

# Domasłowski, Wiesław / Kęsy-Lewandowska, Maria

---

## Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi : część V : ocena jakości rozpuszczalników żywic oraz odporności wzmocnionego (...)

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 11 (161),  
167-190

---

1987

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](http://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, Maria Kęsy-Lewandowska*

BADANIA NAD STRUKTURALNYM WZMACNIANIEM  
WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO  
TERMOPLASTYCZNYMI ŻYWICAMI SZTUCZNYMI

Część V

OCENA JAKOŚCI ROZPUSZCZALNIKÓW ŻYWIC  
ORAZ ODPORNOŚCI WZMOCNIONEGO WAPIENIA  
NA DZIAŁANIE SOLI I ZAMRAŻANIE

Zarys treści. Kontynuując badania nad strukturalnym wzmocnieniem kamieni przeprowadzono doświadczenia nad określaniem jakości rozpuszczalników żywic, opierając się na rozdziale fazowym roztworów. Zbadano możliwość wzmocnienia żywicami wapienia zasolonego oraz określono wpływ żywic na odporność wapienia na działanie siarczanu sodowego i jego mrozoodporność.

OCENA JAKOŚCI ROZPUSZCZALNIKÓW ŻYWIC

Prowadząc od szeregu lat badania<sup>1</sup> nad strukturalnym wzmocnieniem kamieni poznano czynniki decydujące o migracji żywic. Do głównych zaliczono jakość rozpuszczalnika, którą można określać na podstawie współczynnika rozdziału faz roztworów wznoszących się kapilarnie w kamieniach lub w innych drobnoporowatych materiałach<sup>2</sup> (żele krzemionkowe, bibuła i in.).

Pomimo wielokrotnych badań na różnych podłożach nie udało się uzyskać rezultatów powtarzalnych. Ustalono jedynie, że najważniejszym podłożem, na którym powinno się badać omawiane zjawisko są kamienie, które mają być poddane zabiegowi wzmocnienia. Stąd do doświadczeń uży-

---

<sup>1</sup> Badania były prowadzone na zlecenie Zarządu P.P. Pracownie Konserwacji Zabytków.

<sup>2</sup> W. Domasłowski, J. Łukaszewicz, *Badania nad strukturalnym wzmocnieniem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi*, cz. IV, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 10, Toruń 1983, s. 27—46.

to wapień pińczowski będący przedmiotem badań. W niniejszej pracy podjęto bardziej szczegółowe badania, których celem było ustalenie najwłaściwszej metodyki określania jakości rozpuszczalników.

OKREŚLENIE ROZDZIAŁU FAZ NA DRODZE KAPILARNEGO  
WZNOŠZENIA SIĘ ROZTWORÓW

Doświadczenia przeprowadzono na płytkach wapienia o wym.  $14 \times 4 \times 1$  cm. Płytki zanurzano na głębokość 1 cm do roztworu żywicy i po jego podciągnięciu w określonym podziale czasu, bądź do określonej wysokości, suszono je. Współczynnik rozdziału fazowego ( $R_f$ ) obliczano jako stosunek wzniesienia się żywicy do wysokości wzniesienia się rozpuszczalników, przy czym wysokość wzniesienia się żywicy określano po wytrawieniu płytek o grubości 3 mm w 5% roztworze kwasu solnego. Czas wytrawiania wynosił 60 min.

Do badań stosowano polimetakrylan metylu (PMM) oraz Paraloid B-72 (B-72).

*Wpływ czasu kapilarnego podciągania roztworów na wielkość  $R_f$*

Do doświadczenia użyto 10% roztwory żywic w toluenie i butanionie, oraz mieszaniny tych rozpuszczalników z benzyną lakową. Jak stwierdzono w poprzednich badaniach, toluen powstrzymuje migrację żywic, podczas gdy w butanionie ulegają one zagęszczaniu w powierzchniowych porach kamieni<sup>3</sup>.

Zanurzone do roztworów płytki wapienia pińczowskiego nasycano przez 10 i 24 godz. Dla porównania zbadano rozdział faz 5% roztworów PMM i Paraloidu na płytkach wapienia z Kars. Nasycano je kapilarnie przez 15 godz. Wyniki zestawiono w tab. 1.

Jak wynika z niej wartości  $R_f$  obydwu żywic znacznie różnią się, w zależności od czasu podciągania roztworów.

W przypadku PMM większy rozdział faz wystąpił przy podciąganiu roztworu przez 24 godz., gdy tymczasem przeciwne wartości uzyskano z roztworami Paraloidu.

Zmniejszenie się rozdziału faz w czasie dłuższego nasycania przy pomocy B-72 można wyjaśnić polimolekularnością tej żywicy, dzięki której jej frakcje małowcząsteczkowe mogą migrować w obszary kamienia nasyczone rozpuszczalnikiem. Uzupełnienie tych obszarów przez żywicę może się odbywać z równoczesnym odparowywaniem rozpuszczalnika, dzięki czemu pory stają się dostępne dla wznoszącego się roztworu małowcząsteczkowej żywicy. Zastąpienie rozpuszczalnika przez roztwór żywicy ma

<sup>3</sup> Ibid., cz. III, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9, Toruń 1980, s. 41.

Tabela 1

Wpływ czasu wznoszenia się 10% roztworów żywic w płytkach wapienia pińczowskiego na współczynnik rozdziału faz (Rf)

Żywica	Rozpuszczalnik *	Wapień pińczowski		Wapień Karsy Rf po 18 godz.
		Rf po 10 godz.	Rf po 24 godz.	
PMM	T	0,91	0,85	0,19
	T : B1 = 9 : 1	0,85	0,82	0,18
Paraloid B-72	T	0,88	1,00	0,24
	T : B1 = 9 : 1	0,83	1,00	0,24
	T : B1 = 4 : 1	0,83	0,93	0,21
	T : B1 = 3 : 1	0,77	0,83	0,21
	B	1,00	1,00	
	B : B1 = 9 : 1	0,99	1,00	
	B : B1 = 3 : 1	0,94	1,00	
	B : B1 = 3 : 1	0,89	1,00	

\* T — toluen, B1 — benzyna lakowa, B — butanon

w warunkach doświadczenia (atmosfera pary nasyconej) przebieg powolny i tym można wytłumaczyć, że zachodzi w dłuższym czasie. Wydaje się, że ze względu na powolny przebieg zjawisk dyfuzji należy je z rozważań wyjaśniających to zagadnienie raczej wykluczyć.

Na uwagę zasługują wyniki, jakie uzyskano nasycając wapienie z Kars. Nastąpił bardzo duży rozdział faz, przyczyną którego jest drobnoporowata struktura tego wapienia.

Biorąc pod uwagę powyższe rezultaty, można stwierdzić, że celowe jest długotrwałe nasycanie kapilarne kamienia jedynie przy stosowaniu żywic wielkocząsteczkowych o małej polimolekularności.

Do takich żywic należy stosowany w niniejszych badaniach polimeta-krylan metylu. Nasycając wapień jego roztworem przez dłuższy okres obserwujemy większy rozdział fazowy.

#### Wpływ dodatków rozcieńczalników na wielkość Rf

Do badań zastosowano 5%, 7,5% oraz 10% roztwory PMM i Paraloidu B-72 w toluenie oraz w mieszaninie z benzyną lakową. Rf określono po podciągnięciu roztworów na wysokość 10 cm.

Wyniki zestawiono w tab. 2.

W omawianym doświadczeniu Paraloid B-72 posiada nieco wyższy Rf niż PMM, co należy uznać za wynik bardziej obiektywny, niż w przypadku podciągania roztworów w określonych podziałach czasowych. Wyższa wartość Rf żywicy B-72 jest prawdopodobniejsza, gdyż odpowiada niższemu stopniu polimeryzacji tego polimeru.

Tabela 2

Wpływ dodatków benzyny lakowej na rozdział faz roztworów żywic

Rodzaj żywicy	Stężenie roztworów %	Rozpuszczalniki *	R <sub>f</sub>
PMM	5,0	T	0,79
		T : Bl = 9 : 1	0,75
		T : Bl = 5 : 1	0,68
	7,5	T	0,86
		T : Bl = 9 : 1	0,80
		T : Bl = 6 : 1	0,74
	10,0	T	0,85
		T : Bl = 9 : 1	0,82
Paraloid	5,0	T	0,81
		T : Bl = 9 : 1	0,76
		T : Bl = 4 : 1	0,70
		T : Bl = 3 : 1	0,68
	7,5	T	0,85
		T : Bl = 4 : 1	0,77
		T : Bl = 3 : 1	0,79
	10,0	T	0,87
		T : Bl = 9 : 1	0,83
T : Bl = 4 : 1		0,78	
T : Bl = 3 : 1		0,77	

\* T — toluen, BL — benzyna lakowa.

