy, zależy głównie (w stosunku odwrotnie proporcjonalnym) od ilości aktywnych ośrodków (ilości inicjatora reakcji). Polimeryzacja jest reakcją egzotermiczną, która po inicjacji przebiega samorzutnie, z wydzielaniem znacznych ilości ciepła.

⁷ W. Domasłowski, *Badania nad technologią materiałów do kitowania i rekonstrukcji kamiennych rzeźb i detali architektonicznych*, Zeszyty Naukowe UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo II, Toruń 1966, s. 81.

⁸ S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *Chemia związków wielkocząsteczkowych*, Warszawa 1874, s. 29.

Jedną z metod otrzymywania polimetakrylanu metylu jest polimeryzacja wolnorodnikowa. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej⁹ polega na przyłączaniu się cząsteczek monomeru do utworzonego aktywnego ośrodka. Rosnący łańcuch ma stale charakter wolnego rodnika (makro-rodnik). Zakończenie łańcucha może nastąpić przez połączenie dwóch makrorodników lub przez dysmutację. W wyniku polimeryzacji rodnikowej otrzymywane są związki wielocząsteczkowe o budowie nieregularnej (polimery ataktyczne).

2. INICJATORY I AKTYWATORY REAKCJI POLIMERYZACJI

W przypadku inicjacji wolnorodnikowej reakcji polimeryzacji jako źródło rodników stosowane są najczęściej związki nadtlennkowe, które można podzielić na grupy w zależności od temperatury, w jakiej następuje zapoczątkowanie procesu. Do typu inicjatorów niskotemperaturowych (333—334K) należą: organiczne nadtlennki i wodoronadtlenki, nieorganiczne nadtlennki, ozonki oraz niektóre związki azowe i dwuazowe. Powszechnie stosowanym inicjatorem reakcji jest nadtlenek benzoilu¹⁰. W określonej, podwyższonej temperaturze następuje rozkład inicjatora na rodniki, które przyłączając się do cząsteczek monomeru tworzą aktywne ośrodki polimeryzacji. Reakcję z inicjatorami nadtlennkowymi można przeprowadzać w temperaturach niższych, w obecności aktywatora — przyspieszacza, promotora (stosowanie układów redukująco-utleniających). Do tego rodzaju związków należą trzeciorzędowe aminy aromatyczne oraz niektóre alifatyczne. Stosowane jako aktywatory reakcji inicjowanej nadtlennkiem benzoilu przyspieszają rozpad inicjatora na rodniki. Z ich udziałem reakcja może być przeprowadzana w temperaturze pokojowej lub niższych. Największą aktywnością odznaczają się spośród związków aminowych N,N-dwumetylo-para-toluidyna, N,N-dwumetyloanilina¹¹.

3. INHIBITUJĄCY WPŁYW TLENU NA REAKCJĘ POLIMERYZACJI

Problem inhibitowania polimeryzacji metakrylanu metylu przez tlen atmosferyczny ma duże znaczenie, szczególnie w przypadku, gdy reakcja prowadzona jest w temperaturze pokojowej (w układzie redukująco-utleniającym). W niskich temperaturach, w wyniku przyłączania tlenu do cząsteczek monomeru (proces ten zachodzi pięć razy szybciej niż przyłączanie wolnych rodników inicjatora) powstają związki nieaktywne¹². W temperaturach podwyższonych owe nieaktywne nadtlennki

⁹ B. Bobrański, *Chemia organiczna*, Warszawa 1966, s. 189.

¹⁰ S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *op. cit.*, s. 35.

¹¹ W. Domaśłowski, *op. cit.*, s. 96.

¹² *Ibid.*, s. 98.

posiadają zdolność przejścia w postać aktywną, co umożliwia uczestnictwo cząsteczek monomeru w procesie dalszej polimeryzacji.

4. ROLA ROZPUSZCZALNIKÓW W PROCESIE POLIMERYZACJI

Polimeryzacja w rozpuszczalniku w temperaturze podwyższonej jest najstarszą metodą otrzymywania polimerów akrylowych. Jako inicjatorów procesu używa się głównie nadtlenu benzoilu, hydrobutylu i azodwuzobutylnitrylu, związków dobrze rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych¹³. Za ten typ polimeryzacji uważać można również polimeryzację w masie, przeprowadzaną bez rozpuszczalnika obcego. Monomer pełni w tym wypadku rolę rozpuszczalnika w stosunku do tworzącego się polimeru. Szybkość polimeryzacji jest proporcjonalna do stężenia inicjatora oraz odwrotnie proporcjonalna do ilości rozpuszczalnika. Podobna, odwrotnie proporcjonalna, zależność istnieje również między stopniem polimeryzacji (wielkością masy cząsteczkowej) a temperaturą procesu, stężeniem inicjatora i ilością rozpuszczalnika¹⁴. Czynnikiem decydującym o szybkości i stopniu polimeryzacji jest też rodzaj rozpuszczalnika. Polimeryzację w roztworze można przeprowadzić stosując rozpuszczalniki monomeru i polimeru, bądź tylko monomeru (polimer ulega wówczas wytrącaniu w miarę postępu reakcji). Rozpuszczalniki, w których polimer jest nierozpuszczalny, dają produkty o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Lepkość graniczna wytrąconego polimeru jest bardzo wysoka w porównaniu z lepkością produktów otrzymywanych w podobnych warunkach w rozpuszczalnikach tworzącego się polimeru¹⁵. Przeprowadzone badania wykazały, że polimeryzacja monomeru w nierozpuszczalnikach polimeru prowadzi do stosunkowo szybkiego wytrącania produktu, natomiast rozpuszczalniki polimeru powodują wolniejszy przebieg procesu, bez nagłego zwiększania prędkości polimeryzacji.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach stosowano metakrylan metylu oraz rozpuszczalniki organiczne rozprowadzane przez PPH Polskie Odczynniki Chemiczne w Gliwicach. Monomer oczyszczano z inhibitora za pomocą wodnego roztworu NaOH. Jako inicjatora reakcji polimeryzacji używano nadtlenu benzoilu. Aktywatorem była N,N-dwumetylo-para-toluidyna. Stosowano stałe stężenie obu związków, wynoszące 3% w stosunku do monomeru (stosunek inicjatora do aktywatora — molowo 1:1, wagowo 2:1).

