

Domasłowski, Wiesław

Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi : część II : badania nad zastosowaniem żywicy Paraloid B-72 oraz polimetakrylanu metylu

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 8 (99),
3-36

1979

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Wiesław Domaśłowski

BADANIA NAD STRUKTURALNYM WZMACNIANIEM
WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO
TERMOPLASTYCZNYMI ŻYWICAMI SZTUCZNYMI

Część II

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM ŻYWICY PARALOID B-72
ORAZ POLIMETAKRYLANU METYLU

Zarys treści. Celem badań było określenie możliwości strukturalnego wzmocnienia wapienia za pomocą roztworów żywic Paraloid B-72 i polimetakrylanu metylu. Zbadano cechy fizyczne roztworów (lepkość, napięcie powierzchniowe) i określono ich zdolność kapilarnego wznoszenia się w wapieniu. Wytrawiając zaś płytki nasyconego wapienia, stwierdzono rozmieszczenie żywicy w jego strukturze. Podjęto próby interpretacji zaobserwowanych zjawisk na podstawie ilorazu napięcia powierzchniowego i lepkości.

I. WSTĘP

Prace dotyczące badań nad wzmacnianiem wapienia pińczowskiego polimetakrylanem butylu pozwoliły na ustalenie parametrów mających wpływ na powstrzymanie procesu migracji żywicy do powierzchni kamienia i na określenie na ich podstawie warunków, w jakich zjawisko migracji nie zachodzi¹. Dzięki temu można obecnie świadomie kierować procesami wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych za pomocą żywicy termoplastycznych i wzmacniać je jednorodnie w całej strukturze.

Stosowany w badaniach polimetakrylan butylu pozwalał wzmocniać

¹ Pierwsza część tego artykułu zamieszczona została w: AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo VII, Toruń 1979. Ponadto por. W. Domaśłowski, J. Lehman, *Recherchen sur l'affermissement structurel des pierres au moyen de solutions de resines thermoplastiques*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bolonia 1972, s. 255; W. Domaśłowski, *Strukturalne wzmocnianie wapienia pińczowskiego polimetakrylanem butylu*, *Ochrona Zabytków*, 1976, nr 4, s. 285.

wapien w granicach 50—60%, co należy uznać za cechę pozytywną. Do negatywnych natomiast należy zaliczyć tendencję wymienionej żywicy do sieciowania, jej niską temperaturę zeszklenia i związaną z tą cechą małą odporność na zabrudzenie. Powłoki polimetakrylanu butylu silnie przyciągają cząsteczki kurzu z powietrza i trwale je zatrzymują na swej powierzchni.

Wymienione cechy ograniczają szerokie zastosowanie polimetakrylanu butylu do konserwacji zabytków i częściej stosowane są do tego celu pochodne metylowe żywic metakrylanowych, a więc polimetakrylan metylu oraz kopolimery akrylanów i metakrylanów. Największe znaczenie w praktyce konserwatorskiej znalazł kopolimer produkowany przez firmę Rohm and Haas (USA) pod nazwą Paraloid B-72 lub Acryloid B-72.

II. WŁASNOŚCI POLIMERÓW ZASTOSOWANYCH DO BADAŃ

Spośród wielu rodzajów żywic wybrano Paraloid B-72 oraz polimetakrylan metylu, które wyróżniają się cennymi zaletami z punktu widzenia konserwatorskiego².

1. Paraloid B-72

Paraloid jest kopolimerem akrylanu metylu i metakrylanu etylu, w którym obydwa monomery występują w stosunku 29:79. Polimer posiada zbliżone właściwości do żywic poliakrylowych i polimetakrylowych. Interesujący jest brak zdolności omawianego kopolimeru do tworzenia struktur usieciowanych³, dzięki czemu jest on uważany za żywicę całkowicie odwracalną. Stwierdzono, że Paraloid zachowuje trwale swą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz swe właściwości fizyczne i mechaniczne.

Jest on żywicą bezbarwną, przeźroczystą i nie ulega zmianom pod wpływem światła. Posiada dobrą odporność na działanie wody zimnej oraz dość dobrą na wpływ wody ciepłej. Tworzy powłoki o średniej odporności na zabrudzenie.

Do ważnych cech należy jego dobra przyczepność do kamieni. Nie są znane własności mechaniczne Paraloidu, lecz można przypuszczać, że są one zbliżone do wytrzymałości żywic polimetakrylowych i poliakrylowych. Jest on bardziej elastyczny niż polimetakrylan metylu, a mniej od polimetakrylanu butylu.

² *Synthetic materials used in the conservation of cultural property*, Rome 1963, s. 28; *La preservation des biens culturels, Monuments*, t. 11, 1968, s. 337.

³ Badania zdolności sieciowania przeprowadzono w Mellon Institut (USA), stosując produkt „Rhoplex AG-33”, będący emulsją wodną omawianego kopolimeru, por. *Synthetic...*, s. 28 i 337.

W postaci roztworu znalazł zastosowanie jako klej, środek wzmacniający materiały porowate⁴ oraz do wytwarzania powłok ochronnych.

2. Polimetakrylan metylu

Własności polimetakrylanu metylu są powszechnie znane, gdyż jest żywicą, która jako jedna z pierwszych znalazła zastosowanie do prac konserwatorskich. Do najważniejszych jego własności z punktu widzenia konserwatorskiego należy całkowita bezbarwność i przezroczystość, największa twardość i wytrzymałość mechaniczna wyróżniająca go spośród żywic metakrylanowych i akrylowych, odporność na działanie światła, dzięki której polimetakrylan metylu nie żółknie, oraz brak tendencji do sieciowania, wskutek czego polimer zachowuje zdolność rozpuszczania się w rozpuszczalnikach organicznych.

Polimetakrylan metylu znajduje bardzo duże zastosowanie do różnorodnych prac konserwacyjnych, między innymi do wzmacniania kamieni⁵.

Wybrano powyższą żywicę do badań, aby skonfrontować z nią mniej znaną żywicę Paraloid B-72. Na podstawie pomiarów lepkości 10⁰% roztworów w toluenie trzech odmian polimetakrylanu produkcji polskiej (Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu) do badań wybrano polimetakrylan metylu suspensyjny, którego roztwór wykazał najniższą lepkość, a miano-

⁴ O. Nonfarmale, *A method of consolidation and restauration for decayed sand stones* oraz R. Rossi-Manaresi, *Treatments for Sandstone Consolidation*, [w:] *The Consolidation for Stone*, Bolonia 1976, s. 402, 551; J. Riederer, *Steinkonservierung am Aphaia Tempel auf Agina*, *Maltechnik*, 1973, nr 3; P. Mora, *Consolidamento provvisorio di un marmo in stato di avanzata degradazione*, [w:] *La Conservazione delle Sculture All'Aperto*, Bolonia 1968, s. 161.

⁵ W. P. Bauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, [w:] *Restauratorenblätter der Denkmalpflege in Österreich*, Wien 1973, s. 135; L. de Nadaillac, *Contribution au traitement de la pierre* oraz J. M. Cabrera-Garrido, *The portal of Santa Maria Ripoll, La test performances, within the programm for its conservation* (powielone teksty referatów wygłoszonych na konferencji w Madrycie), 1972; J. Bassegoda-Nonell, *L'entretien des grands monuments. Nettoyage interieur de la Cathedrale de Barcelona*, *Monumentum*, t. 10, 1973, s. 60; E. Fedorowicz, *Nouvelle methode de fixation des anciennes sculptures en argil brute*, *Monumentum*, t. 4, 1962, s. 97; R. A. Munnikendam, *Acrilic monomer for stone impregnation*, *New York Conference of Stone and Wooden Objects*, IIC, 1970, s. 15; P. Mitakov, P. Novakov, S. Savov, *Etudes des proprietes de compositions de methylmethacrylique afin de les employer pour la consolidation de monuments en matieres poreuses*, *Muzei i Pametnici na Kulturnata*, 1972, nr 1, s. 49; G. Torracca, *L'etat actuel des connaissances sur les alterations des pierres*, *Materiaux et Constructions*, t. 7, 1974, nr 42, s. 383; C. A. Price, *Stone decay and preservation*, *Building Research Station Garston-Watford*, 1975, nr 12, s. 352; E. André, *Premiers essais de traitement de statues en molasse a la cathedral de Lausanna*, [w:] *La Conservazione della Sculture All'Aperto*, Bolonia 1968, s. 199.