Należy przypomnieć, że także w poprzednich doświadczeniach<sup>4</sup> uzyskano wyniki nie odpowiadające stopniom polimeryzacji obydwu polimerów, co oczywiście wynikało z niedoskonałości stosowanej metodyki.

Poza tym, jak wynika z tab. 2, R<sub>f</sub> dla poszczególnych roztworów są niższe niż uzyskane na podstawie podciągania przez 10 i 24 godz. (tab. 1), co dowodzi pełniejszego rozdzielenia składników.

Zgodnie z przewidywaniami, dodatki benzyny lakowej zwiększają zdolność rozdzielczą roztworów i R<sub>f</sub> przyjmuje niższe wartości wraz z zwiększaniem jej ilości.

Poza tym na uwagę zasługują niższe wartości R<sub>f</sub> roztworów rozcieńczonych niż stężonych, co także jest zgodne z rezultatami otrzymanymi przez kapilarne wzmacnianie wapieni.

Przy użyciu roztworów rozcieńczonych żywice nie osadzały się w porach górnych partii próbek<sup>5</sup>, czego przyczyną był rozdział fazowy.

<sup>4</sup> W. Domasłowski, J. Łukasiewicz, op. cit., cz. IV, s. 37, tab. 6.<sup>5</sup> Ibid.

Tabela 3

Punkt zmętnienia roztworów żywicy

Rodzaj żywicy	Stężenie roztworu w toluenie ‰	Punkt zmętnienia= ilość B1 na 10 ml roztw. ml	T : B1
PMM	5,0	2,4	4,2 : 1
	7,5	2,1	4,8 : 1
Paraloid	5,8	4,2	2,4 : 1
	7,8	3,8	2,6 : 1

Należy podkreślić, że ilość rozcieńczalnika dobierano po określeniu punktu zmętnienia roztworów. Podano je w tab. 3.

Wynika z niej, że do 1 części 5‰ i 7,5‰ roztworów PMM można dodać maksymalnie 0,24 i 0,21 części benzyny lakowej, a do odpowiednich roztworów Paraloidu 0,42 i 0,38 części. Przekroczenie podanych ilości powoduje zmętnienie roztworu (rozdział faz).

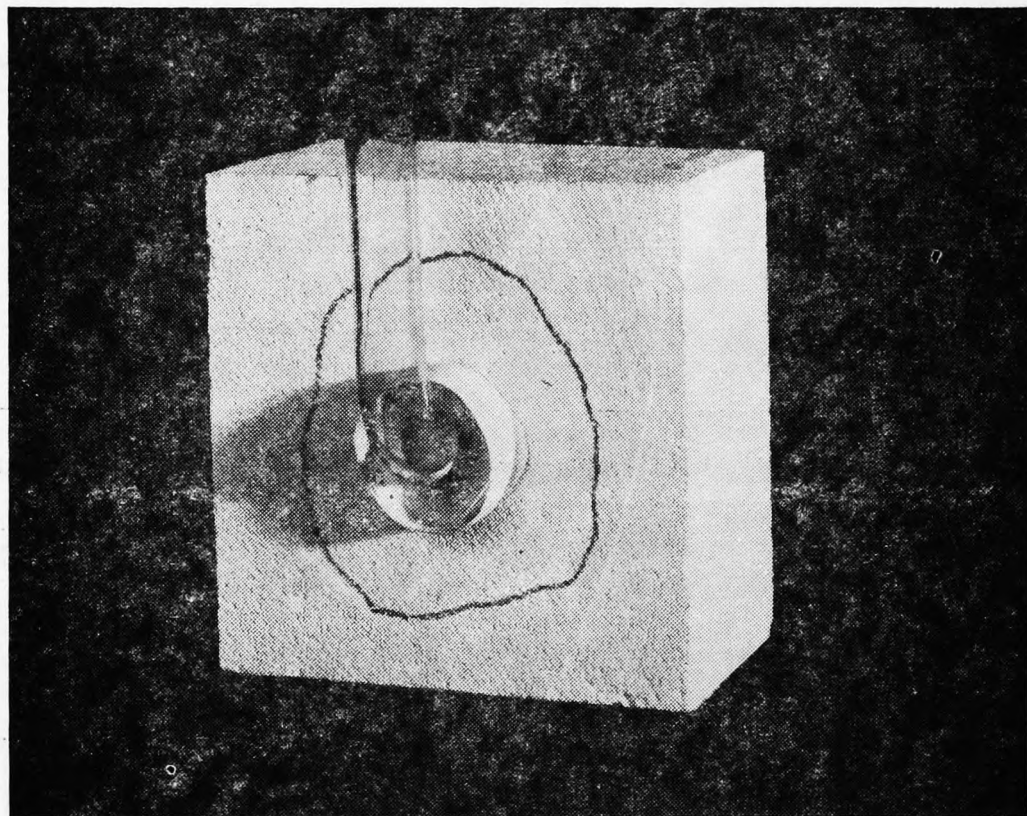
## OKREŚLENIE Rf ROZTWORÓW NA DRODZE NASYCANIA POWIERZCHNI WAPIENIA

Opisane badania pomiaru Rf wymagają stosowania próbek kamienia, co w praktyce konserwatorskiej nie jest możliwe, gdyż związane by było z uszkodzeniem zabytków. W związku z tym postanowiono podjąć próby określenia rozdziału faz na powierzchni kamieni, co można wykonywać także poza laboratorium, na obiektach zabytkowych. W tym celu roztwory żywicy Paraloid B-72 i PMM w szeregu rozpuszczalników wprowadzano do kształtek wapienia pińczowskiego o wymiarach 10×10×5 cm w ilości 10 ml za pomocą rurki szklanej o średnicy 1 cm. Końcówka rurki długości 1 cm zagięta pod kątem prostym przytwierdzona była centralnie do powierzchni pionowej kamienia o wymiarach 10×10 cm (fot. 1 i schemat). Do jej umocowania stosowano kit będący mieszaniną kredy malarskiej i 5‰ wodnego roztworu polialkoholu winylu. Do badań używano roztwory żywicy o stężeniu 2,5‰, aby uzyskać większy, czytelniejszy rozdział faz.

Cały kamień izolowano folią, aby ograniczyć odparowywanie rozpuszczalnika w trakcie nasycania roztworami.

Po wnikięciu roztworu żywicy zaznaczano na powierzchni kamienia granice dotarcia rozpuszczalnika i próbki suszono w temperaturze pokojowej.

W celu określenia rozdziału fazowego badano hydrofobowość powierzchni kamienia metodą nanoszenia kropli wody i mierzono promień obszaru osadzenia się żywicy. Współczynniki rozdziału fazowego obliczono z ilorazu promienia powierzchni zhydrofobizowanej i promienia powierzchni nasyconej przez rozpuszczalnik.



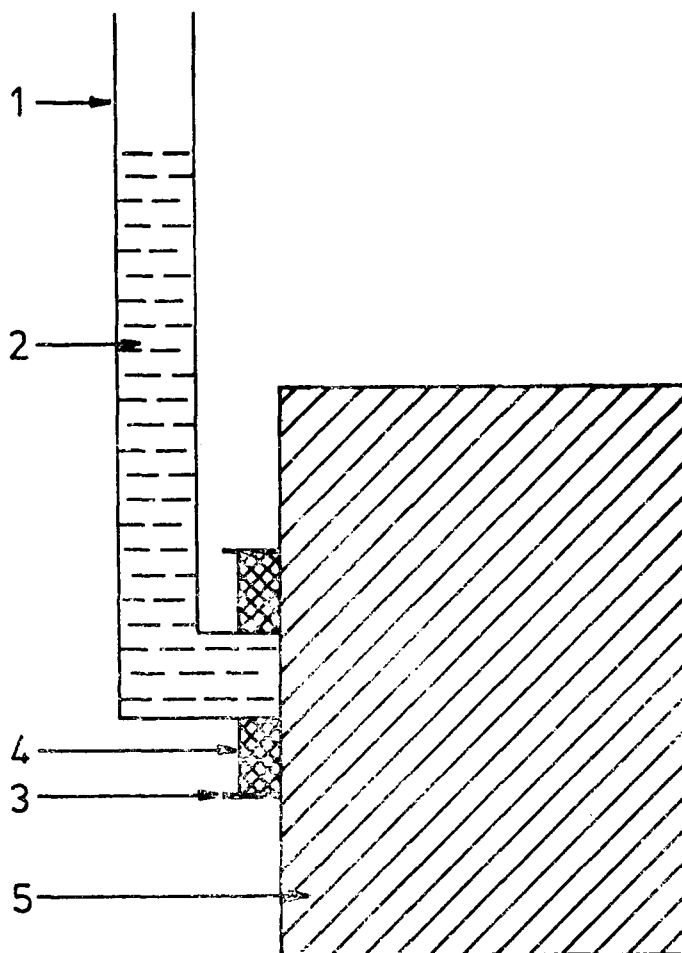
Fot. 1. Sposób określania współczynników rozdziału fazowego na powierzchni wapienia pińczowskiego: a — wapień, b — rurka, c — kit PAW przytwierdzający rurkę do kamienia. Fot. A. Skowroński

