

**Domasłowski, Wiesław / Sobkowiak,
Dorota**

**Ocena właściwości kamieni
wzmocnionych światłotrwałą,
cykloalifatyczną żywicą epoksydową
Eurostac EP 2101**

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 18 (227),
67-81

1991

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
Laboratorium Naukowo-Badawcze Konserwacji Kamienia
PP PKZ w Toruniu*

Wiesław Domastowski, Dorota Sobkowiak

OCENA WŁAŚCIWOŚCI KAMIENI WZMOCNIONYCH ŚWIATŁOTRWAŁĄ, CYKLOALIFATYCZNĄ ŻYWICĄ EPOKSYDOWĄ EUROSTAC EP 2101

Zarys treści. Zbadano zdolność kapilarnego wnoszenia się preparatu Eurostac Ep 2101 w piaskowcu Nietulisko i w wapieniu z Pińczowa oraz ich właściwości po wzmocnieniu wymienioną żywicą. Stwierdzono, że Eurostac, w skład którego wchodzi światłotrwała, cykloalifatyczna żywica epoksydowa, może być z powodzeniem stosowany do wzmacniania szerokoporowatych kamieni. Uzyskują one dobre wzmocnienie oraz odporność na działanie soli i zamrażanie.

1. WPROWADZENIE

Podstawową wadą żywic epoksydowych otrzymywanych z bisfenolu A i epichlorohydryny gliceryny jest stosunkowo mała odporność na działanie promieni słonecznych. Żywice ciemnieją, przybierając barwę od żółtej do brunatnej. Dalszą wadą tych żywic, utwardzanych w temperaturze pokojowej za pomocą poliamin alifatycznych, jest słabe sieciowanie w atmosferze o podwyższonej wilgotności i w temperaturze poniżej 18°C. Przyczyną tego jest łatwość reagowania higroskopijnych poliamin z kwasem węglowym, wskutek czego powstają nieaktywne węglany poliamin¹. Jak wykazano, słabo usieciowane żywice posiadają obniżoną światłotrwałość² oraz niższe właściwości mechaniczne i odporność na działanie czynników destrukcyjnych³.

Pomimo to, żywice epoksydowe znalazły duże zastosowanie do wzmacniania kamieni, gdyż w porównaniu z preparatami krzemorganicznymi i żywicami termoplastycznymi w znacznie większym stopniu zwiększają ich wytrzymałość mechaniczną⁴.

Celem polepszenia światłotrwałości żywic zaczęto stosować inne komponenty, a mianowicie małowcząsteczkowe etery glicydowe różnych alkoholi⁵. Praktyczne zastosowanie znalazły etery butanodiolu i pentaerytrytu, które utwardzano aminami cykloalifatycznymi⁶.

Otrzymane kompozycje, szczególnie z butanodiolem, oznaczały się dużą odpornością na działanie światła, jednak posiadały słabą wytrzymałość mechaniczną i odporność chemiczną. Główną przyczyną była i w tym przypadku podatność amin cykloalifatycznych na reakcję z kwasem węglowym i w związku z tym tworzenie produktów słabowieściowanych. Były one miękkie, klejące i nieodporne na działanie wody, pod wpływem której białeły i pęczniały⁷. Kamienie wzmocnione nimi ulegały w niektórych przypadkach rozpadowi, czego przyczyną było silne pęcznienie polimerów w wodzie. Na przykład żywica otrzymana z eteru glicydowego butanodiolu chłonie około 50% wody b. silnie pęczniąc, co powoduje, że nasycany nią „zdrowy” piaskowiec uległ całkowitemu zniszczeniu⁸.

Próby zastosowania amin cykloalifatycznych z zablokowanymi grupami aminowymi, celem zmniejszenia ich wrażliwości na działanie CO₂ także nie dały zadowalających rezultatów, gdyż wzmocnione żywicą kamienie miały małą odporność na cykle starzeniowe⁹.

Tak więc żywice epoksydowe oparte na wielowodorotlenowych alkoholach i aminach cykloalifatycznych nie spełniały pokładanych nadziei. Nowe natomiast możliwości stwarzają cykloalifatyczne żywice epoksydowe, a w szczególności cykloalifatyczno-alifatyczne, które mają zdolność reagowania z poliaminami alifatycznymi w temperaturze pokojowej¹⁰.

Przykładem takiej żywicy jest produkt firmy S. T. A. C. z Mediolanu sprzedawany pod nazwą Eurostac EP 2101. Jest to 25% roztwór żywicy cykloalifatycznej w mieszaninie izopropanolu i toluenu¹¹. Lepkość roztworu w temp. 20°C wynosi poniżej 3 mPa s.