wicie 10 cP (temp. 20°C). Roztwory pozostałych żywic, a mianowicie „Metaplex perełki S” oraz „Metaplex”-granulat posiadały następujące lepkości: 10,27 cP oraz 59,20 cP.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA *

1. Badania wstępne — określenie możliwości strukturalnego wzmacniania wapienia żywicą Paraloid B-72 (B-72) i polimetakrylanem metylu (PMM)

Przeprowadzone poprzednio badania pozwoliły ustalić, że o zjawiskach migracji żywic decyduje głównie lepkość roztworów⁶. Stwierdzono, że roztwory polimetakrylanu butylu w węglowodorach aromatycznych powinny mieć lepkość w granicach 10÷15 cP. Stosowanie takich roztworów umożliwia nasycenie wapienia na drodze kapilarnego podciągania i żywica nie ulega migracji do powierzchni kamienia w czasie jego wysychania.

Celem potwierdzenia omawianej zależności nasycono na drodze kapilarnej⁷ kostki wapienia pińczowskiego za pomocą roztworów żywicy: Paraloid B-72, polimetakrylanu metylu, polimetakrylanu butylu i kalafonii, których lepkość w toluenie wynosiła około 15 cP.

Po wysuszeniu kostek wapienia w normalnych warunkach do stałego ciężaru, wycięto z ich środkowych partii płytki o grubości około 3 mm, które wytrawiano przez 30 min. za pomocą 5% roztworu kwasu solnego. Uzyskane rezultaty ilustruje fot. 1.

Jak wynika z fotografii, żadna z zastosowanych żywic nie uległa migracji do powierzchni próbek wapienia. Wszystkie żywice zostały jednorodnie rozmieszczane w całej jego strukturze. Doświadczenie potwierdziło więc, że podstawowy wpływ na procesy migracji wywiera lepkość roztworu.

Biorąc powyższe stwierdzenie jako punkt wyjścia, określono wpływ rodzaju rozpuszczalnika i stężenia na lepkość roztworów żywicy Paraloid B-72 i polimetakrylanu metylu oraz na ich zdolność kapilarnego wznoszenia się w wapieniu i jego strukturalnego wzmacniania.

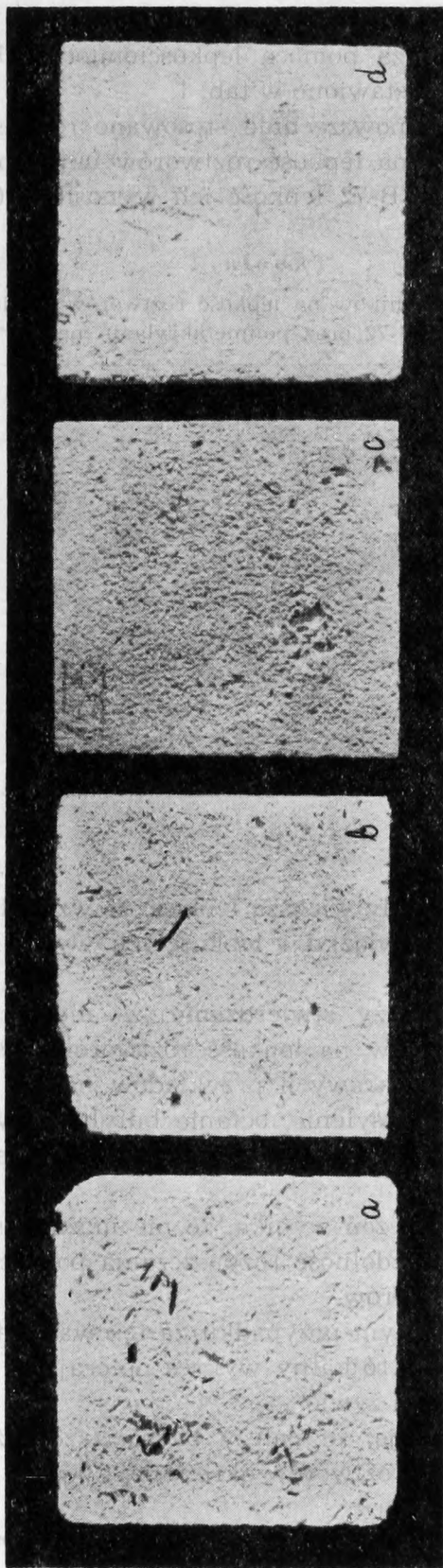
2. Określenie wpływu rozpuszczalników na lepkość roztworów żywic

Do badań zastosowano rozpuszczalniki należące do następujących związków organicznych: ketonów, estrów, eterów, alkoholi, węglowodorów aromatycznych, chlorowanych węglowodorów i amidów.

* Doświadczenia laboratoryjne wykonał chemik Krzysztof Lisek.

⁶ W. Domasłowski, *Strukturalne wzmocnienie...*, s. 292.

⁷ Metodykę podano *ibid.*, s. 286.



1. Efekt wytrawiania próbek wapienia wzmocnionego roztworami żywicy w toluenie o lepkości 15 cP: a) roztwór Paraloidu B-72, b) roztwór polimetakrylanu metylu, c) roztwór polimetakrylanu butylu, d) kalafonia. Fot. M. Głowacki

Pomiary prowadzono za pomocą lepkościomierza Hoesplera w temperaturze 20°C. Wyniki zestawiono w tab. 1.

Jak wynika z tabeli, powszechnie stosowane rozpuszczalniki wywierają bardzo duży wpływ na lepkość roztworów użytych do badań żywicy. W przypadku roztworów B-72 lepkość ich wynosiła 2,68÷59,12 cP.

Tabela 1

Wpływ rozpuszczalników na lepkość roztworów żywicy (20°C)
Paraloid B-72 oraz polimetakrylanu metylu *

Rozpuszczalnik	B-72	PMM
Aceton	2,68	8,68
Octan etylu	3,74	11,52
Butanon	4,46	11,06
Toluen	5,79	10,00
Ksylene	6,09	26,18
Octan butylu	6,11	35,91
Trójchloroetylen	6,64	10,14
Dwumetyloformamid	6,94	20,45
Benzen	7,13	12,06
Chlorek etylenu	8,13	16,20
Chlorobenzen	8,94	14,02
Dioksan	11,82	26,78
Cykloheksanon	21,31	59,80
Alkohol benzylowy	59,12	105,23

* Stężenie roztworu 10%.

Roztwory PMM posiadały większą lepkość ze względu na większy stopień polimeryzacji tego związku i lepkość ich wynosiła od 8,68 cP do 105 cP.

Do interesujących należy stwierdzenie, że niektóre rozpuszczalniki wywierają odmienny wpływ na lepkość roztworów zastosowanych polimerów. Do szczególnie jaskrawych przykładów należy bardzo duża lepkość roztworów PMM w ksylene, octanie butylu i dwumetyloformamidzie oraz ich stosunkowo mała lepkość w trójchloroetylenie, benzenie i chlorobenzenie.

Z powyższych doświadczeń wynika, że nie można ustalić wpływu rodzaju rozpuszczalnika na zdolność rozpuszczania polimerów, którego wykładnią jest lepkość roztworów.

Nie znajduje także w tym przypadku zastosowania teoria rozpuszczania, której wyrazem jest trójkątny wykres opierający się na trzech parametrach rozpuszczalności żywicy⁸.

Doświadczenie wykazuje, że należy badać każdorazowo wpływ rozpuszczalników na lepkość roztworów określonej żywicy.

⁸ G. Torracca, *Solubility and solvents for conservation problems*, Rome 1975, s. 52.