Okazało się, że dla rozpuszczalników o większej prężności par (aceton, butanon, octan etylu) nie można było określić granicy dotarcia rozpuszczalnika, gdyż odparował on już w kapilarach kamienia. Nie stwierdzono również obecności żywicy na powierzchni kamienia poza rurką, gdyż nastąpiła jej kumulacja na powierzchni nasycającej i najprawdopodobniej w głębszych porach kształtek. Dla pozostałych rozpuszczalników współczynniki rozdziału fazowego podano w tab. 4.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można przypuszczać, że opisana metoda może znaleźć zastosowanie praktyczne. Uzyskano za jej pomocą identyczne  $R_f$  dla roztworów PMM w toluenie, badanych metodą kapilarnego wznoszenia się (tab. 2), oraz zbliżone dla roztworów Paraloidu (0,85 i 0,81).

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły na stwierdzenie, że do określenia jakości rozpuszczalników może służyć rozdział fazowy roztworów na płycie wapienia pińczowskiego.



Schemat urządzenia do określenia  $R_f$  roztworów przez nasycenie powierzchni kamienia: — 1 — rurka szklana, 2 — roztwór żywicy, 3 — osłona tekturowa, 4 — kit przytwierdzający rurkę, 5 — kamień

Tabela 4

Współczynniki rozdziału faz roztworów żywic określone na powierzchni wapienia pińczowskiego

Rozpuszczalnik	$R_f$	
	PMM	Paraloid
Dioksan	0,85	1
Octan n-butylu	0,85	0,95
Chlorobenzen	0,83	0,85
Toluen	0,79	0,85
Ksylen	0,84	0,77



Pomiary wykonane w określonych warunkach pozwalają na uzyskiwanie wiarygodnych, powtarzalnych wyników.

Nie sprawdziło się założenie, że wraz z czasem kapilarnego wznoszenia się roztworów będzie następował większy rozdział faz. Okazało się ono słuszne jedynie w przypadku PMM, gdyż z roztworami Paraloidu Rf ulegało wraz z czasem zwiększeniu, przyjmując po pewnym czasie wartość 1 (tzn. brak rozdziału). Jak wyjaśniono, przyczyną tego była duża polimolekularność Paraloidu.

Optymalne wyniki uzyskano natomiast prowadząc rozdział fazowy na określonym odcinku płytki wapienia. Odcinek ten ustalono na 10 cm i powinien on być uzależniony od głębokości, na jaką planuje się nasycić kamień. W takim przypadku będzie można uzyskać obraz odpowiadający praktycznemu wzmocnieniu obiektu kamiennego.

Otrzymano rezultaty zgodne z przewidywaniem, tzn. roztwory PMM posiadały niższe Rf od Paraloidu, dodatki benzyny lakowej zwiększały zdolność rozdzielczą, rosła ona wraz z rozcieńczaniem roztworów.

Interesujące okazało się badanie rozdziału fazowego powierzchni wapienia wykonane za pomocą rurki szklanej. Uzyskano zbliżone wyniki jak podczas kapilarnego wznoszenia się roztworów na płytkach.

Metoda ta powinna znaleźć praktyczne zastosowanie i być wykonywana na obiektach zabytkowych przed zabiegiem strukturalnego wzmocnienia.

#### OKREŚLENIE MOŻLIWOŚCI WZMACNIANIA ZASOLONEGO WAPIENIA

Przed wzmocnieniem kamiennych obiektów zabytkowych powinny być z nich usunięte sole rozpuszczalne w wodzie. Niedopełnienie tego postulatu powodowało w przypadku powierzchniowego wzmocnienia kamieni, lub ich hydrofobizacji bardzo szybką dezintegracją warstewek podpowierzchniowych i w rezultacie wzmocniona powierzchnia kamienia ulegała złuszczeniu.

Nie znane nam jest natomiast zachowanie się kamieni zawierających sole po ich wzmocnieniu strukturalnym przy pomocy żywic sztucznych. Wprowadzenie ich do kamieni nadaje im większą wytrzymałość mechaniczną i zarazem cechy hydrofobowe. Ostatnia cecha utrudnia lub uniemożliwia przemieszczanie się wody w kamieniu, co może ograniczyć w bardzo dużym stopniu niszczące działanie soli w partiach powierzchniowych obiektów. Powłoki hydrofobowe nie zabezpieczają jednak kamieni przed kondensacją w ich porach pary wodnej. W takiej sytuacji przy odpowiednich zmianach temperatury będą zachodziły procesy hydratacji soli oraz dehydratacji, co jak wiadomo stanowi najpoważniejszy czynnik niszczący. W takim przypadku można się liczyć z niszczeniem wewnętrznych partii kamieni, głównie z ich pękaniem.

Tabela 5

## Warunki przeprowadzania testów odpornościowych

Nr testu	Stężenie roztworu soli	Sposób zasalania próbek	Warunki suszenia zasolonych próbek	Stężenie roztworu żywicy	Rozpuszczalniki żywic	Sposób nasykania roztworami	Warunki suszenia nasyconych żywicami próbek	Sposób uwadniania soli w próbkach	Warunki suszenia próbek
1	20%	kapiel 24 godz.	110°C 24 godz.	10% PMB 10% B-72 5% PMM	T:Bl=1:9 T T	kapilarne podcią- ganie	warunki nor- malne i pod próżnią o temp. 60°C	woda pod próżnią	60°C 48 godz.
2	20%	próżnia 30 min.	110°C 48 godz.	10% B-72 7,5% PMM	T:Bl=2,7:1 T:Bl=3,7:1	kapilarne podcią- ganie	warunki nor- malne i pod próżnią o temp. 60°C	woda w warun- kach nor- malnych	60°C 24 godz. pod normalnym, 6 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem
3	nasycony	próżnia 30 min.	110°C 48 godz.	7,5% PMM 10% B-72	T:Bl=3,7:1 T:Bl=2,7:1	kapilarne podcią- ganie	warunki nor- malne i pod próżnią o temp. 60°C	woda w warun- kach nor- malnych	60°C 24 godz. pod normalnym, 6 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem

Omawianemu zagadnieniu poświęcone są niżej opisane doświadczenia. Próbki wapienia pińczowskiego nasycano roztworem soli glauberskiej i po osuszeniu wzmacniano je żywicami <sup>6</sup>.

Do zasolenia próbek o wym.  $5 \times 5 \times 5$  cm stosowano 20% oraz nasycony roztwór soli glauberskiej. Zasolone próbki wzmacniano 10% roztworem polimetakrylanu butylu (PMB) i B-72 oraz 5% lub 7,5% roztworem PMM. W jednym przypadku jako rozpuszczalnik stosowano toluen, a w dwóch jego mieszaninę z benzyną lakową. Bezwodną sól w próbkach uwadniano przy pomocy wody na drodze jej kapilarnego podciągania pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym. Sposoby przeprowadzenia poszczególnych testów ilustruje tab. 5.

#### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Zasolone, a następnie wzmocnione i wysuszone próbki wapienia poddano badaniom odpornościowym na działanie zawartych w nich soli.