Do utwardzania żywicy stosuje się utwardzacz K 2102 będący 25% roztworem poliaminy alifatycznej¹². Miesza się go z żywicą w stosunku 1:5 (wagowo) lub 1:4,5 (objętościowo). Mieszanina może być stosowana w temp. 20°C przez 24 godziny. Utwardzona żywica posiada współczynnik rozszerzalności termicznej $55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, wytrzymałość na rozciąganie (wg UNI 5819, 20 °C) 140 MPa, wytrzymałość na zginanie (wg UNI 4274, 20 °C) 75 MPa i wytrzymałość na ściskanie (wg UNI 4279) 81 MPa.

Powłoki napromieniane promieniami UV o długości fali 366 nm, przy natężeniu 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ przez 500 godzin nie wykazują żadnych widocznych zmian. Podobnie nie wykazują zmian próbki poddane przez 2000 godzin ekspozycji na przyspieszone starzenie według norm ASTM: G-26, G-27 i D-2565.

Omawiana żywica jest już stosowana w praktyce przez dra Cavaletiego w Padwie do wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych. Była także poddana badaniom przez zespół naukowców włoskich, rezultaty ogłoszone zostały na międzynarodowej konferencji¹³ w Lozanie w 1985 r.

Badali oni skuteczność wzmocnienia tufu wulkanicznego i wapienia

o stosunkowo niskiej nasiąkliwości (4–6%) oraz różnego rodzaju marmurów.

Niezależnie od wymienionych badań, wyniki których nie były znane autorom niniejszej pracy, podjęto doświadczenia w reprezentowanych przez autorów placówkach badawczych. Stosowano piaskowiec Nietulisko (nasiąkliwość wodą około 10–12%) oraz wapień pińczowski (nasiąkliwość wodą około 16,5%), a więc kamienie znacznie różniące się właściwościami fizycznymi i mechanicznymi od poddanych badaniom we Włoszech. Podjęcie niniejszych badań było możliwe dzięki otrzymaniu preparatu z Centro Trattamento Superfici (Vicenza)¹⁴.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. BADANIE ODPORNOCI POWŁOK

Płytki szklane pokryto roztworem preparatu Eurostac EP 2101 z dodatkiem utwardzacza i po 2-tygodniowym okresie suszenia powłok w warunkach normalnych poddano je działaniu wody, 10% kwasu solnego, 10% roztworu wodorotlenku sodowego i 10% roztworu siarczanu sodowego. Do cieczy zanurzono 1/2 części płytki i obserwacje prowadzono przez 30 dni¹⁵. Stwierdzono, że w wodzie i roztworze siarczanu sodowego nie wystąpiły żadne zmiany w powłokach. Natomiast w wodorotlenku sodu po 10 dobach i w kwasie solnym po 28 dniach stwierdzono odspojenie się powłok.

Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że powłoki z badanej żywicy cykloalifatycznej są odporne na działanie wody i roztworów soli, mają znaczną odporność na kwas solny i małą na alkalia.

Zbadano także odporność powłok na działanie ultrafioletu, napromieniając je przez 30 dób przy użyciu lampy Emita VP 60. Nie stwierdzono żadnych zmian barwy.

2.2. BADANIE WŁASNOŚCI KAMIENI

Próbki kamieni o wymiarach 5 cm × 5 cm × 5 cm nasycano roztworem nierozcieńczonym oraz rozcieńczonym (Diluyente EP 2103) w stosunku 1:1.

Po dodaniu do roztworu żywicy utwardzacza i dokładnym wymieszaniu pozostawiano mieszaninę na okres 4 godzin w temp. pokojowej, gdyż zgodnie z zaleceniem producenta „okres indukcji”, który w temp. 20°C wynosi do 8 godzin, jest konieczny dla prawidłowego przebiegu procesu utwardzania żywicy¹⁶.

Po wymienionym okresie badano zdolność kapilarnego wznoszenia się preparatu w próbkach, rozmieszczenie żywicy w strukturze kamieni, wytrzymałość mechaniczną wzmocnionych kamieni, stopień ich nasycenia wodą, zdolność podciągania benzyny lakowej oraz odporność próbek na test solny i zamrażanie.

2.2.1. Zdolność kapilarnego wznoszenia się preparatu

Próbki zanurzano do roztworów na głębokość 1 cm i badano szybkość ich kapilarnego wznoszenia się. Wyniki zestawiono w tab. 1. Na jej podstawie wnioskujemy, że preparat nie rozcieńczony wznosi się bardzo wolno w wapieniu, a mianowicie do wysokości 4 cm w granicach od 3 do 5 godzin. Przyczyną tego jest wzrastająca prawdopodobnie lepkość roztworu oraz nieodpowiednio dobrany przez producenta rozpuszczalnik – propanol. Jak wiadomo, roztwory propanolu wnoszą się kapilarnie w kamieniu bardzo powoli z uwagi na niekorzystny stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości¹⁷. Należy podkreślić, że np. 10% roztwór żywicy Paraloid B-72 w acetonie, posiadający lepkość zbliżoną do preparatu Eurostac EP 2101, wznosi się w badanym wapieniu na wysokość 4 cm w czasie 108 minut, co z kolei jest wynikiem korzystnego stosunku napięcia powierzchniowego do lepkości¹⁸.

