

**Domasłowski, Wiesław /  
Kęsy-Lewandowska, Maria**

---

**Hydrofobizacja kamieni kauczukiem  
silikonowym Wacker SK-41**

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12 (164),  
71-88

---

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

## HYDROFOBIZACJA KAMIENI KAUCZUKIEM SILIKONOWYM WACKER SK-41

Zarys treści. Podjęto badania nad hydrofobizacją kamieni za pomocą kauczuku silikonowego SK-41 produkowanego przez firmę Wacker-Chemie (RFN). Preparat jest stężonym roztworem (85%) metylopolisiloksanów, których grupy silanolowe są blokowane kwasem octowym, tworzącym odpowiednie estry. W obecności wody ulegają one hydrolizie i wydzielający się kwas katalizuje proces sieciowania kauczuku. Wymieniona cecha, jak też takie właściwości fizyczne, jak bardzo wysoka hydrofobowość, elastyczność oraz przyczepność, zdecydowały o podjęciu badań. Celem ich było ustalenie możliwości zastosowania kauczuku do strukturalnej hydrofobizacji porowatych piaskowców i wapieni.

### 1. WSTĘP

Stosowane do hydrofobizacji związki krzemoorganiczne stanowią niewątpliwie duży postęp w zakresie ochrony kamiennych obiektów przed zniszczeniem. Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały ich przydatność do tego celu<sup>1</sup>, lecz praktyka pozwoliła ustalić, że zabieg hydrofobizacji, szczególnie wykonany na powierzchni obiektu, jest w niektórych przypadkach krótkotrwały<sup>2</sup>.

Należy także podkreślić, że stosowane do hydrofobizacji preparaty metylosilikonowe, jak np. Silak M-11 (Sarżyna — Polska) czy Wacker 190 (Wacker-Chemie — RFN) są produktami termoplastycznymi, nie sieciują-

---

<sup>1</sup> W. Domasłowski, R. Mirowski, E. Orłowska, D. Sobkowiak, *Badania nad przydatnością niektórych preparatów silikonowych do strukturalnej hydrofobizacji wapieni*, Warszawa 1977, s. 60.

<sup>2</sup> Np. konserwatorzy PKZ z Torunia prowadzący prace przy Carsch Haus w Düsseldorfie stwierdzili, że bloki kamienia nasycone preparatem Funcosil H utraciły swe właściwości hydrofobowe już po okresie jednego roku.

cymi w normalnych warunkach, w związku z czym nie mają tak wysokich właściwości hydrofobowych jak ich powłoki utwardzane w podwyższonych temperaturach.

Poszukując związków o lepszych i trwalszych właściwościach hydrofobowych zwrócono uwagę na kauczuk silikonowy Wacker Silikonkautschuk SK-41 produkowany przez firmę Wacker-Chemie (RFN). Jest on przeznaczony do klejenia licznych materiałów oraz z uwagi na dużą elastyczność do uszczelniania wyrobów, szczególnie takich, które są narażone na deformacje.

Omawiany kauczuk jest stężonym roztworem w toluenie (85%) prawdopodobnie metylopolisiloksanów z grupami silanolowymi. Wymienione grupy są blokowane kwasem octowym, z którym tworzą odpowiednie, nietrwałe estry. W obecności wilgoci z powietrza estry ulegają hydrolizie, a wydzielający się kwas katalizuje polikondensację grup silanolowych, co prowadzi do powstania trójwymiarowego polimeru o szkielecie polisiloksanowym.

Tworzący się kauczuk ma wiele pozytywnych cech, jak np. elastyczność, przyczepność, odporność chemiczną, odporność na UV i mikroorganizmy, a przede wszystkim bardzo wysoką hydrofobowość. Te cechy zdecydowały o podjęciu doświadczeń<sup>3</sup>. Należy podkreślić, że kauczuki silikonowe nie były dotychczas stosowane do hydrofobizacji kamieni.

## 2. ZAKRES BADAŃ

Zbadano rozpuszczalność kauczuku SK-41 i lepkość jego roztworów, określono rozdział fazowy roztworów na wapieniu i piaskowcach oraz wpływ rozpuszczalników i stężenia roztworów na strukturalną hydrofobizację kamieni. Do badań użyto wapienia pińczowskiego oraz piaskowca z Nietuliska i Żerkowic. Właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w tab. 1.

## 3. ROZPUSZCZALNOŚĆ KAUCZUKU SK-41

Do prób użyto węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, ich chlorowcopochodnych oraz estrów i ketonów<sup>4</sup>. Spośród nich za najlepsze uznano: octan n-butyłu, chlorobenzen, ksylen, toluen, trójchloroetylen, benzen i benzynę lakową. Nieodpowiednie okazały się alkohole (metylowy, etylowy i n-butyłowy) oraz cykloheksanon, dioksan i aceton.

<sup>3</sup> Badania były prowadzone na zlecenie Zarządu PP Pracownie Konserwacji Zabytków w Warszawie.

<sup>4</sup> Przydatność rozpuszczalników określano badając rozpuszczalność na ciepło i na zimno 1 g kauczuku SK-41 w 10 ml poszczególnych rozpuszczalników.

Tabela 1  
Właściwości fizyczne i mechaniczne stosowanych kamieni

Kamień	Ciężar objętościowy (g/cm <sup>3</sup> )	Nasiąkliwość wodą (%)	Porowatość otwarta (%)	Wytrzymałość na ściskanie (kG/cm <sup>2</sup> )	Czas kapilarnego podciągania wody do wys. 10 cm
Wapień pińczowski	1,64	19,7	32,3	110	87'
Piaskowiec Nietulisko	1,78	12,1	21,5	149	4'
Piaskowiec Żerkowice	1,97	7,6	15,0	373	19'

#### 4. METODA BADAŃ

##### 4.1. OKREŚLENIE ROZDZIAŁU FAZ ROZTWORÓW KAUCZUKU

Celem dobrania najodpowiedniejszego rozpuszczalnika umożliwiającego strukturalne nasycenie kamieni a jednocześnie powstrzymującego migrację kauczuku do porów powierzchniowych kamienia w czasie jego schnięcia wykonano pomiary rozdziału faz (Rf) roztworów na płytkach wapienia pińczowskiego oraz piaskowca z Nietuliska i Żerkowice<sup>5</sup>.

Płytki o wymiarach 14 cm × 4 cm × 1 cm nasycano 10-procentowymi roztworami kauczuku na drodze podciągania kapilarnego. W tym celu zanurzono je w roztworze na głębokość 1 cm i badano czas wznoszenia się do wysokości 10 cm (piaskowce) lub wysokość wzniesienia w czasie 24 godzin (wapień).

Po spełnieniu zakładanych warunków zaznaczano wysokość wzniesienia się czoła roztworu (rozpuszczalnika), a po wysuszeniu płytek (warunki normalne) określano na podstawie właściwości hydrofobowych powierzchni strefę kumulacji kauczuku. W tym celu nanoszono na powierzchnię krople wody, które wsiąkając wskazywały strefy, w których nie nastąpiło osadzenie się kauczuku, i przeciwnie, w przypadku utrzymania się kropli na powierzchni i odparowywania ich bez wsiąkania wskazywały strefę kumulacji.