¹³ W. Dębski, *Polimetakrylan metylu*, Warszawa 1969, s. 18.

¹⁴ E. I. Barg, *Technologia tworzyw sztucznych*, Warszawa 1957, s. 345.

¹⁵ C. E. Schildknecht, *Polimery winylowe*, Warszawa 1956, s. 230.

1. BADANIA NAD POLIMERYZACJĄ METAKRYLANU METYLU W ROZTWORACH

Badania przeprowadzano w zamykanych probówkach o pojemności 15 ml. Inicjator rozpuszczano w rozpuszczalnikach, aktywator mieszano z monomerem, a następnie obie ciecze w odpowiednich stężeniach wlewano do probówek. Wydajność reakcji, określaną wagowo, badano po upływie 3 dni. Zawartość probówek przenoszono na szlaki i odparowywano do suchej masy polimeru. W przypadku żelowania polimeru określano zawartość żywicy w roztworze nad żelem (udział frakcji rozpuszczalnych) oraz w żelu (udział frakcji nierozpuszczalnych).

a. Wpływ rozpuszczalników na reakcję polimeryzacji

Celem niniejszych badań było znalezienie rozpuszczalnika (mieszanki rozpuszczalników) monomeru, w którym w wyniku wydajnej polimeryzacji, przeprowadzonej w temperaturze pokojowej, żywica uległaby żelowaniu. Uniemożliwi to migrację polimeru w trakcie odparowywania rozpuszczalnika i zapewni odpowiednią adhezję środka wzmacniającego do kamienia.

W pierwszym etapie pracy przeprowadzono polimeryzację dziesięcioprocentowym roztworem metakrylanu metylu w cieczach rozpuszczających polimer i nie rozpuszczających. W wyniku reakcji w rozpuszczalnikach polimeru (tab. 1) otrzymano roztwory polimeru zabarwione, a intensywność barwy zależała od wzajemnego oddziaływania aktywatora reakcji (aminy) i rozpuszczalnika. Wydajność reakcji zależna jest od jakości rozpuszczalnika. Z dalszych badań wyeliminowano węglowodory aromatyczne, w których wydajność reakcji była najniższa, oraz chloroform, powodujący intensywne zabarwienie roztworu. W przypadku polimeryzacji monomeru w alkoholach nie rozpuszczających polimeru reakcja przebiegała w dwóch kierunkach (tab. 2). W metanolu polimeryzacja uległa zahamowaniu¹⁶. Natomiast alkohole o wyższym ciężarze cząsteczkowym — etanol, izopropanol i butanol powodowały szybką polimeryzację monomeru (początek mętnienia roztworów 10—22 minuty) z wytrącaniem proszku polimeru ze środowiska reakcji. Do dalszych badań wybrano izopropanol, w którym wydajność reakcji jest bardzo wysoka. W butanolu reakcja jest również wydajna, lecz ma on wyższą lepkość i niższe napięcie powierzchniowe od alkoholi o niższym ciężarze cząsteczkowym, co mogłoby utrudniać wnikanie roztworu w strukturę kamienia¹⁷.

¹⁶ Metakrylan metylu polimeryzuje się w metanolu, jednak po długim okresie redukcji. Szybkość reakcji gwałtownie wzrasta w roztworach alkoholowo-wodnych.

¹⁷ W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 15/1966, s. 136.

Tabela 1
Wpływ rozpuszczalników polimeru na polimeryzację dziesięcioprocentowych roztworów metakrylanu metylu

Rozpuszczalnik	Wydajność w %	Barwa produktu reakcji
Dioksan	64	bezbarny roztwór
Chlorek etylenu	58	żółty roztwór
Octan etylu	47	bezbarny roztwór
Aceton	46	żółtawy roztwór
Chloroform	35	pomarańczowy roztwór
Octan butylu	30	bezbarny roztwór
Benzen	21	żółtawy roztwór
Toluen	13	żółtawy roztwór

3% nb + dmt nb : dmt = 2 : 1 nb — nadtlenek benzoilu
temperatura 293°K dmt — N,N-dwumetylo-para-toluidyna