W szerokoporowatym piaskowcu wznosi się natomiast stężony preparat bardzo dobrze, gdyż w czasie około 5 minut nasycił całkowicie próbki.

Po rozcieńczeniu czas wznoszenia się preparatu w wapieniu uległ znacznemu skróceniu (około 50% do wys. 4 cm), podczas gdy w piaskowcu nieznacznie.

Porównując czasy wznoszenia się rozcieńczonego preparatu Eurostac 2101 z roztworem Paraloidu B-72 w toluenie i 10% roztworem dianowej żywicy epoksydowej można stwierdzić, że posiada on lepszą zdolność wznoszenia się roztworu od żywicy Paraloid B-72¹⁹, a gorszą w porównaniu z dianową żywicą epoksydową²⁰.

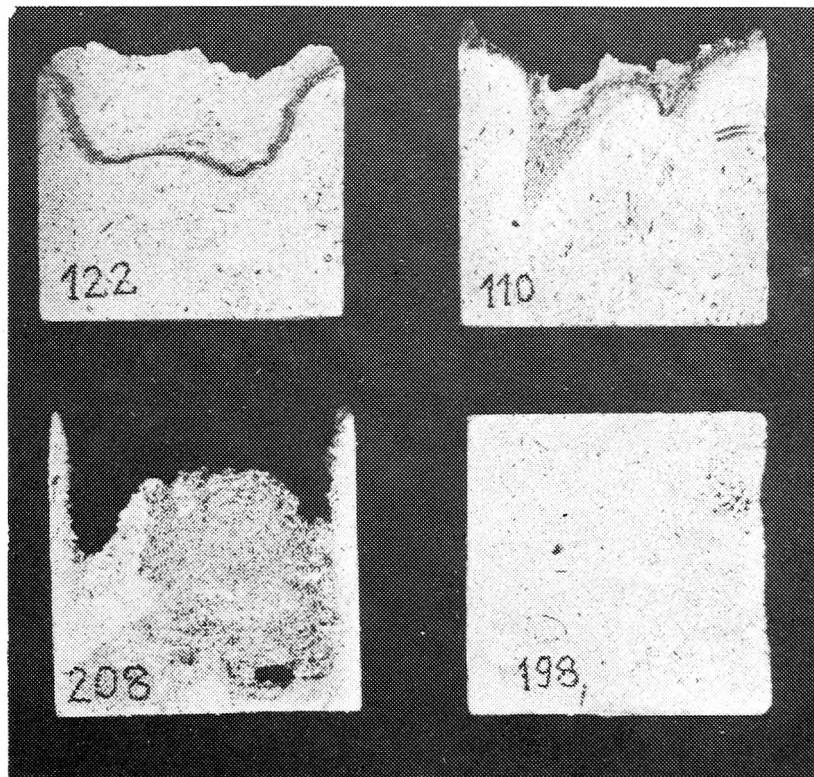
Tabela 1
Zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów

Wysokość wzniesienia się roztworu (w cm)	Eurostac nie rozcieńczony		Eurostac rozcieńczony	
	piaskowiec	wapień	piaskowiec	wapień
	czas kapilarnego wznoszenia się roztworów			
	w sek.	w min.	w sek.	w min.
1	40	12	30	7
2	100	50	90	25
3	180	160	160	75
4	310	180-300	250	150

2.2.2. Rozmieszczenie żywicy w strukturze kamienia

Celem stwierdzenia, jak rozłożona jest żywica w strukturze wapienia, wycinano ze środkowych części wysuszonych kostek płytki o grubości około 2 mm, które wytrawiano nadmiarem 5% roztworu kwasu solnego przez 1 godzinę. Jak wynika z fot. 1, w próbkach wapienia nasyconego preparatem nie rozcieńczonym żywica została rozłożona równomiernie we wszystkich porach. W próbkach nasyconych rozcieńczonym preparatem obserwujemy natomiast częściową migrację żywicy do powierzchni próbek. W próbkach wapienia nasyconych bezpośrednio po wymieszaniu preparatu z utwardzaczem (a więc bez tzw. okresu indukcji) nastąpił rozdział fazowy rozpuszczonych substancji, wskutek czego żywca osadzała się jedynie nieco powyżej połowy wysokości próbki.