3. Określenie wpływu stężenia żywicy na lepkość roztworów żywic

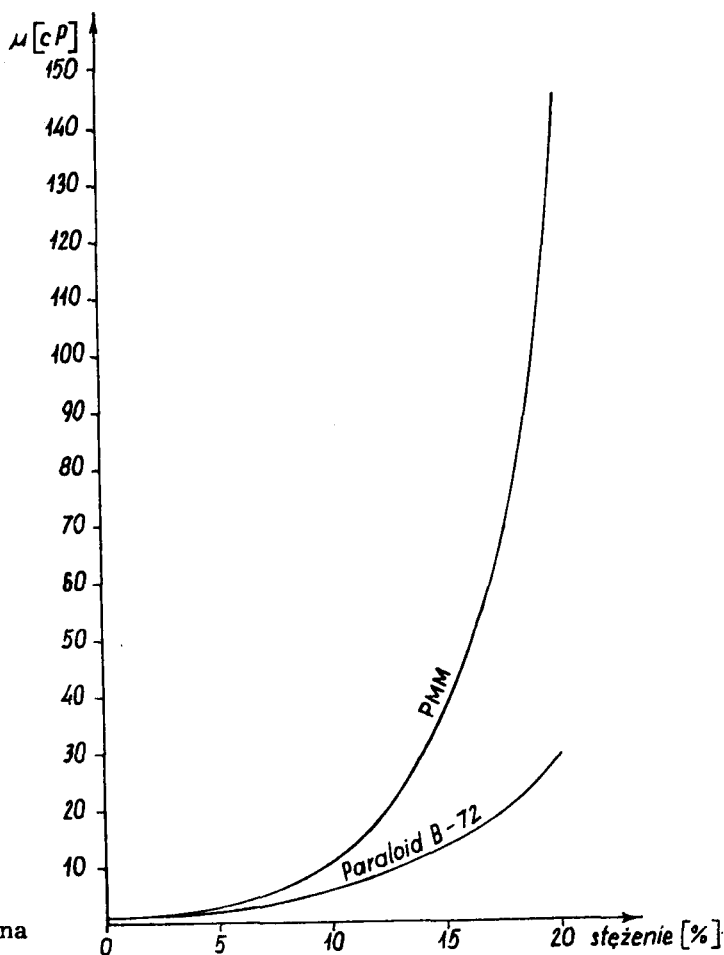
Wpływ stężenia na lepkość roztworów badano rozpuszczając żywice w toluenie i trójchloroetylenie.

Wyniki zestawiono w tab. 2 oraz na wykresie.

Tabela 2

Wpływ stężenia roztworów żywicy Paraloid B-72
oraz polimetakrylanu metylu na lepkość roztworów (20°C)

Stężenie roztworu %	Toluen		Trójchloroetylen	
	B-72	PMM	B-72	PMM
5	2,11	2,88	2,21	3,44
10	5,79	10,00	6,64	10,14
15	13,84	37,87	13,56	27,74
20	29,52	144,47	28,58	—



Wykres wpływu stężenia na
lepkość roztworów żywic

Jak wynika z tabeli i wykresu, lepkości roztworów wzrastają gwałtownie wraz ze zwiększaniem stężenia.

Szczególnie duży wzrost lepkości występuje w przypadku roztworów PMM, czego wyrazem jest ostre wygięcie krzywych na wykresie. Doświadczenie potwierdza wysoki stopień polimeryzacji użytego PMM.

4. Określenie zdolności kapilarnego wznoszenia się roztworów żywicy w wapieniu pińczowskim

Badania⁹ przeprowadzono na kostkach wapienia o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm.

Wpływ rozpuszczalników. Rozpuszczalniki dobrano kierując się lepkością roztworów B-72, tzn. wyeliminowano te rozpuszczalniki, w których roztwory żywicy wykazywały zbyt dużą lepkość. Poza tym dobrano je w ten sposób, że część z nich tworzyła z żywicą roztwory o zróżnicowanej lepkości (aceton, butanon, ksylen, chlorek etylenu) a część — o zbliżonej lepkości (ksylen, trójchloroetylen, dwumetyloformamid, toluen).

W przypadku PMM roztwory o zbliżonej lepkości tworzyły rozpuszczalniki: aceton, toluen, trójchloroetylen i butanon. W chlorku etylenu, dwumetyloformamidzie i ksylenie roztwory posiadały bardzo zróżnicowaną lepkość.

Czas wznoszenia roztworów B-72 ilustruje tab. 3.

Tabela 3

Wpływ rozpuszczalników na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów żywicy Paraloid B-72 w wapieniu pińczowskim *

Rozpuszczalnik	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości				α dyna/ cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm			
Aceton	9	40	75	108	23,5	2,68	8,77
Butanon	11	50	113	183	24,5	4,46	5,49
Dwumetyloformamid	11	45	105	197	35,8	6,94	5,16
Ksylen	20	73	153	—	27,2	6,09	4,47
Trójchloroetylen	25	82	170	—	26,0	6,64	3,92
Chlorek etylenu	27	92	193	250	30,0	8,13	3,69
Toluen	28	92	195	260	27,1	5,79	4,68

* Stężenie roztworu 10%.

⁹ W. Domasłowski, *Strukturalne wzmocnienie...*, s. 286 — także metoda badania.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że czas kapilarnego wznoszenia się roztworów jest uzależniony od ich lepkości, a ściślej mówiąc od stosunku napięcia powierzchniowego roztworów¹⁰ (α) do ich lepkości (η). Badania potwierdziły wcześniej sformułowaną zależność¹¹.

Porównując czas wznoszenia się roztworów np. do wysokości 3 cm stwierdzamy, że jest on proporcjonalny do obliczonego ilorazu $\frac{\alpha}{\eta}$.

Podobnie kształtują się zależności czasu kapilarnego wznoszenia się roztworów PMM od $\frac{\alpha}{\eta}$, aczkolwiek nie uzyskano w tym przypadku tak wielkiej zgodności. Ilustruje to tab. 4.

Tabela 4

Wpływ rozpuszczalników na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów polimetakrylanu metylu w wapieniu pińczowskim *

Rozpuszczalnik	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości			Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz.	α dyna/cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm				
Aceton	100	270	—	2,4	21,0	8,68	2,42
Butanon	48	180	—	2,9	23,9	11,06	2,16
Dwumetyloformamid	42	190	—	2,8	34,3	20,45	1,68
Ksylen	300	—	—	1,1	26,6	26,18	1,02
Trójchloroetylen	55	137	280	3,3	24,4	10,14	2,41
Chlorek etylenu	60	213	—	2,8	28,5	16,20	1,76
Toluen	130	250	—	2,6	25,9	10,00	2,59

* Stężenie roztworu — 10%

Jak wynika z tabeli, anomalię stanowi roztwór PMM w acetonie, który pomimo najwyższej wartości ilorazu $\frac{\alpha}{\eta}$ wykazywał bardzo długi czas wznoszenia się do wysokości 2 cm.

Pozostałe roztwory potwierdzają proporcjonalność czasu wznoszenia się do ilorazu napięcia powierzchniowego i lepkości. W okresie 6 ÷ 24 godz. wszystkie roztwory całkowicie nasyciły badane próbki wapienia.

¹⁰ Napięcie powierzchniowe roztworów badano za pomocą stalagmometra Traubego w temp. 20°C.

¹¹ W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 15, 1966, s. 138.

Długi czas wznoszenia się roztworu w acetonie można wytłumaczyć bardzo dużą lotnością tego rozpuszczalnika. Należy przypuszczać, że wskutek powolnego wznoszenia się roztworu o dużej lepkości (8 cP) następowało jego gwałtowne zagęszczenie wskutek parowania rozpuszczalnika w porach kamienia. Spowodowało to wzrost lepkości roztworu, czego wynikiem jest obniżenie jego zdolności kapilarnego wznoszenia się.

Hipoteza ta wydaje się prawdopodobna, ponieważ aceton posiada dużą zdolność kapilarnego wznoszenia się w kamieniach¹², proporcjonalną do ilorazu $\frac{\alpha}{\eta}$.

Wpływ stężenia roztworów. Do badań zastosowano roztwory w toluenie i trójchloroetylenie o stężeniu 5, 10, 15 i 20%. Czas wznoszenia się roztworów żywicy B-72 podano w tab. 5 i 6.