#### Test 1

Próbki zasolone pod normalnym ciśnieniem 20% roztworem soli umieszczano w pojemnikach o wymiarach około  $5,3 \times 5,3 \times 7,5$  cm (wysokość), dodawano do nich 50 ml wody destylowanej i całość wstawiano do komory próżniowej, z której usuwano powietrze aż do uzyskania ciśnienia 0,005 MPa. Nasycanie pod próżnią prowadzono przez 15 min, wyrównywano ciśnienie powietrza i po ok. 5 min wyjmowano próbki ze zbiorników. Przy stosowaniu wymienionej ilości wody próbki były pokryte warstewką około 1,5 cm. Ponieważ po wyjęciu próbek pozostawała w formach pewna ilość wody, uzupełniano ją do objętości 50 ml, unikając w ten sposób wymywania z próbek soli. Do określonych pojemników zanurzano zawsze te same próbki.

Próbki nasycone siarczanem sodu pod normalnym ciśnieniem suszono w temp. 60°C przez 48 godz., ochładzano nad żelem krzemionkowym, oraz po każdym cyklu określano ubytek masy. Wykonano 10 cykli nasycania wodą i suszenia.

Ubytki masy próbek po kolejnych cyklach nasycania ich wodą i suszenia oraz nasiąkliwość próbek po każdym cyklu podano w tab. 6.

Jak wynika z tabeli zasolone i wzmocnione próbki wapienia wykazują większą odporność na działanie soli od próbek kontrolnych. Jest to dowodem, że strukturalne wzmocnienie nie wywiera ujemnego wpływu w przypadku występowania w kamieniu soli rozpuszczalnych. Największą odpornością charakteryzowały się próbki nasycone 10% roztworem Paraloidu B-72. W drugiej kolejności należy wymienić próbki nasycone 10% roztworem PMB, a w trzeciej 5% roztworem PMM.

<sup>6</sup> Doświadczenia omówione w rozdz. 2 i 3 wykonał st. technik Krzysztof Lisek.

Tabela 6

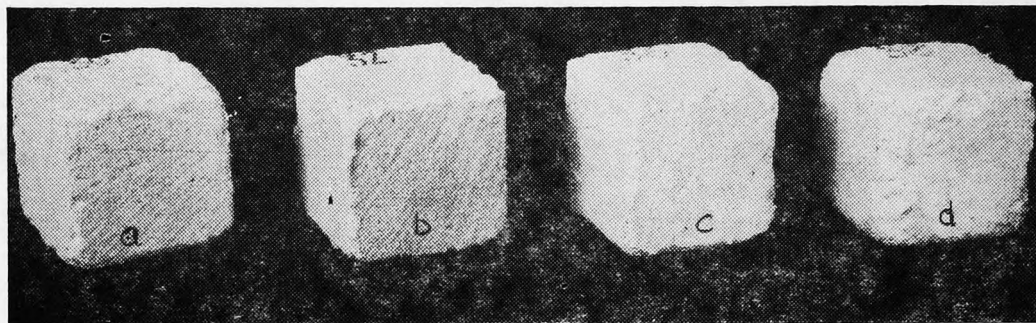
Odporność na działanie soli zasolonych i następnie wzmocnionych próbek wapienia — test 1

Żywica	Ubytek masy po kolejnych cyklach										Nasiąkliwość po kolejnych cyklach									
	%										%									
	1	2	3	4	5	10	1	2	3	4	5	10								
PMB	0,18	0,36	0,67	0,81	1,02	1,72	16,9	18,8	19,3	19,1	19,3	19,0								
B-72	0,19	0,24	0,37	0,42	0,54	1,24	17,9	18,9	19,5	19,4	19,4	19,4								
PMM	0,21	0,53	0,83	1,23	1,53	2,69	18,7	19,7	20,0	20,1	20,0	20,6								
Kontrola	1,08	1,48	1,80	2,08	2,29	4,05	19,1	19,3	19,7	19,6	19,7	19,9								

Tabela 7

Odporność na działanie soli zasolonych i następnie wzmocnionych próbek wapienia — test 2

Żywica	Stężenie roztworu %	Sposób wzmocniania próbek	Ubytek masy po kolejnych cyklach w %					Stożenie nasięczenia wodą po 1 i 5 cyklach w %				
			%					%				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
B-72	10	całkowicie około 1/2 powierzchniowo	2,91	3,27	3,37	3,64	3,76	3,43	3,64	3,64	3,64	
			4,32	4,98	5,03	5,50	5,80	8,57	11,42	11,42	11,42	
PMM	7,5	całkowicie około 1/2 powierzchniowo	2,84	4,40	6,12	7,94	9,56	9,47	16,77	16,77	16,77	
			3,53	4,24	4,40	4,60	4,70	3,61	3,18	3,18	3,18	
Kontrola	—	—	3,61	4,41	4,69	5,00	5,20	8,45	8,29	8,29		
			2,33	3,49	4,89	6,42	6,91	7,41	7,68	7,68		
			4,16	5,63	5,96	6,39	6,82	17,20	16,68			



Fot. 2. Zniszczenia zasolonych, a następnie wzmocnionych próbek wapienia po 10 cyklach nasycania wodą i suszenia (test 1, tab. 5): a — próbka wzmocniona PMB, b — Paraloidem, c — PMM, d — kontrolna. Fot. A. Skowroński

Biorąc pod uwagę stężenia użytych roztworów oraz właściwości mechaniczne żywic, uzyskana kolejność wydaje się logiczna, aczkolwiek na podstawie oględzin próbek zniszczenia występujące na nich wydają się być zbliżone. Ilustruje to fot. 2.

Jak wynika ze zdjęcia ubytki próbki kontrolnej są znacznie większe, co jest zgodne z rezultatami zawartymi w tab. 6.

Rozpatrując nasiąkliwość po poszczególnych cyklach suszenia i nasycania (tab. 6) możemy stwierdzić, że nasiąkliwość próbek kontrolnych nie uległa żadnym zmianom, pomimo zachodzenia procesów destrukcyjnych. Wzrosła natomiast nasiąkliwość próbek wzmocnionych żywicami o ok. 10%.

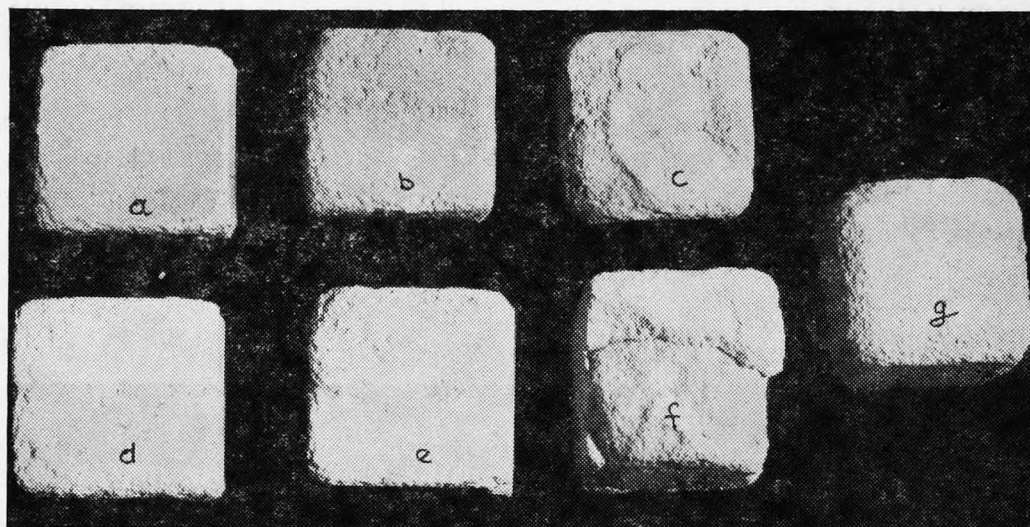
## Test 2

Próbki zasolone pod próżnią 20% roztworem siarczanu sodu wzmocniono za pomocą roztworów żywic (tab. 5) strukturalnie (całkowicie) do około 1/2 wysokości oraz powierzchniowo. W ostatnim przypadku nasycano jedynie 5 powierzchni.

Odporność wapienia na działanie zawartych w nim soli badano nasycając próbki wodą w pojemnikach (w teście 1 stosowano około 60 ml wody na próbkę), a następnie susząc je w temp. 60°C pod normalnym i zmniejszonym ciśnieniem.

Wyniki obrazujące ubytki masy próbek po kolejnych cyklach uwadniania i dehydracji soli zestawiono w tab. 7. Podano także stopień nasycenia próbek wodą po 1 i 5 cyklu.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzamy, że mniejsze ubytki powstały w próbkach wzmocnionych całkowicie oraz częściowo. W próbkach wzmocnionych powierzchniowo (5 powierzchni) obserwuje się więk-



Fot. 3. Zniszczenia zasolonych, a następnie wzmacnionych próbek wapienia po 5 cyklach nasycenia wodą i suszenia (test 2, tab. 5). Próbki wzmacniono: a — B-72 — całkowicie, b — B-72 — częściowo, c — B-72 — powierzchniowo, d — PMM — całkowicie, e — PMM — częściowo, f — PMM — powierzchniowo, g — kontrolna.