Aby stwierdzić, w jaki sposób nastąpiło rozmieszczenie żywicy w piaskowcu, przecięto kostki na połowy i zwilżano wewnętrzną



Fot. 1. Rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia:

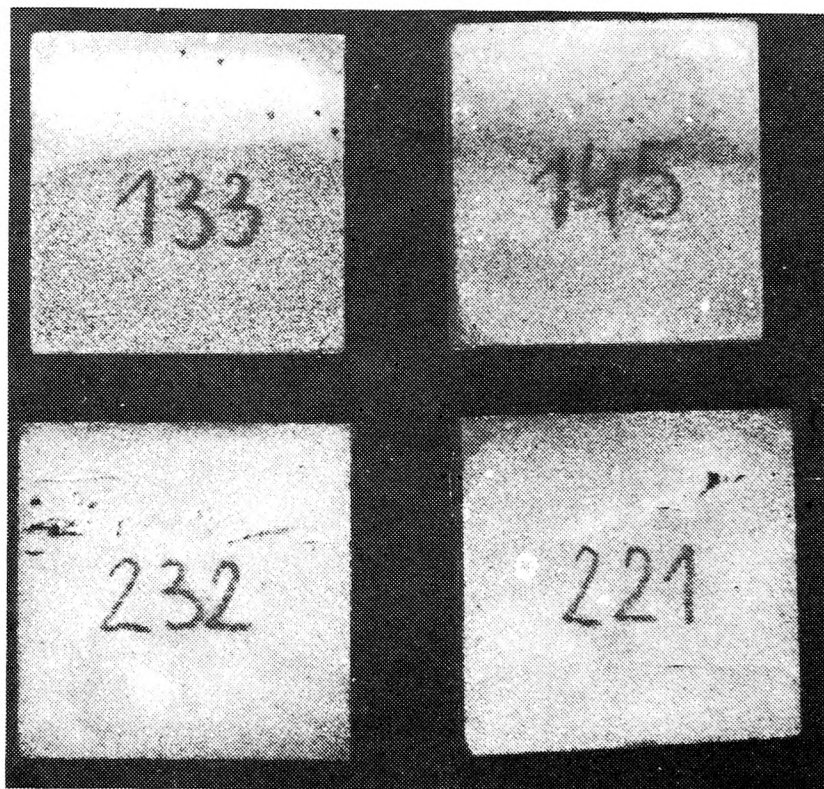
Pr. 122 - nasycona nieindukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 110 - nasycona nieindukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac, Pr. 208 - nasycona indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 198 - nasycona indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac

powierzchnię wodą. Uzyskano rezultat podobny jak w przypadku wapienia. Próbki nasycone po okresie indukcji zostały wzmocnione strukturalnie, a w nasyconych preparatem po bezpośrednim dodaniu utwardzacza nastąpił rozdział fazowy.

Rezultat ten potwierdziła próba spalania żywicy obecnej w próbkach piaskowca (temp. 200°C w ciągu 1 godz.). Żywica znajdująca się w próbkach uległa znacznemu pociemnieniu, natomiast miejsca pozbawione jej pozostały jasne. Stan próbek po wygrzaniu przedstawia fot. 2.

2.2.3. Wytrzymałość mechaniczna kamieni

Wzmocnione kostki kamieni poddano ściskaniu w prasie hydraulicznej o nacisku do 30 ton. Wyniki średnie z pięciu pomiarów podano w tab. 2. Wynika z niej, że nie rozcieńczony preparat wzmocnił obydwa rodzaje



Fot. 2. Rozmieszczenie żywicy w strukturze piaskowca:

Pr. 133 nasycona nieindukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac, Pr. 145 - nasycona nieindukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 232 nasycona indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 221 nasycona indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac.

Tabela 2
Wytrzymałość mechaniczna wzmocnionych kamieni (Rśc)

Preparat wzmacniający kamień	Piaskowiec		Wapień	
	Rśc w MPa	wzrost Rśc %	Rśc w MPa	wzrost Rśc %
Próbki nie wzmocnione	23,83	-	10,57	-
Stężony	45,09	89,2	21,09	99,5
Rozcieńczony	34,65	45,4	17,46	65,2

kamieni o 90–100%, a rozcieńczony o 45–65%. Uzyskane wartości z preparatem nie rozcieńczonym są wyższe od uzyskiwanych z produktami krzemooorganicznymi czy 10% roztworami żywic termoplastycznych, które zwiększają wytrzymałość kamieni o dużej porowatości średnio o około 60%. skuteczność ich działania można porównać więc z preparatem Eurostac rozcieńczonym 1:1.

Nieco mniejsze wartości wzmocnienia uzyskali autorzy włoscy²¹, gdyż dla dwóch rodzajów kamienia wzrost wytrzymałości wyniósł średnio 77%.

W mniejszym natomiast stopniu Eurostac wzmacnia kamienie w porównaniu z dianową żywicą epoksydową²², która stosowana w roztworze 10% wzmacnia badane kamienie o (średnio) 98%, a w roztworze 20% o (średnio) 198%. Przyczyną tego jest większa wytrzymałość żywic dianowych, wynosząca na zginanie około 130 MPa, a na ściskanie 150 MPa.