Tabela 5

Wpływ stężenia żywicy Paraloid B-72 na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim (rozpuszczalnik — toluen)

Stężenie roztworu w %	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości				Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz. w cm	α dyna/cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm				
5	10	25	47	82	—	28,3	2,11	13,41
10	28	92	195	260	—	27,1	5,79	4,68
15	100	240	—	—	2,4	25,8	13,84	1,86
20	220	—	—	—	1,5	24,8	29,52	0,84

Tabela 6

Wpływ stężenia żywicy Paraloid B-72 na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim (rozpuszczalnik — trójchloroetylen)

Stężenie roztworu %	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości				Wysokość wznoszenia się roztworów po 6 godz. w cm	α dyna/cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm				
5	8	23	43	70	—	26,5	2,21	12,00
10	22	77	162	—	—	26,0	6,64	3,92
15	46	180	—	—	2,9	23,7	13,56	1,75
20	90	345	—	—	2,0	22,3	28,58	0,78

¹² Ibid., s. 137.

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzamy, że wzrost stężenia roztworów B-72 powoduje gwałtowne zahamowanie szybkości ich kapilarnego wznoszenia się. Praktyczne znaczenie mogą mieć jedynie roztwory w toluenie i trójkloroetylenie o stężeniu do 10%. W okresie 6÷24 godz wszystkie roztwory nasyciły całkowicie próbki wapienia.

Jeszcze trudniej wznosiły się roztwory PMM w toluenie i tri, co ilustruje tab. 7 i 8.

Tabela 7

Wpływ stężenia polimetakrylanu metylu na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim (rozpuszczalnik — toluen)

Stężenie roztworu %	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości				Wysokość wzniesienia się roztworu po 6 godz. w cm	α dyna/cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm				
5	10	33	62	97	—	28,2	3,44	8,20
10	130	250	—	—	2,6	25,9	10,14	2,55
15	—	—	—	—	0,6	24,7	27,74	0,89
20	—	—	—	—	0,2	—	—	—

Tabela 8

Wpływ stężenia polimetakrylanu metylu na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim (rozpuszczalnik — trójkloroetylen)

Stężenie roztworu %	Czas kapilarnego wznoszenia się roztworu w min. do wysokości				Wysokość wzniesienia się roztworów po 6 godz. w cm	α dyna/cm	η cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm				
5	12	47	83	105	—	25,2	3,44	7,33
10	39	143	300	—	3,2	24,4	10,14	2,41
15	160	—	—	—	1,7	21,9	27,74	0,79

Z przytoczonych cyfr w tab. 7, wynika, że jedynie roztwory 5 i 10% w toluenie wykazały zdolność kapilarnego wznoszenia się. Roztwór 5% nasycił kostkę wapienia w okresie 97 min., a 10% w granicach 6÷24 godz. Roztwór 15% wznosił się w okresie 24 godz. na wysokość 2,6 cm, a 20% na wysokość 0,3 cm.

Praktyczne znaczenie może więc mieć roztwór 5% PMM w toluenie. Roztwór 10% można stosować jedynie do elementów cienkościennych, a pozostałe roztwory nie nadają się do wzmacniania.

Nieco lepsze rezultaty uzyskano nasycając wapien roztworami PMM w trójkloroetylenie (tab. 8). W czasie 6 godz. roztwór 10% wzniósł się na wysokość 3,2 mm, a 15% osiągnął wysokość 1,7 mm. W okresie 24 godz. obydwa roztwory nasyciły wapien całkowicie.

5. Określenie stopnia nasycenia wapienia roztworami B-72 i PMM

Zbadano wpływ rozpuszczalników oraz stężenia roztworów na stopień nasycenia próbek wapienia. Nasycano przez 24 godz. na drodze kapilarnej bądź przez zanurzenie, aby zbadać wpływ wymienionych metod na stopień nasycenia.

Nasiąkliwość podano:

a) w gramach rozpuszczalnika na 100 g kamienia (% wagowe):

$$N = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

b) w mililitrach rozpuszczalnika na 100 g kamienia (% objętościowe):

$$N = \frac{m_2 - m_1}{m_1 \times d} \times 100\%$$

gdzie: m_1 — ciężar kamienia

m_2 — ciężar kamienia nasyconego roztworem

d — ciężar właściwy roztworu

Wpływ rozpuszczalników na stopień nasycenia wapienia roztworami żywic. Zastosowano rozpuszczalniki użyte w badaniach poprzednich. Wyniki zestawiono w tab. 9.

Tabela 9

Wpływ rozpuszczalników na stopień nasycenia wapienia roztworami żywic B-72 i PMM *

Rozpuszczalnik	B-72		PMM	
	Nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	Nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g	Nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	Nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g
Aceton	14,5	17,6	16,5	19,9
Butanon	15,2	17,7	15,7	18,1
Dwumetyloformamid	18,0	18,7	19,1	19,7
Ksilen	16,7	18,8	15,2	17,1
Trójkloroetylen	27,9	19,4	27,9	19,3
Chlorek etylenu	23,8	19,1	24,3	19,4
Toluen	15,2	17,1	14,7	16,4

* próbki nasycone kapilarnie

Jak wynika z tabeli, próbki wapienia wykazują zbliżoną nasiąkliwość, co świadczy o braku wpływu rozpuszczalników na stopień nasycenia roztworami. Pewne różnice (np. próbki nasyczone roztworem PMM w toluenie) wynikają z niejednorodności próbek wapienia, a nie z wpływu rozpuszczalnika.

Próbki nasyczone przez zanurzenie wykazywały zbliżoną nasiąkliwość do nasyconych na drodze kapilarnej, co wynika z tab. 10.

Tabela 10

Wpływ rozpuszczalników na stopień nasycenia wapienia roztworami żywicy B-72 *

Rozpuszczalnik	Nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	Nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g
Aceton	17,0	20,6
Butanon	16,3	18,9
Dwumetyloformamid	17,8	18,5
Trójchloroetylen	27,4	19,1

* próbki nasycane przez zanurzenie

Nieco większą nasiąkliwość wykazywały jedynie próbki nasyczone roztworem acetonowym Paraloidu, co i w tym przypadku należy przypisać niejednorodności próbek wapienia.

Wpływ stężenia roztworów na stopień nasycenia wapienia. Próbki nasycano przez 24 godz. metodą kapilarnego podciągania. Wyniki podano w tab. 11 (roztwory w toluenie) oraz 12 (roztwory w trójchloroetylenie).

Tabela 11

Wpływ stężenia na stopień nasycenia wapienia pińczowskiego roztworami żywicy B-72 i PMM w toluenie

Stężenia roztworu %	B-72		PMM	
	nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g	nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g
5	14,6	16,6	15,2	17,3
10	15,2	17,1	14,7	16,4
15	16,0	17,7	10,3	11,3
20	16,4	17,9	4,6	5,0

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzamy, że roztwory Paraloidu w toluenie nasyciły w zbliżonym stopniu kostki wapienia niezależnie od ich stężenia.

Obserwujemy natomiast różnice nasiąkliwości między próbkami nasyconymi 5⁰/o i 10⁰/o roztworami a próbkami nasyconymi 15⁰/o i 20⁰/o roztworami PMM w toluenie.

Ich stopień nasycenia roztworem 15⁰/o jest niższy o 35⁰/o, a roztworem 20⁰/o o 71⁰/o od stopnia nasycenia kostek impregnowanych roztworem 5⁰/o. Przyczyny należy szukać w bardzo dużej lepkości roztworów (tab. 12), wskutek czego nie nasyciły one porów próbki na drodze kapilarnego podciągania.