Fot. A. Skowroński

szere ubytki (B-72) niż w próbkach kontrolnych. Mniejszym zniszczeniom odpowiada niższy stopień nasycenia próbek wodą. Stan omawianych próbek po 5 cyklach obrazuje fot. 3.

### Test 3

Próbki zasolone pod próżnią nasyconym roztworem siarczanu sodowego wysuszono, a następnie wzmacniono strukturalnie roztworami żywic. Odporność wapienia badano w sposób opisany wyżej.

Wyniki podano w tab. 8.

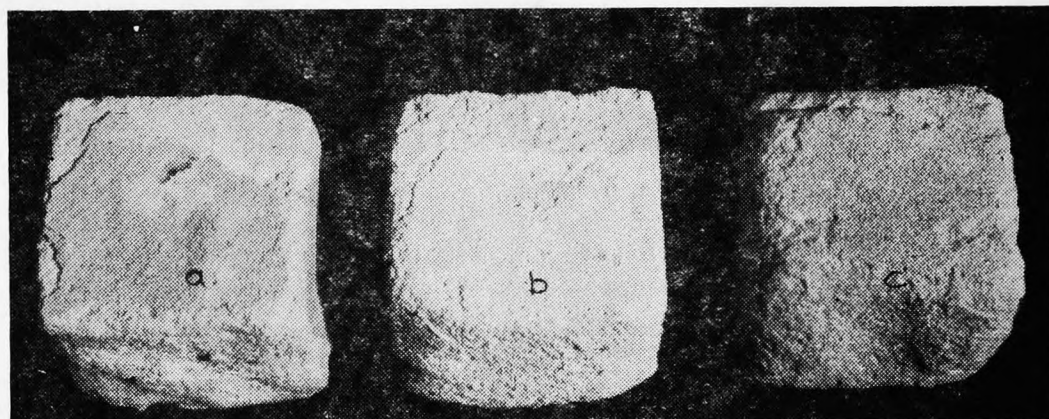
Tabela 8

Odporność na działanie soli zasolonych i następnie wzmacnionych próbek wapienia — test 3

Żywica	Ubytek masy po kolejnych cyklach ‰					Stopień nasycenia wodą po cyklach ‰				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
B-72	3,52	7,65	8,21	9,32	9,56	6,76	5,83	4,93	5,71	6,39
PMM	5,06	9,42	10,11	10,78	10,78	5,25	3,76	2,54	2,81	3,40
Kontrola	9,11	11,72	13,07	14,39	14,39	18,65	17,13	13,60	15,77	16,66

Jak wynika z tabeli, próbki wzmocnione żywicą B-72 i PMM wykazały zbliżoną odporność na działanie zawartych w nich soli. Większe ubytki (około 40% po 5 cyklach) powstały w próbkach kontrolnych. Nasiąkliwość wodą próbek uległa małym zmianom.

Na podstawie fot. 4 stwierdzamy, że obserwowane zniszczenia próbek odpowiadają wynikom oznaczeń ilościowych. Najmniejsze ubytki powstały w próbkach wzmocnionych, a największe w kontrolnych (niewzmocnionych).



Fot. 4. Zniszczenia zasolonych, a następnie wzmocnionych próbek wapienia po 5 cyklach nasycania wodą i suszenia (test 3, tab. 5). Próbki wzmocniono: a — B-72, b — PMM, c — kontrolna. Fot. A. Skowroński

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają na stwierdzenie, że strukturalne wzmocnianie zasolonych kamieni nie wywiera negatywnego wpływu na ich odporność na działanie soli. We wszystkich przypadkach podczas kolejnych cykli uwadniania siarczanu sodowego i jego dehydratacji większym zniszczeniom ulegały nie wzmocnione próbki wapienia. Nie były to jednak różnice zbyt duże i na tej podstawie można wnioskować, że wprowadzone żywice nie zabezpieczają kamienia przed niszczącym działaniem zawartych w nim soli. Mniejsze ubytki masy wzmocnionego wapienia, powstające w trakcie wykonywania testu odpornościowego, są jedynie świadectwem większej jego wytrzymałości mechanicznej.

Wielkość ubytków masy była zależna od metodyki wykonywania testu odpornościowego. Najmniejsze zmiany zachodziły przy zastosowaniu najłagodniejszego testu 1 (20% roztwór soli, zasolenie w warunkach normalnych), a największe przy teście 3, który był najdrastyczniejszy (nasycony roztwór soli, zasolenie pod próżnią).

Tabela 9

## Warunki przeprowadzania testów odporności wzmocni onego wapienia na działanie siarczanu sodowego

Nr testu	Stężenie roztworu żywicy	Rozpuszczalniki żywic	Sposób nasykania roztworami żywic	Warunki suszenia nasyconych żywicami próbek	Sposób zaszalania próbek	Stężenie roztworu soli	Warunki suszenia zasolonych próbek	Sposób uwadniania soli w próbkach	Warunki suszenia próbek
1	10% PMB 10% B-72 5% PMM	T T	kapilarne podciąganie i pędziem	warunki normalne, następnie 60°C pod próżnią	próżnia 30 min	nasycony	18 godz. 110°C	nasyconym roztworem soli pod próżnią 30 min.	18 godz. 110°C
2	10% B-72 7,5% PMM	T+B1=2,7:1 T+B1=3,7:1	kapilarne podciąganie i pędziem	warunki normalne, następnie 60°C pod próżnią	temp. 20°C 48 godz.	nasycony	60°C 24 godz. pod ciśnieniem normalnym, 6 godz. pod próżnią	nasyconym roztworem soli w warunkach normalnych przez 24 godz.	60°C 24 godz. pod normalnym, 6 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem



Wzmocnione częściowo lub powierzchniowo (tab. 7) zasolone próbki wapienia wykazały w pierwszym przypadku mniejsze, a drugim zbliżone i większe ubytki masy od próbek niewzmocnionych.

#### ODPORNOŚĆ WZMOCNIONEGO WAPIENIA NA DZIAŁANIE SIARCZANU SODOWEGO

W przeciwieństwie do badań opisanych w rozdz. 2, próbki wapienia w pierwszej kolejności zostały wzmocnione polimerami, a następnie zasolone. Badania przeprowadzono według dwóch różniących się testów. Omówiono je w tab. 9. Próbki wapienia zostały wzmocnione strukturalnie, częściowo (około 1/2 objętości) i powierzchniowo (5 płaszczyzn).

#### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Wzmocnione próbki zasolono, a następnie suszono w określonych w tab. 9 warunkach.

#### Test 1

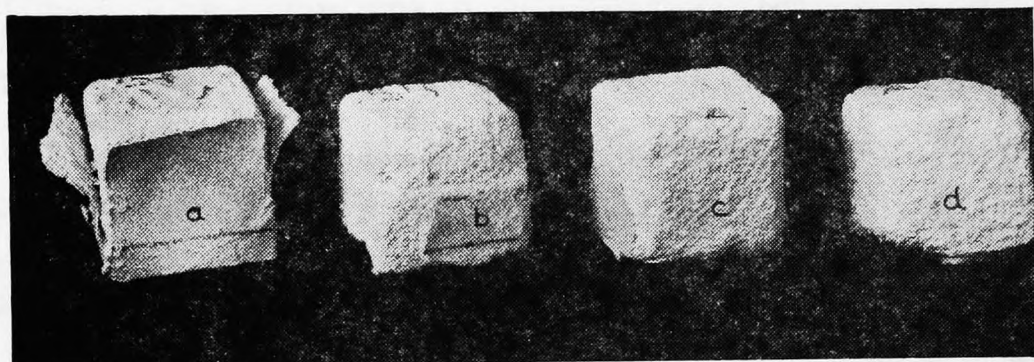
Wykonano 2 cykle hydratacji i dehydratacji siarczanu sodowego. Ubytki masy próbek zestawiono w tab. 10, a stan ich zachowania przedstawiono na fot. 5, 6 i 7.