2.2.4. Chłonność wody przez wzmocnione kamienie

Próbki kamieni przecięto na połowy i zanurzono na głębokość 1 cm do wody. Nie zaobserwowano jej kapilarnego wznoszenia się dzięki hydrofobowym właściwościom Eurostacu, toteż próbki pozostawiono w wodzie na okres 1 doby, ważono je celem określenia chłonności kapilarnej, a następnie zalano wodą, aby po upływie następnego doby stwierdzić chłonność wody próbek zanurzonych. Wyniki zestawiono w tab. 3. Porównując je z chłonnością wody przez takie same kamienie wzmocnione żywicą dianową stwierdzamy, że Eurostac jest nieco mniej hydrofobowy²³. Piaskowiec wzmocniony żywicą Epidian 5 (10 i 20%) wykazywał chłonność wody średnio o 81% niższą od kamienia nie wzmocnionego, a wapień o 89% (roztw. 10%) i 95% (roztw. 20%), pomimo to można uznać, że hydrofobowość kamieni wzmocnionych stężonym preparatem Eurostac jest wysoka.

Tabela 3
Chłonność wody przez wzmocnione kamienie

Preparat wzmacniający kamień	Piaszkowiec			Wapień		
	nasiąkliwość kapilarna %	nasiąkliwość po zanurzeniu %	spadek nasiąkliwości %	nasiąkliwość kapilarna %	nasiąkliwość po zanurzeniu %	spadek nasiąkliwości %
Próbki nie wzmocnione	-	12,72	-	-	16,51	-
Stężony	1,26	2,38	81,3	0,21	1,33	91,9
Rozcieńczony	2,47	6,30	50,5	1,15	4,02	75,6

2.2.5. Zdolność kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej w kamieniach i ich nasiąkliwość

Podobnie jak na s. 68 zdolność kapilarnego podciągania benzyny lakowej badano na przepołowionych próbkach zanurzonych na głębokość 1 cm. Wyniki podano w tab. 4. Wynika z niej, że pory w kamieniach pozostały otwarte, dzięki czemu benzyna wznosi się bez trudności. Czas jej wznoszenia jest znacznie dłuższy niż w piaskowcu nie wzmocnionym, nie mniej nie ma to praktycznego znaczenia ze względu na bardzo dużą szybkość przemieszczania się cieczy w tym kamieniu. W przypadku wapienia czas wznoszenia benzyny uległ przedłużeniu o 36% w próbkach wzmocnionych roztworem rozcieńczonym i o 79% roztworem stężonym, co także nie stanowi przeszkody dla ewentualnego ponownego nasycenia wapienia roztworem substancji wzmacniającej.

Nasiąkliwość benzyną określono po 24-godzinnym nasycaniu próbek. Z tab. 5 wynika, że nasiąkliwość benzyną została obniżona wskutek wzmacniania roztworem rozcieńczonym o 21–26%, a stężonym o 35–44%. Można założyć, że obniżenie nasiąkliwości (porowatości otwartej) jest około 1,5–2-krotnie wyższe od stężenia roztworu użytego do wzmacniania.

2.2.6. Odporność wzmocnionych kamieni na działanie siarczanu sodowego

Próbki kamieni zanurzano na 6 godzin do nasyconego roztworu siarczanu sodowego, a następnie suszono je przez 18 godz. w temp. 105°C. Wykonano 15 cykli, wyniki których zestawiono w tab. 6 i na fot. 3. Na jej podstawie można stwierdzić, że piaskowiec uzyskał wskutek wzmacnienia (roztworem stężonym i rozcieńczonym) bardzo dużą odporność na działanie soli, gdyż nie zaobserwowano w nim zniszczeń po 15 cyklach, podczas gdy próbki nie wzmocnione uległy zniszczeniu po 5 cyklu.

Mniej odporny okazał się wapień. Wzmocniony preparatem rozcień-

Tabela 4
Szybkość kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej w kamieniach

Preparat wzmacniający kamień	Piaskowiec				Wapień			
	wysokość wzniesienia się roztworu w cm				wysokość wzniesienia się roztworu w cm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	czas wznoszenia w min.				czas wznoszenia w min.			
Próbki nie wzmocnione	5 sek.	35 sek.	60 sek.	80 sek.	3	11	25	42
Stężony	1	6	10	17	5	15	42	75
Rozcieńczony	0,5	4	8	15	3,5	13	32	57

czonym miał zbliżoną odporność do próbek kontrolnych, stężonym zaś posiadał odporność dwukrotnie większą.