Tabela 12

Wpływ stężenia na stopień nasycenia wapienia pińczowskiego roztworami żywic B-72 i PMM w trójchloroetylenie

Stężenie roztworu %	B-72		PMM	
	nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g	nasiąkliwość w % wagowych g/100 g	nasiąkliwość w % objętościowych ml/100 g
5	26,0	17,9	26,7	18,4
10	28,2	19,6	27,4	19,0
15	27,2	19,1	26,9	18,8
20	26,8	19,0	—	—

Do podobnych jak wyżej sformułowań dochodzimy analizując stopień nasycenia wapienia roztworami żywic w trójchloroetylenie. Próbki nasyczone roztworami Paraloidu wykazują zbliżoną nasiąkliwość niezależnie od ich stężenia. Także roztwory 5, 10 i 15⁰/o PMM nasyciły w zbliżonym stopniu próbki wapienia. Jedyną anomalię stanowi roztwór 20⁰/o PMM, który ze względu na bardzo dużą lepkość nie wykazywał zdolności kapilarnego wznoszenia się w wapieniu.

Odmienny stopień nasycenia wapienia 15⁰/o roztworem w toluenie i trójchloroetylenie wyjaśniają lepkości roztworów w tych rozpuszczalnikach (tab. 2).

6. Określenie zdolności wysychania wapienia nasyczonego roztworami B-72 i PMM

Nasycone roztworami na drodze kapilarnej próbki wapienia suszono w warunkach laboratoryjnych. Ważono je w odstępach 5-dobowych przez 30 dni. Ponieważ stwierdzono, że w okresie 10-dobowym prawie wszystkie próbki oddawały ponad 90⁰/o rozpuszczalników, w tabelach podano wyniki obejmujące wymieniony okres schnięcia.

Wpływ rozpuszczalników na szybkość schnięcia nasyconych próbek wapienia. Badaniom poddano próbki wapienia nasyczone roztworami B-72 i PMM w rozpuszczalnikach stoso-

wanych do badań opisanych w poprzednich rozdziałach. Wyniki zestawiono w tab. 13.

Jak wynika z tabeli, szybkość schnięcia próbek nasyconych roztworami żywic jest uzależniona od lotności rozpuszczalników¹³ oraz od stopnia polimeryzacji żywic.

Tabela 13

Wpływ stężenia roztworów na szybkość wysychania kostek wapienia pińczowskiego nasyconych 10% roztworami żywic

Rozpuszczalnik	Lotność rozpuszczalników eter dwuetylowy = 1	B-72			PMM		
		% zawartość rozpuszczalnika w próbkach po okresie schnięcia w dobach					
		1	5	10	1	5	10
Aceton	2,1	0,0	—	—	4,1	0,0	—
Trójchloroetylen	3,8	13,5	0,9	0,0	32,5	1,1	0,0
Chlorek etylenu	4,1	14,8	0,0	—	39,2	0,6	0,0
Butanon	6,3	12,7	1,6	0,8	32,8	2,0	1,1
Ksylen	13,5	65,3	6,9	0,2	73,2	16,1	2,2
Dwumetyloformamid	—	92,8	27,3	4,5	88,2	15,9	2,5

Największą zdolnością schnięcia odznaczały się próbki w roztworze acetonowym charakteryzującym się lotnością = 2,1. Próbki nasycone roztworami w rozpuszczalnikach o lotności $3,8 \div 6,3$ wykazywały zbliżoną do siebie szybkość schnięcia, a próbki w ksylenie i DMF wysychały najwolniej, czego oczywiście przyczyną jest ich najmniejsza lotność.

Można uznać, że wapien nasycony roztworami o lotności do 6,3 wysycha całkowicie w okresie 5, a w ksylenie i DMF w czasie 10 dni.

Wpływ ciężaru cząsteczkowego żywic na szybkość odparowywania rozpuszczalników jest szczególnie wyraźny przy porównaniu zawartości rozpuszczalników po 1 dobie suszenia. Próbki nasycone roztworami PMM w rozpuszczalnikach o lotności $2,1 \div 6,3$ wykazywały większą o około 160% ich zawartość niż próbki nasycone roztworami Paraloidu.

Wpływ stężenia roztworów na szybkość schnięcia nasyconych próbek wapienia. Badaniom poddano próbki nasycone 5, 10, 15 i 20% roztworem B-72 i PMM w trójchloroetylenie. Suszono je w warunkach laboratoryjnych. Wyniki zestawiono w tab. 14.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że stężenie wywiera istotny wpływ na proces schnięcia nasyconych nimi kamieni. Ponieważ zastosowano roztwory w rozpuszczalniku o dużej lotności (3,8)

¹³ F. Kacprzak, *Rozpuszczalniki i ich zastosowanie*, Warszawa 1951, s. 157—160.

Tabela 14

Wpływ stężenia roztworów na szybkość wysychania kostek wapienia pińczowskiego nasyconych roztworami żywic w tróchloroetylenie

Stężenie roztworu %	B-72			PMM		
	% zawartość rozpuszczalnika w próbkach po okresie schnięcia w dobach					
	1	5	10	1	5	10
5	1,8	0,0	—	8,9	0,0	—
10	13,5	0,9	—	32,5	1,1	0,0
15	36,0	0,0	—	48,1	2,7	1,2
20	44,4	0,0	—	—	—	—

różnice w zawartości rozpuszczalnika w próbkach były bardzo duże po jednej dobie suszenia. Po pięciu dobach próbki nasycone roztworami B-72 nie wykazywały zawartości tróchloroetyleny, zaś nasycone roztworami PMM bardzo małe ilości.

Wpływ stężenia roztworu na szybkość ułatniania się rozpuszczalnika jest oczywisty, gdyż wraz ze zwiększeniem stężenia rośnie lepkość roztworów, co ogranicza ich migrację do powierzchni kamienia i jest powodem odparowywania rozpuszczalnika z głębiej położonych porów kamienia. Poza tym w przypadku roztworów o dużym stężeniu oraz roztworów żywic o większym ciężarze cząsteczkowym szybciej następuje ich żelacja niż przy użyciu roztworów rozcieńczonych i żywic o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Zjawisko to utrudnia ułatnianie się rozpuszczalnika z kamienia.

7. Określenie rozmieszczenia żywicy w strukturze wapienia

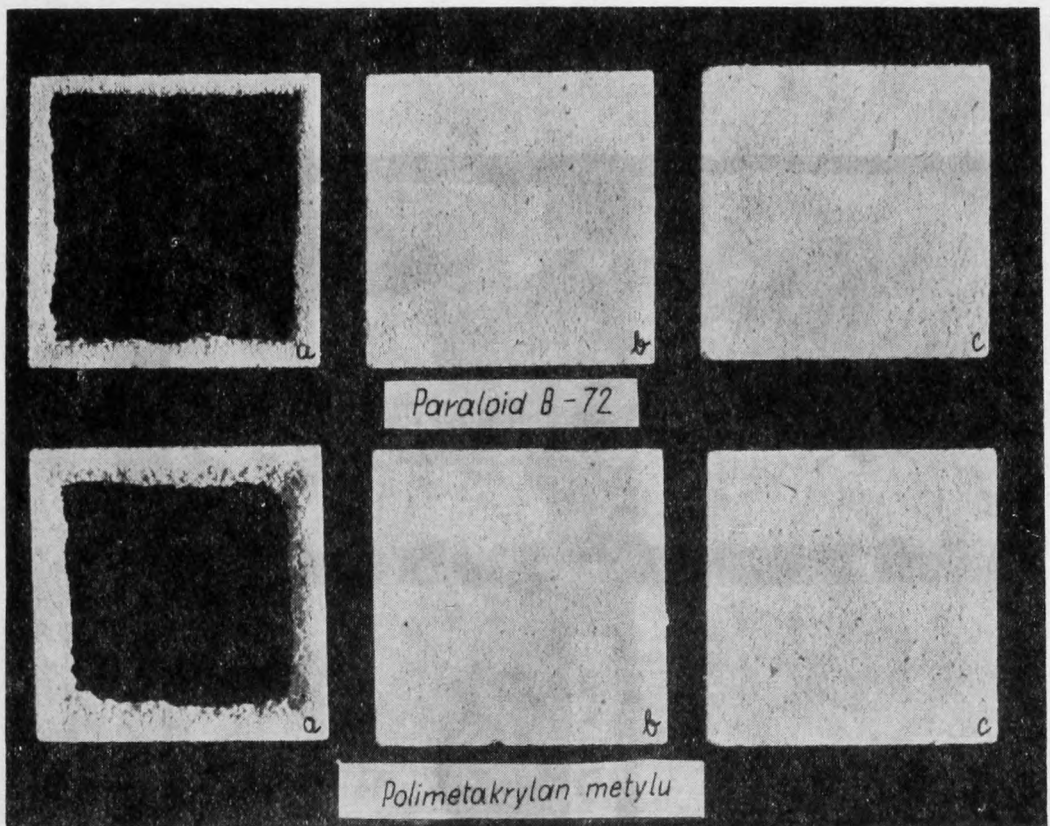
W celu określenia rozmieszczenia żywicy w wapieniu wysuszono nasycone na drodze kapilarnej próbki w normalnych warunkach do stałego ciężaru i wycięto z ich środkowych partii płytki o grubości około 3 mm.