Tabela 2
Wpływ nierozpuszczalników polimeru na polimeryzację dziesięcioprocentowych roztworów metakrylanu metylu

Rozpuszczalnik	Wydajność w %	Produkt reakcji
Metanol	0	brak reakcji
Etanol	67	proszek
Izopropanol	80	proszek
Butanol	82	proszek

3% nb + dmt nb : dmt = 2 : 1 temperatura 293K

W następnym etapie badań przeprowadzono polimeryzację dziesięcioprocentowych roztworów metakrylanu metylu w mieszaninach rozpuszczalników w celu osiągnięcia żelu polimeru. Stosowano mieszaniny alkoholu (izopropanolu), nie rozpuszczające tworzącej się żywicy, z wybranymi rozpuszczalnikami polimeru. Przeprowadzono reakcje w izopropanolu z dodatkami 5—25% (w stosunku do masy roztworu) octanu etylu i butylu, acetonu, dioksanu oraz chlorku etylenu. Wyniki przedstawiono w tab. 3.

Rozpuszczalniki polimeru dodane w małych ilościach (5%) do środowiska reakcji nie zmieniały stanu fizycznego powstającego polimeru (proszek), a jedynie przedłużały czas reakcji. W przypadku octanu etylu nastąpił wyraźny wzrost wydajności w stosunku do wydajności polimeryzacji w czystym alkoholu¹⁸. Natomiast przy większych dodatkach rozpuszczalników (10—20%) spęcznieniu powstającego proszku polimeru towarzyszył znaczny spadek wydajności reakcji. Żelowanie żywicy w roztworze następuje w izopropanolu przy dodatkach rozpuszczalników polimeru wynoszących 10—25%. Proces ten odbywa się kosztem dalszego obniżenia wydajności reakcji. W zależności od jakości rozpuszczal-

¹⁸ Zaobserwowane zjawisko powinno znaleźć potwierdzenie w bardziej szczegółowych badaniach.

nika polimeru różna jest wydajność reakcji powodującej żelowanie polimetakrylanu metylu. Ogólnie można stwierdzić, iż im lepszy rozpuszczalnik polimeru, tym mniejsza wydajność reakcji polimeryzacji (obniżenie wydajności spowodowane rozpuszczaniem tworzącego się w czasie reakcji polimeru). Spadek wydajności reakcji przy dalszym zwiększaniu zawartości w roztworze rozpuszczalnika powodującego żelowanie nie następuje lub jest nieznaczny, jednakże zwiększeniu ulega udział polimeru rozpuszczonego, a tym samym obniża się zawartość polimeru w żelu. W przypadku bardzo dobrych rozpuszczalników, przy większych ich dodatkach, żelowanie polimeru nie następuje (20—25% etylenu, 25% dioksanu).

Tabela 3

Wpływ dodatków rozpuszczalników polimeru na polimeryzację dziesięcioprocentowych roztworów metakrylanu metylu w izopropanolu

Rozpuszczalnik	Stężenie w roztw. w %	Wydajność w %			Produkt reakcji
		udział frakcji			
		nierozp.	rozp.	suma	
Dioksan	5	77	—	77	proszek
	10	58	—	58	proszek
	15	36	15	51	żel
	20	12	36	48	żel
	25	—	48	48	roztwór
Chlorek etylenu	5	87	—	87	proszek
	10	45	5	50	żel
	15	22	17	39	żel
	20	—	37	37	roztwór
	25	—	36	36	roztwór
Octan etylu	5	97	—	97	proszek
	10	85	—	85	proszek
	15	75	—	75	proszek
	20	54	6	60	żel
	25	43	11	54	żel
Aceton	5	81	—	81	proszek
	10	67	—	67	proszek
	15	41	6	47	żel
	20	29	14	43	żel
	25	21	21	42	żel
Octan butylu	5	85	—	85	proszek
	10	80	—	80	proszek
	15	78	—	78	proszek
	20	67	—	67	proszek
	25	51	8	59	żel

Najlepsze rezultaty (najwyższa wydajność reakcji, stosunkowo mała zawartość frakcji rozpuszczalnych polimeru) uzyskano polimeryzując dziesięcioprocentowe roztwory monomeru w izopropanolu z dodatkiem 20% octanu etylu.

b. Wpływ stężenia metakrylanu metylu w roztworach
na reakcję polimeryzacji

Badając wpływ stężenia monomeru w roztworach na reakcję, przeprowadzono polimeryzację w izopropanolu z dodatkami octanu etylu wynoszącymi 5—20⁰%. Wyniki przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Wpływ stężenia metakrylanu metylu na polimeryzację roztworów w izopropanolu z dodatkiem octanu etylu

Stężenie monomeru w %	Stężenie octanu etylu w %	Wydajność w %			Produkt reakcji
		udział frakcji			
		nierozp.	rozp.	suma	
10	5	97	—	97	proszek
	10	85	—	85	proszek
	15	75	—	75	proszek
	20	54	6	60	żel
20	5	97	—	97	proszek
	10	90	—	90	proszek
	15	72	2	74	żel
	20	55	6	61	żel
30	5	100	—	100	proszek
	10	76	—	76	proszek
	15	59	6	65	żel
	20	43	15	58	żel
40	5	80	2	82	żel
	10	62	2	64	żel
	15	—	62	62	roztwór
	20	—	60	60	roztwór

