

Domasłowski, Wiesław / Łukaszewicz, Jadwiga

Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi : część III : badania nad zastosowaniem żywicy paraloid B-72 oraz polimetakrylanu (...)

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9 (112),
3-44

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

Wiesław Domasłowski, Jadwiga Łukaszewicz

BADANIA NAD STRUKTURALNYM WZMACNIANIEM WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO TERMOPLASTYCZNYMI ŻYWICAMI SZTUCZNYMI

Część III

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM ŻYWICY PARALOID B-72 ORAZ POLIMETAKRYLANU METYLU

Zarys treści. Praca zawiera wyniki badań nad wzmocnieniem wapienia pińczowskiego roztworami termoplastycznych żywic sztucznych. W poprzednich dwu częściach podano rezultaty doświadczeń dotyczące polimetakrylanu butylu¹ oraz częściowe wyniki badań z żywicą paraloid B-72 i polimetakrylanem metylu (PMM)². Część niniejsza zawiera dalsze wyniki eksperymentów³ z dwiema ostatnimi żywicami. Dotyczą one wzmocnienia wapienia roztworami żywic w acetonie, octanie etylu i n-butylu, benzenie, chlorobenzenie i dioksanie.

Przeprowadzone w ramach referowanych obecnie badań doświadczenia ze wspomnianymi roztworami pozwoliły lepiej poznać przyczyny migracji żywic w obrębie wzmocnianego w ten sposób wapienia. Ponad-

¹ W. Domasłowski, J. Lehmann, *Recherches sur l'affermissement structurel des pierres au moyen de solutions de resines thermoplastiques*, Bolonia 1971; W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmocnieniem wapienia pińczowskiego polimetakrylanem butylu*, *Ochrona Zabytków*, 4/1976; W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmocnieniem termoplastycznymi żywicami sztucznymi. Część I. Badania nad zastosowaniem polimetakrylanu butylu*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo VII*, Toruń 1979.

² W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmocnieniem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi. Część II. Badania nad zastosowaniem żywicy Paraloid B-72 oraz polimetakrylanu metylu*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo VIII*, Toruń 1979.

³ Doświadczenia dotyczące zdolności przemierzania się cieczy organicznych w wapieniu w kierunku poziomym wykonała mgr Jadwiga Łukaszewicz. Pozostałe eksperymenty przeprowadził st. tech. Krzysztof Lisek.

to określono wytrzymałość mechaniczną wzmocnionego wapienia, jego odporność na działanie wody, zdolność kapilarnego wznoszenia się wody oraz rozpuszczalników organicznych i roztworów a także nasiąkliwość i porowatość otwartą tego kamienia. Badania te prowadzone były na zlecenie PP Pracowni Konserwacji Zabytków.

I. ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO WZNOSZENIA SIĘ ROZTWORÓW ŻYWIC W WAPIENIU

Przeprowadzono badania nasycając wapień na drodze podciągania kapilarnego za pomocą roztworów żywic w octanie etylu i n-butylu, benzenie, chlorobenzenie i dioksanie. Stanowią one uzupełnienie doświadczeń, jakie przeprowadzono poprzednio przy użyciu roztworów w acetonie, trójchloroetylenie, chlorku etylenu, butanonie, ksylenie, toluenie i dwumetyloformamidzie. Poza tym użyto roztworów acetonowych o różnym stężeniu.

Zbadano kapilarne wznoszenie się roztworów oraz nasiąkliwość wapienia. Doświadczenie wykonano zanurzając na głębokość 1 cm próbki o wymiarach 5×5×5 cm. Określono czas wznoszenia się roztworów na wysokość 4 cm. Wyniki zestawiono w tab. 1, 2, 3 i 4.

Tabela 1

Wpływ rozpuszczalników na nasiąkliwość i szybkość kapilarnego wznoszenia się w wapieniu dziesięcioprocentowych roztworów żywicy B-72

Rozpuszczalnik	Nasiąkliwość w %	Czas (w min) kapilarnego wznoszenia do wys. (w cm)				Wysokość wzniesienia się roztworu po 5 godz. w cm	Wysokość wzniesienia się roztworu po 24 godz. w cm
		1	2	3	4		
octan etylu	18,3	13	50	103	167	—	—
octan n-butylu	17,6	15	77	155	243	—	—
benzen	17,3	23	90	197	253	—	—
chlorobenzen	21,4	13	77	176	273	—	—
dioksan	19,4	27	118	243	—	3,4	całkowicie

Tabela 2

Wpływ rozpuszczalników na nasiąkliwość i zdolność kapilarnego wznoszenia się w wapieniu dziesięcioprocentowych roztworów PMM

Rozpuszczalnik	Nasiąkliwość w %	Czas (w min) kapilarnego wzniesienia się roztworu do wysokości (w cm)				Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz. (w cm)	Wysokość wzniesienia się roztworu po 24 godz. (w cm)
		1	2	3	4		
octan etylu	17,8	80	247	—	—	2,6	całkowicie
octan n-butylu	13,3	ok. 300	—	—	—	0,9	2,6
benzen	18,2	4,2	135	280	—	3,6	całkowicie
chlorobenzen	21,1	35	145	303	—	3,3	całkowicie
dioksan	19,0	75	260	—	—	2,4	całkowicie

Tabela 3

Wpływ stężenia żywicy B-72 w acetonie na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu

Stężenie roztworu w %	Czas (w min) kapilarnego wznoszenia się roztworów do wys. (w cm)				Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz. (w cm)	Wysokość wzniesienia się roztworu po 24 godz. (w cm)	Nasiąkliwość kostek roztworami w %
	1	2	3	4			
5	4	16	30	50	—	—	14,7
10	10	40	76	121	—	—	16,5
15	30	91	189	255	—	—	16,7
20	68	210	—	—	2,5	próbki nasycone całkowicie	16,9

Tabela 4

Wpływ stężenia PMM w acetonie na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu

Stężenie roztworu w %	Czas (w min) kapilarnego wznoszenia się roztworu do wysokości (w cm)				Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz. (w cm)	Wysokość wzniesienia się roztworu po 24 godz.	Nasiąkliwość kostek roztworami w %
	1	2	3	4			
5	7	25	55	88	—	—	14,9
10	104	280	—	—	2,3	próbki nasycone całkowicie	16,3
15	—	—	—	—	—	4—5 mm	5,8
20	—	—	—	—	—	2—3 mm	2,7

Jak wynika z tab. 1, dziesięcioprocentowy roztwór żywicy B-72 w octanie etylu ma zbliżoną zdolność wznoszenia się do dziesięcioprocentowego roztworu w butanionie (cz. II, tab. 3) co wypływa ze zbliżonych lepkości tych roztworów (cz. II, tab. 1). Roztwory w octanie butylu, benzenie i chlorobenzenie można natomiast porównać do roztworów w ksylenie, trójchloroetylenie, chlorku etylenu i toluenie (cz. III, tab. 3). Także w tym przypadku odzwierciedleniem czasu wznoszenia się roztworów są ich lepkości. Roztwór w dioksanie, którego czas wznoszenia się nie ma odpowiednika w poprzednich badaniach, ma wyraźnie wyższą lepkość od omówionych roztworów.

Nasiąkliwość próbek roztworami B-72 można uznać za maksymalną dla danych warunków. Różnice nasiąkliwości są wynikiem odmiennych gęstości roztworów.

Rozpatrując zdolności wznoszenia się roztworów PMM (cz. II, tab. 2), możemy szukać analogii dzieląc i w tym przypadku roztwory na 3 grupy. Roztwory w benzenie i chlorobenzenie mają odpowiedniki w roztworach w trójchloroetylenie, roztwory w octanie etylu w chlorku etylu i toluenie, a roztwór w octanie butylu w ksylenie (cz. II, tab. 4). Porównując lepkości poszczególnych roztworów (cz. II, tab. 1), widzimy pewne różnice, które nie pozwalają na stwierdzenie bezpośredniego wpływu tego czynnika na szybkość wznoszenia się niektórych roztworów (np. w dioksanie i chlorobenzenie).

Z pomiaru nasiąkliwości próbek wynika, że wszystkie zostały całkowicie nasycone z wyjątkiem roztworu w octanie butylu, który wzniósł się w czasie 24 godzin na wysokość 2,6 cm.

Śledząc wpływ stężenia roztworów żywic w acetonie na szybkość ich kapilarnego wznoszenia się stwierdzamy, że roztwory B-72 (cz. III, tab. 3) wznoszą się znacznie szybciej od roztworów o tych samych stężeniach w trójchloroetylenie i toluenie (cz. II, tab. 5 i 6). Porównując stwierdzamy, że roztwór piętnastoprocentowy w acetonie wznosi się ze zbliżoną szybkością do dziesięcioprocentowego roztworu w toluenie, a roztwór dwudziestoprocentowy przemieszczał się z szybkością zbliżoną do roztworu piętnastoprocentowego w trójchloroetylenie.

Roztwory PMM w acetonie (cz. III, tab. 4) wykazywały natomiast mniejszą zdolność wznoszenia się w wapieniu niż analogiczne roztwory w trójchloroetylenie i zbliżoną do roztworów w toluenie (cz. II, tab. 7, 8).

Próbki wapienia, które zostały nasycone roztworami B-72 i PMM, całkowicie wykazały maksymalną nasiąkliwość (cz. III, tab. 3 i 4).

II. ROZMIESZCZENIE ŻYVIC W STRUKTURZE WAPIENIA

Podobnie jak w poprzednich doświadczeniach badano rozmieszczenie żywic w strukturze wapienia, działając kwasem solnym (30 min) na płytki wapienia wycięte ze środka kostek.

Zbadano wpływ rozpuszczalników i stężenia roztworów acetonowych oraz wpływ sposobu nasycania próbek na proces migracji. Aby uniknąć błędów w interpretacji badanego zjawiska, sprawdzono także wpływ czasu wytrawiania płytek na rozłożenie żywicy w strukturze kamienia.

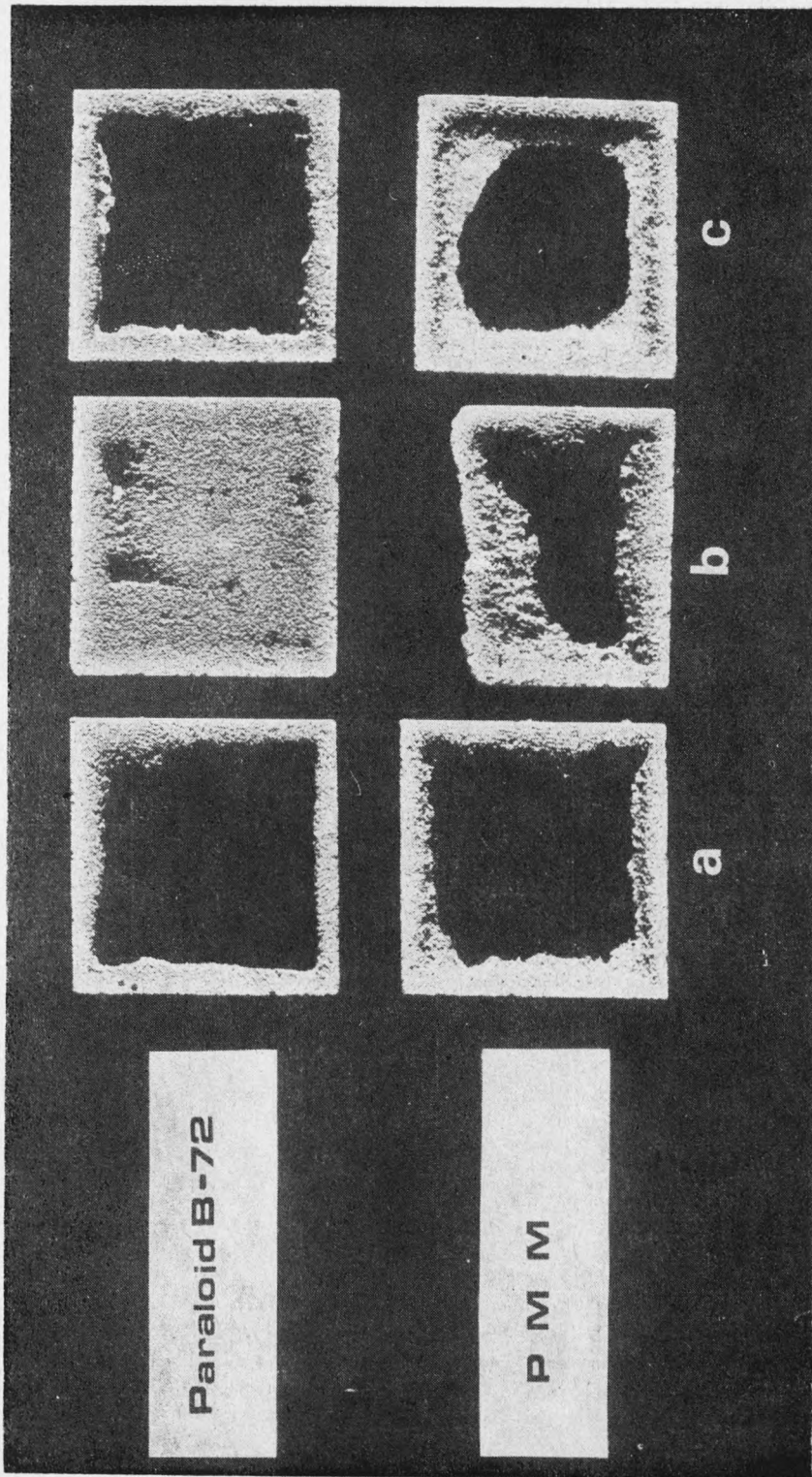
1. WPŁYW ROZPUSZCZALNIKÓW I STĘŻENIA ROZTWORÓW

Rezultaty wytrawiania ilustrują fotografie nr 1, 2 i 3.

Na podstawie uzyskanych rezultatów wytrawiania (fot. 1 i 2) stwierdzamy, że migracja żywic wystąpiła w próbkach nasycanych żywicami w octanie etylu i butylu oraz w dioksanie. Brakiem migracji, a w zasadzie minimalną migracją, charakteryzują się żywice w benzenie i chlorobenzenie.

Na tej podstawie możemy przypuszczać, że o migracji nie decydował czas wznoszenia się roztworów (cz. III, tab. 1, 2), lepkość roztworów (cz. II, tab. 1), lecz właściwości rozpuszczalników.