2.2.7. Odporność wzmocnionych kamieni na zamrażanie

Próbki zanurzono do wody na okres 6 godzin, a następnie zamrażano w temp. -20°C . Po 20 cyklach zaczęły ulegać niszczeniu kontrolne próbki piaskowca, a po 24 wapienia. Po 26 zaobserwowano niszczenie próbek wapienia wzmocnionego rozcieńczonym roztworem Eurostac. Po 30 cyklach nie stwierdzono objawów zniszczeń na próbkach piaskowca oraz wapienia wzmocnionego nie rozcieńczonym roztworem preparatu. Można uznać, że kamienie te charakteryzują się dużą mrozoodpornością.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły ustalić, że powłoki uzyskane z preparatu Eurostac EP 2101 są wodoodporne i światłotrwałe.

Preparat wznosi się wolno w wapieniu pińczowskim na drodze kapilarnej, a więc można przyjąć, że także we wszystkich kamieniach drobnoporowatych. Przyczyną tego jest stosowanie przez producenta izopropanolu z natury rzeczy wolno wznoszącego się w kapilarach.

Tabela 5
Nasiąkliwość próbek benzyną lakową

Preparat wzmacniający kamień	Piaskowiec		Wapień	
	nasiąkliwość %	spadek nasiąkliwości %	nasiąkliwość %	spadek nasiąkliwości %
Próbki nie wzmacniane	8,11	-	13,48	-
Stężony	5,23	35,5	8,78	43,9
Rozcieńczony	5,98	26,3	10,66	20,9

T a b e l a 6
Odporność wzmocnionych kamieni na działanie siarczanu sodowego

Kamień	Preparat	Liczba cykli														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Piaskowiec	próbki kontrol.	bz	bz	bz	rk	r										
	stężony	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz
	rozcieńczony	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz
Wapień	próbki kontrol.	bz	bz	rk	r											
	stężony	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	rk	r					
	rozcieńczony	bz	bz	rk	r											

bz bez zmian, rk rozpad krawędzi, r rozpad próbki.



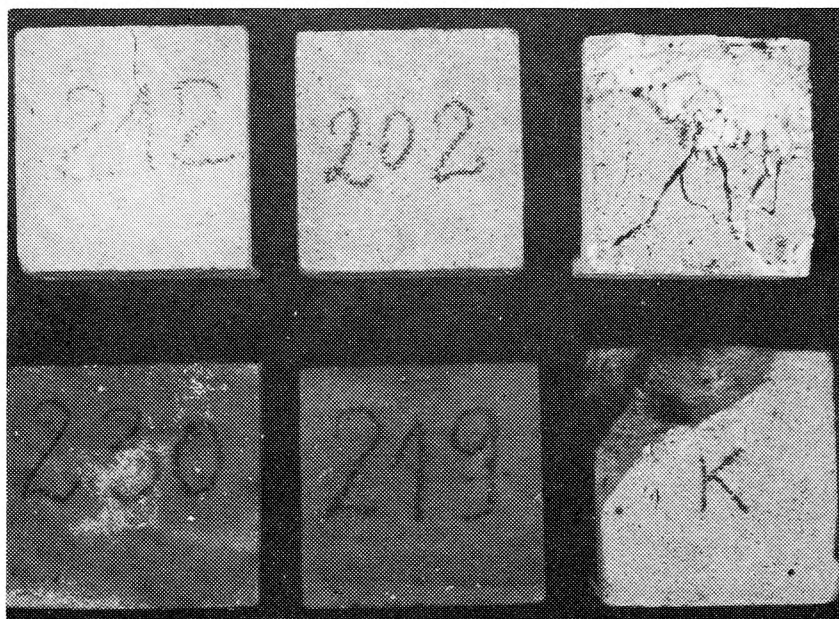
Fot. 3. Odporność wzmocnionego wapienia i piaskowca na działanie Na_2SO_4 :

Pr. 211 wapień nasycony indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, stan po 3 cyklach, Pr. 201 wapień nasycony indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac, stan po 9 cyklach; K (górna) wapień, próbka kontrolna, stan po 3 cyklach, Pr. 226 piaskowiec nasycony indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, stan po 15 cyklach, Pr. 218 piaskowiec nasycony indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac, stan po 15 cyklach; K (dolna) piaskowiec, próbka kontrolna, stan po 5 cyklach

Przyczyną tego jest także konieczność przestrzegania tzw. okresu indukcji, tzn. czasu, w którym zapoczątkuje się reakcja utwardzania. Jest to okres związany z pewnym wzrostem lepkości.