W podobny sposób określano rozmieszczenie kauczuku wewnątrz płytek piaskowców po przecięciu ich wzdłuż płaszczyzny 14 cm × 4 cm.

<sup>5</sup> W. Domasłowski, J. Łukaszewicz, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo X, Toruń 1983, s. 29; W. Domasłowski, M. Kęsy-Lewandowska, *Strukturalne wzmacnianie piaskowców żywicami termoplastycznymi*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XII, Toruń 1985.

W przypadku wapienia poza wymienionymi badaniami wytrawiano przepołowione próbki przez 30 min w 5-procentowym roztworze kwasu solnego, celem optymalnego określenia rozmieszczenia kauczuku w jego strukturze. Ponieważ szybkość rozkładu węglanu wapnia jest uzależniona od stopnia zagęszczenia kauczuku w porach kamienia, uzyskano obraz pozwalający na dokładniejsze zinterpretowanie zachodzących zjawisk niż przy nanoszeniu kropli wody.

Badania te umożliwiły określenie dla wapienia 3 współczynników rozdziału fazowego:

$Rf_1$  — przedstawiający stosunek wysokości zhydrofobizowanej strefy na powierzchni wapienia do wysokości wzniesienia się rozpuszczalnika,

$Rf_2$  — stosunek maksymalnej wysokości wzniesienia się kauczuku określonej na podstawie wytrawiania próbki kwasem do czoła rozpuszczalnika,

$Rf_3$  — stosunek wysokości strefy o maksymalnym zagęszczeniu kauczuku, określonej na podstawie wytrawiania próbki kwasem, do czoła rozpuszczalnika.

Określając  $Rf$  nie uwzględniono części płytki (1 cm), która była zanurzona w roztworze.

#### 4.2. LEPKOŚĆ ROZTWORÓW

Lepkość roztworów mierzono w temp. 20°C za pomocą wiskozymetru ultradźwiękowego typ 505, produkcji UNIPAN.

#### 4.3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KAUCZUKU W PIASKOWCACH

Kostki o boku 5 cm nasycano na drodze kapilarnej roztworami kauczuku w benzynie lakowej. Po całkowitym nasyceniu suszono je 17 dni w warunkach normalnych, 3 doby w temperaturze 60°C i 16 godzin pod próżnią (50°C). Zawartość kauczuku określano na podstawie różnicy mas kostek przed i po hydrofobizacji.

#### 4.4. OCENA ROZMIESZCZENIA KAUCZUKU W STRUKTURZE KAMIENI

Celem określenia rozmieszczenia kauczuku w porach wapienia ze środkowych części jego kształtek wycinano płytki o grubości około 2 mm, które wytrawiano przez 60 min w nadmiarze 5-procentowego kwasu solnego.

Aby ocenić rozmieszczenie kauczuku w strukturze piaskowców całe oraz połówki zhydrofobizowanych próbek zanurzano w wodzie i badano przyrost ich masy w odstępach dobowych, a następnie tygodniowych.

### 5. HYDROFOBIZACJA STRUKTURALNA WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO

#### 5.1. ROZDZIAŁ FAZ ROZTWORÓW

Współczynniki rozdziału fazowego roztworów kauczuku silikonowego uzyskane na płytkach wapienia pińczowskiego zestawiono w tab. 2.

Tabela 2

Wpływ rozpuszczalników na rozdział fazowy 10-procentowych roztworów kauczuku SK-41 na płytkach wapienia pińczowskiego

Rozpuszczalnik	Rf <sub>1</sub>	Rf <sub>2</sub>	Rf <sub>3</sub>
Octan n-butyłu	1,00	1,00	0,30
Chlorobenzen	0,90	0,71	0,19
Ksylen	0,91	0,72	0,26
Toluen	0,95	0,69	0,28
Trójchloroetylen	0,90	0,75	0,36
Benzen	0,82	0,68	0,25
Benzyna lakowa	0,62	—	0,30

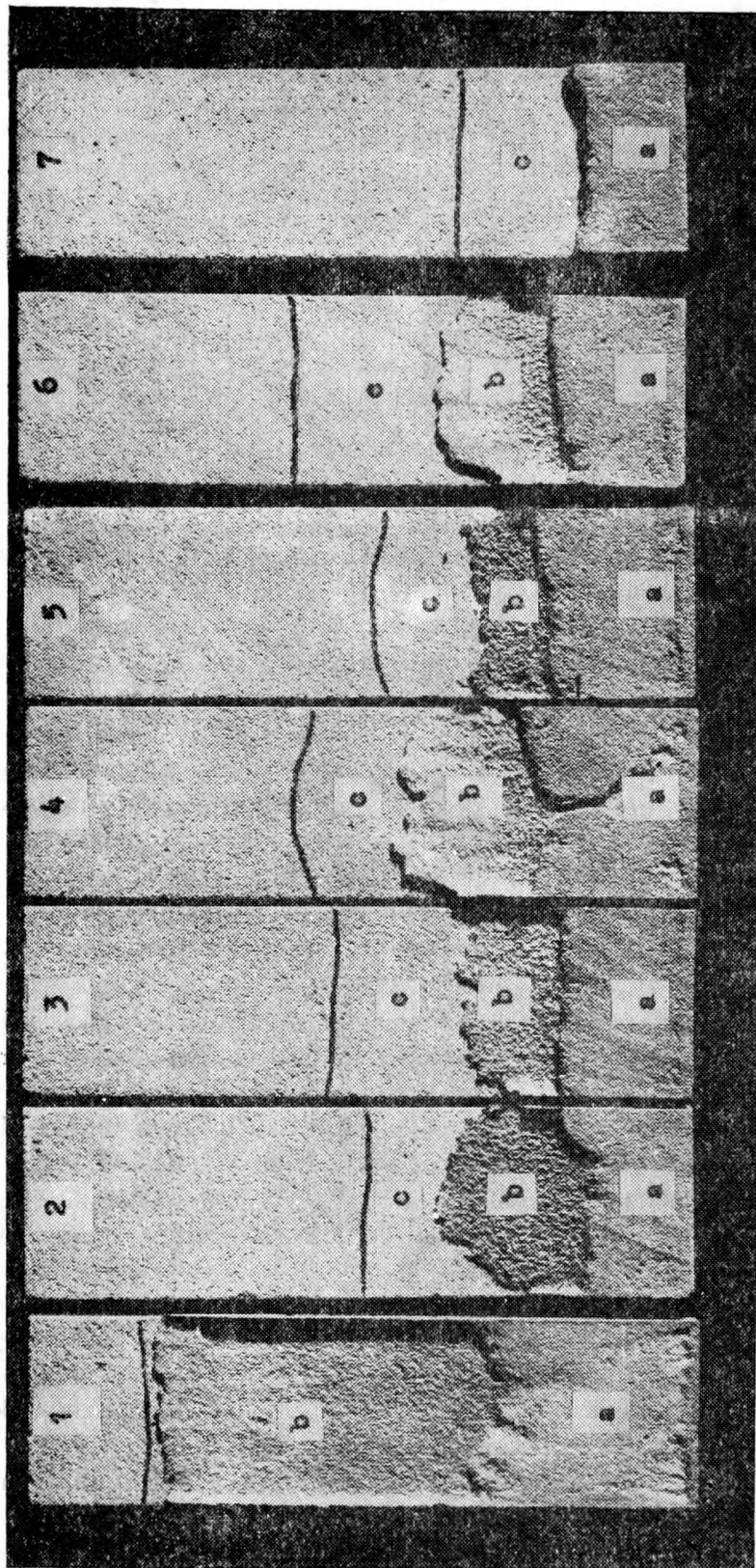
Jak wynika z tabeli, rozdział faz w badanych roztworach jest w bardzo dużym stopniu zależny od rodzaju rozpuszczalnika.