W przypadku roztworów acetonowych (fot. 3) możemy stwierdzić, że ich lepkość wzrastająca wraz ze stężeniem wywiera wpływ na ograniczenie migracji żywic do powierzchni próbek, niemniej jednak jest ona niewystarczająca dla całkowitego zahamowania tego zjawiska. Nawet w przypadku dwudziestoprocentowego roztworu żywicy B-72, o dużej lepkości, obserwujemy znaczną migrację, czego obrazem jest całkowite rozpuszczenie wapienia w środkowej partii płytki, oraz w stopniowym

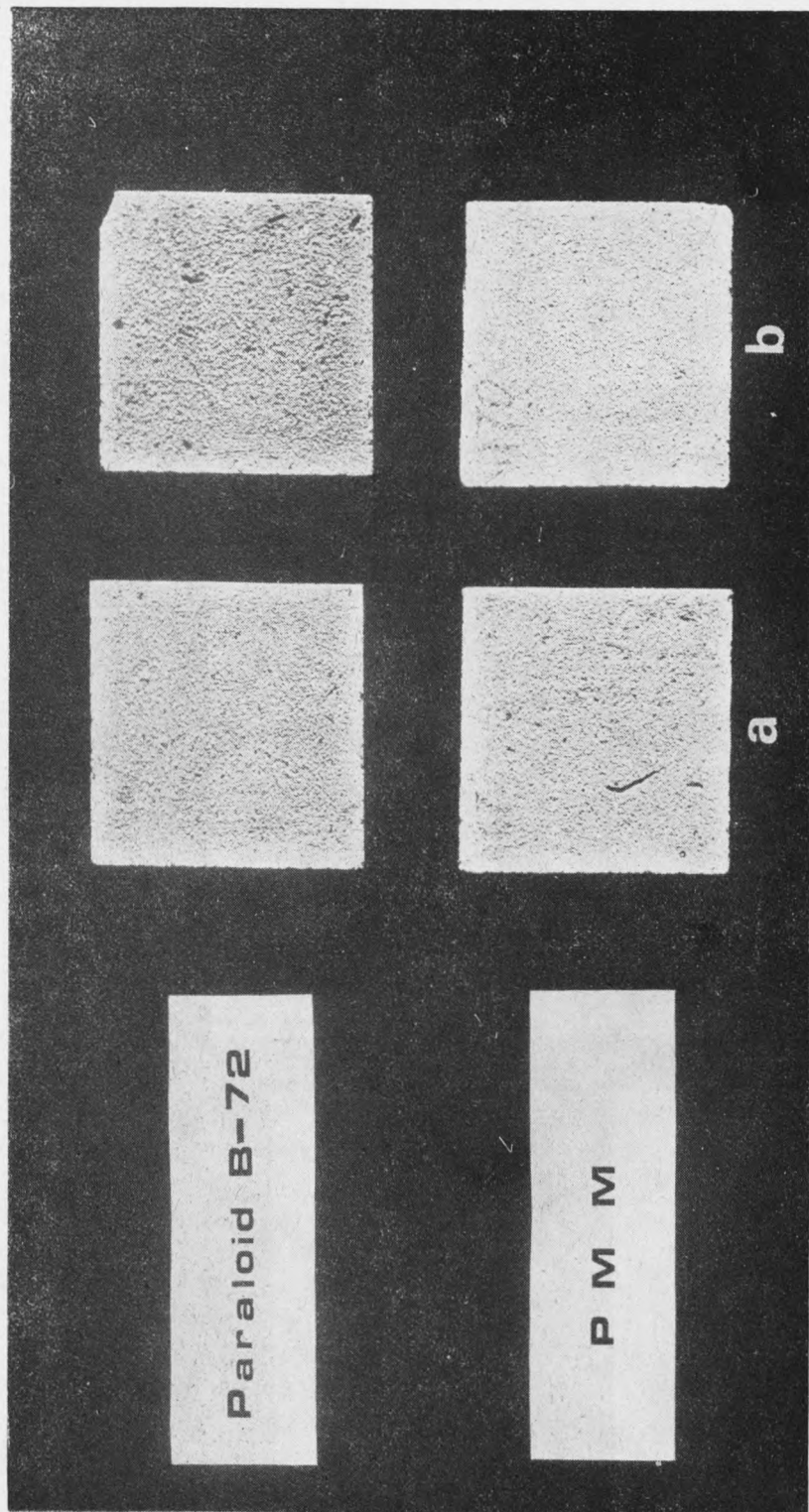


Paraloid B-72

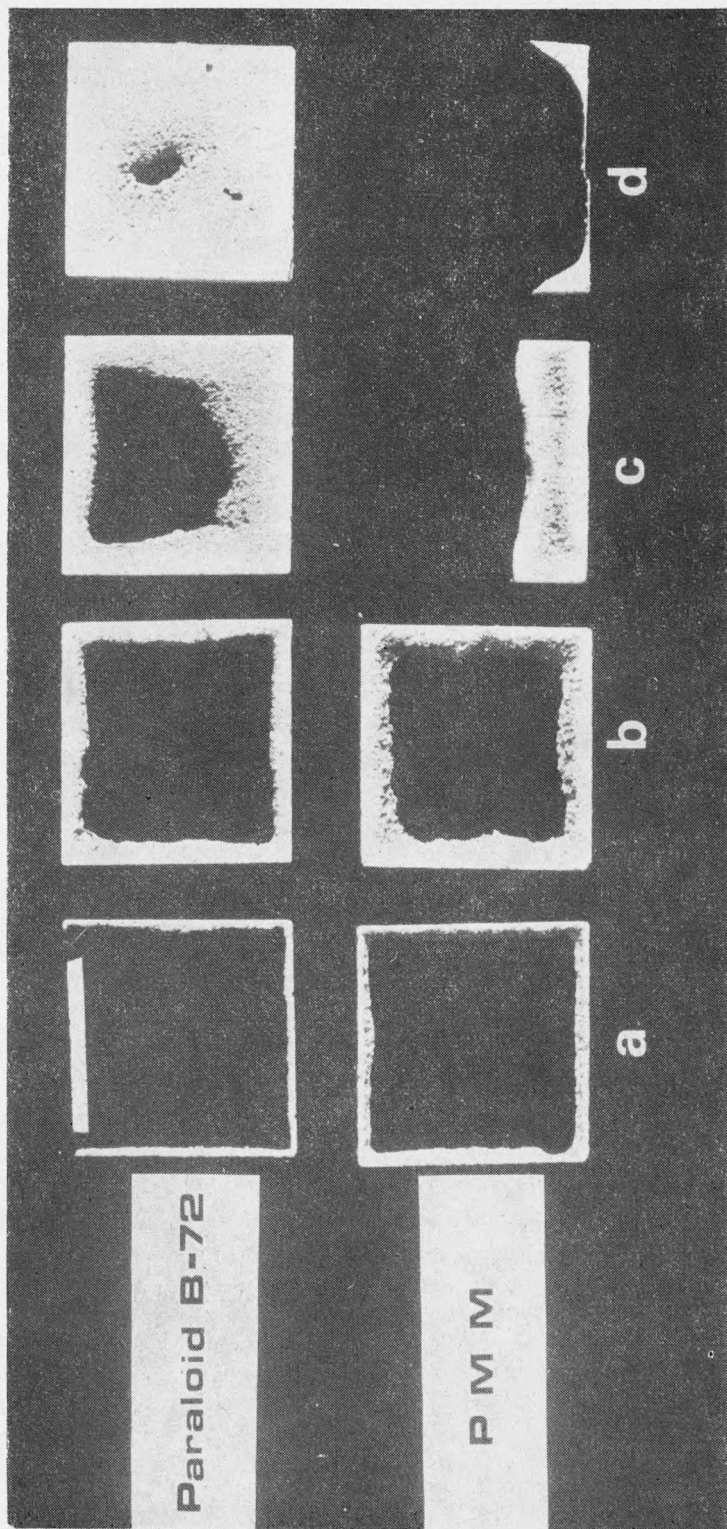
P M M

a b c

Fot. 1. Rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia nasyconego roztworami żywicy w różnych rozpuszczalnikach. Stężenie roztworów — 10%. Rozpuszczalniki: a — octan eylu, b — octan butylu, c — dioksan



Fot. 2. Rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia nasyconego roztworami żywic w różnych rozpuszczalnikach. Stężenie roztworów — 10%. Rozpuszczalniki: a — benzen, b — chlorobenzen



Fot. 3. Rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia nasyconego acetonowymi roztworami B-72 i PMM o różnych stężeniach. Stężenie roztworów: a — 5%, b — 18%, c — 15%, d — 20%

zagęszczaniu się żywicy w porach wapienia ukierunkowanym od środka do powierzchni próbki.

Podobne zjawisko zachodziło w próbkach nasyconych piętnastoprocentowym roztworem PMM, nie wykazał on zdolności kapilarnego wznoszenia się w wapieniu z uwagi na dużą lepkość i zagęszczenie się w porach kamienia wskutek odparowywania lotnego acetonu. Niemniej jednak w częściowo nasyconej płycie widać wyraźnie mniejszą akumulację żywicy w jej partii środkowej.

2. WPŁYW SPOSOBU NASYCANIA PRÓBEK NA PROCES MIGRACJI ŻYWIC

Ponieważ w wyniku nasycania próbek na drodze kapilarnego podciągania roztworów przez próbki częściowo zanurzone zachodzą niekorzystne zjawiska (odparowywanie lotnych rozpuszczalników, nasycanie przede wszystkim kapilar o większych przekrojach), postanowiono zbadać, jaki wpływ na proces migracji będzie miało nasycenie próbek w kąpieli. Wykonano je zanurzając próbki do $\frac{1}{4}$ wysokości, po 2 godzinach dodano roztwór w takiej ilości, aby zanurzyć próbki do $\frac{1}{2}$ i po dalszych 2 godzinach uzupełniono roztwór przykrywając nim próbki warstwą 1 cm. Proces prowadzono przez 24 godziny, stosując do nasycania dziesięcioprocentowe roztwory PMM w acetonie, butanonie i dwumetyloformamidzie, a więc w rozpuszczalnikach, w których żywica ulega migracji. Wyniki ilustruje fot. 4.

Ze zdjęcia wynika, że długotrwałe nasycanie próbek wapienia w kąpieli nie zapobiegło migracji PMM do porów powierzchniowych, niemniej jednak okazała się ona mniejsza niż w przypadku krótkotrwałego nasycania kapilarnego (cz. II, fot. 2, 3).

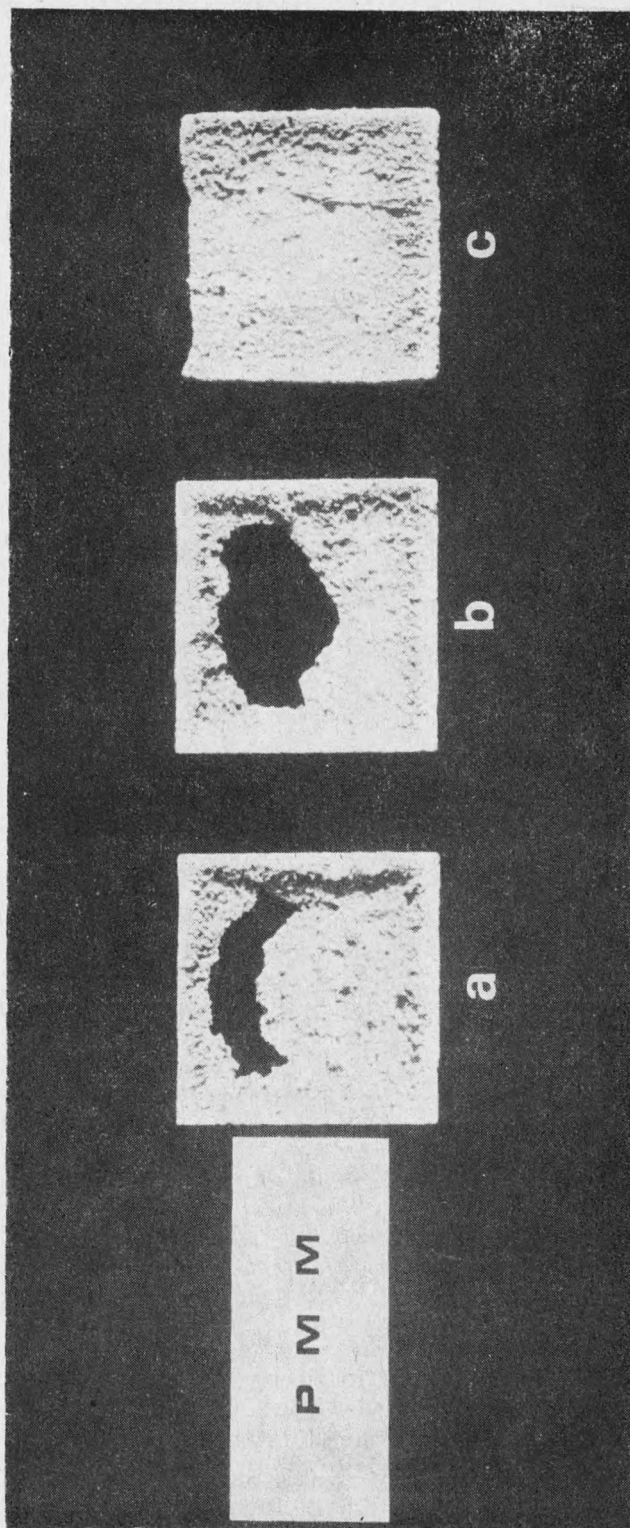
3. WPŁYW CZASU WYTRAWIANIA WAPIENIA NA INTERPRETACJĘ ZJAWISKA MIGRACJI ŻYWIC

Rozpuszczanie wapienia w kwasie solnym zachodzi bardzo szybko w partiach pozbawionych żywicy i ze zmniejszającą się szybkością, wraz ze wzrostem stężenia żywicy, w porach kamienia. Chcąc przekonać się, jaki wpływ na interpretację ma czas wytrawiania płytek, przedłużono ich wytrawianie do 60 i 120 minut. Doświadczenie wykonano na próbkach nasyconych roztworami w różnych rozpuszczalnikach, jak też o zmiennym stężeniu (cz. II).

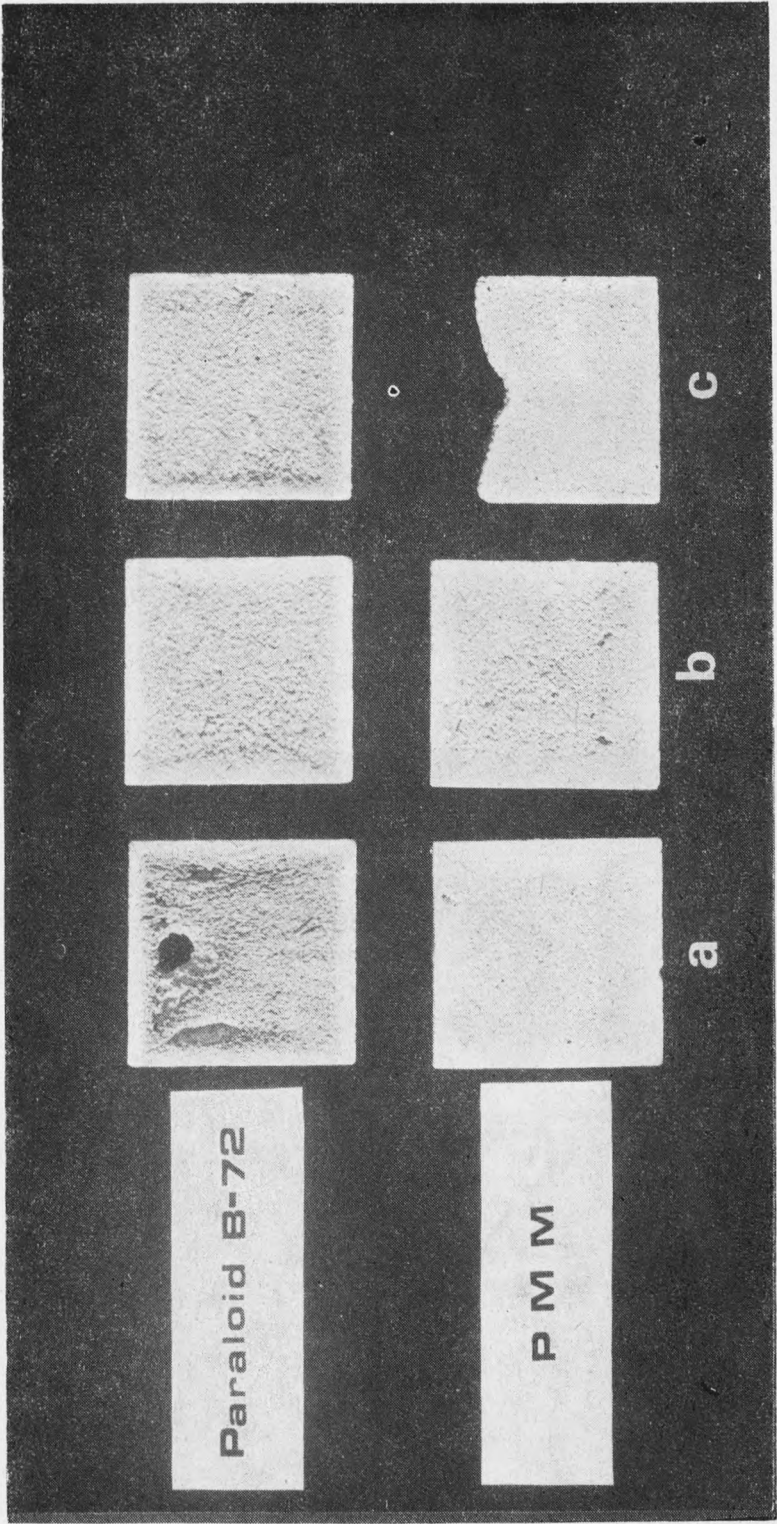
a. Wytrawianie wapienia nasyconego roztworami w różnych rozpuszczalnikach

Wyniki przedstawiają fot. 5 i 6.