Preparat rozcieńczony (1:1) firmowym rozcieńczalnikiem posiada lepszą zdolność wznoszenia się, jednak jest ona mniejsza od szybkości kapilarnego wznoszenia się roztworów małowcząsteczkowych żywic dianowych, a nawet roztworów Paraloidu w odpowiednim rozpuszczalniku. Pomijając powyższą wadę można stwierdzić, że stosowanie rozcieńczonych roztworów nie jest korzystne, ponieważ wzmocniony kamień uzyskuje gorsze parametry wytrzymałościowe, a szczególnie niską odporność na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie i zamrażanie, a poza tym żywica ulega częściowej migracji do porów powierzchniowych wapienia, co jest przyczyną nierównomiernego rozłożenia żywicy w strukturze kamienia.

Bardzo dobrze natomiast przemieszcza się preparat w kamieniach szerokoporowatych, do których należy piaskowiec Nietulisko. Jest to jednak zaleta kamienia, a nie roztworu.



Fot. 4. Odporność wzmocnionego wapienia i piaskowca na zamarzanie, stan po 30 cyklach:
 Pr. 212 - wapień nasycony indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 202 - wapień nasycony indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac, K (górna) - wapień, próbka kontrolna, Pr. 230 - piaskowiec nasycony indukowanym, rozcieńczonym 1:1 prep. Eurostac, Pr. 219 - piaskowiec nasycony indukowanym, nierozcieńczonym prep. Eurostac;
 K (dolna) - piaskowiec, próbka kontrolna

Do zalet preparatu należy równomierne rozłożenie żywicy w porach, tzn. w całej strukturze nasyconego kamienia. Wykazały to badania naukowców włoskich w mikroskopie skaningowym i nasze, na podstawie wytrawienia płytek wapienia bądź nawilżania wodą przeciętych próbek piaskowca.

Warunkiem uzyskania strukturalnego wzmocnienia kamienia jest stosowanie roztworów po tak zwanym okresie indukcji. W przeciwnym przypadku zachodzi zjawisko migracji żywicy. Migracja lub rozdział fazowy zachodzi również, jak wspomniano, w przypadku stosowania rozcieńczonych (1:1) roztworów żywicy. Nie powinny więc być one stosowane.

Kamienie uzyskują wskutek wprowadzenia żywicy znaczny wzrost wytrzymałości, sięgający do 100%. Jest on większy niż w przypadku stosowania rozcieńczonych (10%) roztworów żywicy termoplastycznych lub związków krzemorganicznych, a niższy do uzyskiwanych z dianowymi żywicami epoksydowymi. Wiąże się to niewątpliwie, między innymi, z wytrzymałością mechaniczną poszczególnych tworzyw.

Wzmocnione kamienie są mało zwilżalne wodą i słabo ją podciągają,

wykazując właściwości hydrofobowe. Pory kamienia pozostają otwarte, niemniej jednak nasiąkliwość benzyną zostaje zmniejszona od 35 do 44% (roztwór stężony) i od 21 do 26% (roztwór rozcieńczony). Mniejsza nasiąkliwość jest wynikiem stosowania roztworu o dużym stężeniu (25%) i nie można tego zjawiska uznać za korzystne. Pomimo to należy stwierdzić, że zmniejszenie porowatości kamieni nie uniemożliwia ich ponownego nasycania – ciecze we wzmocnionych kamieniach mogą się wznosić z dużą swobodą.

Wzmocnione kamienie dzięki właściwościom hydrofobowym, a także podwyższonej wytrzymałości mechanicznej posiadają większą odporność na zamrażanie oraz na działanie testu solnego. Odporność piaskowca wzrosła zarówno przy użyciu roztworu stężonego i rozcieńczonego, a wapienia jedynie przy zastosowaniu roztworu nie rozcieńczonego.

4. WNIOSKI

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych doświadczeń należy stwierdzić, że preparat Eurostac EP 2101 może być z powodzeniem stosowany do wzmocniania kamiennych obiektów zabytkowych. Ze względu na ograniczoną zdolność kapilarnego wznoszenia się należy je preferować do konserwacji kamieni szerokoporowatych.

PRZYPISY

¹ G. Marinelli, *Use of an epoxy aliphatic resin in the consolidation of porous building materials having poor mechanical properties*, [w:] *The Conservation of Stone*, Bologne 1976, s. 577.

² W. Domasłowski, M. Kęsy - Lewandowska, K. Lisek, *Badania światłotrwałości żywic epoksydowych*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12, Toruń 1987.

³ W. Domasłowski, *Technologia zapraw epoksydowych wiążących w niskich temperaturach i w atmosferze o wysokiej wilgotności*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 14, Toruń 1990.

⁴ R. Cavaletti, L. Lazzarini, L. Marchesini, G. Marinelli, *A new type of epoxy resin for the structural consolidation of badly decayed stones*, [w:] *V Congress International sur l'Alteration et la conservation de la Pierre*, Lausanne 25-27.9.1985, vol. 2, s. 769.

⁵ G. Marinelli, op. cit., s. 576.