Analizując Rf<sub>1</sub> określony na podstawie właściwości hydrofobowych powierzchni płytek, stwierdzamy, że w przypadku roztworu w octanie n-butyłowym nie nastąpił rozdział fazowy, gdyż kauczuk wznosił się wraz z rozpuszczalnikiem osiągając tę samą wysokość. Cała powierzchnia płytki do wysokości 10 cm (tab. 2), to jest do wysokości, na którą wznosił się roztwór, uległa zhydrofobizowaniu i krople wody odparowywały nie wsiąkając w pory kamienia (Rf<sub>1</sub> = 1).

Podobnie małym współczynnikiem rozdziału charakteryzują się roztwory w toluenie, ksylenie, chlorobenzenie i trójchloroetylenie, gdyż w granicach 0,9—0,95. Większy rozdział faz obserwujemy w roztworze benzenu, a największy w benzynie lakowej (Rf = 0,62).

Omawiane wartości Rf<sub>1</sub> dają jednak pozorny obraz zjawisk, jakie zachodziły podczas kapilarnego wznoszenia się roztworów, o czym świadczą współczynniki rozdziału Rf<sub>2</sub> i Rf<sub>3</sub>, obliczone po wytrawieniu kwasem przeciętych na połowy próbek. Zrozumienie ich sensu ułatwia fot. 1. Wytrawione połówki płytek położono na nie wytrawionych, na których kreską zaznaczono czoło rozpuszczalnika.

Ze zdjęcia wynika, że w próbce nasyconej roztworem w octanie butyłu wewnętrzna część górnej partii próbek („b”) została częściowo wytrawiona i pozostał jedynie naskórek powierzchniowy. Dolna partia natomiast („a”) nie uległa rozpuszczeniu przez kwas i zachowała swą pierwotną formę. Obraz powyższy jest świadectwem, że w czasie kapilarnego wznoszenia się roztworu następowało rozfrakcjonowanie się kauczuku silikonowego. Jego cząsteczki o niewielkich wymiarach wznosiły się szybciej wraz z rozpuszczalnikiem, podczas gdy większe kumulowały się w dolnych partiach próbki. Potwierdzeniem takiego poglądu jest zaobserwowana kumulacja kauczuku w powierzchniowych porach strefy „b”. Osadzanie się go



1. Rozdział fazowy 10-procentowych roztworów kauczuku SK-41 po 24 godz. podciągania kapilarnego w wapieniu pińczowskim (30 min wytrawiania). Fot. A. Skowroński

Rozpuszczalniki: 1 — octan n-butylu, 2 — chlorobenzen, 3 — ksylen, 4 — toluen, 5 — trójchloroetylen, 6 — benzen, 7 — benzyna lakowa

nastąpiło wskutek migracji do porów powierzchniowych w czasie suszenia próbki. W przeciwieństwie do małocząsteczkowych składników kauczuku cząsteczki duże, wznoszące się wolno w kapilarach kamienia, mają ograniczoną zdolność do migracji i zostały zakumulowane w całej strukturze strefy „a”. Ze zdjęcia wynika, że obszar zajmowany przez małocząsteczkowy polimer („b”) sięga do maksymalnego poziomu (kreska), na jaki wznosił się roztwór ( $Rf_2 = 1$ ), podczas gdy obszar z rozmieszczonym strukturalnie polimerem o większych cząsteczkach obejmuje około 35% powierzchni nasyconej przez roztwór („a”).

Podobne zjawisko obserwujemy na próbkach nasyconych roztworami pozostałych rozpuszczalników (z wyjątkiem roztworu w benzynie lakowej). I w tym przypadku kwas wytrawił w małym stopniu strefy dolne („a”), a rozpuszczając wapien w partii wyższej („b”) pozostawił cienką warstwę powierzchniową, w której osadziły się małocząsteczkowe frakcje kauczuku. Szukając potwierdzenia tezy o migracji małocząsteczkowych frakcji kauczuku do powierzchni wapienia nasycono całkowicie na drodze kapilarnej kostki o wymiarach  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  10-procentowymi roztworami kauczuku w octanie n-butylu, toluenie i benzynie lakowej i natychmiast na mokro przelamano je na dwie części. Po wyschnięciu stwierdzono, że wszystkie powierzchnie łącznie z nowo utworzonymi zostały zhydrofobizowane. Jedynie w przypadku próbki z benzyną lakową została zhydrofobizowana dolna część, w której nastąpiła kumulacja kauczuku (rozdział faz). Zaobserwowane zjawisko jest dowodem migracji frakcji małocząsteczkowych.

Oprócz wytrawiania strefy „b” obserwujemy w omawianych próbkach całkowite rozpuszczenie wapienia (strefa „c”), wskazujące obszary próbki, w których nie nastąpiło osadzenie się kauczuku i które były wypełnione w czasie kapilarnego nasycania przez rozpuszczalnik.

Omawianym obszarom a i b odpowiadają współczynniki rozdziału roztworów  $Rf_3$  i  $Rf_2$ . Na ich podstawie możemy stwierdzić, że strefy zhydrofobizowane strukturalnie ( $Rf_3 = a$ ) stanowią od 26% do 39% całego obszaru nasyconego roztworem, a strefy łączne, tzn. zhydrofobizowane strukturalnie i powierzchniowo — od 32% do 100%.

Jak wynika z tabeli, istnieją różnice pomiędzy wartościami  $Rf_1$  i  $Rf_2$ , podczas gdy można się było spodziewać, że będą sobie równe. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest prawdopodobnie bardzo małe zagęszczenie kauczuku w porach, na granicy rozdziału faz. Występujący w nich kauczuk nadaje hydrofobowe właściwości powierzchni, lecz nie zabezpiecza węgla wapnia przed całkowitym rozkładem pod wpływem kwasu.

Należy zwrócić uwagę, że zjawisko rozfrakcjonowania kauczuku zaszło w bardzo małym stopniu w wapieniu nasyconym roztworem w benzynie lakowej. Wprawdzie obserwujemy większą wartość  $Rf_1$  od  $Rf_3$ , lecz nie stwierdzono występowania strefy „b”, na podstawie której określono współczynnik rozdziału  $Rf_2$ . Wyjaśnić to można utworzeniem się na po-



wierzchni kamienia bardzo cienkiej warstwy hydrofobowej, która rozpuściła się w kwasie.