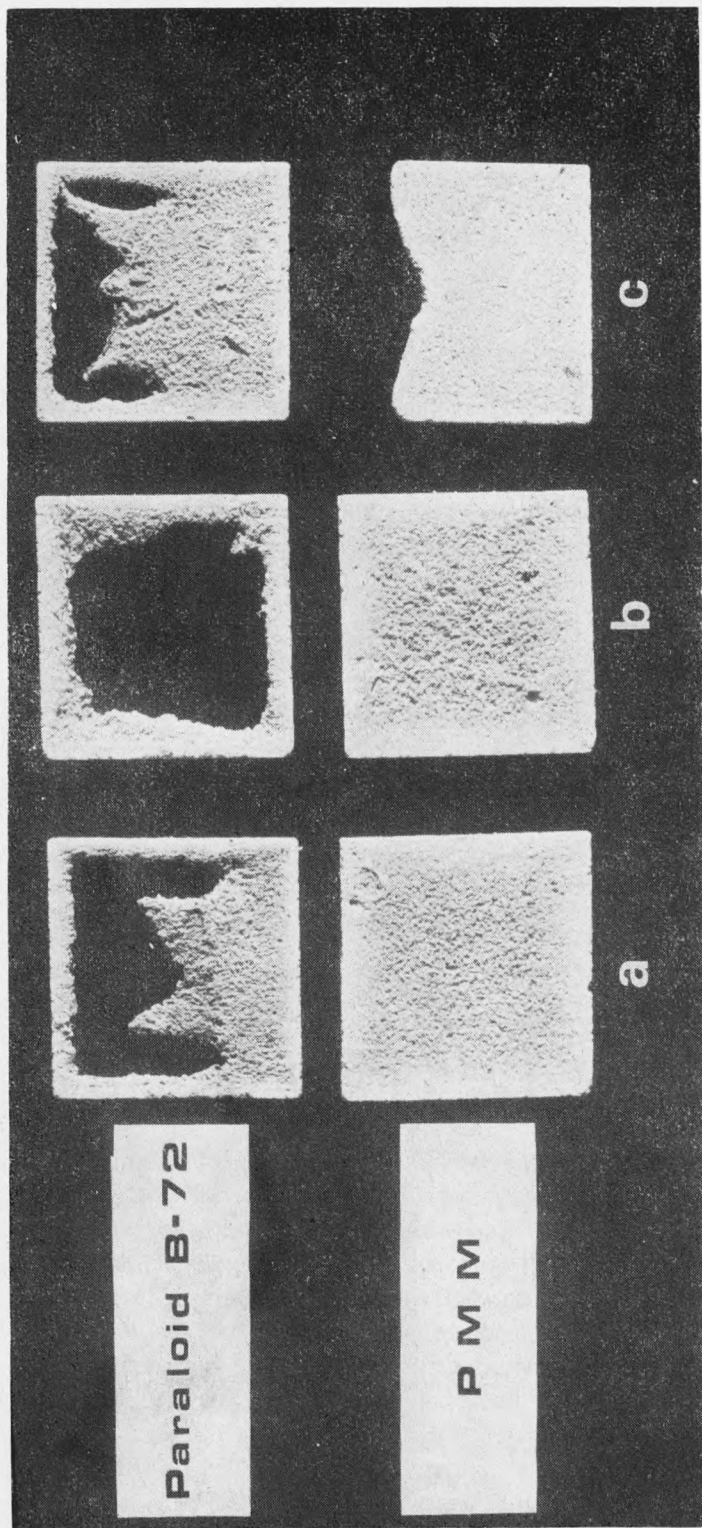
Ze zdjęć wynika, że wraz z czasem wytrawiania uwidaczniają się różnice w zagęszczaniu żywicy w porach wapienia. Szczególnie jest to



Fot. 4. Wpływ nasycania wapienia na drodze całkowitego zanurzenia na migrację PMM. Steżenie rozтворów — 10%, Rozpuszczalniki: a — aceton, b — butanon, c — dwumetyloformamid



Fot. 5. Płytki wapienia wzmocnionego przy pomocy roztworów żywicy w różnych rozpuszczalnikach po wytrawieniu przez 60 min. Stężenie roztworów — 10%. Rozpuszczalniki: a — trójchloroetylen, b — chlorek etylenu, c — ksylen



Fot. 6. Plytki wapienia wzmocnionego przy pomocy roztworów żywic w różnych rozpuszczalnikach po wytrawieniu przez 120 min. Steżenie roztworów — 10%. Rozpuszczalniki: a — trójchloroetylen, b — chloroek etyleny, c — ksylen

widoczne w przypadku próbek wzmocnionych roztworami B-72. Pozornie jednorodne próbki (cz. II, fot. 2 i 3) ujawniają niejednorodne rozmieszczenie żywicy po 60 minutach wytrawiania (fot. 5), a po 120 minutach następuje prawie całkowite rozpuszczenie ich partii środkowych (fot. 6). Świadczy to o mniejszym zagęszczeniu żywicy w tych partiach, gdyż kwas atakuje przede wszystkim te miejsca, w których w ogóle nie występuje żywica, a następnie te, w których jest jej najmniejsze zagęszczenie.

b. Wytrawianie wapienia nasyconego roztworami o różnym stężeniu

Wyniki wytrawiania próbek nasyconych roztworami w toluenie i trójchloroetylenie widoczne są na zdjęciach 7, 8, 9 i 10.

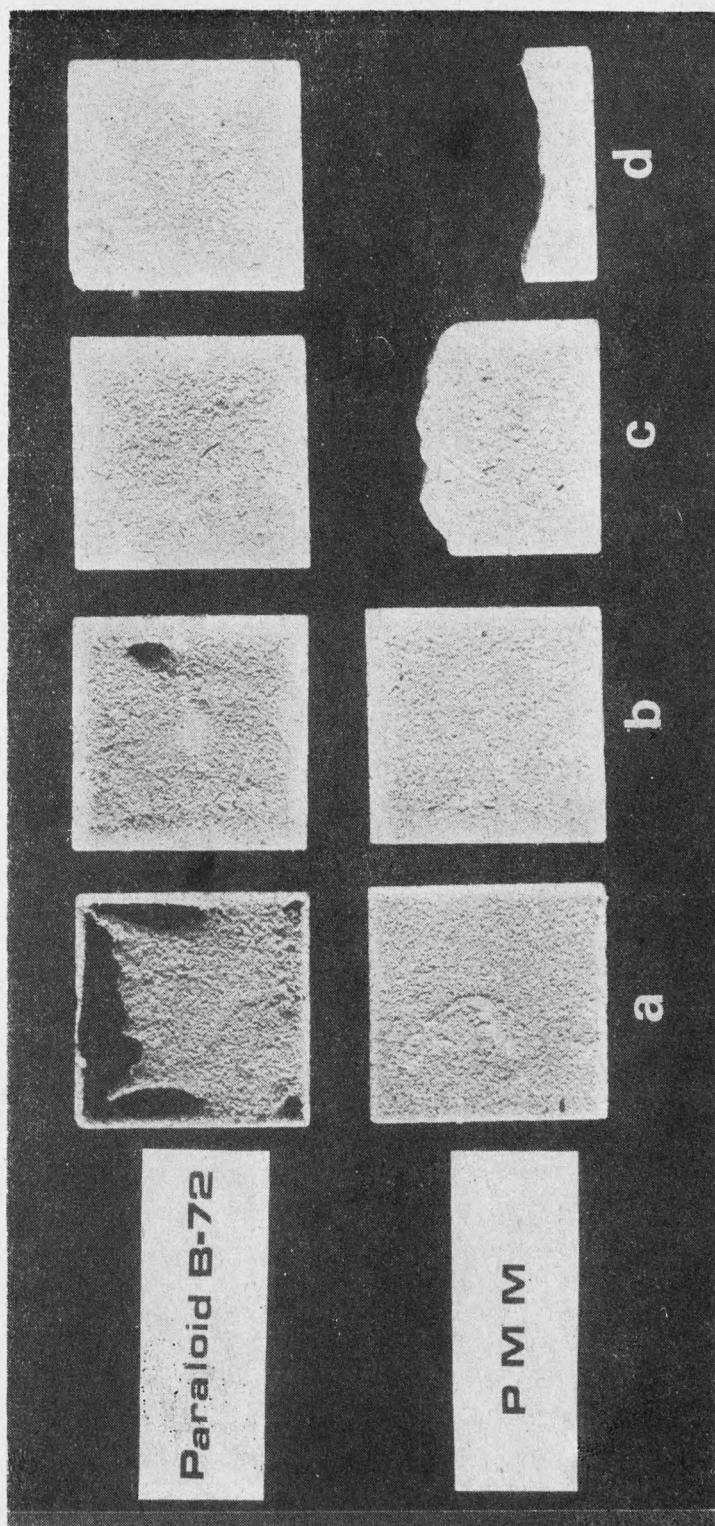
Widać, że wielostopniowe wytrawianie próbek pozwala także na dokładniejszą interpretację rozmieszczenia żywicy w strukturze wapienia. Płytki wytrawiane przez 30 min (cz. II, fot. 5 i 6), nie wykazywały oznak migracji (z wyjątkiem nasyconych pięcioprocentowym roztworem B-72 w trójchloroetylenie), co pozwoliło na stwierdzenie pozytywnego wpływu toluenu i trójchloroetyleny. Jak wynika z fot. 7, po 60 minutach ujawniły się miejsca, w których akumulacja żywicy była mniejsza, a po 120 min proces ten uległ powiększeniu. Nawet w próbkach, w których nie powstały „dziury”, obserwujemy powiększającą się z czasem wytrawiania porowatość w wewnętrznych partiach płytek. Doświadczenie pozwala stwierdzić, że pomimo osadzenia się żywicy — w całej strukturze wapienia jest ona rozłożona nierównomiernie.

III. WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA WAPIENI

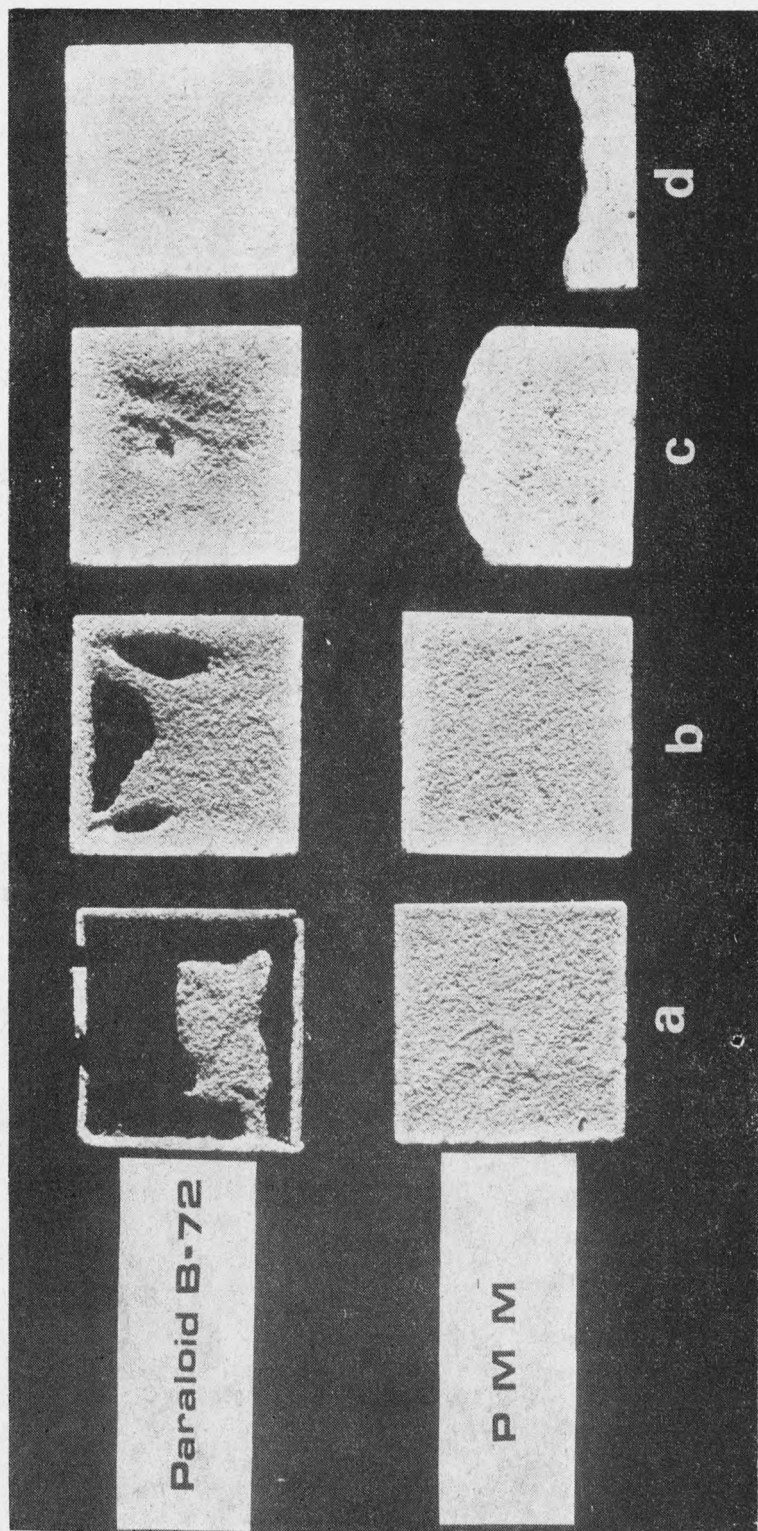
Wysuszone do stałego ciężaru próbki wapienia poddano zgniataniu w prasie hydraulicznej o nacisku regulowanym do 30 ton. Zbadano wpływ rozpuszczalników żywic oraz stężenia roztworów. W tabelach 5, 6, 7 i 8 podano wyniki średnie z trzech pomiarów.

Z tabeli wypływają ciekawe wnioski, a mianowicie, że zarówno rodzaj rozpuszczalnika, jak i rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia nie mają dużego wpływu na wytrzymałość wapienia. O wzroście wytrzymałości decyduje wyłącznie stężenie roztworu (tab. 7 i 8). Można nawet z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że zagęszczenie żywic wskutek migracji (roztwory w acetonie, butanonie, DMF) wpływa korzystnie na wytrzymałość wapienia.