Tabela 10

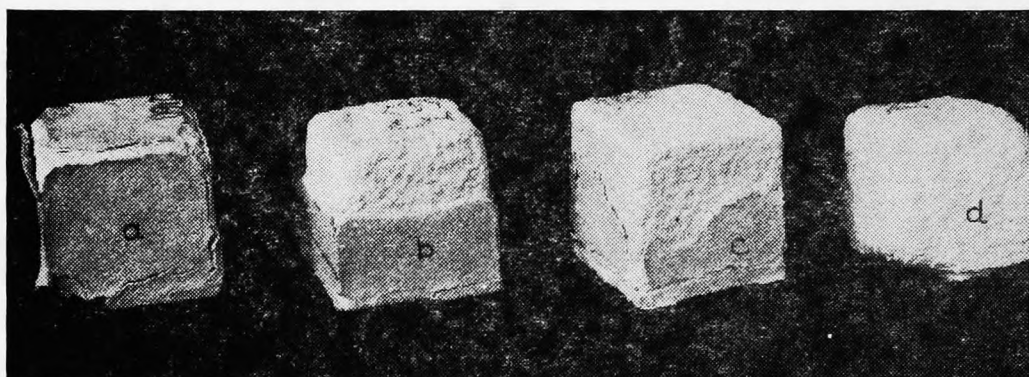
Odporność wzmocnionego wapienia na działanie soli

Żywice	Stężenie roztworu	Sposób wzmocnienia	Zmiana * masy próbek po 2 cyklach (%)
PMB	10%	całkowicie	+ 6,50
		około 1/2	- 6,56
		powierzchniowo	- 3,21
Paraloid	10%	całkowicie	+ 4,79
		około 1/2	- 4,51
		powierzchniowo	- 1,26
PMM	5%	całkowicie	- 5,37
		około 1/2	- 12,81
		powierzchniowo	- 11,41
Kontrola	—	—	- 23,35

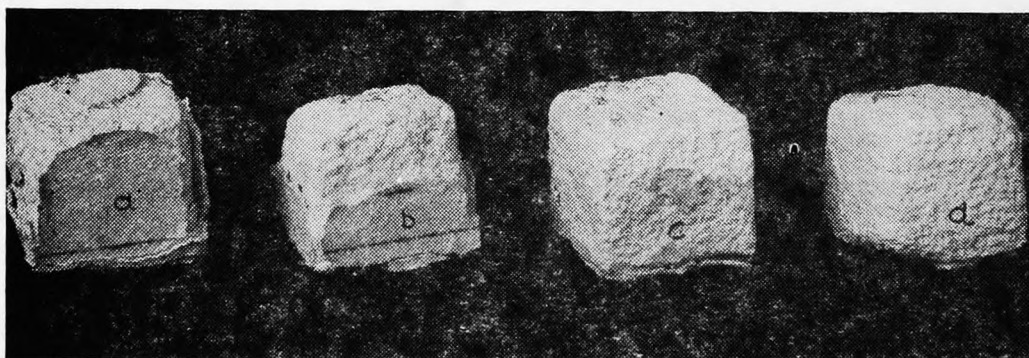
\* + wzrost masy, — spadek masy.



Fot. 5. Zniszczenia próbek wapienia wzmocnionych PMB po 2 cyklach testu krystalizacyjnego: a — próbki wzmocnione całkowicie, b — częściowo, c — powierzchniowo, d — kontrolne. F. A. Skowroński



Fot. 6. Zniszczenia próbek wapienia wzmocnionych Paraloidem po 2 cyklach testu krystalizacyjnego: a — próbki wzmocnione całkowicie, b — częściowo, c — powierzchniowo, d — kontrolne. Fot. A. Skowroński



Fot. 7. Zniszczenia próbek wapienia wzmocnionych PMM po 2 cyklach testu krystalizacyjnego: a — próbki wzmocnione całkowicie, b — częściowo, c — powierzchniowo, d — kontrolne. Fot. A. Skowroński

Jak wynika z tabeli, największe ubytki powstały w próbkach kontrolnych, a w następnej kolejności w wzmocnionych częściowo, powierzchniowo i całkowicie.

Wzrost masy próbek wzmocnionych całkowicie za pomocą PMB i B-72 nie jest równoznaczny z brakiem zniszczenia próbek, lecz jest wynikiem większego przyrostu masy, wskutek wprowadzenia soli podczas kolejnych cykli nasycania, dominującego nad wielkością ubytków kamienia.

Na podstawie stanu zachowania próbek (fot. 5, 6, 7) stwierdzamy, że warstewki powierzchniowe kamienia popękały i odspoiły się od ulegającej dezintegracji warstewki wewnętrznej. Świadczy to o większym zagęszczeniu (kumulacji) żywicy w porach powierzchniowych wapieni. Wniosek powyższy potwierdza stan zniszczeń próbek wzmocnionych powierzchniowo. I w tym przypadku złuszcza się cienka warstewka powierzchniowa, podczas gdy niewzmocnione próbki wapienia ulegają dezintegracji bez złuszczenia się.

Oceniając wyniki należy stwierdzić, że zastosowano test bardzo drastyczny, stąd próbki uległy zniszczeniu już po drugim cyklu (zasalanie nasyconym roztworem soli pod próżnią).

## Test 2

Wykonano jedynie 1—2 cykle hydratacji i dehydratacji siarczanu sodowego ze względu na daleko idący proces zniszczenia próbek kontrolnych oraz wzmocnionych częściowo i powierzchniowo. Ubytki masy próbek i stan ich zachowania przedstawiono w tab. 11 oraz na fot. 8.

Jak wynika z tabeli i fotografii minimalne zmiany wystąpiły jedynie na górnych powierzchniach próbek wzmocnionych strukturalnie. Uległy one powierzchniowej dezintegracji. Próbki wzmocnione częściowo rozpadły się na 2 części, a wzmocnione powierzchniowo popękały i warstewki zewnętrzne odspoiły się od zdeintegrowanego jądra. Próbki kontrolne uległy dużemu zniszczeniu powierzchniowemu.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

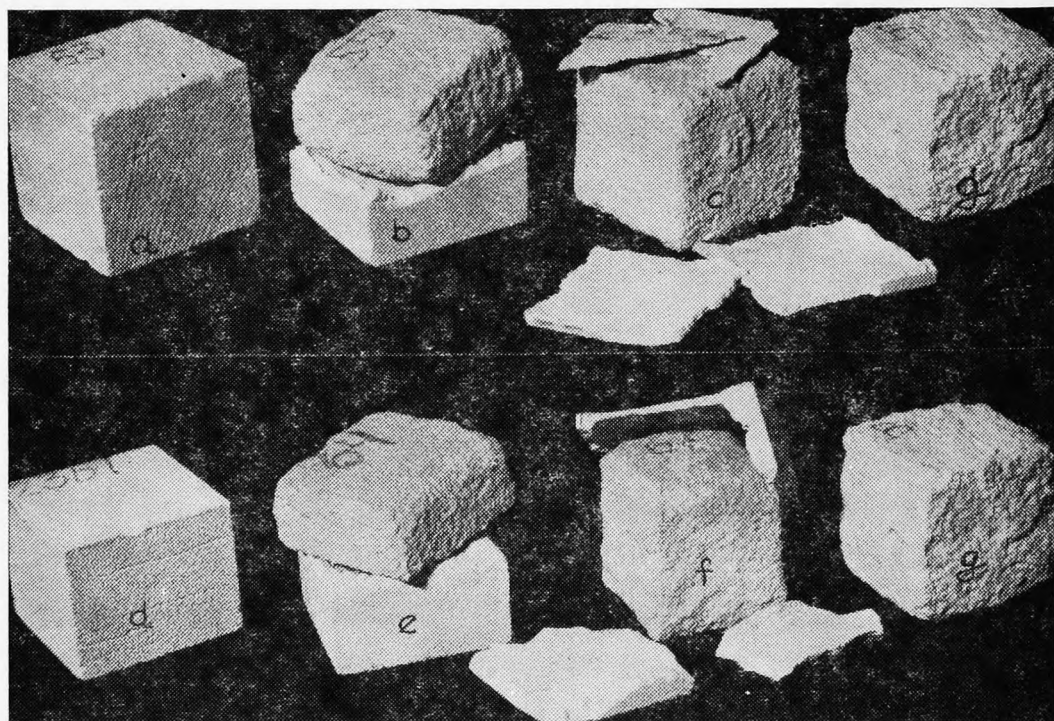
Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że strukturalne wzmocnienie zwiększa odporność wapienia na działanie rozpuszczalnych w wodzie soli. Przyczyną tego są hydrofobowe właściwości żywicy, dzięki czemu roztwory soli nie mogą przenikać w warunkach normalnych w pory kamienia. W przypadku próbek wzmocnionych częściowo i powierzchniowo sole, nasycające niewzmocnione partie lub przenikające poprzez powierzchniową warstwę do ich wnętrza, powodują całkowitą destrukcję kamienia.