⁶ R. Rossi - Manaresi, *Treatments for sandstone consolidation*, [w:] *The Conservation of Stone*, s. 552. R. A. Munnikendam, *The combination of low viscosity epoxy resins and siliconesters for the consolidation of stone*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972, s. 198; G. Alessandrini, R. Peruzzi, P. Rossi - Dorria, M. Tabasso, *Control of the behaviour of the two epoxy resins for stone treatments*, [w:] *Colloque International UNESCO - RILEM - 78*, nr 6.1, s. 2, 3; G. Alessandrini, R. Peruzzi, G. Giambelli, M. Bassi, *Conservative treatments on archaeological stones*, [w:] *ibid.*, nr 7.1, s. 4; R. Rossi - Manaresi, C. Ghezzi, *The biocalcarenite of the Agrigento Greek Temples: causes of alteration and effectiveness of conservation treatments*, [w:] *ibid.*, nr 7.9., s. 17.

⁷ G. Marinelli, op. cit., s. 577; R. A. Munnikendam, op. cit., s. 198.

⁸ P. Kollík, J. Zelingér, *Nebezpečí poškození kamene zpevněného polymer-ním konsolidanty*, [w:] *Koroze a konzervace kamenných objektů*, wyd. Wysoka Škola Chemicko-Technologická w Praze, wrzesień 1978, s. 52.

⁹ G. Alessandrini i in., op. cit., nr 6.1., s. 13.

¹⁰ Żywice cykloalifatyczne, w których grupy epoksydowe wbudowane są w pierścien. łatwo reagują z kwasami i bezwodnikami kwasowymi i opornie, dopiero w wyższych temperaturach, z aminami. Żywice cykloalifatyczno-alifatyczne natomiast posiadające grupy glicydowe reagują odwrotnie - z poliaminami alifatycznymi na zimno, a z bezwodnikami na gorąco, por.: Z. Brojer, Z. Hretz, P. Penczek, *Żywice epoksydowe*, Warszawa 1972, s. 83.

¹¹ R. Cavaletti i in., op. cit., s. 770.

¹² Prospekt firmy S.T.A.C. z Mediolanu pt. Eurostac Consolidante EP 2101, 13 octobre 1982, s. 2.

¹³ R. Cavaletti i in., op. cit., s. 769-778.

¹⁴ Autorzy składają serdeczne podziękowanie wspomnianej firmie za bezpłatne przekazanie licznych preparatów jak też p. dr R. Cavaletti i prof. dr Graziella i Antonio Filippini, dzięki staraniom których omawiane preparaty otrzymaliśmy.

¹⁵ W pracach doświadczalnych brała udział techn. Hanna Żuchniewska.

¹⁶ Prospekt firmy S.T.A.C., s. 5.

¹⁷ W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków 15, 1966, s. 135.

¹⁸ W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi*, cz. II, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 8, Toruń 1979, s. 10.

¹⁹ Ibid., s. 12.

²⁰ Ibid.

²¹ R. Cavaletti, op. cit., s. 777.

²² W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem...*, s. 201.

²³ Ibid., s. 210.

EVALUATION OF PROPERTIES OF STONES CONSOLIDATED WITH LIGHT-RESISTANT CYCLOALIPHATIC EPOXY RESIN (EUROSTAC EP 2101)

Summary

The authors examined properties of stones consolidated with cycloaliphatic epoxy resin manufactured by S.T.A.C. (Italy). The studies showed that the resin is resistant to water, saline solutions and UV light, in a lesser degree to acids and slightly to alkalis.

In the studies, the resin with a catalyst in the voluminal ratio 1:4.5 after four hours' induction period was used for consolidating limestone and sandstone. It was proved that the initiation of the reaction is necessary in order to prevent subsequent migration of the resin (photo 1, 2). Undiluted solutions as well as diluted solutions in the ratio of 1:1 were used.

It was found that although undiluted solution draws up slowly in microporous stone (tabl. 1) it is however regularly distributed throughout its pores (photo 1). Diluted solution rises quicker but subsequent resin migration, shorter durability (tabl. 2) and weaker resistance to salt and freezing (tabl. 6; photo 3, 4) are observed in consolidated limestone. The use of diluted solutions in microporous stones is hence not recommended.

In macroporous stones both diluted and undiluted solutions draw up quickly and the resin is regularly distributed in the structure of stone (photo 2).

Structurally consolidated stones show longer durability (tabl. 2), weak capillarity and considerable water resistance (tabl. 3). Their porosity is weaker especially after consolidation with concentrated solution (tabl. 4, 5). Consolidated stones show also stronger resistance to salt and freezing (tabl. 6; photo 3, 4). Eurostac EP 2101 can be hence used for consolidating stones, especially macroporous ones.

Another remarkable advantage of the resin is its light resistance. It has however worse properties than dionic epoxy resin; its solutions draw up slower and consolidated stones have weaker mechanical resistance and weaker porosity.