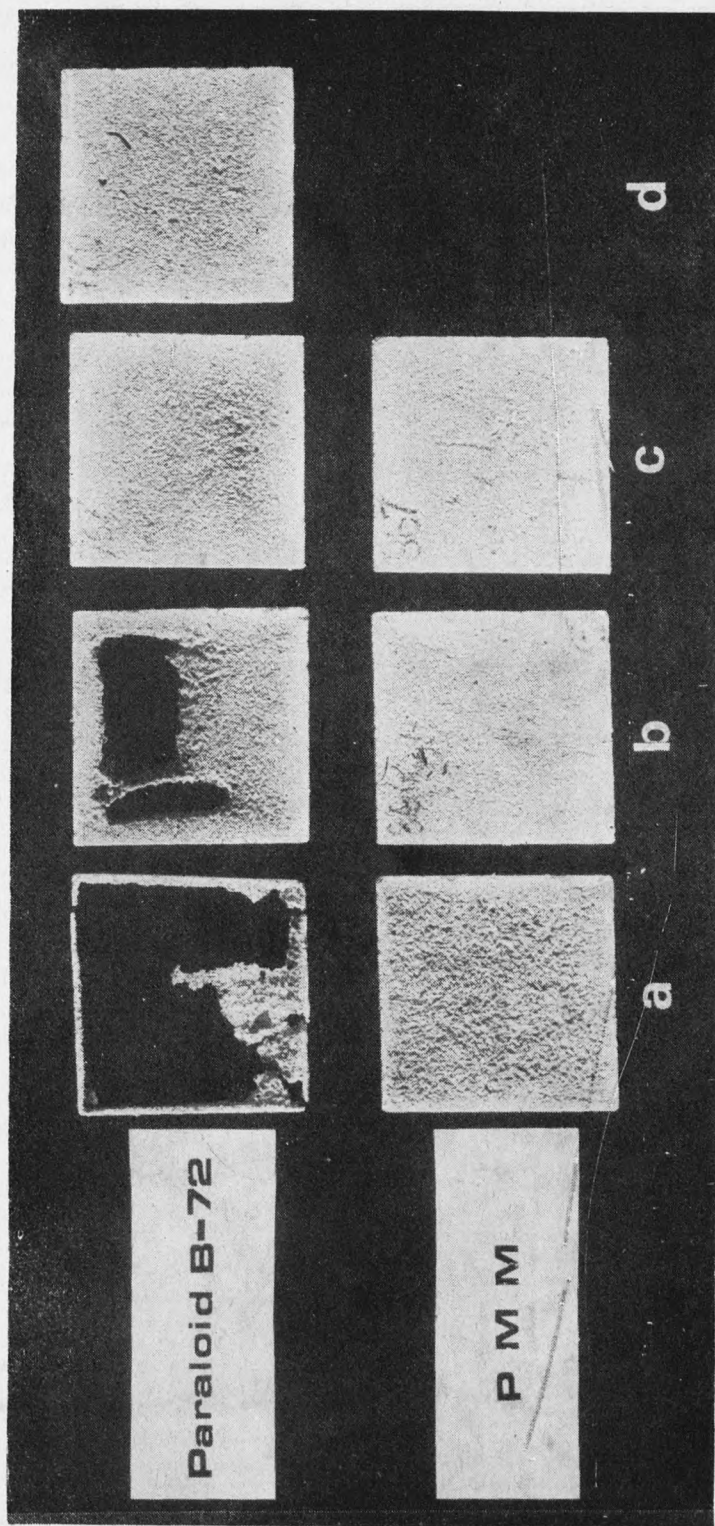
Porównując średnią wytrzymałość wszystkich próbek wzmocnionych dziesięcioprocentowymi roztworami B-72 i PMM stwierdzamy, że jest ona zbliżona, i dla B-72 wynosi 173 kG/cm², a dla PMM 168 kG/cm².



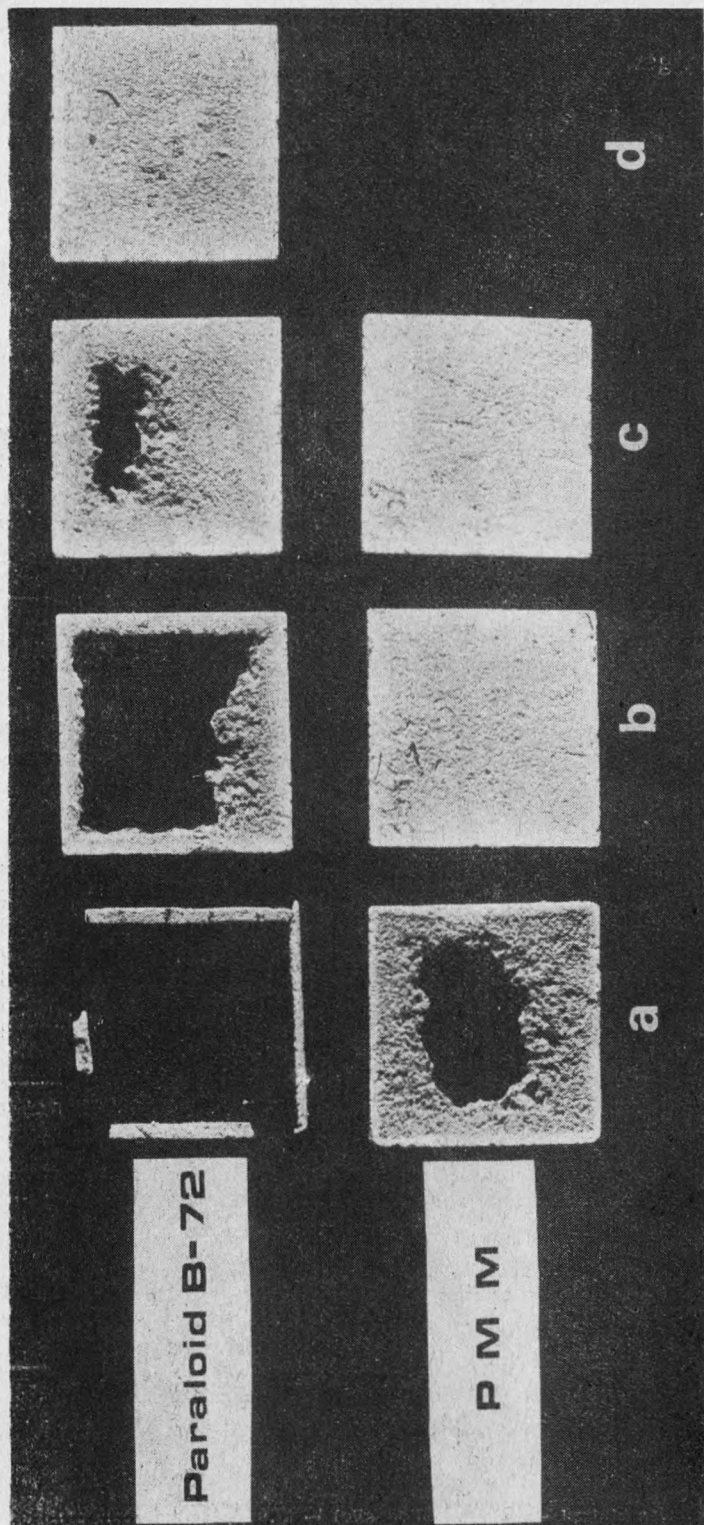
Fot. 7. Płytki wapienia wzmocnionego rozтворami żywicy w toluenie o różnych stężeniach po wytrawieniu przez 60 min. Stężenie rozтворów: a — 5%, b — 10%, c — 15%, d — 20%



Fot. 8. Płytki wapienia wzmocnionego roztworami żywicy w toluenie o różnych stężeniach po wytrawieniu przez 120 min. Stężenie roztworów: a — 5%, b — 10%, c — 15%, d — 20%



Fot. 9. Płytki wapienia wzmocnionego roztworami żywicy w tróchloroetylenie o różnym stężeniu po wytrawieniu przez 60 min. Stężenie roztworów: a — 5%, b — 10%, c — 15%, d — 20%



Fot. 10. Płytki wapienia wzmocnionego roztworami żywicy w trójchloroetylenie o różnym stężeniu po wytrawieniu przez 120 min
Stężenie roztworów: a — 5%, b — 10%, c — 15%, d — 20%

Wytrzymałość wapienia wzrosła wskutek wprowadzenia żywic od 71⁰/₀ (roztwory pięcioprocentowe) do 194⁰/₀ (roztwory dwudziestoprocentowe). Są to średnie obliczone na podstawie wszystkich próbek. Biorąc pod uwagę początkową wytrzymałość wapienia oraz jej wzrost wskutek wzmocnienia, możemy sformułować następujący wzór, pozwalający na przybliżone określenie wytrzymałości wapienia nasyconego roztworami o dowolnym stężeniu:

$$R\acute{s}c_x = y + x \left(11,7 = 1,1 \frac{x}{5} \right),$$

gdzie $R\acute{s}c$ — wytrzymałość w kG/cm^2 , x — stężenie roztworu w $g/100\ cm^3$ roztworu, y — wytrzymałość nie wzmocnionego wapienia w kG/cm^2 .

Tabela 5

Wpływ rozpuszczalników żywic na wytrzymałość mechaniczną wapienia wzmocnionego dziesięcioprocentowymi roztworami B-72

Rozpuszczalnik	$R\acute{s}c$ w kG/cm^2	Wzrost $R\acute{s}c$ w stosunku do próbki kontrolnej w %	Porównanie $R\acute{s}c$ z próbkami wzmocnionymi roztworem w toluenie w %
aceton	169	125	-0,9
butanon	196	161	15,3
DMF	180	140	5,6
toluen	170	127	—
ksylen	163	117	—
trójchloroetylen	168	124	—
chlorek etylenu	166	121	—
próbki kontrolne	75	—	—

Tabela 6

Wpływ rozpuszczalników żywic na wytrzymałość mechaniczną wapienia wzmocnionego dziesięcioprocentowymi roztworami PMM

Rozpuszczalnik	$R\acute{s}c$ w kG/cm^2	Wzrost $R\acute{s}c$ w stosunku do próbki kontrolnej w %	Wzrost $R\acute{s}c$ w stosunku do próbek wzmocnionych roztworem w toluenie w %
aceton	176	135	24,0
butanon	198	164	38,9
DMF	171	128	19,7
toluen	143	91	—
ksylen	165	120	—
trójchloroetylen	149	99	—
chlorek etylenu	172	129	—
próbki kontrolne	75	—	—

Tabela 7
Wpływ stężenia roztworów B-72 na wytrzymałość wapienia

Stężenie roztworu w %	Rśc ₁ próbek wzmocnionych roztworami w acetonie w kG/cm ²	Rśc ₂ próbek wzmocnionych roztworami w toluenie w kG/cm ²	Wzrost Rśc ₁ w stosunku do Rśc ₂ w %
5	137	131	4,6
10	183	147	24,5
15	213	185	15,1
20	237	205	15,6

Tabela 8
Wpływ stężenia roztworów PMM na wytrzymałość wapienia

Stężenie roztworu w %	Rśc ₁ próbek wzmocnionych roztworami w acetonie w kG/cm ²	Rśc ₂ próbek wzmocnionych roztworami w toluenie w kG/cm ²	Wzrost Rśc ₁ w stosunku do Rśc ₂ w %
5	127	117	8,5
10	199	143	39,2

IV. ODPORNOŚĆ WAPIENIA NA DZIAŁANIE WODY

Badaniom poddano próbki wapienia wzmocnione pięcio-, dziesięcio-, piętnasto- i dwudziestoprocentowymi roztworami PMM w toluenie. Wyszuszone w temperaturze pokojowej do stałej masy próbki zanurzono w wodzie na 14 dni, a następnie zgniatano je w prasie o nacisku maksymalnym do 30 ton.

Wyniki zebrano w tabeli 9 i 10.

Tabela 9
Odporność wzmocnionych próbek wapienia na działanie wody (żywica — paraloïd B-72; rozpuszczalnik — toluen)

Stężenie roztworu w %	Rśc po 14 dobach nasycania wodą kG/cm ²	Spadek Rśc w stosunku do próbek wzmocnionych, suchych (tab. 7)	Wzrost Rśc w stosunku do próbek kontrolnych nasyconych wodą (14 dob) w %	Wzrost Rśc w stosunku do próbek kontrolnych suchych (75 kG/cm ²) w %
5	55,7	57,5	-5,0	-25,7
10	85,0	42,2	45,0	13,3
15	85,8	53,7	46,4	14,4
20	124,3	32,8	112,1	65,7
próbki kontrolne	58,6	21,9	—	—

Jak wynika z przytoczonych tabel, po czteremastodniowym nasyceniu próbek wodą tracą one od 27⁰/₀ do 57⁰/₀ swej wytrzymałości pierwotnej, tzn. w stanie suchym. Próbki kontrolne wykazały w przeprowadzonym doświadczeniu spadek znacznie mniejszy, co jednak należy przypisać

Tabela 10

Oporność wzmocnionych próbek wapienia na działanie wody (żywica — PMM; rozpuszczalnik — toluen)

Stężenie roztworu w %	Rśc po 14 dobach nasycania wodą kG/cm ²	Spadek Rśc w stosunku do próbek wzmocnionych, suchych (tab. 8) w %	Wzrost Rśc w stosunku do próbek kontrolnych nasyconych wodą (14 dob)	Wzrost Rśc w stosunku do próbek kontrolnych suchych (75 kG/cm ²)
5	85,1	27,3	45,2	13,5
10	90,2	37,0	53,9	20,3
próbki kontrolne	58,6	21,9	—	—

niejednorodności próbek, gdyż, jak wykazały badania poprzednie, spadek ten powinien wynosić powyżej 50⁰/. Pomimo to porównanie próbek wzmocnionych z próbkami kontrolnymi jest korzystne dla pierwszych. W zależności od stężenia użytego roztworu miały większą wytrzymałość na zginięcie po nasyceniu wodą od 45 do 112⁰/(B-72) i od 45 do 53⁰/(PMM).

Porównując wytrzymałość próbek wzmocnionych w stanie mokrym z kontrolnymi próbkami suchymi także stwierdzamy pozytywny wpływ wzmacniania. Z wyjątkiem próbki wzmocnionej pięcioprocentowym roztworem B-72, pozostałe miały od 13 do 65⁰/% większą wytrzymałość.

V. NASYCANIE WODĄ WZMOCNIONEGO WAPIENIA

Przeprowadzono badania zdolności kapilarnego podciągania wody przez wzmocniony wapień oraz określono jego nasiąkliwość i szybkość wysychania.

1. ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO WZNOŚZENIA SIĘ WODY WE WZMOCNIONYM WAPIENIU

Celem określenia zdolności kapilarnego podciągania wody przez wapień wzmocniony żywicami zanurzono próbki o wymiarach 5×5×5 cm w wodzie na głębokość około 10 mm i prowadzono proces obserwacji do 24 godzin. Próbki były zanurzone powierzchniami przeciwległymi do powierzchni nasycania roztworami, gdyż liczone się z możliwością większego uszczelnienia porów w tych partiach próbek, które były pierwotnie zanurzone w roztworach.

Obserwacja nie pozwoliła na stwierdzenie wznoszenia się wody zarówno w próbkach wzmocnionych żywicą B-72, jak PMM, co pozwoliło na sformułowanie wniosku, że przyczyną tego są ich dobre właściwości hydrofobowe. Celem potwierdzenia tego zanurzone częściowo w wodzie próbki ważono po 5 i 24 godzinach. Obliczoną na tej podstawie nasiąkliwość zestawiono w tab. 11.

Jak wynika z tabeli, woda nie przeniknęła do porów próbek, co potwierdza wniosek o dobrych własnościach hydrofobowych obu żywic.