Nasycanie solami pod próżnią powoduje szybką destrukcję kamieni, niezależnie od sposobu ich wzmacniania.

Tabela 11

Odporność wzmocnionego wapienia na działanie soli

Żywica	Stężenie roztworu %	Sposób wzmocnienia próbek	Ubytek masy po 1 i 2 cyklach %		Uwagi
			1	2	
B-72	10	całkowicie	0,15	0,50	—
		około 1/2	3,77	—	po 2 cyklu próbki pękały na dwie części
		powierzchniowo	17,52	—	powierzchniowe warstwy popękały i odspoiły się
PMM	7,5	całkowicie	0,68	0,68	—
		około 1/2	—	—	po 2 cyklu rozpad próbek na dwie części
		powierzchniowo	—	—	powierzchniowe warstwy popękały i odspoiły się
Kontrola	—	—	8,52	19,74	ubytki powierzchni



Fot. 8. Zniszczenia próbek wapienia wzmocnionych żywicami po x cyklach suszenia i nasycania roztworem siarczanu sodowego. Próbki wzmocniono: a — B-72 — całkowicie, b — B-72 — częściowo, c — B-72 — powierzchniowo, d — PMM — całkowicie, e — PMM — częściowo, f — PMM — powierzchniowo, g — kontrolna.

Fot. A. Skowroński

W próbkach wzmocnionych strukturalnie zachodzi dezintegracja partii podpowierzchniowych, przy jednoczesnym złuszczeniu się warstw powierzchniowych. Świadczy to o większym zagęszczeniu żywicy w porach powierzchniowych kamienia, lecz może być także spowodowane odparowaniem wody z jego porów powierzchniowych.

#### MROZODPORNOŚĆ WZMOCNIONEGO WAPIENIA

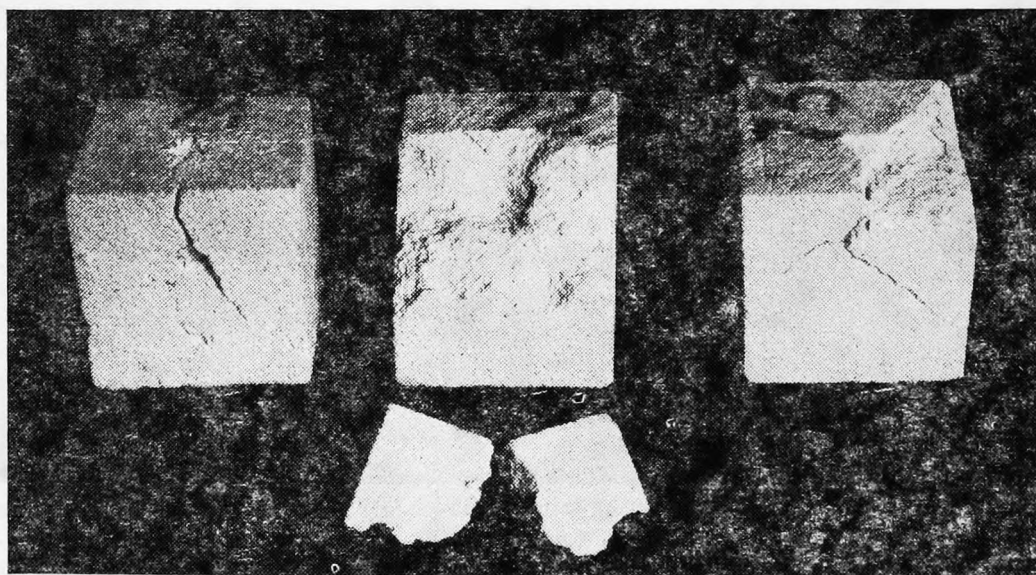
Przygotowano wzmocnione całkowicie, częściowo (około 1/2) i powierzchniowo próbki wapienia o wym.  $5 \times 5 \times 5$  cm. Nasycono je 10% roztworem PMB w mieszaninie toluenu i benzyny lakowej (1 : 9) oraz 10% roztworem B-72 i 5% roztworem PMM w toluenie.

Mrozodporność badano dwoma sposobami. Pierwszy, zbliżony do PN-67/b-04102, polegał na nasycaniu próbek wodą pod normalnym ciśnieniem, a drugi na nasycaniu pod próżnią.

#### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

##### *Zamrażanie według sposobu 1*

Wzmocnione i kontrolne próbki wapienia zanurzano do wody na głębokość 1,25 cm, po 2 godz. uzupełniano ją do wysokości 2,5 cm, po 5 godz. do 3,75 cm i w końcu po 24 godz. dodano wody w takiej ilości, że utworzyła nad górnymi powierzchniami warstewkę 2 cm. Nasycanie prowadzono do momentu, gdy przyrost masy próbek kontrolnych wynosił poniżej 1%.



Fot. 9. Popękane próbki niewzmocnionego wapienia po 20 cyklach zamrażania i rozmrażania. Fot. A. Skowroński

Nasycone wodą próbki umieszczano w zamrażarce o temp.  $-20^{\circ}\text{C}$  i zamrażano je przez 18 godz. Po tym okresie rozmrażano próbki przez 6 godz. w wodzie o temp.  $20^{\circ}\text{C}$ .

Po 10 cyklach pojawiły się rysy w jednej z trzech próbek kontrolnych (niewzmocnionych), a po następnych 16—20 w pozostałych próbkach. Próbki wzmocnione nie ulegały w czasie 20 cykli żadnym zauważalnym zmianom. Zniszczone próbki kontrolne po 20 cyklach zamrażania i rozmrażania widoczne są na fot. 9.

#### *Zamrażanie według sposobu 2*

Próbki wzmocnione całkowicie, częściowo i powierzchniowo oraz próbki kontrolne nasycono wodą pod zmniejszonym ciśnieniem ( $0,005\text{ MPa}$ ) przez 45 min, a następnie zamrażano przez 18 godz. w temp.  $-20^{\circ}\text{C}$ . Rozmrażano je w wodzie przez 6 godzin.

Wykonano 1—5 cykli zamrażania i rozmrażania, na podstawie których stwierdzono:

— próbki kontrolne i wzmocnione powierzchniowo popękały po pierwszym cyklu,

— próbki wzmocnione całkowicie popękały po 1—5 cyklach, przy czym średnia statystyczna dla wzmocnionych PMB i B-72 wynosiła 2 cykle, a dla PMM — 3 cykle,

— próbki wzmocnione częściowo wytrzymały także od 1 do 5 cykli, lecz ich średnia dla wszystkich polimerów wynosiła 3 cykle.