Reasumując należy stwierdzić, że przy nasycaniu wapienia obserwujemy zjawiska dwojakiego rodzaju, a mianowicie rozdziału faz oraz rozfrakcjonowania. Wyjątek stanowi roztwór w octanie n-butylovym, w którym występuje wyłącznie rozfrakcjonowanie, i roztwór w benzynie lakowej, gdzie występuje prawie wyłącznie rozdział faz. Zjawiska te nie są korzystne, gdyż uniemożliwiają zhydrofobizowanie całej struktury obiektów z wapienia pińczowskiego.

Następnym mankamentem jest stosunkowo mała zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów. Wzniosły się one w czasie 24 godzin na wysokość od 3,7 cm (benzyna lakowa) do 10,4 cm (octan n-butyłu), przy czym jedynie w przypadku octanu butyłu strefa hydrofobizacji powierzchniowej pokrywała się z wysokością wzniesienia roztworu.

W pozostałych próbkach wysokość zhydrofobizowanej strefy wynosiła od 1,2 cm (benzyna lakowa) do 5,2 cm (toluen).

Jeżeli chodzi o strefy zhydrofobizowane strukturalnie, to wynosiły od 1,2 cm (benzyna lakowa) do 3,6 cm (octan butyłu). Omawiane wartości zestawiono w tab. 3.

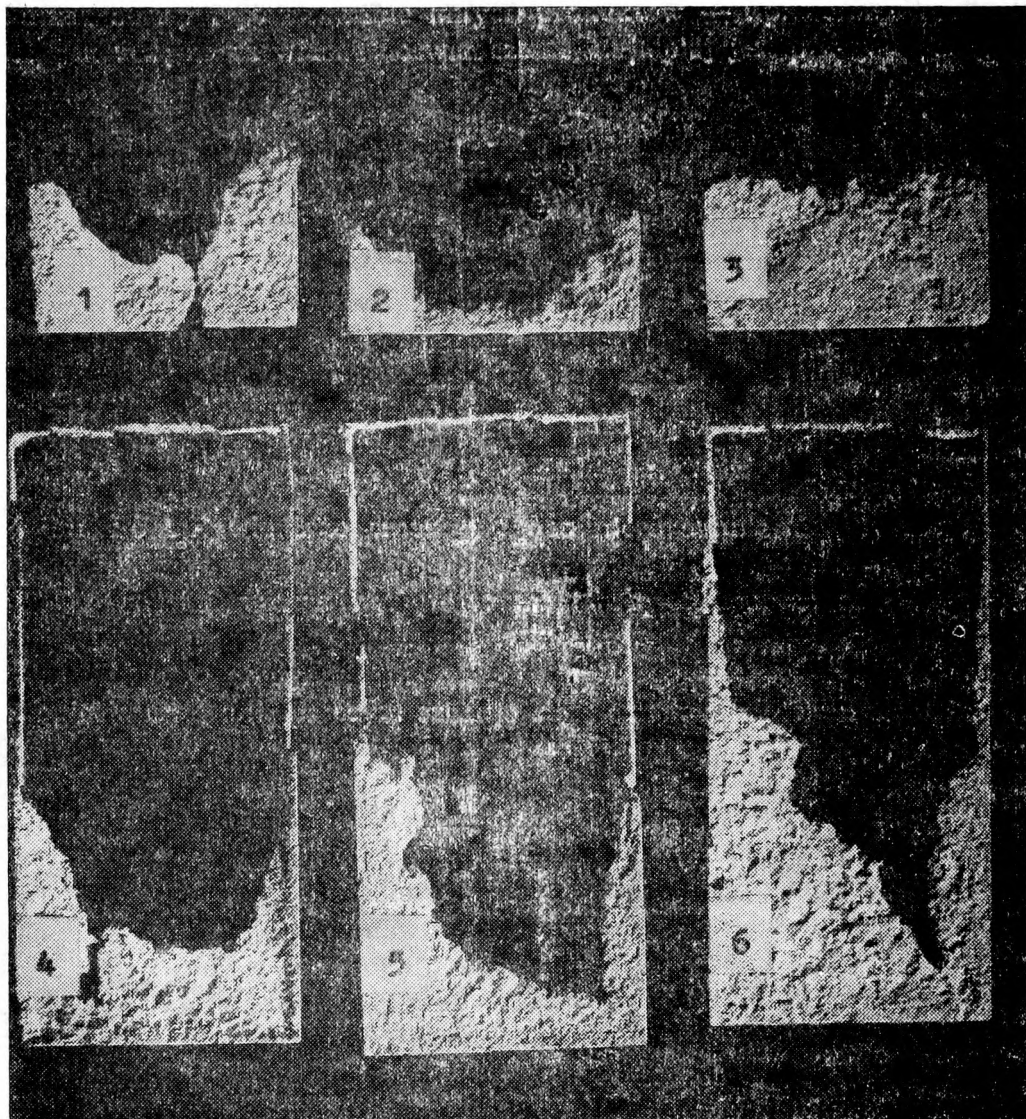
Tabela 3

Wysokość kapilarnego wzniesienia się 10-procentowych roztworów kauczuku SK-41 w czasie 24 godzin oraz wysokość stref całkowicie i strukturalnie zhydrofobizowanych

Rozpuszczalnik	Wysokość wzniesienia się roztworu (cm)	Całkowita wysokość strefy zhydrofobizowanej (cm)	Wysokość strefy zhydrofobizowanej strukturalnie (cm)
Octan n-butyłu	10,4	10,4	3,6
Chlorobenzen	5,9	4,3	1,5
Ksylene	6,4	3,7	1,8
Toluen	7,4	5,2	2,5
Trójchloroetylen	5,6	3,6	2,2
Benzen	7,0	4,1	1,8
Benzyzna lakowa	3,7	1,2	1,2

#### 5.2. WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORÓW KAUCZUKU NA STRUKTURALNĄ HYDROFOBIZACJĘ WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO

Biorąc pod uwagę właściwości rozpuszczalników kauczuku SK-41, do nasycania próbek wapienia postanowiono zastosować octan n-butyłu, który okazał się najlepszy spośród użytych rozpuszczalników, oraz benzynę lakową, jako najgorszy rozpuszczalnik, powodujący szybki rozdział fazowy roztworu. Spodziewano się, że stosując mieszaninę obydwu rozpuszczalników uzyska się dobre przenikanie roztworów z jednoczesnym powstrzymaniem migracji frakcji małocząsteczkowych kauczuku do powierzchniowych porów, jak to się dzieje przy stosowaniu octanu butyłu.



2. Kumulacja kauczuku SK-41 w porach wapienia pińczowskiego (czas trawienia 60 min). Fot. A. Skowroński  
 Rozpuszczalniki: 1, 2, 3 — benzyna lakowa; 4, 5, 6 — octan n-butyłu  
 Stężenie roztworów: 1, 4 — 5%, 3, 6 — 10%, 2, 5 — 5%

Kształtki wapienia pińczowskiego o wymiarach 10 cm×5 cm×5 cm hydrofobizowano na drodze kapilarnego podciągania roztworami o stężeniu 5%, 7,5%, 10%. Po wysuszeniu wycinano z ich środkowych części płytki, które wytrawiano zgodnie z p. 4.4. Wyniki przedstawia fotografia 2.