Płytki zanurzono do dwunormalnego roztworu kwasu solnego na 30 min wytrawienia tych partii wapienia, w których nie nastąpiło osadzenie się żywicy¹⁴.

Wpływ rozpuszczalników na rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia. Badaniom poddano próbki wapienia nasycone 10% roztworami żywic. Wyniki ilustruje fot. 2 i 3.

Z zamieszczonych zdjęć wynika, że przy zastosowaniu roztworów B-72 i PMM w tróchloroetylenie, chlorku etylenu, ksylenu i toluenu (fot. 5) nastąpiło strukturalne osadzenie żywicy w porach wapienia. Świadczy o tym brak „próżni” w wytrawionych próbkach. Jedynie w próbce na-

¹⁴ W. Domański, J. Lehman, op. cit., s. 255.



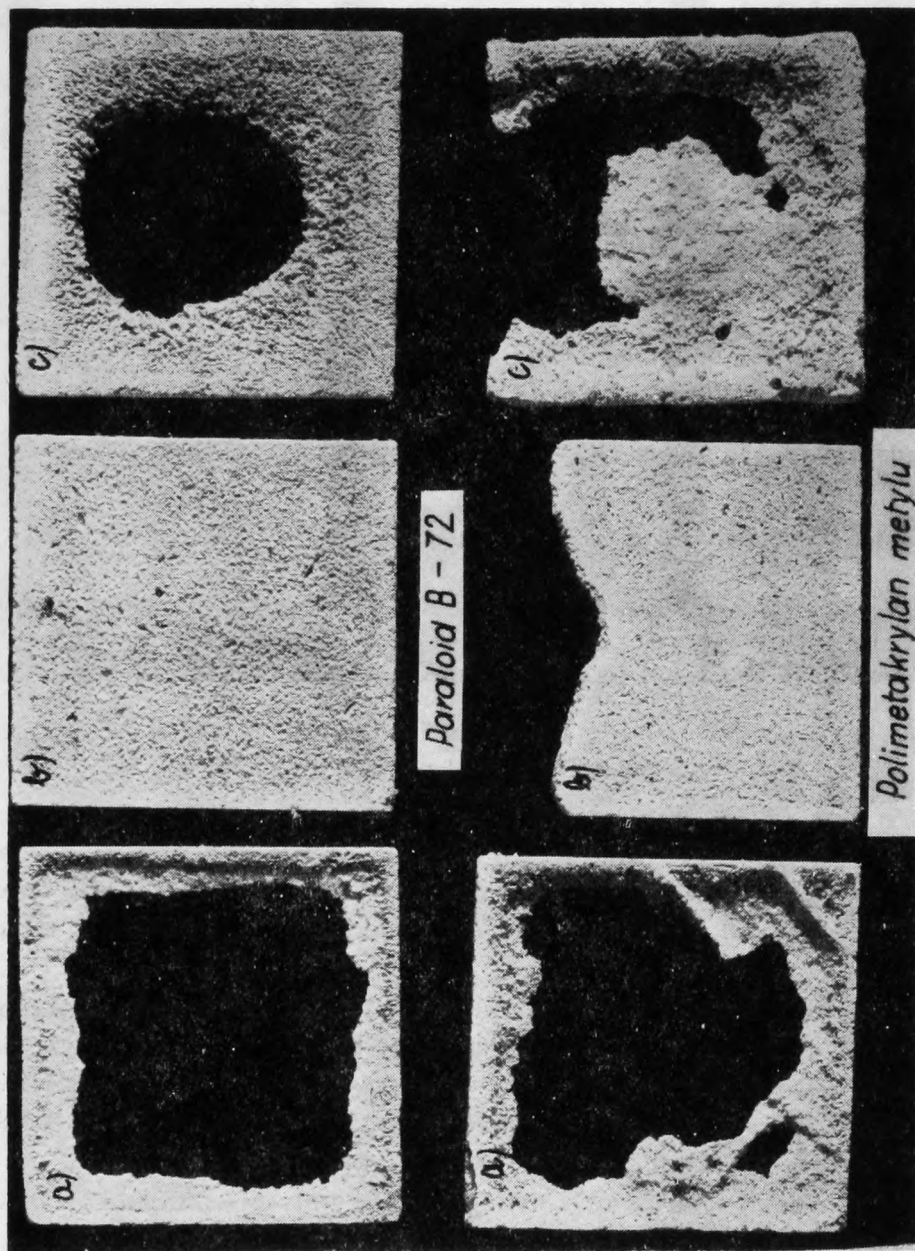
2. Wpływ rozpuszczalników: a) acetonu, b) trójchloroetylenu, c) chlorku etylenu na migrację żywicy w wapieniu pińczowskim (stężenie roztworów 10%). Fot. M. Głowacki

syconej 10% roztworem PMM w ksylenie widoczny jest ubytek górnej partii, co nastąpiło dlatego, że roztwór ten, charakteryzujący się dużą lepkością, nie nasycił całkowicie próbki na drodze kapilarnego podciągania.

Próbki nasycone roztworami obydwu polimerów w acetonie, butanonie i dwumetyloformamidzie wykazują zdecydowaną migrację żywicy do powierzchni wapienia. Świadczą o tym ramki, które powstały wskutek całkowitego rozpuszczania się węglanu wapnia w środkowych partiach płytek. Nie jest on chroniony powłokami żywicy w tych partiach.

Istnieje pewne zróżnicowanie pomiędzy powstałymi ramkami. Ramki z roztworów acetonowych są zwarte, powstałe wskutek nasycania roztworem w butanonie są „rozmyte” z wyraźnym zagęszczeniem żywicy na powierzchni, a z roztworu w dwumetyloformamidzie są znacznie szersze (B-72) lub bardzo niejednorodne (PMM).

Ponieważ można przypuszczać, że próbki wapienia nie zostały odpowiednio nasycone roztworami w omawianych rozpuszczalnikach, gdyż nasycano je na drodze kapilarnego podciągania, doświadczenie powtórzo-



3. Wpływ rozpuszczalników: a) butanonu, b) ksylenu, c) dwumetyloformamidu na migrację żywicy w wapieniu pińczowskim (stężenie rozтворów 10%). Fot. M. Głowacki

no, nasycając próbki w kąpeli przez 24 godz. Dla porównania nasycano je także roztworem żywicy w trójchloroetylenie. Wyniki wytrawiania płytek obrazuje fot. 4.

Ze zdjęcia wynika, że niezależnie od sposobu nasycania żywica uległa migracji w próbkach nasyconych roztworem w acetonie i butanonie. Odmienny wynik natomiast uzyskano przy użyciu roztworów w dwumetyloformamidzie. Próbki nasycone w kąpeli wykazały brak migracji żywicy.

Wyjaśnienie zaobserwowanych zjawisk jest trudne. Rozpatrując na przykład wpływ rozpuszczalników na migrację Paraloidu możemy dojść do wniosku, że migracja jest uzależniona od lepkości roztworów lub można ją uzależnić od ilorazu napięcia powierzchniowego i lepkości. Ilustruje to tab. 15.