Tabela 11

Nasiąkliwość wodą wzmocnionego wapienia badana na drodze częściowego zanurzenia próbek — w %
(próbki całe)

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	B-72		PMM	
	po 6 godz.	po 24 godz.	po 6 godz.	po 24 godz.
5	0,15	0,26	0,17	0,27
10	0,10	0,21	0,14	0,24
15	0,09	0,20	—	—
20	0,19	0,32	—	—
próbki kontrolne	16,04	16,35	—	—

Aby stwierdzić, czy cała struktura wapienia ma właściwości hydrofobowe, a nie tylko jego powierzchnia, przeprowadzono identyczne doświadczenia, poddając im przecięte na połowy próbki wzmocnionego wapienia. Obserwacje wznoszenia się wody prowadzono na płaszczyznach przecięcia próbek. Także i w tym przypadku istniały trudności odczytania wysokości wzniesienia się wody, toteż określono, podobnie jak w poprzednim doświadczeniu, przyrost masy próbek po 24 godzinach. Wyniki obliczonej nasiąkliwości podano w tab. 12.

Tabela 12

Nasiąkliwość wodą przepołowionych próbek wapienia
badana na drodze ich częściowego zanurzenia (w %)

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	B-72	PMM
5	1,20	0,35
10	0,46	0,31
15	0,43	—
20	0,47	—
próbki kontrolne	17,02	

Porównując nasiąkliwość próbek całych (tab. 11) oraz przepołowionych stwierdzamy, że są one do siebie zbliżone. Pomijając próbkę wzmocnioną pięcioprocentowym roztworem B-72 (tab. 12), pozostałe wykazały nasiąkliwość mniejszą od 0,5%. Na podstawie opisanego doświadczenia możemy stwierdzić, że wewnętrzne partie wzmocnionych próbek wapienia wykazują także właściwości hydrofobowe, wskutek czego nie mogą podciągać wody na drodze kapilarnej.

2. NASIĄKLIWOŚĆ WODĄ WZMOCNIONYCH PRÓBEK WAPIENIA

Badania przeprowadzono zanurzając próbki w wodzie. Do doświadczenia zastosowano próbki wapienia wzmocnione za pomocą pięciopięcioprocentowych, piętnasto-, i dwudziestoprocentowych roztworów żywicy B-72 oraz

pięcio- i dziesięcioprocentowych roztworów PMM. Badano próbki całe oraz przepołowione, celem stwierdzenia różnic własności hydrofobowych powierzchni zewnętrznych i wewnętrznych wapienia. Nasiąkliwość określano po 1, 3, 7 i 14 dobach. Wyniki podano w tab. 13 i 14.

Tabela 13

Nasiąkliwość wzmocnionych próbek wapienia określona przez zanurzenie w wodzie

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	B-72				PMM			
	Nasiąkliwość próbek (%) w okresach dobowych							
	1	3	7	14	1	3	7	14
5	5,66	10,67	13,41	14,90	0,45	0,57	0,76	0,96
10	0,41	0,59	1,59	3,44	0,39	0,50	0,58	0,70
15	0,36	0,54	0,92	3,78	—	—	—	—
20	0,52	0,74	1,34	3,86	—	—	—	—
próbki kontrolne	16,43	17,18	18,22	18,86	—	—	—	—

Tabela 14

Nasiąkliwość przepołowionych, wzmocnionych próbek wapienia określona przez zanurzenie w wodzie

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	B-72				PMM			
	Nasiąkliwość próbek (%) w okresach dobowych							
	1	3	7	14	1	3	7	14
5	9,51	12,26	15,06	16,77	0,72	0,93	1,25	1,48
10	2,61	6,93	10,78	12,78	0,62	0,78	1,02	1,18
15	1,82	4,37	8,70	11,40	—	—	—	—
20	1,10	2,06	5,69	8,13	—	—	—	—
próbki kontrolne	17,25	18,15	19,30	20,07	—	—	—	—

Jak wynika z pomiarów, zanurzone w wodzie próbki „całe” wykazały po 24 godzinach (tab. 13) zbliżoną nasiąkliwość do zanurzonych częściowo (tab. 11). Wyjątek w doświadczeniu stanowiły próbki wzmocnione pięcioprocentowym roztworem żywicy B-72, które wykazały dużą przepuszczalność wody. Pozostałe próbki wzmocnione tą żywicą wykazały zbliżoną nasiąkliwość, niezależną od stężenia zastosowanego roztworu. Po 14 dobach nasycania ich nasiąkliwość wynosiła około 20% nasiąkliwości próbek kontrolnych, nie wzmocnionych. Świadczy to, że hydrofobowa bariera utworzona w porach wapienia przez powłoki B-72 nie jest całkowicie stabilna.

Absolutnie wodonioprzepuszczalne bariery wytworzył natomiast PMM użyty zarówno w postaci pięcio-, jak i dziesięcioprocentowego roztworu. Po 14 dobach próbki wzmocnione osiągnęły 4,4% nasiąkliwości próbek nie wzmocnionych.

Analizując z kolei tab. 14 stwierdzamy, że przepołowione próbki wapienia nasycone uprzednio B-72 wykazują znacznie większą nasiąkliwość

od nie przeciętych. Świadczy to o większym zagęszczeniu żywicy w powierzchniowych porach próbek. Powierzchnie stają się bardziej szczelne i hydrofobowe. W tym przypadku widzimy wyraźny wpływ stężenia roztworu na nasiąkliwość. Wraz z jego wzrostem nasiąkliwość maleje, przy czym szczególnie duże różnice widoczne są podczas pierwszych dni nasywania. Na przykład po 1 dobie próbki wzmocnione pięcioprocentowym roztworem B-72 miały o 765⁰/₀ większą nasiąkliwość od wzmocnionych roztworów dwudziestoprocentowych. Po 14 dobach działania wody różnica wynosiła 100⁰/₀. Należy jednak podkreślić, że i w tym przypadku próbki nie zostały po 14 dobach całkowicie nasycone wodą.

W przeciwieństwie do próbek z żywicą B-72 próbki wzmocnione roztworami PMM wykazały minimalny przyrost masy, świadczący o zhydrofobowaniu całej struktury wapienia, jak i o bardziej jednorodnym rozmieszczeniu żywicy w jego porach.

3. SZYBKOŚĆ ODDAWANIA WODY PRZEZ WZMOCNIONE PRÓBKİ WAPIENIA

Celem określenia zdolności oddawania wody przez kamienie wzmocnione żywicą B-72 próbki o wymiarach 5×5×5 cm oraz około 5×5××2 cm (tab. 13 i 14) suszono w warunkach laboratoryjnych (temp. 293K—296K, w/w = 50—60⁰/₀), określając ubytek masy po 1, 3 i 7 dobach. Procentowy ubytek wody podano w tab. 15.

Tabela 15
Szybkość schnięcia wzmocnionych próbek wapienia

Stężenie roztworu B-72 w %	Wymiary próbek w cm				
	5 × 5 × 5			5 × 5 × 2	
	czas schnięcia próbek w dobach				
	1	3	7	1	3
	ubytek wody w %				
5	34,6	76,0	99,5	62,4	99,5
10	42,7	85,5	98,8	61,0	99,3
15	27,8	55,0	94,7	63,2	99,5
20	37,8	58,5	84,5	81,5	99,3
próbki kontrolne	52,8	99,7	—	71,6	0,0

Analizując dane zawarte w tab. 15 możemy stwierdzić, że nie można określić wyraźnego wpływu stężenia roztworu wzmacniającego na szybkość schnięcia próbek. Próbki 5×5×5 cm wykazywały po 1 i 3 dobach niezależną od stężenia szybkość oddawania wody, niemniej jednak po 7 dobach schnięcia daje się zauważyć różnice pomiędzy próbkami wzmacnianymi roztworem dwudziestoprocentowym i próbkami pozostałymi. Można to zjawisko wytłumaczyć tym, że grubsze spęczniałe powłoki trudniej oddają wodę niż cieńsze uzyskane z roztworów rozcieńczonych.

Próbki o wymiarach $5 \times 5 \times 2$ cm wykazywały natomiast tę samą dynamikę schnięcia, niezależnie od stężenia roztworu wzmocniającego. Oddawały także wodę znacznie szybciej, niż próbki grubsze, co jest zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę stosunek grubości próbek do powierzchni parowania. Porównując szybkość schnięcia próbek ($5 \times 5 \times 5$ cm) wzmocnionych i kontrolnych stwierdzamy, że wzmocnione oddały po 1 i 3 dobach około 32% mniej wody niż kontrolne (porównano ze średnią uzyskaną ze wszystkich próbek wzmocnionych). Czas schnięcia próbek o wymiarach $5 \times 5 \times 2$ cm wzmocnionych i kontrolnych można uznać za zbliżony.

VI. NASYCANIE WZMOCNIONEGO WAPIENIA CIECZAMI ORGANICZNYMI

Zbadano zdolność wznoszenia się i przemieszczania poziomego w wapieniu benzyny lakowej oraz roztworów żywic. Określono także nasiąkliwość cieciami organicznymi wapienia oraz jego porowatość otwartą. Dla celów porównawczych doświadczenia prowadzono na wzmocnionych i nie wzmocnionych próbkach kamienia.

1. ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO PRZEMIESZCZANIA SIĘ CIECZY ORGANICZNYCH W WAPIENIU WZMOCNIONYM

Do badań zastosowano próbki „całe”, tj. o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm, oraz ich połówki uzyskane przez przecięcie próbek uprzednio wzmocnionych. Badanie na próbkach przeciętych podyktowane było tym, że na przekrojach łatwiej jest obserwować wznoszące się ciecze. Poza tym ich celem było stwierdzenie różnic pomiędzy wznoszeniem się cieczy przez powierzchnie zewnętrzne próbek oraz wewnętrzne, w których, jak wykazano (cz. II), żywica jest akumulowana w mniejszym stopniu. Test wykonano zanurzając próbki w benzynie lakowej oraz w roztworach żywic na głębokość 10 mm; obserwowano ich szybkość wznoszenia się. O wyborze benzyny decydował fakt, że nie rozpuszcza ona żywic użytych do wzmocnienia wapienia. Stosowanie roztworów żywic miało na celu stwierdzenie możliwości powtórnego nasycenia nimi kamieni.

a. Zdolność kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej we wzmocnionych próbkach wapienia

Wyniki doświadczenia zestawiono w tab. 16 i 17.

Porównując szybkość wznoszenia się benzyny w próbkach kontrolnych i wzmocnionych żywicą B-72 i PMM stwierdzamy, że istnieje bardzo duża rozbieżność pomiędzy czasem jej wznoszenia się w próbkach całych i przeciętych na połowy. Zjawisko to tłumaczy częściowa migracja żywic do porów powierzchniowych, wskutek czego następuje pewne ich uszczelnienie. W próbkach przeciętych, w których środkowe partie

Tabela 16

Szybkość kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej (w min) w wapieniu wzmocnionym żywicą paraloïd B-72

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu w %	Wysokość wzniesienia się benzyny w cm				Wzrost czasu wznoszenia się w %
		1	2	3	4	
całe	próbki kontrolne	3	10	26	45	do wys. 3 cm
	5	5	20	50	—	92
	10	3	23	52	—	100
	15	3	30	60	—	131
	20	4	22	40	—	54
połówki	próbki kontrolne	3	10	22	37	do wys. 4 cm
	5	3	13	27	45	22
	10	3	14	30	49	32
	15	3	13	28	46	24
	20	3	12	25	43	16

Tabela 17

Szybkość kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej (w min) w wapieniu wzmocnionym polimertakrylanem metylu

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu w %	Wysokość wzniesienia się benzyny w cm				Wzrost czasu wznoszenia się w %
		1	2	3	4	
całe	próbki kontrolne	3	10	26	45	do wys. 3 cm
	5	1	25	53	—	104
	10	1	—	65	—	150
połówki	próbki kontrolne	3	10	22	37	do wys. 4 cm
	5	3	14	28	44	19
	10	3	15	31	50	35

zawierają mniejsze ilości żywicy, benzyna może łatwiej wznosić się, podczas gdy w próbkach całych musi pokonać barierę powierzchniową o mniejszych średnicach kapilar. Doświadczenie to potwierdza obserwacje dotyczące częściowej migracji żywicy.

Dalsze stwierdzenie można sformułować porównując szybkość wznoszenia się benzyny w próbkach wzmocnionych różnymi żywicami. Okazuje się, że w próbkach nasyconych roztworami o tych samych stężeniach wznosi się ona ze zbliżoną szybkością.

Trudno natomiast wyciągnąć wnioski odnośnie do wpływu stężenia roztworów B-72 na szybkość wznoszenia się benzyny. Z uwagi na rozbieżność wyników można jednak przyjąć, że w przypadku próbek całych benzyna wznosi się dłużej o około 94% (średnia wzrostu do wys. 3 m), a próbek przepołowionych o około 24% (średnia wzrostu do 4 cm) niż w próbkach kontrolnych.

Bardziej prawidłowe wyniki natomiast otrzymano badając próbki wzmocnione PMM. Wynika z nich, że zwiększenie stężenia roztworu nasycającego z pięcio- do dziesięcioprocentowego spowodowało wzrost czasu nasycaenia próbek całych o 23% (do 3 cm) i próbek przepołowionych

o 14^o/o (do 4 cm). Dane te mają oczywiście jedynie charakter orientacyjny. Średni wzrost czasu wznoszenia benzyny w omawianych próbkach wynosi dla próbek całych 127^o/o (3 cm) w stosunku do próbki kontrolnej, a dla połówek 27^o/o (4 cm).

Reasumując można stwierdzić, że wzmocnienie wapienia pińczowskiego roztworami żywic powoduje wzrost czasu kapilarnego przenikania benzyny. Po usunięciu nadmiaru żywicy z porów powierzchniowych czas jej przenikania można będzie wydatnie zmniejszyć. Wzrost czasu wznoszenia się benzyny jest uzależniony od wysokości wzniesienia się cieczy.

b. Zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów B-72 i PMM w toluenie we wzmocnionych próbkach wapienia

Próbki wapienia wzmocnione żywicą B-72 nasycano pięcioprocentowym roztworem tej żywicy w toluenie. Podobnie nasycano pięcioprocentowym roztworem PMM w toluenie próbki uprzednio wzmocnione tą żywicą. Z uwagi na trudność obserwacji wznoszenia się roztworów test wykonano jedynie na połówkach próbek. Wyniki umieszczono w tab. 18 i 19.

Tabela 18

Szybkość kapilarnego wznoszenia się pięcioprocentowego roztworu paraloid B-72 (w min) we wzmocnionym wapieniu (połówki próbek wzmocnionych żywicą paraloid B-72)

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Wysokość wzniesienia się pięcioprocentowego roztworu B-72 w toluenie w cm					Wzrost czasu wznoszenia się do wys. 3 cm w %
	1	2	3	3,5	4	
próbki kontrolne	6	15	30	—	50	—
5	9	36	71	90	220	137
10	10	53	113	155	240	277
15	14	65	148	225	—	393
20	16	70	210	—	—	600

Tabela 19

Szybkość kapilarnego wznoszenia się pięcioprocentowego roztworu PMM (w min) we wzmocnionym wapieniu (połówki próbek wzmocnionych polimetakrylenem metylu)

Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Wysokość wzniesienia się pięcioprocentowego roztworu PMM w toluenie w cm					Wzrost czasu wznoszenia się do wys. 3 cm w %
	1	2	3	3,5	4	
próbki kontrolne	8	35	75	—	98	—
5	10	45	98	135	225	31
10	15	75	180	—	—	140

Rozpatrując czasy wznoszenia się obydwu roztworów w próbkach wzmocnionych żywicą B-72 i PMM można pomimo małej dokładności uzyskanych wyników zaobserwować pewne prawidłowości. Do zasadniczych należy zwiększenie czasu wznoszenia się cieczy wraz ze wzrostem stężenia roztworów wzmacniających. Czas wznoszenia znacznie rośnie w porównaniu z próbką kontrolną. Jest to logiczne, albowiem użyty rozpuszczalnik (toluen) rozpuszcza użyte do wzmocnienia żywice. Wskutek rozpuszczania się ich w porach kamienia rośnie lepkość roztworów, a tym samym maleje ich zdolność kapilarnego przemieszczania się. Tym należy tłumaczyć fakt, że pomimo stosowania do doświadczenia roztworów o tym samym stężeniu (5%) czas ich wznoszenia w próbkach o różnej zawartości żywicy był bardzo zróżnicowany i rezultaty znacznie różniły się od uzyskanych z benzyną lakową (tab. 16 i 17).