Z fotografii wynika, że stężenie roztworu ma wyraźny wpływ na wielkość strefy strukturalnie zhydrofobizowanego wapienia. Próbki nasycone roztworem w octanie butylowym wykazały, zgodnie z poprzednimi doświadczeniami (p. 5.1.), większe obszary zhydrofobizowane niż w benzynie lakowej dzięki większym wartościom współczynnika rozdziału faz. Wy-

rażnie zaznaczyła się także migracja małowcząsteczkowych frakcji kauczuku do powierzchni kamienia w postaci widocznych na zdjęciu cienkich ramek. Nierównomierne rozłożenie miejsc zhydrofobizowanych na wykonanym przekroju świadczy o ogólnej tendencji kauczuku w tym rozpuszczalniku do migracji w czasie jego odparowywania. Kauczuk uległ zagęszczeniu w porach podstawy i w stykających się z nią powierzchniach bocznych, podczas gdy środki próbek nie zostały wypełnione.

Podobny obraz przedstawiają próbki nasycone 5- i 7,5-procentowymi roztworami kauczuku w benzynie lakowej, a więc w nich występowała częściowa migracja. Nie stwierdzono natomiast migracji w próbce nasyconej roztworem 10-procentowym, co można przypisać zwiększeniu się wartości  $R_f$ , jak też zwiększeniu się lepkości roztworu.

Z doświadczenia wypływa wniosek, że aby zhydrofobizować wapien w możliwie najgłębszych warstwach należy stosować roztwory o maksymalnie dopuszczalnym stężeniu. Korzystniejsze jest także stosowanie jako rozpuszczalnika octanu butylu, w którym uzyskuje się znacznie większą strefę zhydrofobizowaną kamienia. Przy użyciu 10-procentowych roztworów w wymienionym rozpuszczalniku utworzyła się strefa obejmująca około 34,8% powierzchni kształtki, a w benzynie lakowej około 17,1%.

### 5.3. WPŁYW MIESZANIN ROZPUSZCZALNIKÓW NA STRUKTURALNĄ HYDROFOBIZACJĘ WAPIENIA

Stosowano roztwory kauczuku w mieszaninach octanu butylu i benzyny lakowej, nasycając nimi kształtki w sposób podany w p. 5.2.

Celem stwierdzenia krańcowego wpływu mieszaniny rozpuszczalników na powstrzymanie migracji kauczuku zastosowano octan butylu i benzynę lakową w stosunku 1 : 4 i 4 : 1. Wyniki ilustruje fot. 3.

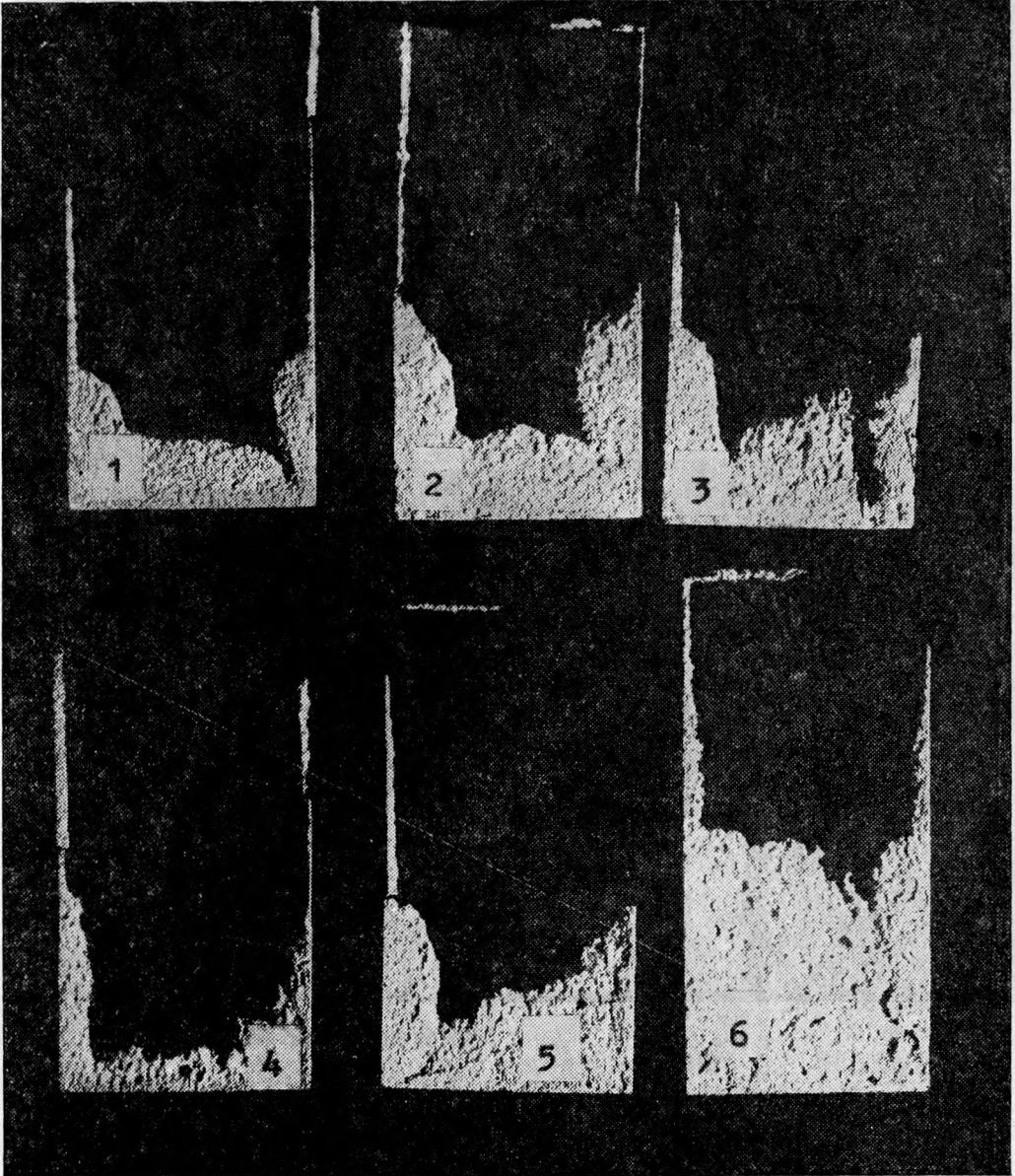
Na podstawie fotografii stwierdzamy, że najlepsze rezultaty uzyskano stosując 10-procentowy roztwór octanu butylu i benzyny lakowej o stosunku 4 : 1. Przy roztworach o mniejszym stężeniu korzystniejszy okazał się stosunek odwrotny. Wielkość strefy maksymalnie zhydrofobizowanej wynosiła ok. 47,2%, a więc więcej niż przy użyciu samego octanu butylu.

Celem doboru optymalnej mieszaniny obydwu rozpuszczalników zastosowano poza tym do nasywania 10-procentowe roztwory o następujących stosunkach octanu butylu do benzyny: 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. Rezultaty wytrawiania obrazuje fot. 4.

Wynika z niej, że najbardziej korzystny stosunek to: 4 części octanu butylu na jedną część benzyny lakowej. Zwiększanie ilości benzyny powoduje zmniejszenie się zhydrofobizowanej części wapienia.