Wyniki badań pozwalają stwierdzić wpływ ilości rozpuszczalnika powstającego polimeru (octan etylu) na przebieg i wydajność reakcji polimeryzacji. Wzrostowi stężenia octanu etylu w środowisku reakcji, przy stałym stężeniu monomeru w roztworze, towarzyszy spadek ilości frakcji nierozpuszczalnych (proszek, żel) polimeru. Przy zwiększaniu stężenia monomeru, który w czasie reakcji jest rozpuszczalnikiem powstającego polimeru, proces żelowania żywicy w roztworze następuje przy mniejszym dodatku rozpuszczalnika. W dziesięcioprocentowych roztworach monomeru żywica żelowała przy dwudziestoprocentowym dodatku octanu etylu do środowiska reakcji. Przy stężeniu metakrylanu metylu wynoszącym 20—30⁰% żelowanie polimeru zaczyna się przy piętnastoprocentowym stężeniu tego rozpuszczalnika. W przypadku większej ilości octanu etylu wzrasta zawartość frakcji rozpuszczalnych polimeru lub nie następuje w ogóle wytrącanie z roztworu, co świadczy o powstawaniu rozpuszczalnych w środowisku reakcji małowcząsteczkowych produktów.

c. Podsumowanie

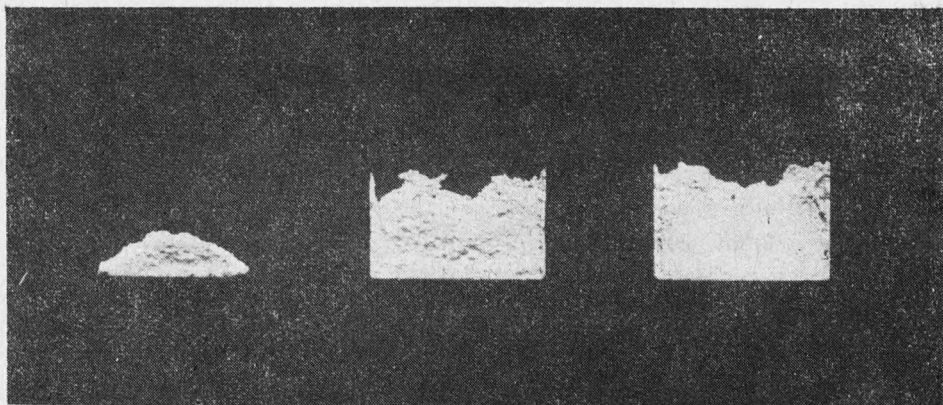
Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach, w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji w alkoholach o wyższym ciężarze cząsteczkowym uzyskano bardzo wysoką wydajność polimeryzacji, polegającej na wytrącaniu polimeru, nawet przy niskich stężeniach metakrylanu metylu w roztworze. Żelowanie polimeru w roztworach osiągnięto stosując dodatki rozpuszczalnika żywicy do środowiska reakcji. Wiązało się to z obniżeniem wydajności polimeryzacji, jednak wyniki należy uznać za dobre, gdyż przeciętna wydajność reakcji w roztworach o różnych stężeniach monomeru wynosi w przypadku żelowania około 70% polimetakrylanu metylu. Najlepsze rezultaty polimeryzacji osiągnięto w mieszaninach izopropanolu (ciecz nierozpuszczająca) oraz octanu etylu (rozpuszczalnik polimeru). W zależności od stężenia monomeru żelowanie roztworów następuje przy różnych ilościach rozpuszczalnika polimeru w środowisku reakcji.

2. BADANIA NAD POLIMERYZACJĄ METAKRYLANU METYLU
W ROZTWORACH W STRUKTURZE KAMIENIA

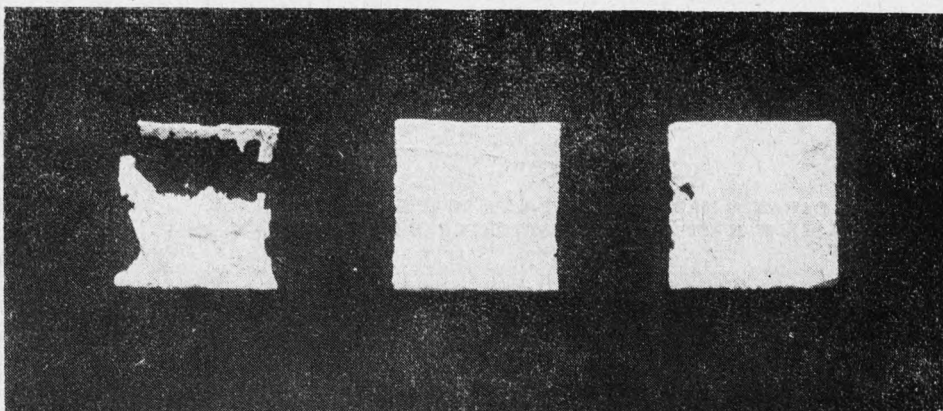
W badaniach stosowane były roztwory o następujących, wybranych na podstawie badań, proporcjach:

metakrylan metylu	octan etylu	izopropanol
10%	20%	70%
20%	15%	65%
30%	15%	55%
40%	5%	55%