Jeżeli porównamy czasy wznoszenia się pięcioprocentowego roztworu żywicy B-72 w próbkach wzmocnionych roztworami o różnym stężeniu, a nie z próbką kontrolną, to dojdziemy do przekonania, że roztwór ten wznosił się do wys. 3 cm dłużej o 59%, 31% i 42% w próbkach wzmocnionych roztworami o stężeniu wzrastającym o 5% (tj. pięcio- i dziesięcioprocentowe, dziesięcio- piętnastoprocentowe i piętnasto- dwudziestoprocentowe). Różnica ta rośnie, jeżeli porównujemy dalsze wznoszenie się roztworu.

W przypadku próbek wzmocnionych PMM czas wznoszenia się w próbkach wzmocnionych roztworem dziesięcioprocentowym był dłuższy o 84% niż we wzmocnionych roztworem pięcioprocentowym. Przyczyną tego jest niewątpliwie większa lepkość roztworów PMM.

Reasumując można powiedzieć, że powtórne nasycenie kamieni tymi samymi roztworami jest bardzo utrudnione. Do tego celu powinny być użyte roztwory żywic w rozpuszczalnikach nie rozpuszczających żywic użytych do wzmacniania.

c. Zdolność kapilarnego wznoszenia roztworów PMB w benzynie lakowej we wzmocnionym wapieniu

Do badań zastosowano kostki wapienia wzmocnione pięcio- i dziesięcioprocentowymi roztworami B-72 i pięcioprocentowym roztworem PMM. Próbkę suszono przez 3 tygodnie w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin pod próżnią w temp. 313 K. Nasycanie roztworami PMB prowadzono na drodze kapilarnego podciągania zanurzając próbki na głębokość 10 mm. Wyniki zestawiono w tab. 20 i 21.

Jak wynika z tabel, maksymalny wzrost czasu wznoszenia się pięcio- i dziesięcioprocentowego roztworu PMB wynosi 70%, a najniższy 34%. Cyfry te świadczą o możliwości powtórnego wzmocnienia wapienia. Szybkość, z jaką się wnoszą roztwory, zależy od ich stężenia oraz od stężenia roztworu użytego do pierwotnego wzmocnienia.

Tabela 20

Szybkość kapilarnego wznoszenia się pięcioprocentowego roztworu PMB w wapieniu wzmocnionym żywicami

Substancja wzmacniająca	Czas wznoszenia się pięcioprocentowego roztworu PMB w benzynie lakowej (w min) do wysokości				Wzrost czasu wznoszenia w stosunku do kontroli w %
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	
próbka kontrolna	7	22	40	59	—
5% B-72	15	36	59	87	47
10% B-72	20	45	72	99	68
5% PMM	17	36	56	79	34

Tabela 21

Szybkość kapilarnego wznoszenia się dziesięcioprocentowego roztworu PMB w wapieniu wzmocnionym żywicami

Substancja wzmacniająca	Czas wznoszenia się dziesięcioprocentowego roztw. PMB w benzynie lakowej (w min) do wysokości				Wzrost czasu wznoszenia w stosunku do kontroli w %
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	
próbka kontrolna	15	37	64	106	—
5% B-72	34	69	112	167	57
10% B-72	30	71	120	177	67
5% PMM	28	62	101	180	70

2. ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO PRZEMIESZCZANIA SIĘ CIECZY ORGANICZNYCH WE WZMOCNIONYM WAPIENIU W KIERUNKU POZIOMYM

Do badań zastosowano kształtki wapienia pińczowskiego o wymiarach 5×5×15 cm. Mierzono czas przemieszczania się cieczy organicznych w następujących rodzajach próbek:

- w wapieniu nie wzmocnionym,
- w wapieniu wzmocnionym dziesięcioprocentowym roztworem żywicy paraloid B-72 w toluenie,
- w wapieniu wzmocnionym pięcioprocentowym roztworem PMM w toluenie.

a. Dobór warunków nasycenia wapienia w kierunku poziomym

Badania wstępne dotyczące doboru warunków nasycania w kierunku poziomym prowadzono na nie wzmocnionym wapieniu, używając jako cieczy nasycającej benzyny lakowej. Przeprowadzono 9 doświadczeń celem opracowania najodpowiedniejszej metody nasycania próbek. Wyniki doświadczeń zestawiono w tab. 22.

Tabela 22

Wpływ różnych warunków nasycania na szybkość poziomego przemieszczania się benzyny lakowej w wapieniu

Nr próby	Droga przemieszczania się cieczy od czoła próbki w cm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Czas przemieszczania się cieczy w min									
1	15	4	14	30	45	68	98	—	—	—
2	4	13	25	44	67	—	130	161	—	—
3	4	13	24	38	56	77	102	129	167	196
4	3	10	21	40	65	92	121	144	173	210
5	3	10	19	37	51	69	93	118	164	196
6	4	11	23	33	43	53	69	79	92	111
7	12	22	38	60	94	123	164	201	255	305
8	6	12	22	40	55	72	99	125	160	193
9	3	11	24	46	60	78	109	134	170	206

Próba nr 1. Nasycanie próbek na drodze ciągłego przepływu cieczy po powierzchni (rys. 1).

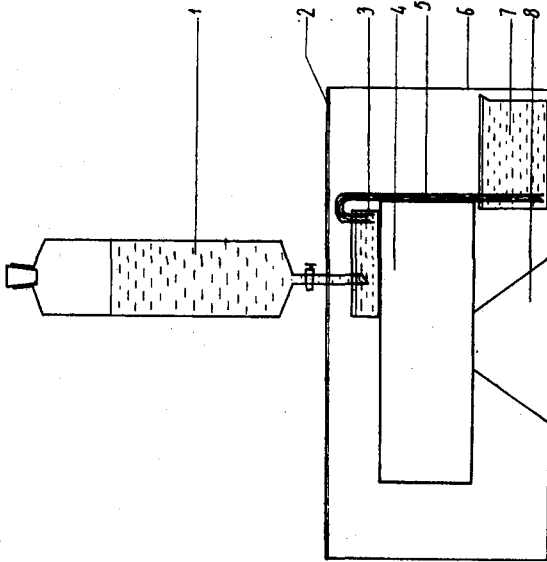
Na jedną z powierzchni kształtki wapienia o wymiarach $5 \times 5 \times 15$ cm naklejono 8 warstw waty celulozowej o wymiarach 5×15 cm za pomocą 0,25-procentowego wodnego roztworu metylocelulozy. Tak przygotowaną kształtkę pozostawiono przez 24 godziny w warunkach powietrzno-suchych do wysuszenia, a następnie umieszczono ją poziomo pomiędzy dwoma naczyniami, w których zanurzono końce waty celulozowej. Do naczynia górnego wlewano benzynę lakową w miarę jej ubywania. W dolnym naczyniu zbierano jej nadmiar, który spływał po okładzie. Cały układ zamknięto w komorze w celu zabezpieczenia przed odparowywaniem rozpuszczalnika.

Jak widać z danych zawartych w tab. 22 (pr. 1), benzyna w wapieniu przemieszcza się dość szybko i szybkość ta jest zależna od poziomu benzyny w naczyniu górnym. Jednocześnie wraz ze wzrostem szybkości dozowania wzrastała gwałtownie ilość cieczy spływającej po okładzie do dolnego naczynia, z którego należało ją okresowo odprowadzać. Utrudniało to zastosowanie tej metody do badań seryjnych.

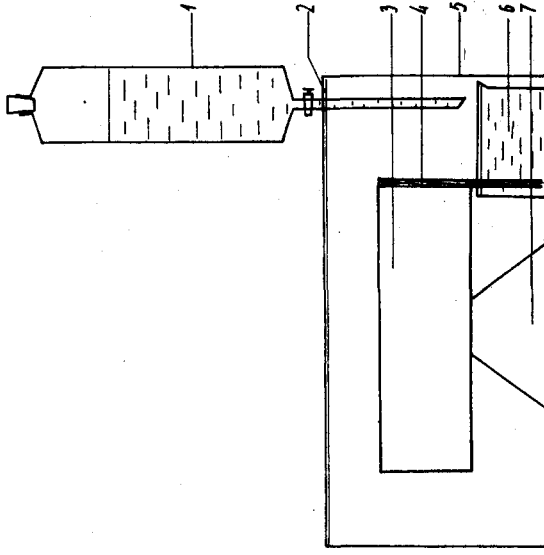
Próby nr 2, 3, 4. Nasycanie próbek na drodze kapilarnego podciągania cieczy przez okład z waty celulozowej (rys. 2).

Kształtki wapienia przygotowano jak w próbie 1. Skrócono paski okładów do 10 cm, zrezygnowano z przepływu cieczy po okładzie. Nasycano okład na drodze podciągania kapilarnego. Lustro benzyny w dolnym naczyniu utrzymywano w odległości 2 mm od dolnej krawędzi wapienia. W próbie nr 2 zastosowano 8 warstw, w próbie nr 3 — 10 warstw, a w próbie nr 4 — 20 warstw waty celulozowej.

Jak wynika z tab. 22, w przypadku zwiększenia ilości warstw waty z 8 (pr. 2) do 10 (pr. 3) wzrost szybkości przemieszczania się benzyny



Rys. 1. Nasywanie próbek w przepływie
 1 — wkraplacz z cieczą nasycającą, 2 — folia poliesterowa, 3 — naczynie górne z cieczą nasycającą, 4 — kształtka wapienna, 5 — okład, 6 — komora, 7 — dolne naczynie (odbieralnika), 8 — podstawa

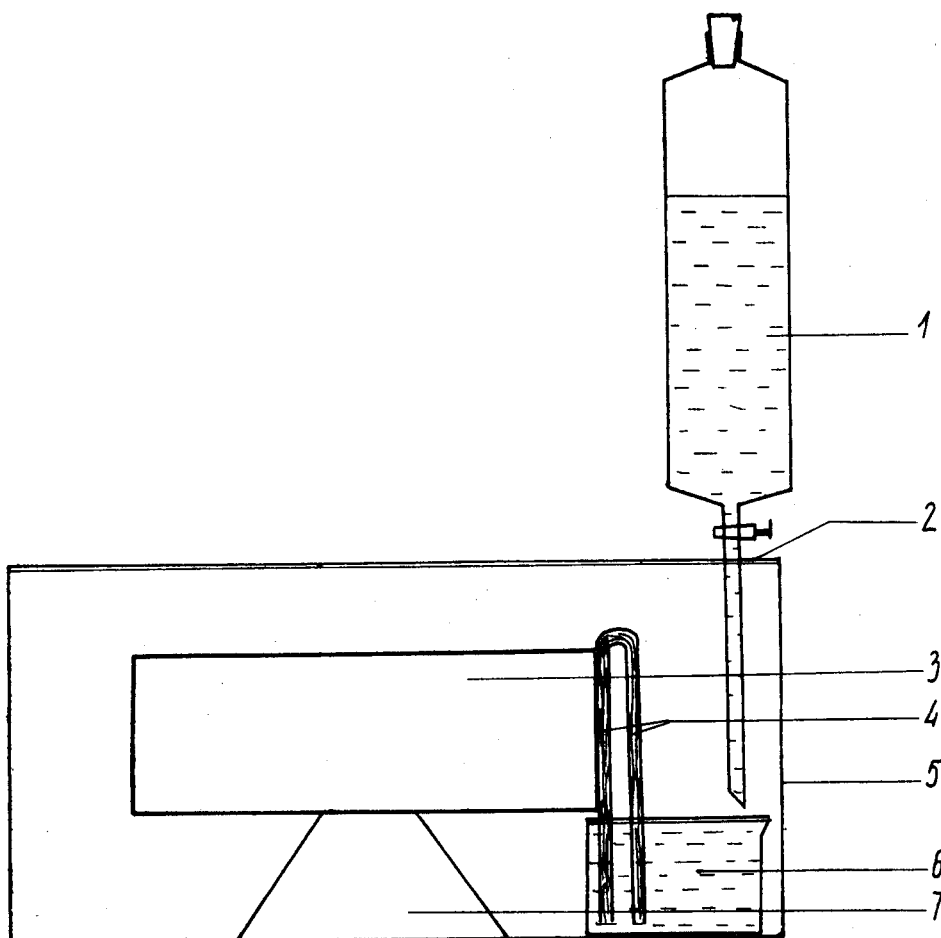


Rys. 2. Nasywanie próbek na drodze kapilarnego podciągania cieczy przez okład z waty celulozowej
 1 — wkraplacz z cieczą nasycającą, 2 — folia poliesterowa, 3 — kształtka wapienna, 4 — okład z waty celulozowej, 5 — komora, 6 — naczynie z cieczą nasycającą, 7 — podstawa

jest znaczny, natomiast dalsze zwiększenie ilości warstw do 20 (pr. 4) nie powoduje wzrostu. Na podstawie tych prób wybrano do dalszych badań okład składający się z 10 warstw waty celulozowej.

Próba nr 5. Nasycanie próbek na drodze przepływu cieczy i kapilarnego podciągania przez okład z waty celulozowej (rys. 3).

Zastosowano paski o długości 20 cm. Oba końce okładu zanurzone do jednego naczynia, w którym lustro benzyny znajdowało się w odległości 2 mm od dolnej krawędzi wapienia. Jak widać z danych w tab. 22 (pr. 5), nie spowodowało to przyspieszenia przepływu cieczy w porównaniu z próbami 3 i 4. W dalszych badaniach zrezygnowano z tego typu okładów.

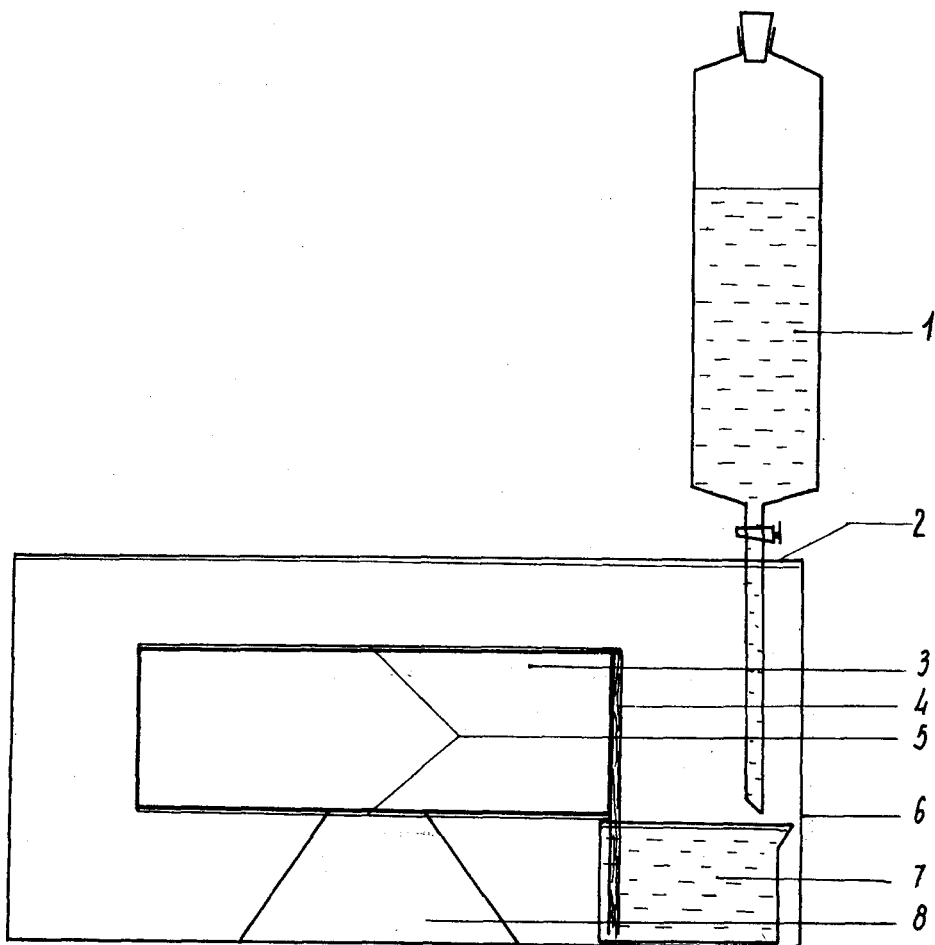


Rys. 3. Nasycanie próbek w przepływie i na drodze kapilarnego podciągania cieczy przez okład

1 — wkraplacz z cieczą nasycającą, 2 — folia poliestrowa, 3 — kształtka wapienna, 4 — okład z waty celulozowej, 5 — komora, 6 — ciecz nasycająca, 7 — podstawa

Próba nr 6. Wpływ izolacji z folii na szybkość przemieszczania się cieczy (rys. 4).