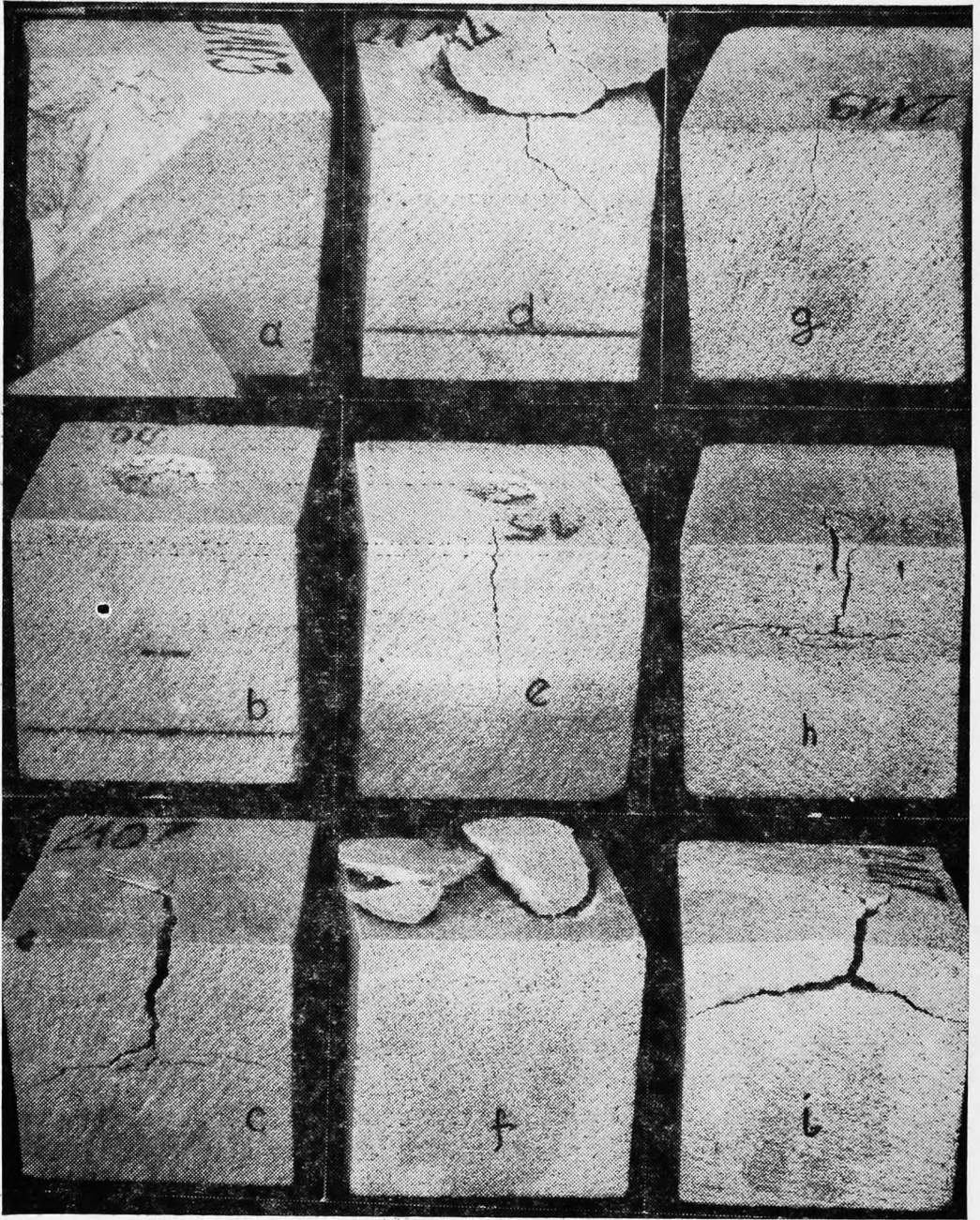
Stan zachowania próbek po badaniach mrozoodporności obrazuje fot. 10.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Nasylenie próbek wodą pod zmniejszonym ciśnieniem spowodowało przyspieszenie procesu zniszczeń, ponieważ wzmocnione próbki, podobnie jak kontrolne, zostały całkowicie nią nasycone. Ich nasiąkliwość wynosiła od 19 do 25%. Największą nasiąkliwością charakteryzowały się próbki wzmocnione powierzchniowo oraz kontrolne (do 25%). Przyczyną większej mrozoodporności próbek wzmocnionych całkowicie i częściowo była zarówno ich nieco niższa nasiąkliwość wodą, jak też większa wytrzymałość mechaniczna.

Należy podkreślić, że badania mrozoodporności próbek po ich uprzednim nasyceniu wodą pod próżnią może jedynie w wyjątkowym przypadku znaleźć analogię w naturze. Tak wielkie ciśnienia ( $0,095\text{ MPa}=950\text{ cm}$  słupa wody) w praktyce mogą występować bardzo rzadko.

W przypadku nasycania wodą pod normalnym ciśnieniem należy spodziewać się, że wapienie wzmocnione całkowicie i częściowo będą całkowicie mrozoodporne.



Fot. 10. Stan zachowania kamieni po x cyklach zamrażania (test 2). Próbki wzmocniono: a — PMB — całkowicie (3 cykle), b — B-72 — całkowicie (2 cykle), c — PMM — całkowicie (3 cykle), d — PMB — częściowo (3 cykle), e — B-72 — częściowo (3 cykle), f — PMM — częściowo (3 cykle), g — PMB — powierzchniowo (1 cykl), h — B-72 — powierzchniowo (1 cykl), i — PMM — powierzchniowo (1 cykl). Fot. A. Skowroński

## WNIOSKI

a) Strukturalne wzmocnienie bardzo porowatego wapienia pińczowskiego jest możliwe pod warunkiem stosowania roztworów ulegających rozdziałowi fazowemu w jego porach.

b) O zdolności rozdziału fazowego decydują rozpuszczalniki i rozcieńczalniki. Jakość ich można określić na płytkach wapienia, badając rozdział jaki zachodzi na określonym odcinku kamienia (np. 10 cm). W przypadku braku odpowiedniej kształtki kamienia badania rozdziału fazowego można przeprowadzić na obiekcie stosując odpowiednie rurki szklane. Przed pomiarem należy usunąć z powierzchni kamienia nawarstwienia.

c) Wzmocnienie strukturalne żywicami wapienia zasolonego nie wywarło ujemnego wpływu na jego odporność na działanie soli. Przeciwnie, obserwuje się zwiększenie odporności wskutek wzrostu wytrzymałości mechanicznej kamienia. Wzmocnienie powierzchniowe kamieni zasolonych przyspiesza ich zniszczenie.

d) Strukturalne wzmocnienie wapienia żywicami zwiększa jego odporność na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie. Częściowe lub powierzchniowe wzmocnienie przyspiesza proces destrukcji pod wpływem soli. W przypadku wprowadzenia roztworu soli pod próżnią (ciśnieniem) następuje zniszczenie wapienia niezależnie od tego, jakie jego obszary zostały wzmocnione.

e) Wzmocnienie strukturalne kamieni, a także częściowe i powierzchniowe, zwiększa mrozoodporność wapienia pińczowskiego.

*Wiesław Domastowski, Maria Kęsy-Lewandowska*

ZUR STRUKTURVERSTÄRKUNG DES KALKSTEINS AUS PIŃCZÓW  
MITTELS THERMOPLASTISCHER KUNSTHARZE

Teil V

DIE QUALITÄTSWERTUNG DER HARZLÖSUNGSMITTEL  
UND DIE BESTÄNDIGKEIT DES VERSTÄRKTEN KALKSTEINS  
GEGEN SALZEINWIRKUNG UND GEFRIEREN

(Zusammenfassung)

In der Fortsetzung der Untersuchungen zur Strukturverstärkung der Steine wurden Experimente zur Bestimmung der Lösungsmittelqualität aufgrund der Phasenverteilung der Lösungen durchgeführt. Man untersuchte die Möglichkeit, den eingesalzten Kalkstein mittels Harze zu verstärken und bestimmte den Einfluß der Harze auf die Beständigkeit des Kalksteins gegen die Wirkung des Natriumsulfats sowie seine Gefrierebeständigkeit.

Die Versuche erlaubten, folgende Schlüsse zu ziehen:

a) Die Strukturverstärkung des sehr porigen Kalksteins aus Pińczów ist unter



der Bedingung möglich, daß Lösungen verwendet werden, die in seinen Poren phasenverteiler sind.

b) Über die Phasenverteilungsfähigkeit entscheiden Löse- und Verdünnungsmittel. Ihre Qualität kann auf Kalksteinplatten bestimmt werden, indem die Verteilung auf bestimmtem Steinabschnitt (z. B. 10 cm) untersucht wird. Falls entsprechende Formstücke des Kalksteins fehlen, können die Phasenverteilungsuntersuchungen auf dem Objekt selbst vorgenommen werden, nämlich bei Anwendung entsprechender Glasröhrchen. Vor der Messung sollen aber die Aufschichtungen der Steinoberfläche entfernt werden.

c) Die Strukturverstärkung des eingesalzten Kalksteins mittels Harze hatte keinen negativen Einfluß auf seine Beständigkeit gegen Salzwirkung. Im Gegenteil, beobachtet man eine höhere Beständigkeit infolge des Anstiegs der mechanischen Steifigkeit. Die Oberflächenverstärkung der eingesalzten Steine beschleunigt ihre Zerstörung.

d) Die Strukturverstärkung des Kalksteins mittels Harze steigert seine Beständigkeit gegen die Einwirkung der wasserlöslichen Salze. Eine Teil- oder Oberflächenverstärkung beschleunigt den Destruktionsprozeß unter Salzeinfluß. Im Falle der Salzlösung-Einführung unter Vakuum (Druck) erfolgt die Zerstörung des Kalksteins unabhängig davon, welche Teile verstärkt worden sind.

e) Die Strukturverstärkung, auch zum Teil oder oberflächlich durchgeführt, steigert die Gefrierbeständigkeit des Kalksteins aus Pińczów.