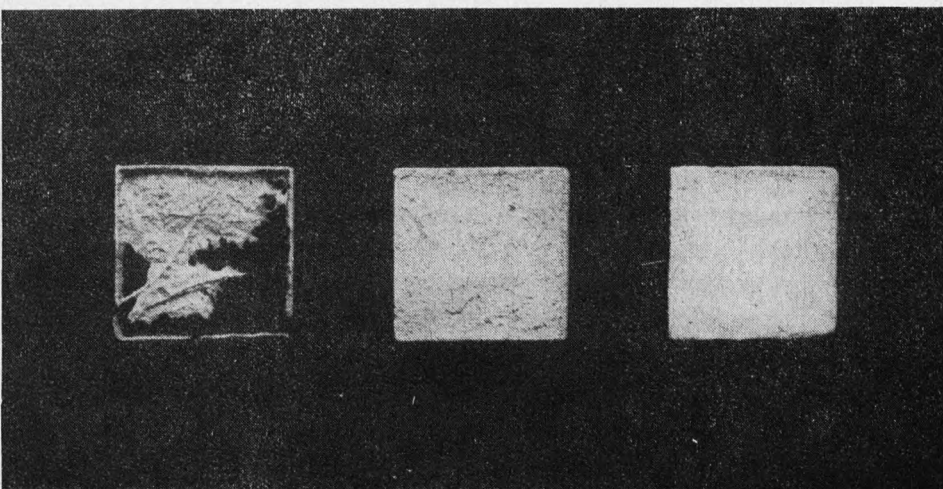
Roztwory monomeru przygotowywano w sposób następujący: inicjator rozpuszczano w mieszaninie izopropanolu i octanu etylu, aktywator wlewano do określonej ilości metakrylanu metylu, obie ciecz mieszano ze sobą bezpośrednio przed nasycaniem kamienia. Badania prowadzono na próbkach wapienia pińczowskiego (kostka o wymiarach 5×5×5 cm). Kamień impregnowano przez częściowe oraz całkowite zanurzenie, w izolowanych zlewkach o pojemności 400 ml. Do impregnacji przez całkowite zanurzenie stosowano 250 ml roztworu. W trakcie impregnacji przez częściowe zanurzenie badano szybkość kapilarnego wznoszenia się roztworów w strukturze kamienia. Po nasyceniu kostki wapienia szczelnie izolowano i przechowywano 3 doby w atmosferze par rozpuszczalnika. Część próbek (impregnacja przez częściowe zanurzenie) bezpośrednio po nasyceniu i izolowaniu przechowywano jedną dobę w temperaturze 333K. Po tym okresie wszystkie próbki wyjmowano z izolacji i pozostawiano przez jedną dobę w temperaturze pokojowej. Pozostałość rozpuszczalnika odparowywano z kamienia do suchej masy polimeru w tempe-



Fot. 1. Impregnacja przez częściowe zanurzenie w roztworze
20% monomeru 30% monomeru 40% monomeru
temperatura przechowywania nasyconych próbek: 293 K



Fot. 2. Impregnacja przez częściowe zanurzenie w roztworze
20% monomeru 30% monomeru 40% monomeru
temperatura przechowywania nasyconych próbek: 333 K



Fot. 3. Impregnacja przez całkowite zanurzenie w roztworze
20% monomeru 30% monomeru 40% monomeru
temperatura przechowywania nasyconych próbek: 293 K

raturze 333K. Wydajność polimeryzacji określano wagowo, znając przeciętną ilość roztworu w nasyconej kostce wapienia (45 ml) i obliczając orientacyjnie masę monomeru w kamieniu. Rozłożenie polimeru w strukturze kamienia określono na podstawie wytrawionych w pięcioprocentowym HCl płytek wyciętych ze środka próbki (kamień cięto równolegle do kierunku wnikanía roztworu). Nasiąkliwość wagową kamienia oznaczano po nasycaniu w ciągu jednej doby według wzoru: $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$, gdzie m_1 — masa suchego kamienia, m_2 — masa kamienia nasyconego. Wytrzymałość na ściskanie kamienia badano na prasie hydraulicznej.

a. Szybkość wznoszenia roztworów metakrylanu metylu w strukturze kamienia

O szybkości i wysokości (głębokości) wnikanía cieczy, oprócz własności materiału impregnowanego oraz zwilżalności, decyduje jej napięcie powierzchniowe i lepkość. W praktyce, oceniając aktywność kapilarną cieczy, posługiwać się można orientacyjnie ilorazem napięcia powierzchniowego przez lepkość¹⁰. Czym wyższe wartości osiąga podany iloraz (wyższe napięcie powierzchniowe, niższa lepkość), tym szybciej ciecz wznosi się w kamieniu. W badanych warunkach o szybkości kapilarnego wznoszenia się w wapieniu mieszanin decyduje stężenie monomeru i octanu etylu, cieczy o dobrej aktywności kapilarnej. Im większa jest ich zawartość, tym szybciej roztwory wnikaą w strukturę kamienia (tab. 5).