Kształtkę wapienia dokładnie owinięto folią polietylenową i na powierzchnię czołową przyklejono okłady z waty celulozowej (10 warstw). Miejsce styku okładu z folią zabezpieczono kauczukiem silikonowym przed przedostawaniem się benzyny bezpośrednio pod folię. Metoda zabezpieczania powierzchniowego folią nie dała zadowalających rezultatów. Czoło benzyny wędrowało w wapieniu szybko (pr. 6) lecz bardzo nierównomiernie. Ciecz gromadziła się na folii i wędrowała po powierzchni kamienia. Szczególnie szybko przemieszczała się ona po dolnej powierzchni kształtki nasycając jej powierzchnię.

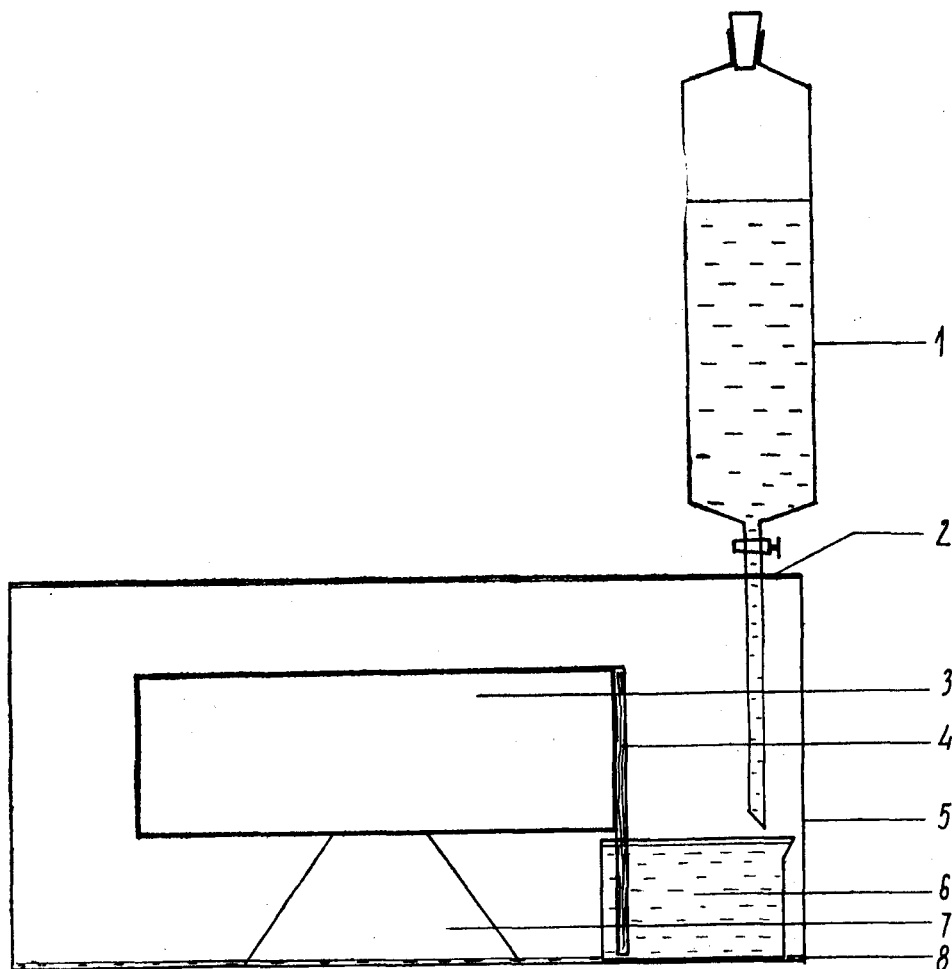


Rys. 4. Nasycanie z zastosowaniem izolacji powierzchniowej z folii (lub alkoholu poliwinylowego)

1 — wkraplacz z cieczą nasycającą, 2 — folia poliestrowa, 3 — kształtka wapienia, 4 — okład z waty celulozowej, 5 — izolacja powierzchniowa, 6 — komora, 7 — ciecz nasycająca, 8 — podstawa

Próba nr 7. Wpływ izolacji z polialkoholu winylowego na szybkość przemieszczania się cieczy (rys. 4).

Kształtkę wapienia pokryto powierzchniowo dwudziestopięcioprocen-
towym wodnym roztworem alkoholu poliwinylowego, pozostawiając nie
powleczone tylko dwie powierzchnie szczytowe o wymiarach 5×5 cm.
W celu umożliwienia śledzenia wędrówki cieczy w próbce na jednym
boku wyszlifowano paski o szerokości 1 cm. Pomiar wykonano jak w pró-
bie nr 6. Jak widać z tab. 22 (pr. 7) ruch cieczy w próbce znacznie się
zmniejszył. Zasklepienie porów powierzchniowych alkoholem poliwinyl-
owym utrudniało wydostawanie się powietrza z kapilar, co spowodowało
duże zmniejszenie szybkości przemieszczania się cieczy.



Rys. 5. Schemat nasycania kształtek kamiennych w kierunku poziomym w atmosferze rozpuszczalnika

1 — wkraplacz z cieczą nasycającą, 2 — folia poliestrowa, 3 — kształtka wapienia, 4 — okład z waty celulozowej, 5 — komora, 6 — ciecz nasycająca, 7 — podstawka, 8 — rozpuszczalnik

Próba nr 8. Szybkość przemieszczania się cieczy w kamieniu w atmosferze pary rozpuszczalnika.

Kształtkę wapienia przygotowano jak w próbie nr 3. Dodatkowo na dno komory, w której prowadzono nasycanie, wlało 50 cm³ benzyny w celu wyeliminowania odparowywania rozpuszczalnika z roztworu nasycającego. Uzyskano (tab. 22) zbliżone rezultaty do prób 3, 4 i 5.

Próba nr 9. Szybkość przemieszczania się cieczy w kamieniu w atmosferze pary rozpuszczalnika (wariant 2 próby 8, rys. 5).

Kształtkę kamienia przygotowano jak w próbie nr 3 i nr 8 oraz umieszczono na ścianie komory arkusz bibuły filtracyjnej, który był zanurzony w rozpuszczalniku znajdującym się na dnie naczynia. Dzięki bibule przestrzeń w komorze została wzbogacona parami rozpuszczalnika. Z tabeli wynika (pr. 9), że na tej drodze nie uzyskano lepszych rezultatów, niemniej jednak postanowiono dla pewności stosować bibułę w dalszych doświadczeniach.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych prób wstępnych wybrano następujące warunki nasycania wapienia w kierunku poziomym:

- użyto kształtki wapienia pińczowskiego o wymiarach 5×5×15 cm,
- na powierzchnię szczytową o wymiarach 5×5 cm naklejono 10 warstw waty celulozowej o wymiarach 5×10 cm za pomocą ćwierćprocentowego roztworu metylocelulozy,
- na dno komory, w której prowadzono nasycanie, wylewano na 24 godz. przed pomiarem 50 cm³ rozpuszczalnika, który zawarty był w roztworze nasycającym,
- na jednej ścianie komory zawieszono bibułę zanurzoną w rozpuszczalniku.

b. Zdolność przemieszczania się roztworów żywic w nie wzmocnionym wapieniu w kierunku poziomym

Stosując metodę omówioną wyżej nasycano kształtki wapienia za pomocą pięcio- i dziesięcioprocentowego roztworu paraloidu B-72 w toluenie oraz pięcioprocentowego roztworu PMM w tymże rozpuszczalniku. Czas przemieszczania się roztworów podano w tab. 23 oraz na rys. 6, podając zarazem w tabeli szybkość przemieszczania się roztworów w kierunku pionowym.

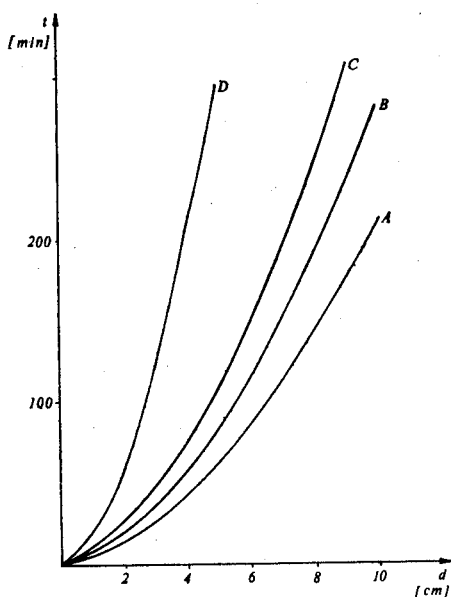
Z pomiarów wynika, że szybkość przemieszczania się cieczy w kierunku poziomym jest większa niż w pionowym. Jest to zrozumiałe, jeżeli uwzględni się przyciąganie ziemskie przeciwstawiające się kapilarnemu wznoszeniu się cieczy.

Najmniejsze różnice obserwujemy w przypadku nasycania cieczami o najmniejszej lepkości, a więc benzyny lakowej. Stosując roztwory obserwujemy przy przemieszczaniu się poziomym zwiększenie się szybkości w stosunku do pionowego od 25⁰/₀ do 44⁰/₀ (do wys. 4 cm).

Tabela 23

Szybkość przemieszczania się roztworów żywic w wapieniu nie wzmocnionym w kierunku poziomym

Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu	Sposób nasycania	Droga przebyta przez ciecz w cm									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			czas przemieszczania się cieczy w min									
paraloid	5	poziomy	5	17	36	57	82	111	146	184	237	281
		pionowy	10	25	47	82	—	—	—	—	—	—
	10	poziomy	20	60	119	208	290	—	—	—	—	—
		pionowy	28	92	195	260	—	—	—	—	—	—
PMM	5	poziomy	7	24	45	74	106	147	194	251	305	358
		pionowy	10	33	62	97	—	—	—	—	—	—
benzyna lakowa	—	poziomy	7	15	26	42	61	81	112	142	172	210
		pionowy	3	10	26	45	—	—	—	—	—	—



Rys. 6. Szybkość przemieszczania się cieczy w wapieniu w kierunku poziomym A — benzyna lakowa, B — pięcioprocentowy roztwór paraloidu w toluenie, C — pięcioprocentowy roztwór PMM w toluenie, D — dziesięcioprocentowy roztwór paraloidu w toluenie

Doświadczenie pozwala wnioskować, że stosując metodę ciągłego przepływu roztworów badanych żywic można wzmocniać kamienie strukturalnie.

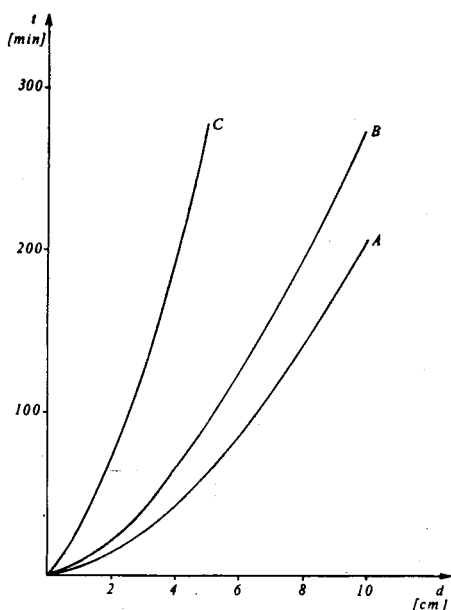
c. Zdolność przemieszczania się roztworów PMB w benzynie lakowej we wzmocnionym wapieniu w kierunku poziomym

Doświadczenie wykonano nasycając próbki wapienia uprzednio wzmocnione dziesięcioprocentowym roztworem paraloidu B-72 w toluenie oraz pięcioprocentowym roztworem PMM w toluenie. Zawierały one około 1,39% B-72 oraz około 0,91% PMM. Stosując do nasycania roztwory polimetakrylanu butylu w benzynie lakowej kierowano się brakiem zdolności rozpuszczania się paraloidu i PMM w tym rozpuszczalniku. Wyniki podano w tab. 24 oraz na rys. 7 i 8.

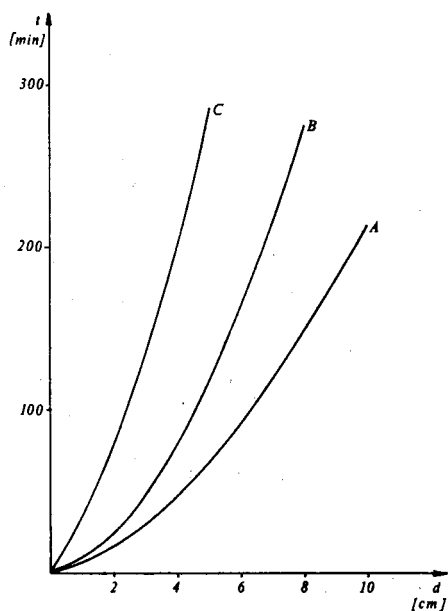
Tabela 24

Szybkość przemieszczania się roztworów PMB w wapieniu wzmocnionym żywicami.

Żywica wzmacniająca wapień roztwór w toluenie	Stężenie PMB w benzynie w %	Droga przebyta przez roztwory w cm									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		czas przemieszczania się roztworów w min									
10 % B-72	benzyna	3	11	24	46	60	78	109	134	170	206
	5	6	20	42	64	94	124	159	193	230	273
	10	26	69	124	205	277	—	—	—	—	—
5 % PMM	benzyna	7	19	34	48	63	90	118	148	179	213
	5	7	21	46	78	119	166	216	272	—	—
	10	34	81	139	192	282	—	—	—	—	—



Rys. 7. Szybkość przemieszczania się roztworów we wzmocnionym żywicą paraloide B-72 wapieniu
A — benzyna lakowa, B — pięcioprocentowy PMB w benzynie lakowej, C — dziesięcioprocentowy PMB w benzynie lakowej



Rys. 8. Szybkość przemieszczania się roztworów we wzmocnionym żywicą PMM wapieniu
A — benzyna lakowa, B — pięcioprocentowy PMB w benzynie lakowej, C — dziesięcioprocentowy PMB w benzynie lakowej

Jak wynika z tab. 24, pięcioprocentowe roztwory PMB w benzynie lakowej mają dużą zdolność poziomego przemieszczania się w wapieniu wzmocnionym dziesięcioprocentowym roztworem paraloide i pięcioprocentowym roztworem PMM. Szybkość ta jest zbliżona do szybkości, z jaką przemieszczają się roztwory B-72 i PMM w wapieniu nie wzmocnionym (tab. 23). Świadczy to o możliwości powtarzania zabiegów wzmacniania kamieni.