### 5.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone doświadczenia wskazują, że hydrofobizacja strukturalna wapienia pińczowskiego kauczukiem SK-41 nie jest możliwa w uży-

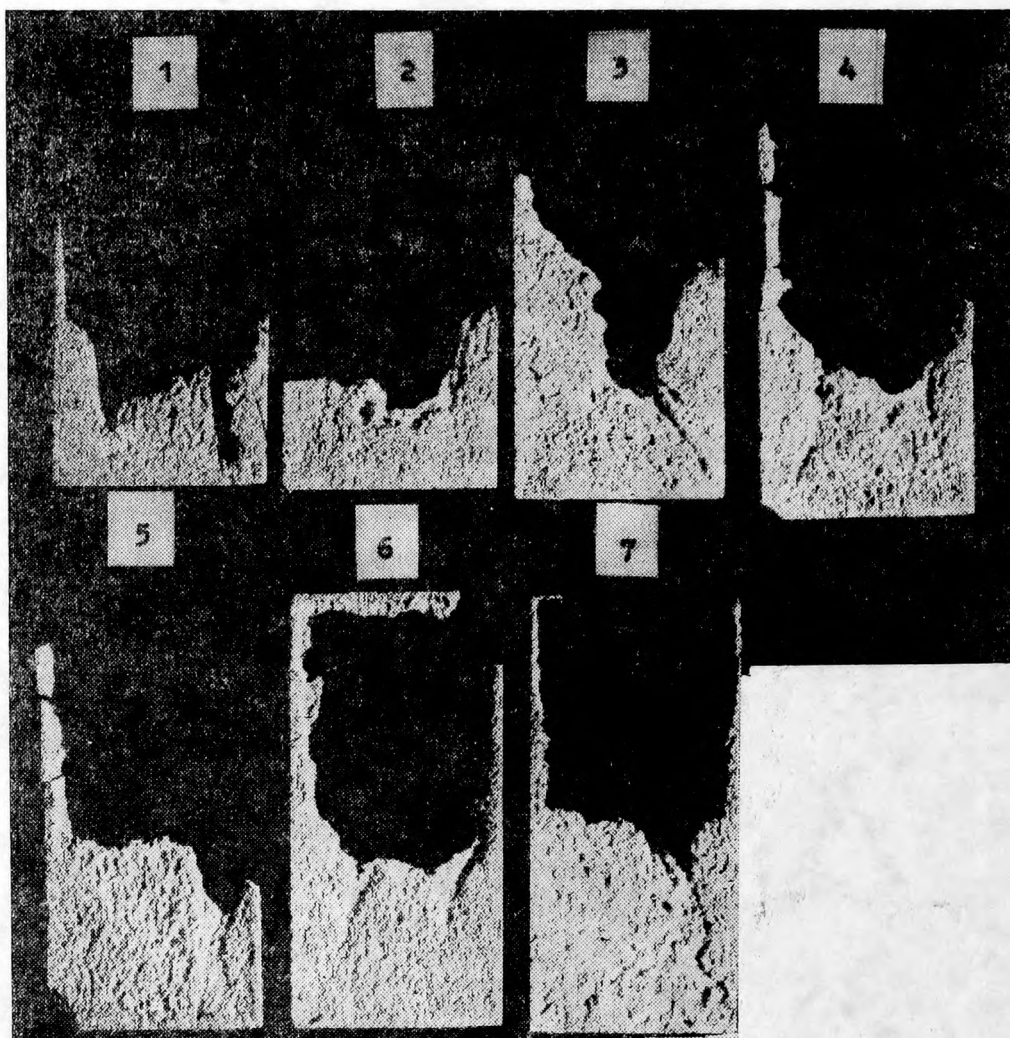


3. Wpływ dodatku benzyny lakowej na kumulację kauczuku SK-41 w porach kamienia pińczowskiego (czas trawienia 60 min). Fot. A. Skowroński

Rozpuszczalniki: 1, 2, 3 — benzyna lakowa: octan n-butyłu=4 : 1; 4, 5, 6 — benzyna lakowa: octan n-butyłu=1 : 4

Stężenie roztworu: 1,4—5%, 2,5—7,5%, 3,6—10%

tych rozpuszczalnikach. Można natomiast w znacznym stopniu go zhydrofobizować pod warunkiem użycia roztworów 10-procentowych. Jest to stężenie dwukrotnie przekraczające koncentrację stosowanych do tego celu preparatów krzemoorganicznych typu Silak M 11 czy Wacker 190. Należy to uznać za niekorzystne, gdyż zwiększanie stężenia substancji hydrofobizujących zmniejsza porowatość kamienia, co ogranicza liczbę możliwych



4. Wpływ dodatku benzyny lakowej na kumulację kauczuku SK-41 w porach wapienia pińczowskiego. Fot. A. Skowroński

Stężenie roztworów — 10% (czas wytrawiania 60 min)

Stosunek octanu n-butylu do benzyny lakowej: 1) 1 : 4, 2) 1 : 3, 3) 1 : 2, 4) 1 : 1, 5) 2 : 1, 6) 3 : 1, 7) 4 : 1

do wykonania powtórnych zabiegów. Należy jednak podkreślić, że z uwagi na wydzielanie się w czasie reakcji kauczuku kwasu octowego i wody koncentracja jego maleje.

Następnym czynnikiem negatywnym jest dość wysoka lepkość 10-procentowych roztworów kauczuku w porównaniu z wymienionymi preparatami krzemorganicznymi (Silak M 11, Wacker 190), co ogranicza możliwość głębokiego nasycania wapienia. Wyniki lepkości podano w tab. 4.

Innym z kolei czynnikiem ujemnym jest duża polimolekularność kauczuku, wskutek czego ulega on rozfrakcjonowaniu we wszystkich użytych rozpuszczalnikach z wyjątkiem benzyny lakowej. Rozfrakcjonowanie jest

Tabela 4

Lepkość (20°C) roztworów kauczuku SK-41 w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	Stężenie roztworu (%)	Lepkość m.Pa.s
Benzyna lakowa	5	2,860
	7,5	4,680
	10	7,804
Octan n-butylu	5	2,021
	10	3,434
Octan n-butylu + benzyna lakowa = 4 : 1	5	2,590
	10	5,690
Silak M-11 rozcieńczony benzyną lakową	5	1,419

przyczyną powstawania w kamieniu strefy zhydrofobizowanej strukturalnie oraz powierzchniowo. Przypadek taki zachodzi przy kapilarnym podciąganiu roztworów przez wapienie. Jeżeli natomiast kamień zostanie nasycony na drodze zanurzenia, to można przewidzieć, że część jego wewnętrznych partii nie zostanie w ogóle zhydrofobizowana. Frakcje małych cząsteczek kauczuku będą co prawda przemieszczać się z rozpuszczalnikiem w głąb kamienia, lecz podczas wysychania wapienia nastąpi ich migracja w kierunku powierzchni. Ulegną one zagęszczeniu w porach powierzchniowych wapienia, w których wcześniej zostały skumulowane frakcje kauczuku o większych cząsteczkach wskutek rozdziału fazowego i adsorpcji.