Tabela 5
Szybkość wznoszenia roztworów metakrylanu metylu w wapieniu (temperatura 293 K)

Parametry roztworu	Czas wznoszenia na wysokość (w min)			
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm
10% monomeru 20% octanu etylu	4	15	32	64
20% monomeru 15% octanu etylu	3	13	28	55
30% monomeru 15% octanu etylu	3	12	25	46
40% monomeru 5% octanu etylu	3	12	25	45

W trakcie impregnacji przez całkowite zanurzenie badano, po jakim czasie następuje żelowanie polimeru w roztworze. Jest to bardzo istotny problem, ponieważ stosunkowo krótki czas żelowania (okres żywotności roztworów impregnacyjnych) może spowodować poważne zakłócenia

¹⁰ W. Domaśowski, *Badania nad strukturalnym wzmocnieniem...*, s. 133.

w trakcie zabiegu nasycania kamienia. Za początek procesu żelowania przyjęto wzrost lepkości oraz zmętnienie roztworu. W przypadku 40% stężenia monomeru w roztworze żelowanie żywicy następuje po 4 godzinach od czasu zmieszania składników. Natomiast w trzydziestoprotentowych roztworach monomeru proces ten zaczyna się po upływie 5—6 godzin. W tym okresie nie następuje żelowanie dwudziestoprotentowych roztworów monomeru. Próbkę wyjmowano z roztworów w jednakowym czasie — po upływie 4 godzin, aby nie dopuścić do osadzania się żelu polimeru na powierzchni kamienia.

b. Wydajność reakcji polimeryzacji w strukturze kamienia

Wyniki badań obrazujące wpływ warunków polimeryzacji na wydajność reakcji zestawiono w tab. 6. W próbkach wapienia nasyconych roztworami monomeru przez częściowe zanurzenie uzyskano bardzo niską wydajność reakcji (w przypadku dziesięcioprotentowych roztworów polimeryzacja uległa całkowitemu zahamowaniu), co spowodowane jest głównie intensywną inhibicją tlenową. Skutkiem tego zjawiska jest powstawanie nieaktywnych w temperaturze pokojowej nadtlenków metakrylanu metylu. Prawdopodobnie następuje też w tych warunkach impregnacji odparowywanie monomeru z kamienia. Podwyższona temperatura, w której przechowywano część nasyconych próbek, wpływa na zwiększenie wydajności polimeryzacji (przejście nieaktywnych nadtlenków w postać aktywną), przy tym samym stężeniu monomeru w strukturze nasyconego kamienia.

Tabela 6
Wpływ warunków reakcji na wydajność polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach

Parametry roztworu	Warunki polimeryzacji	Wydajność reakcji w %	Masa kamienia w %
10% monomeru	A	60	—
20% octanu etylu	B	0	0
20% monomeru 15% octanu etylu	A	74	—
	B	8	0,3
	C	26	1,0
	D	30	1,1
30% monomeru 15% octanu etylu	A	65	—
	B	18	1,0
	C	30	1,6
	D	38	2,2
40% monomeru 5% octanu etylu	A	82	—
	B	32	1,8
	C	50	2,7
	D	58	4,7

3% nb + dmt nb : dmt = 2:1

A — w próbówce, temp. 293K
 B — w kamieniu, część. zanurz., 293K
 C — w kamieniu, część. zanurz., 333K
 D — w kamieniu, całk. zanurz., 293K

W trakcie impregnacji przez całkowite zanurzenie ograniczony zostaje wpływ tlenu atmosferycznego, a także nie ma możliwości odparowywania monomeru ze struktury nasyconego wapienia. Na obniżenie wydajności polimeryzacji w tym przypadku wpływać może jedynie inhibicja tlenowa, spowodowana obecnością powietrza w porach kamienia oraz odbieranie ciepła polimeryzacji.

Tlen atmosferyczny powoduje nie tylko obniżenie wydajności polimeryzacji (inhibując ją częściowo), lecz również oddziałuje na zabarwienie roztworu impregnacyjnego. Zaobserwowano, że warstwa roztworu bezpośrednio stykająca się z powietrzem przybiera barwę pomarańczową. Zabarwienie związane jest z obecnością aminy²⁰, a intensywność barwy praktycznie zależy od stężenia tego związku w roztworze (pośrednio stężenia monomeru). W miarę odparowywania rozpuszczalnika z kamienia zostaje zabarwiona jego powierzchnia. Stwierdzono jednak, że zabarwienie jest usuwalne za pomocą wody (kompresy z gorącą wodą, kompresy wodno-alkoholowe).