3. NASIĄKLIWOŚĆ CIECZAMI ORGANICZNYMI I POROWATOŚĆ OTWARTA WZMOCNIONEGO WAPIENIA

Badania nasiąkliwości przeprowadzono nasycając na drodze kapilarnej „całe” i „połówki” próbek wzmacnianego wapienia. Po 24 godzinach określano przyrost ich masy, a następnie zanurzano je całkowicie w cieczy nasycającej, celem określenia dalszego przyrostu masy. Ponieważ różnice nasiąkliwości próbek nasyconych dwoma sposobami były bardzo małe, w tabelach podano jedynie nasiąkliwość ostateczną. Nasiąkliwość badano stosując benzynę lakową, pięcioprocentowe roztwory żywic B-72 i PMM w toluenie oraz pięcio- i dziesięcioprocentowy roztwór PMB w benzynie lakowej. Porowatość otwartą określono według wzoru $P_o = \frac{N_w \cdot C_{ob}}{C_w}$ gdzie N_w — nasiąkliwość wagowa próbki, C_{ob} — gęstość pozorna wapienia, C_w — gęstość benzyny lakowej.

a. Nasiąkliwość i porowatość otwarta wzmacnionego wapienia określona za pomocą benzyny lakowej

Wyniki doświadczenia zestawiono w tab. 25 i 26.

Tabela 25

Nasiąkliwość benzyną lakową i porowatość otwarta wapienia wzmacnionego żywicą B-72

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Nasiąkliwość wagowa benzyną w %	Porowatość otwarta w %	Spadek porowatości w %
całe	próbki kontrolne	13,8	29,3	—
	5	11,3	24,0	18,1
	10	10,8	23,0	21,5
	15	10,1	21,5	26,6
	20	10,7	22,7	22,5
połówki	próbki kontrolne	14,6	31,0	—
	5	11,9	25,5	18,4
	10	10,5	22,3	28,1
	15	11,3	24,0	22,6
	20	10,9	23,2	25,2

Tabela 26

Nasiąkliwość benzyną lakową i porowatość otwarta wapienia wzmacnionego polimetakrylanem metylu

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Nasiąkliwość wagowa benzyną w %	Porowatość otwarta w %	Spadek porowatości w %
całe	próbki kontrolne	13,8	29,3	—
	5	11,3	24,0	18,1
	10	10,3	21,9	25,3
połówki	próbki kontrolne	14,6	31,0	—
	5	11,9	25,3	18,4
	10	10,2	21,7	30,0

Z tabel wynika, że nasiąkliwość próbek i odpowiadająca jej porowatość otwarta uległa zmniejszeniu wskutek wzmocnienia w granicach od 18,1% do 30% w stosunku do kontroli. Niestety nie można na podstawie omawianego doświadczenia sformułować wniosków dotyczących wpływu stężenia roztworów na zmniejszenie porowatości i nasiąkliwości. Jedyną prawidłowość obserwujemy na podstawie próbek wzmocnionych PMM. Materiał jest jednak za mały, aby można było wprowadzić uogólnienie. Można natomiast stwierdzić, że zastosowane do wzmacniania żywice nie uszczelniły porów w wapieniu i istnieje możliwość jego powtórzonego nasycenia.

*b. Nasiąkliwość wzmocnionego wapienia
określona za pomocą pięcioprocentowych roztworów żywicy B-72 i PMM*

Wyniki pomiarów ilustruje tab. 27 i 28.

Tabela 27
Nasiąkliwość pięcioprocentowym roztworem żywicy B-72 wapienia wzmocnionego
uprzednio tą żywicą

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Nasiąkliwość wagowa roztworem w toluenie w %	Spadek nasiąkliwości w %
całe	próbki kontrolne	16,7	—
	5	15,4	7,8
	10	15,4	7,8
	15	13,9	16,8
	20	13,6	17,6
połówki	próbki kontrolne	17,4	—
	5	16,7	4,0
	10	15,4	11,5
	15	14,6	16,1
	20	13,2	24,1

Tabela 28
Nasiąkliwość pięcioprocentowym roztworem PMM wapienia wzmocnionego
uprzednio tą żywicą

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu wzmacniającego w %	Nasiąkliwość wagowa roztworem w toluenie w %	Spadek nasiąkliwości w %
całe	próbki kontrolne	16,9	—
	5	16,2	4,7
	10	14,3	15,4
połówki	próbki kontrolne	16,5	—
	5	16,2	1,2
	10	15,9	3,6

Z tabel wynika, że nasiąkliwość wzmocnionego wapienia badana pięcioprocentowymi roztworami żywic w toluenie zmalała w granicach od 4⁰/o do 24,1⁰/o w stosunku do próbek kontrolnych. Doświadczenie to potwierdza wniosek o możliwości powtórnego wielokrotnego nasycania i wzmacniania wapieni. Trzeba jednak pamiętać, że roztwory w toluenie wnoszą się znacznie dłużej (patrz s. 27—28). Należy podkreślić, że wyniki uzyskane z próbkami wzmocnionymi żywicą B-72 pozwalają na przypuszczenie, że obniżenie nasiąkliwości jest wprost proporcjonalne do stężenia roztworu użytego do wzmocnienia wapienia.

*c. Nasiąkliwość wapienia określona
pięcio- i dziesięcioprocentowym roztworem PMB w benzynie lakowej*

Wyniki pomiarów zestawiono w tab. 29.

Tabela 29
Nasiąkliwość roztworem PMB próbek (5×5×5 cm) wzmocnionych uprzednio żywicami B-72 i PMM

Pierwotny roztwór wzmacniający	Nasiąkliwość w %	Zawartość „suchej” żywicy B-72 i PMM	Stężenie PMB w %	Nasiąkliwość w %	Zawartość „suchej” żywicy PMB w %
próbki kontrolne	—	—	5	13,5	0,84
	—	—	10	13,2	1,55
5% B-72	15,6	0,87	5	12,6	0,81
	15,6	0,87	10	12,7	1,56
10% B-72	16,4	1,83	5	12,0	0,76
	15,9	1,74	10	11,8	1,46
5% PMM	15,6	0,90	5	12,2	0,78
	15,3	0,90	10	12,1	1,47

Jak wynika z tab. 29, nasiąkliwość próbek wapienia uprzednio wzmocnionych żywicami B-72 i PMM jest zbliżona do nasiąkliwości próbek kontrolnych (nie wzmocnionych) zarówno przy użyciu pięcio-, jak dziesięcioprocentowego roztworu PMB. Stwierdzony spadek nasiąkliwości w granicach 10—12⁰/o, spowodowany uprzednio wzmocnieniem, można uważać za normalny. Żywica nie „korkuje” kapilar wapienia.

VII. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Nasycanie wapienia roztworami żywic w octanie etylu i n-butylu, w benzenie, chlorobenzenie i dioksanie pozwoliło stwierdzić, że na podstawie lepkości roztworów, a także i ich czasu wznoszenia się w kamieniu, nie zawsze można wnioskować o zdolności migracji żywic.

Porównując rezultaty z uzyskanymi w poprzednich badaniach⁴ możemy stwierdzić, że migracji ulegają żywice B-72 i PMM w następujących rozpuszczalnikach:

- ketonach
- eterach
- estrach

a nie ulegają migracji w:

- w węglowodorach aromatycznych
- chlorowanych węglowodorach aromatycznych
- chlorowanych węglowodorach alifatycznych.

Tak więc można zreasumować, że głównym czynnikiem decydującym o procesie migracji jest jakość rozpuszczalnika, tj. jego zdolność rozpuszczania żywicy. O wymienionej jakości nie można wnioskować na podstawie lepkości roztworów i ich szybkości kapilarnego wznoszenia się⁵. Stwierdzenie to potwierdza badanie wpływu stężenia (lepkości) roztworów acetonowych na proces migracji żywic. Wzrost lepkości powodował zwiększenie czasu wznoszenia się roztworów, ale nie spowodował całkowitego zahamowania migracji żywicy.

Sposób nasycania ma pewien wpływ na proces migracji żywic. Za najlepszą metodę można uznać kąpiel, gdyż pozwala ona na większe wypełnienie kapilar niż w przypadku nasycania kapilarnego.

Czas wytrawiania płytek wzmocnionego wapienia wywiera istotny wpływ na interpretację procesów migracji żywic. Godne polecenia jest wytrawianie wielostopniowe, np. 30 min, 60 min i 120 min. Stosując je stwierdzono, że w żadnym z użytych rozpuszczalników nie nastąpiło całkowite powstrzymanie migracji żywic. Są one akumulowane nierównomiernie w porach kamienia: zagęszczają się w większym stopniu w partiach powierzchniowych niż wewnętrznych. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że paraloid ulega w większym stopniu migracji niż PMM. Duży wpływ ma także stężenie roztworu, przy większym stężeniu migracja maleje.

Wzmocnione próbki wapienia wykazały duży wzrost wytrzymałości na ściskanie. Jest on zależny wyłącznie od stężenia roztworów i mieści się dla roztworów pięcio-, dwudziestoprocentowych w granicach od 71% do 194%. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń sformułowano wzór pozwalający na obliczenie wytrzymałości na ściskanie wapienia w zależności od zastosowanego stężenia roztworu żywicy.

Wytrzymałość mechaniczna okazała się mało zależna od rodzaju ży-

⁴ W. Domasłowski, *Badania na strukturalnym wzmacnianiem... Część II...*

⁵ Czynnikiem stanowiącym miarę jakości rozpuszczalnika może być pomiar rozdziału faz zachodzącego w czasie kapilarnego nasycenia materiałów porowatych (kamienie, ceramika, bibuła itp.). Problematyka dotycząca tego zagadnienia będzie przedmiotem odrębnej publikacji.

wicy, od rodzaju rozpuszczalnika i od rozmieszczenia żywicy w strukturze wapienia. Próbki wzmocnione strukturalnie wykazywały nieco mniejszą wytrzymałość od próbek wzmocnionych powierzchniowo. Tak więc na podstawie wytrzymałości na ściskanie nie można wnioskować o rozmieszczeniu żywicy w strukturze kamienia.

Wzmocniony wapień nie jest całkowicie odporny na działanie wody. Po jej czternastodniowym działaniu traci od 27% do 57% swej wytrzymałości w stanie suchym. Pomimo to próbki wykazywały większą wytrzymałość od próbek nie wzmocnionego wapienia suchego (13—65%)

Pomimo wyraźnego wpływu wody na wytrzymałość wzmocnionego wapienia nie jest on zdolny do kapilarnego podciągania wody. Przyczyną tego są dobre właściwości hydrofobowe żywic. Lepszą hydrofobowością odznaczają się próbki wzmocnione PMM. Nie chłonęły one wody w okresie 14 dni, podczas gdy próbki z B-72 wykazywały nasiąkliwość od 3,5% do 14,9%.

Przełożwione próbki wzmocnionego PMM wapienia także nie chłonęły wody, w przeciwieństwie do próbek z B-72, które osiągnęły po zanurzeniu wysoką nasiąkliwość. Świadczy to o mniejszym zagęszczeniu B-72 w wewnętrznych porach wapienia. O nierównomiernym rozmieszczeniu żywic w strukturze wapienia świadczy także około dwukrotnie dłuższy czas podciągania kapilarnego benzyny lakowej przez próbki całe, podczas gdy połowki tych próbek podciągały benzynę o około 14% (w stosunku do kontroli) dłużej. Nasycone wodą próbki wzmocnione B-72 (wym. 5×5×5 cm) wysychają wolniej od kontrolnych, czego przyczyną jest zagęszczenie żywicy w powierzchniowych porach wapienia. Przecięte na połowy wymienione próbki wykazywały zbliżoną dynamikę schnięcia do kontroli, ponieważ stopień akumulacji żywicy w wewnętrznych partiach próbek był mniejszy.

Do powtórnego wzmacniania wapienia nie można stosować roztworów żywic w rozpuszczalnikach rozpuszczających żywice B-72 i PMM, ponieważ czas ich wznoszenia jest zbyt długi. Przyczyną tego jest wzrost lepkości roztworów wskutek rozpuszczania żywicy użytej pierwotnie do wzmocnienia.

Do omawianego celu najbardziej odpowiednie są roztwory PMB w benzynie lakowej. Roztwory te o stężeniu 5% i 10% wznosiły się (do 4 cm) 34%—70% dłużej w stosunku do czasu wznoszenia się w wapieniu nie wzmocnionym. Szybkość wznoszenia jest uzależniona nie tylko od ich stężenia, lecz także od stężenia roztworów użytych do pierwotnego wzmocnienia.

Badając zdolność przemieszczania się cieczy w wapieniu w kierunku poziomym stwierdzono, że przemieszczają się one szybciej niż przy wznoszeniu kapilarnym. Doświadczenie to pozwala wnioskować, że roztwory żywic B-72 i PMM mogą być wprowadzane do kamieni metodą ciągłego przepływu. Metoda ta może być także z powodzeniem stosowana do

powtórnego wzmacniania kamieni. W ostatnim przypadku można użyć roztworów PMB w benzynie lakowej. Szybkość ich przemieszczania się we wzmocnionym i nie wzmocnionym wapieniu jest zbliżona.

Badania nasiąkliwości wzmocnionych próbek wapienia przy użyciu benzyny lakowej oraz roztworów żywic B-72, PMM i PMB pozwoliły na stwierdzenie, że wzmocnienie nie „korkuje” kapilar w wapieniu. Nasiąkliwość jego ulega zmniejszeniu w stopniu zależnym od stężenia roztworu użytego pierwotnie do wzmocnienia.

VIII. WNIOSKI

Przeprowadzone badania rzucają nowe światło na zjawisko migracji żywic do porów powierzchniowych wzmacnianych kamieni oraz na ich właściwości po wzmocnieniu. Istotnym stwierdzeniem był wpływ jakości rozpuszczalników na proces migracji. Jakość rozpuszczalników ma decydujące znaczenie, podczas gdy lepkość roztworów oraz stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości — drugorzędne.

Do interesujących należy także zaliczyć obserwacje, że wzrost wytrzymałości wapienia zależy wyłącznie od stężenia wprowadzonej żywicy a nie rozmieszczenia jej w strukturze kamienia. Wzmocniony wapień wykazuje zdolność podciągania cieczy organicznych, dzięki czemu może być wzmocniony wielokrotnie. Nie podciąga on natomiast wody, pod wpływem której jednak ulega znacznemu obniżeniu jego wytrzymałość mechaniczna.

Wiesław Domastowski, Jadwiga Łukaszewicz

STUDIES ON STRUCTURAL CONSOLIDATION OF LIMESTONE FROM PIŃCZÓW WITH USE OF THERMOPLASTIC SYNTHETIC RESINS

Part III

STUDIES ON PARALOID B-72 AND POLYMETHYL METHACRYLATE RESINS APPLICATION

(Summary)

The third part of the paper dealing with investigations of structural consolidation of limestone from Pińczów with thermoplastic synthetic resins refers to results of experiments with Paraloid B-72 and polymethyl methacrylate. Special attention was given during the experiments to reasons of the resins migration inside the stone. Moreover, the mechanical strength of consolidated limestone, its water resistance, capacity of capillary rise of water, organic solvents and solutions and also water absorption and open porosity have been determined. The statement that solvent quality influences considerably the migration process belongs to the

most valuable determinations. It has appeared also that rise of limestone mechanical strength depends only on concentration of the resin introduced and depends not on its arrangement in the stone structure. The consolidated limestone has shown the capacity of capillary rise of organic liquid and, due to that fact, the consolidation process can be repeated many times. On the other hand, the stone had not the capacity of capillary rise of water which action decreased, however, its mechanical strength.