Doświadczenia nie pozwoliły na dobranie takich rozpuszczalników, w których kauczuk przenikałby łatwo w pory kamienia, nie ulegał w nich rozdzieleniu fazowemu i frakcyjnemu oraz nie migrował do porów powierzchniowych kamienia <sup>6</sup>.

## 6. HYDROFOBIZACJA STRUKTURALNA PIASKOWCÓW

Badanie przeprowadzono na piaskowcu Nietulisko i Żerkowice. Zbadano rozdział faz roztworów kauczuku oraz właściwości hydrofobowe nasyconych kauczukiem kostek kamienia.

<sup>6</sup> W rozważaniach powyższych należy uwzględnić zjawisko neutralizacji przez węglan wapnia kwasu octowego wydzielającego się wskutek rozkładu hydrolytycznego grup estrowych kauczuku. Można przypuszczać, że wskutek tej reakcji następuje zahamowanie (ograniczenie szybkości) procesu sieciowania kauczuku, co może mieć wpływ na rozmieszczenie kauczuku w strukturze wapienia oraz na jego właściwości hydrofobowe.

## 6.1. ROZDZIAŁ FAZ ROZTWORÓW KAUCZUKU

Płytki piaskowców o wym.  $14\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  nasycono do wysokości 10 cm na drodze kapilarnego podciągania (p. 4.1.) 10-procentowymi roztworami kauczuku SK-41 w wybranych w poprzednich doświadczeniach rozpuszczalnikach (p. 3.). Po wysuszeniu płytek w warunkach normalnych przecięto je na połowy wzdłuż płaszczyzny  $14\text{ cm} \times 4\text{ cm}$  i badano wielkość stref zhydrofobizowanych nanosząc na powierzchnie zewnętrzne i wewnętrzne krople wody (p. 4.1.).

Nanosząc krople wody na zewnętrzne powierzchnie płytek stwierdzono, że obydwa piaskowce zostały zhydrofobizowane na taką wysokość (około 10 cm), na jaką wzniosł się roztwór. Stanowi to dowód braku rozdziału fazowego roztworu kauczuku. Nanosząc z kolei krople wody na wewnętrzne powierzchnie płytek piaskowca Nietulisko stwierdzono:

— w płytce nasycone roztworem w octanie butylu krople wody wsiąkały po 10 min na obszarze dwucentymetrowym poniżej czoła wzniesienia się roztworu;

— w płytce nasycone roztworem w chlorobenzynie i ksylenie krople wody wsiąkały po około 8 min na obszarze około 0,5 cm;

— w płytce nasycone roztworami w benzynie lakowej, toluenie, trójchloroetylenie i benzenie krople wody nie wsiąkały na całym obszarze, który został nasycony.

Fakt wsiąkania wody w obszar znajdujący się poniżej maksymalnego wzniesienia się roztworu świadczy o częściowym rozfrakcjonowaniu kauczuku, którego frakcje małowcząsteczkowe uległy migracji i zakumulowaniu w porach powierzchniowych (p. 5.1.). Rozfrakcjonowanie ma jednak rozmiary znacznie mniejsze niż w przypadku wapienia pińczowskiego.

Badając płytki piaskowca Żerkowice nie stwierdzono rozdziału frakcyjnego oraz fazowego. Krople wody odparowywały bez wsiąkania z całej powierzchni wewnętrznej płytki, która została nasycona roztworami.

Spośród zbadanych rozpuszczalników do dalszych doświadczeń postanowiono użyć benzyny lakowej, w której roztwory przemieszczały się z dobrą szybkością, a kauczuk hydrofobizował całą strukturę piaskowców.

## 6.2. WPŁYW STEŻENIA ROZTWORÓW NA ZAWARTOŚĆ KAUCZUKU W PIASKOWCACH

Badaniom poddano kostki piaskowców o boku 5 cm. Nasycono je na drodze kapilarnego podciągania 1-, 2,5-, 5-, 7,5-, 10- i 15-procentowymi roztworami kauczuku w benzynie lakowej (zgodnie z p. 4.3.).

Na podstawie różnicy mas próbek określono zawartość w nich kauczuku, co przedstawiono w tab. 5.

Biorąc pod uwagę nasiąkliwość piaskowców roztworami możemy stwierdzić, że procentowa zawartość w nich kauczuku jest mniejsza, niż by to wynikało z obliczeń. Przyczyną tego jest niewątpliwie wydzielanie się kwasu octowego i wody jako produktów reakcji.

**Tabela 5**  
**Wpływ stężenia roztworów na zawartość kauczuku**  
**silikonowego w piaskowcach**

Stężenie roztworu w benzynie lakowej (%)	Zawartość kauczuku (%)	
	piaskowiec Nietulisko	piaskowiec Żerkowice
15,0	1,33	0,63
10,0	0,87	0,44
7,5	0,69	0,50
5,0	0,39	0,20
2,5	0,49	0,24
1,0	0,12	0,06
próbki kontrolne — nasiąkliwość wodą, %	12,96	7,54

Na podstawie podanych liczb można stwierdzić, że niewielka zawartość kauczuku, szczególnie przy stosowaniu roztworów rozcieńczonych (1—5%), nie obniża w znaczącym stopniu porowatości kamienia.

### 6.3. WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU KAUCZUKU NA STRUKTURALNĄ HYDROFOBIZACJĘ PIASKOWCÓW

Badaniom poddano kostki całe (5 cm × 5 cm × 5 cm) oraz połówki próbek przeciętych zgodnie z kierunkiem podciągania roztworów. Doświadczenie przeprowadzono według p. 4.4. Wyniki podano w tab. 6.

Jak wynika z tabeli, hydrofobizowane roztworami 2,5% ÷ 15% próbki piaskowców w bardzo małym stopniu chłoną wodę. Po czterech tygodniach nasycania nasiąkliwość piaskowców Nietulisko była niższa od niehydrofobizowanych próbek o ponad 90%, a piaskowca Żerkowice o 75—80%.

Nieco wyższą wodochłonnością odznaczały się połówki próbek piaskowców, co można wytłumaczyć słabszym zhydrofobizowaniem partii wewnętrznych wskutek częściowej migracji kauczuku do powierzchni odparowywania rozpuszczalnika.

Reasumując można stwierdzić, że wysokie właściwości hydrofobowe piaskowców można uzyskać stosując roztwory o minimalnym stężeniu 2,5%. Stosowanie roztworów o wyższej koncentracji nie jest celowe, gdyż nie daje lepszych rezultatów. Roztwory 1-procentowe nie zabezpieczają całkowicie piaskowców przed przenikaniem wody.