c. Rozłożenie polimeru w strukturze kamienia

W przypadku impregnacji wapienia przez częściowe zanurzenie w roztworze, mimo nasycenia całej struktury próbek, nie uzyskano strukturalnego wzmocnienia (fot. 1). Polimer rozłożony był tylko w dolnej strefie kamienia, przy powierzchni, przez którą wnikał roztwór w trakcie impregnacji. Zasięg tej strefy zależał od stężenia roztworu impregnującego. Impregnacja przez częściowe zanurzenie nie daje pomyślnych rezultatów ze względu na to, że w trakcie zabiegu może następować ciągłe, intensywne oddziaływanie tlenu na monomer przemieszczający się kapilarnie w górnych, nie zanurzonych warstwach kamienia. Zjawisko niespolimeryzowania części monomeru w próbkach należy tłumaczyć powstawaniem nieaktywnych w temperaturze pokojowej nadtlenuków. Inhibicję tlenową omawiano uprzednio, interpretując wpływ warunków polimeryzacji na jej wydajność. Po wygrzaniu próbek impregnowanych przez częściowe zanurzenie w roztworze, na skutek wzrostu wydajności reakcji polimeryzacji, uzyskano równomierne rozłożenie polimeru w strukturze kamienia (fot. 2). Stosunkowo duża zawartość metakrylanu metylu po impregnacji trzydziesto- i czterdziestoprocentowymi roztworami umożliwiła strukturalne wzmocnienie próbek, po zajściu reakcji polimeryzacji. W przypadku próbek impregnowanych dwudziestoprocentowym roztworem stężenie monomeru w nasyconym kamieniu oraz wydajność reakcji polimeryzacji były zbyt niskie, aby nastąpiło jednorodne strukturalne wzmocnienie.

Dobre rezultaty osiągnięto impregnując kamień przez całkowite za-

²⁰ W. Domasłowski, *Badania nad technologią materiałów...*, s. 97.

nurzenie w roztworach zawierających 30 i 40% monomeru. Na skutek polimeryzacji w strukturze wapienia w temperaturze pokojowej uzyskano wzmocnienie strukturalne (fot. 3). W tych warunkach impregnacji następuje równomierne nasycenie struktury odizolowanego kamienia aktywnym reakcyjnie monomerem. Można natomiast przypuszczać, że przy małym stężeniu monomeru w roztworze impregnacyjnym (20%), mimo odizolowania próbek przez całkowite zanurzenie w cieczy, reakcja polimeryzacji w nasyconym kamieniu przebiega nierównomiernie i w dużym stopniu następuje obniżenie ilości polimeru w żelu, a wzrost zawartości polimeru w roztworze. Świadczy o tym fakt, że w trakcie odparowywania rozpuszczalnika polimer ulega zagęszczeniu przy powierzchni próbki.

d. Własności fizykomechaniczne wzmocnionego kamienia

W trakcie badań kamienia wzmocnionego strukturalnie określono:

- nasiąkliwość wodą oraz benzyną lakową (tab. 7),
- wytrzymałość mechaniczną na ściskanie (tab. 8).

Uzyskane wyniki porównano z własnościami wapienia nie impregnowanego.

Tabela 7

Nasiąkliwość wagowa (Nw) wapienia wzmocnionego polimetakrylanem metylu na drodze polimeryzacji monomeru w roztworach

Wyszczególnienie	Benzyna lakowa		Woda	
	Nw %	obniż. Nw %	Nw %	obniż. Nw %
Kamień nie impregn.	12	—	15	—
Kamień impregn. 30% monomeru	11	8	6	60
Kamień impregn. 40% monomeru	10	17	2	87

czas nasycenia — 1 doba temperatura 293K

Porównanie nasiąkliwości wapienia wzmocnionego i nie wzmocnionego objętościami cieczami wskazuje na to, że wytworzone w porach kamienia powłoki w dużym stopniu posiadają własności hydrofobowe (nasiąkliwość wodą), a jednocześnie w bardzo małym stopniu powodują obniżenie porowatości kamienia (nasiąkliwość benzyną lakową).

Tabela 8

Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie wapienia wzmocnionego polimetakrylanem metylu na drodze polimeryzacji monomeru w roztworach

Wyszczególnienie	kG/cm ²	Wzrost wytrzymałości w %
Kamień nie impregn.	137	—
Kamień impregn. 30% monomeru	220	61
Kamień impregn. 40% monomeru	295	115

Na skutek polimeryzacji monomeru w strukturze wapienia w znacznym stopniu uległa poprawie jego wytrzymałość mechaniczna. Wytrzymałość na ściskanie wzrasta zależnie od ilości polimeru wytrąconego w masie kamienia. W przypadku impregnacji trzydziestoprocentowymi roztworami monomeru uzyskano 2,2% polimeru (w stosunku do masy kamienia) i wytrzymałość wzrosła o 60%. Na skutek impregnacji czterdziestoprocentowymi roztworami w masie wapienia powstało 4,7% polimeru, co spowodowało wzrost wytrzymałości o 115%.

e. Podsumowanie

Wyniki badań potwierdziły możliwość przeprowadzenia reakcji polimeryzacji metakrylanu metylu w strukturze kamienia w temperaturze pokojowej oraz uzyskania pozytywnych rezultatów wzmocnienia. Mimo obniżenia wydajności reakcji w kamieniu, spowodowanego inhibicją tlenową i odbieraniem ciepła polimeryzacji, uzyskano strukturalne wzmocnienie kamienia impregnowanego przez całkowite zanurzenie w trzydziesto i czterdziestoprocentowych roztworach monomeru w mieszaninie rozpuszczalników (izopropanol z octanem etylu).

IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania miały na celu określenie możliwości wzmocnienia wapienia pińczowskiego na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach, w temperaturze pokojowej. Reakcję polimeryzacji monomeru przeprowadzano w układzie redukująco-utleniającym. Inicjatorem polimeryzacji aktywowanej *N,N*-dwumetylo-*para*-toluidyną był nadtlenek benzozolu. W badaniach zastosowano stałe trzyprocentowe stężenie inicjatora-aktywatora w stosunku do monomeru, zachowując molowe proporcje obu związków.