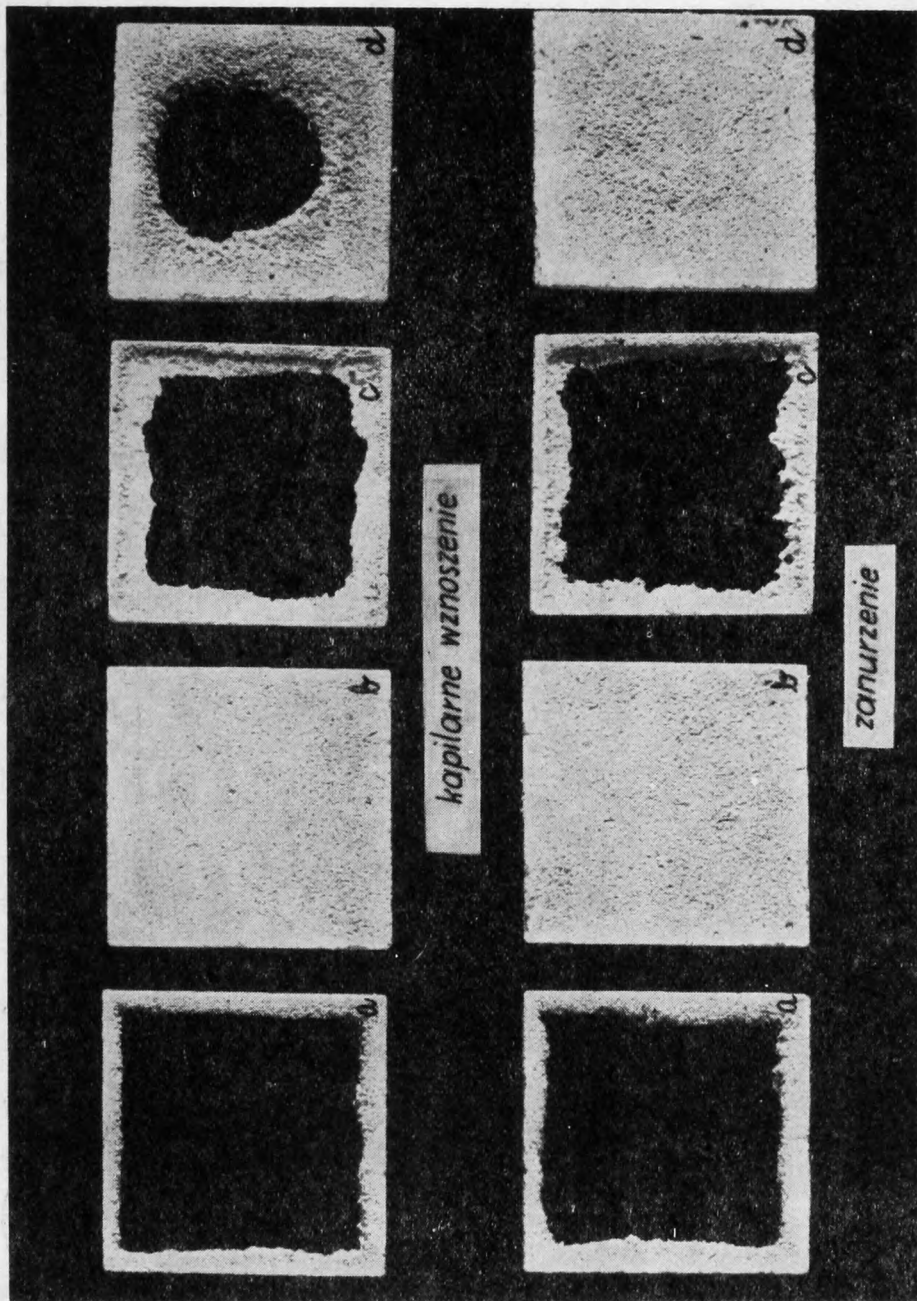
Tabela 15

Lepkość i stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ 10% roztworów B-72 i PMM

Rozpuszczalnik	Lotność	B-72		PMM	
		lepkość w cP	$\frac{\alpha}{\eta}$	lepkość w cP	$\frac{\alpha}{\eta}$
Aceton	2,1	2,68	8,77	8,68	2,42
Butanon	6,3	4,46	5,49	11,06	2,16
Toluen	6,1	5,79	4,68	10,00	2,59
Ksylen	13,5	6,09	4,47	26,18	1,02
Trójchloroetylen	3,8	6,64	3,92	10,14	2,41
Dwumetyloformamid	—	6,94	5,16	20,45	1,68
Chlorek etylenu	4,1	8,13	3,69	16,20	1,76

Rozpatrując nasycanie wapienia żywicą B-72 stwierdzamy, że migracji ulegają jedynie roztwory o najmniejszej lepkości (w acetonie — 2,68 cP, w butanonie — 4,46 cP), lub też te, których stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ wyraża największy iloraz. Biorąc ostatni wskaźnik pod uwagę stwierdzimy, że do migrujących należą roztwory B-72 w acetonie ($\frac{\alpha}{\eta} = 8,77$), w butanonie ($\frac{\alpha}{\eta} = 5,49$) i dwumetyloformamidzie ($\frac{\alpha}{\eta} = 5,16$).

Reasumując możemy stwierdzić, że za pomocą ilorazu $\frac{\alpha}{\eta}$ można wyjaśnić przyczyny migracji. Decyduje on o szybkości kapilarnego wznoszenia się roztworów (im większy, tym roztwory szybciej się wznoszą) i o migracji (im wyższy, tym następuje większa migracja).



4. Wpływ sposobu nasycania próbek wapienia na migrację żywicy B-72 — rozpuszczalniki: a) aceton, b) tróchloroetylen, c) butanon, d) dwumetyloformamid (stężenie roztworu 10%). Fot. M. Głowacki

Opierając się na powyższych rozważaniach, można stwierdzić, że graniczny stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ w przypadku roztworów B-72 wynosi około 5. Roztwory, których iloraz jest większy powinny ulegać migracji do powierzchni wapienia.

Niestety nie można na podstawie lepkości roztworów uzasadnić migracji PMM w butanonie i dwumetyloformamidzie. Także stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ nie tłumaczy migracji żywicy w tych roztworach. Wyjaśnienia należy szukać w dalszych badaniach.

Na zakończenie należy stwierdzić, że pomimo osadzenia się żywicy w całej strukturze wapieni nasyconych roztworami żywicy w toluenie, trójchloroetylenie i chlorku etylenu, można na podstawie obserwacji wytrawionych płytek zauważyć nierównomierność rozmieszczenia żywicy. Widać wyraźnie jej większe zagęszczenie przy powierzchni, wskutek czego można wyodrębnić ramkę zewnętrzną o strukturze bardziej zwartej.

Wpływ stężenia roztworów na rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia. Badaniom poddano próbki nasycone 5, 10, 15 i 20% roztworami B-72 i PMM w toluenie i trójchloroetylenie. Wyniki ilustrują fot. 5 i 6.

Jak wynika z zamieszczonych fotografii, jedynie próbka wapienia nasycona 5% roztworem B-72 w trójchloroetylenie wykazała częściową migrację żywicy do powierzchni. Pozostałe próbki niezależnie od stężenia i rodzaju rozpuszczalnika nie zostały wytrawione przez kwas, co świadczy o osadzeniu się żywicy w całej strukturze wapienia.

Przypatrując się uważnie wytrawionym płytkom możemy stwierdzić, że i w tym przypadku widać wyraźnie nierównomierne rozmieszczenie się żywicy w strukturze wapienia, przy czym szerokość utworzonych ramek wewnętrznych jest uzależniona od stężenia roztworu. Partie środkowe próbek nasyconych roztworami 5% zostały bardziej wytrawione niż zewnętrzne. Należy wyjaśnić, że ubytki górnych partii płytek wzmocnionych 15 i 20% roztworami PMM w toluenie powstały wskutek nienasyceń przez te roztwory próbek wapienia impregnowanego poprzez kapilarne wznoszenie (zbyt duża lepkość).

IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły na stwierdzenie wpływu rozpuszczalników i stężenia roztworów żywicy Paraloid B-72 i polimeta-krylanu metylu na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim, na szybkość wysychania nasyconych kamieni oraz na rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia pińczowskiego.