### 6.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Stosując roztwory kauczuku Wacker Siliconkautschuk SK-41 zhydrofobizowano strukturalnie obydwie piaskowce niezależnie od rodzaju użyte-



Tabela 6

Stożenie nasycania wodą zhydrofobizowanych piaskowców (%)

Rodzaj próbek	Stężenie roztworu (%)	Piaskowiec Nietulisko				Piaskowiec Żerkowice				spadek nasiąkl. w stosunku do próbek niehydrofobiz. (%)	
		czas nasycania w tygodniach				czas nasycania w tygodniach					
		1	2	3	4	1	2	3	4		
Całe	15,0	0,46	0,56	0,74	0,81	93,7	0,76	0,96	1,33	1,47	80,5
	10,0	0,54	0,70	0,96	0,97	92,5	0,85	1,08	1,43	1,65	78,1
	7,5	0,50	0,66	0,88	0,95	92,7	0,85	1,09	1,44	1,66	78,0
	5,0	0,57	0,75	0,98	1,09	91,6	1,39	1,72	2,11	2,19	70,9
	2,5	0,49	0,65	0,72	0,96	92,6	0,99	1,23	1,60	1,85	75,4
1,0	2,36	2,96	—	5,24	59,5	4,60	5,12	—	6,98	7,3	
				3 mies.					3 mies.		
Połówki	15,0	0,65	0,79	1,02	1,18	90,9	1,15	1,49	1,81	1,94	74,2
	10,0	0,81	0,94	1,33	1,50	88,4	1,04	1,37	1,74	1,98	73,7
	7,5	0,73	0,84	1,07	1,17	91,0	1,02	1,33	1,72	2,02	73,2
	5,0	0,71	0,95	1,30	1,53	88,2	1,30	1,70	2,22	2,51	66,7
	2,5	0,72	1,00	1,42	1,56	87,9	1,76	2,04	2,64	2,86	62,0
1,0	3,52	4,21	—	6,59	49,0	4,30	4,92	—	6,75	10,4	
				3 mies.					3 mies.		
Kontrola	—	—	—	12,96	—	—	—	—	—	7,54	—

go rozpuszczalnika i stężenia roztworów. Nie zaobserwowano rozdziału fazowego roztworów, a jedynie w octanie butylu, chlorobenzenie i ksylene zachodziło minimalne rozfrakcjonowanie kauczuku.

Uzyskanie odmiennych rezultatów niż w przypadku hydrofobizacji wapienia pińczowskiego można wytłumaczyć jedynie ich różnorodną teksturą. W bardziej drobnoporowatym wapieniu, o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, zachodziły w znacznie większym stopniu zjawiska rozdziału fazowego (benzyna) i rozfrakcjonowanie kauczuku (octan butylu).

W piaskowcach, szczególnie z Nietuliska, osadzanie kauczuku w całej strukturze mogło być spowodowane dwoma zjawiskami. Pierwsze to żelowanie roztworów pod wpływem wydzielającego się kwasu octowego i drugie — skutek zagęszczania się roztworu spowodowanego odparowywaniem rozpuszczalników z wewnętrznych porów piaskowców (cofanie się menisków). W przypadku wapienia procesy takie nie mogły zachodzić z uwagi na neutralizację kwasu przez węglan wapnia oraz ze względu na małe średnice kapilar.

Do zalet zabiegu hydrofobizacji piaskowców należy zaliczyć także dużą szybkość wnikania roztworów kauczuku w ich pory, a przede wszystkim radawania im wysokich cech hydrofobowych.

Aby uzyskać piaskowce o maksymalnej hydrofobowości, należy dobrać stężenie roztworu w zależności od powierzchni wewnętrznej piaskowców. W przypadku badanych piaskowców wystarczające okazało się stężenie 1,5<sup>0</sup>%, a zbyt niskie 1<sup>0</sup>%.

## 7. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że kauczuk silikonowy Wacker SK-41 doskonale nadaje się do strukturalnej hydrofobizacji piaskowców. Zaletą jego, co nie wynika z opisanych doświadczeń, lecz z praktyki konserwatorskiej, jest nadawanie piaskowcom znacznie lepszych efektów hydrofobowych niż przy stosowaniu preparatów Wacker 190 czy Silak M 11, przy czym stosując jego roztwory o niższym stężeniu (do 2,5<sup>0</sup>%) w mniejszym stopniu zmniejsza się porowatość piaskowców. Nie zmienia on także w widocznym stopniu zabarwienia kamieni.

Omawiany kauczuk może być także stosowany do powierzchniowej (częściowej) hydrofobizacji porowatych wapieni, jak też do hydrofobizacji i zabezpieczania przed korozją innych materiałów porowatych i nieporowatych.

Oprócz badanego kauczuku do hydrofobizacji mogą być stosowane preparaty innych firm, w skład których wchodzi alkilopolisiloksany z grupami estrowymi zdolnymi do hydrolizy pod wpływem wilgoci.

*Wiesław Domasłowski, Maria Kęsy-Lewandowska*

## STEINHYDROPHOBIERUNG MITTELS SILIKONKAUTSCHUK WACKER SK-41

(Zusammenfassung)

Untersucht wurde die Steinstruktur-Hydrophobierung mittels Silikonkautschuk SK-41 der F-ma Wacker-Chemie/BRD. Das Präparat stellt eine konzentrierte Methylpolysiloxan-Lösung mit Estergruppen dar, die Hydrolyse-supzeptibel sind. Die sich auslösende Säure katalysiert die Harzvulkanisation.

Man suchte nach Präparaten mit hohen Hydrophobierungswerten, welche die bisher verwendeten thermoplastischen Methylsilikonharze ersetzen könnten. Der erwähnte Kautschuk besitzt höhere Hydrophobierungswerte als z.B. das Präparat Wacker 190 (BRD) oder Silak M 11 (Polen) und zeichnet sich zugleich durch große Elastizität, gute Haftfähigkeit und Ultraviolettbeständigkeit aus. Die erörterten Kautschukpräparate wurden bisher zur Steinhydrophobierung nicht verwendet.

In den Untersuchungen gebrauchte man feinporigen Kalkstein aus Pinczów und die sich durch ihre Eigenschaften unterscheidenden Sandsteine aus Nietulisko und Zerkowice. Man untersuchte die Löslichkeit des Kautschuks und die Viskosität seiner Lösungen. Man bestimmte die Phasenverteilung der Lösungen sowie den Einfluß der Lösemittel und der Lösungskonzentration auf die Steinstruktur-Hydrophobierung. Aufgrund der Experimente wurde festgestellt, daß sich der Kautschuk SK-41 ausgezeichnet zur Strukturhydrophobierung der Sandsteine eignet. Zu diesem Zweck kann er in Form von 2,5%-Lösungen in Lackbenzin, Toluol, Benzol und Trichloräthylen verwendet werden. Man kann ihn auch zur oberflächlichen (teilweisigen) Hydrophobierung der feinporigen Kalksteine verwenden. In diesem Fall erwies sich als bestes Lösemittel die Mischung von n-Butyl-Azetan mit Lackbenzin im Verhältnis 4 : 1.

Der erörterte Kautschuk eignet sich nicht zur Strukturhydrophobierung der feinporigen Kalksteine, da er in den Kalksteinporen dem Zerfraktionsprozeß unterliegt und seine Lösungen in so manchen Lösemitteln von der Phasenverteilung erfaßt werden. Das bewirkt die Migration der Kautschukteile an die Oberfläche des Steins, wodurch die Erlangung der Strukturhydrophobierung nicht möglich ist. In der Arbeit war man bemüht, die Gründe der beobachteten Erscheinungen zu klären.

Es soll noch festgestellt werden, daß außer des untersuchten Kautschuks zur Hydrophobierung auch Präparate anderer Firmen verwendet werden können, zu deren Zusammensetzung Alkylpolysiloxane mit subzeptibel der Hydrolyse unterliegenden Estergruppen gehören.