W wyniku polimeryzacji metakrylanu metylu w mieszaninach rozpuszczalników, składających się z cieczy nie rozpuszczającej oraz rozpuszczającej polimetakrylan metylu, uzyskano efekt żelowania powstającego polimeru. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty polimeryzacji (wysoka wydajność reakcji, mała zawartość frakcji rozpuszczalnych polimeru) osiąga się, w badanych warunkach, w mieszaninach izopropanolu (ciecz nie rozpuszczająca) oraz octanu etylu (rozpuszczalnik polimeru). Wydajna polimeryzacja zachodzi nawet przy niskich stężeniach monomeru w roztworze. W zależności od stężenia metakrylanu metylu żelowanie roztworów następuje przy różnych ilościach rozpuszczalnika powstającego polimeru w środowisku reakcji.

Badania nad polimeryzacją monomeru w strukturze kamienia, w temperaturze pokojowej, potwierdziły możliwość uzyskania pozytywnych

wyników wzmacniania. Bardzo istotnym problemem jest jednakże inhibicja tlenowa. W przypadku dostępu tlenu do środowiska reakcji następuje znaczne obniżenie wydajności polimeryzacji, a w rezultacie niejednorodne wzmocnienie kamienia. W trakcie impregnacji, jak również bezpośrednio po nasyceniu kamienia, do momentu całkowitego przereagowania monomeru należy bezwzględnie uniemożliwić dostęp tlenu do środowiska polimeryzacji. Dobre rezultaty daje impregnacja przez całkowite zanurzenie i przechowywanie nasyconych próbek w izolacji, w atmosferze par rozpuszczalnika przez 3 doby.

Stwierdzono, że roztwory monomeru łatwo wnikają w strukturę wapienia pińczowskiego, jednakże mają stosunkowo krótki okres żywotności (czas od zmieszania składników do początku procesu żelowania) wynoszący 4—6 godzin, co może utrudniać lub uniemożliwiać nasycenie dużej masy kamienia.

Ze względu na obniżenie wydajności polimeryzacji w kamieniu, spowodowane wewnętrzną inhibicją tlenową (obecność powietrza w porach wapienia) i odbieraniem ciepła reakcji, wzmocnienie strukturalne osiągnięto tylko w przypadku impregnacji roztworami o większym stężeniu monomeru (30, 40%). W obu wypadkach stężenie izopropanolu wynosiło 55%, a octanu etylu odpowiednio 15% w roztworze zawierającym 30% monomeru oraz 5% w czterdziestoprocentowym roztworze metakrylanu metylu.

Impregnacja roztworami monomeru w małym stopniu powoduje, w wyniku polimeryzacji i wytrącenia polimeru, zmniejszenie porowatości wapienia, znacznie polepszając jego własności mechaniczne.

V. WNIOSKI DOTYCZĄCE METODY WZMACNIANIA KAMIENIA NA DRODZE POLIMERYZACJI METAKRYLANU METYLU W ROZTWORACH

Mimo uzyskania pozytywnych rezultatów wzmacniania impregnacja kamienia roztworami monomeru o ustalonych parametrach nie może znaleźć szerokiego zastosowania w praktyce, ze względu na szereg wad:

— możliwość inhibitowania reakcji polimeryzacji przez tlen atmosferyczny,

— małą możliwość regulacji stężeń roztworów impreguracyjnych,

— stosunkowo krótką żywotność roztworów impreguracyjnych.

Opracowana metoda wzmacniania kamienia na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworach może być zastosowana jedynie w przypadku małych obiektów, pozwalających na szybką impregnację przez całkowite zanurzenie w kąpeli.

Daniel Kwiatkowski

STUDIES ON CONSOLIDATION OF LIMESTONE FROM PIŃCZÓW
WITH THE METHOD OF METHYL METHACRYLATE
POLYMERIZATION IN SOLUTIONS

(Summary)

The aim of the investigation was to determine the possibility of limestone consolidation (strengthening) using process of methyl methacrylate polymerization in solutions at room temperature. The polymerization reaction was initiated with benzoyl peroxide and activated with *N,N*-dimethyl-*para*-toluidine. There was used constant concentration (3%) of initiator-activator in relation to monomer at molar proportions of both compounds. In the result of methyl methacrylate polymerization in mixtures of solvents, the effect of polymer gelation has been observed. It has been stated that the best results of polymerization, under conditions examined, (high reaction yield, small content of soluble fractions of polymer) are achieved at use of mixture of liquids non-solving (isopropanol) and solving (ethyl acetate) the polymer. Depending on methyl methacrylate concentration, the solutions gelation occurs at different amounts of solvent of polymer forming in the reaction medium. Studies on the monomer polymerization inside the stone structure have confirmed the possibility of effective consolidation. The necessary condition is, however, maximum reduction of oxygen inhibition which considerably decreases the reaction yield. The structural consolidation of stone has been obtained only in the case of polymerization in limestone samples impregnated by complete dipping in monomer solutions of concentration 30—40%. The impregnating solutions have, however, relatively short lifetime what can hinder or make impossible impregnation of great stone mass. Regarding many faults, the presented method of stone consolidation can not have wide practical application.