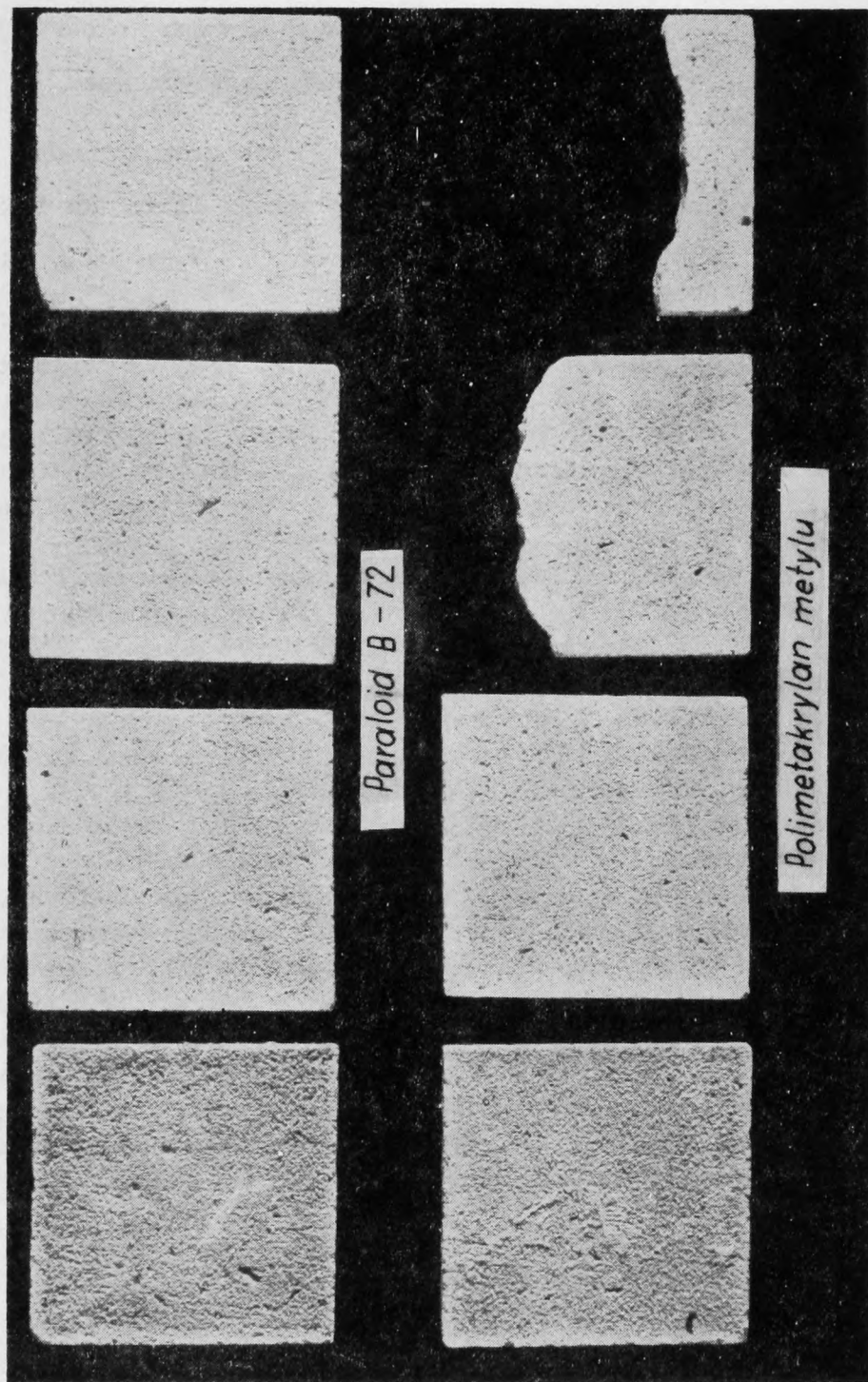
stężenie roztworu

5^o/o

10^o/o

15^o/o

20^o/o



5. Wpływ stężenia roztworów żywicy w toluenie na ich migrację w wapieniu pińczowskim. Fot. M. Głowacki

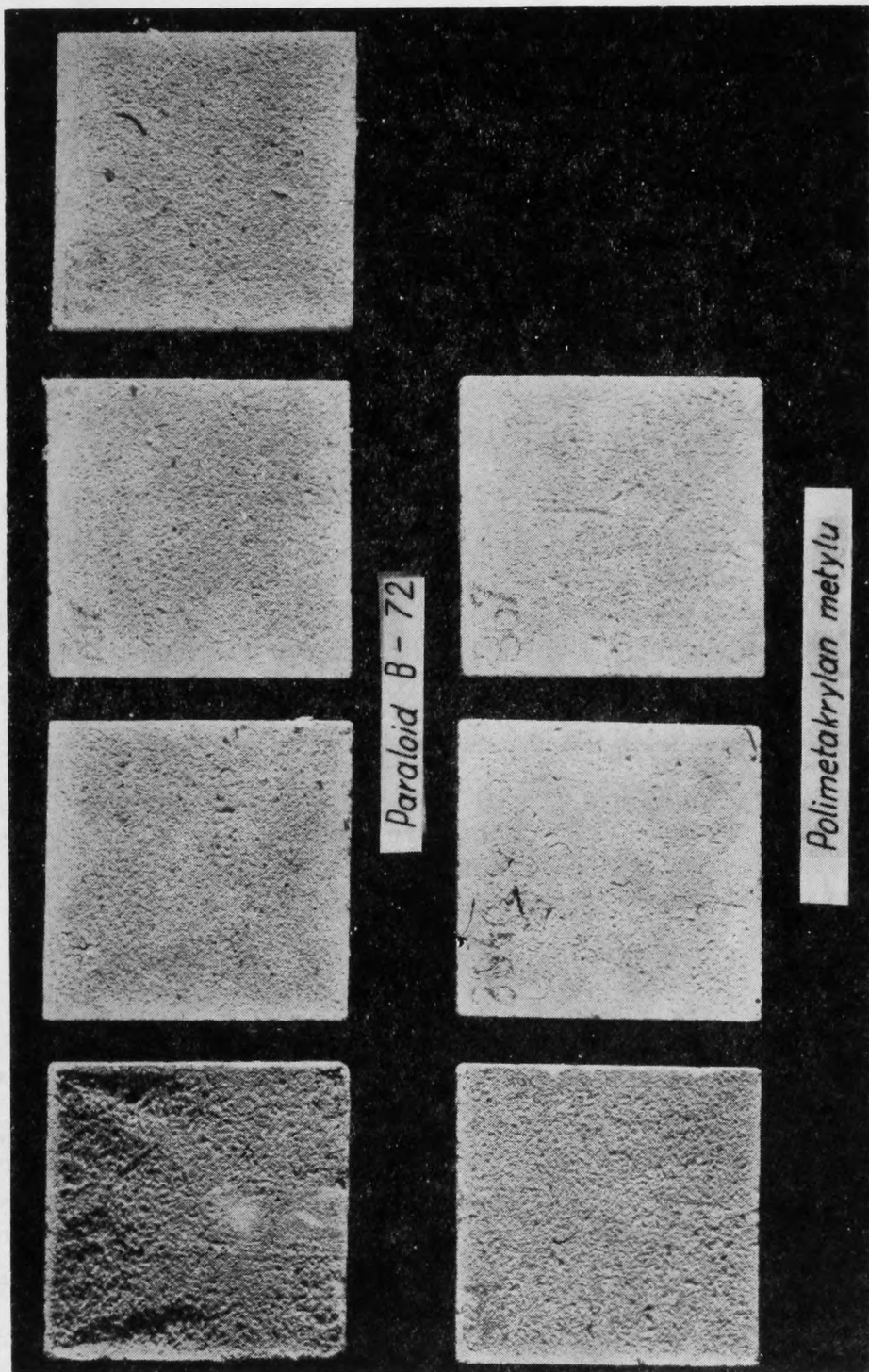
stężenie roztworu

5%

10%

15%

20%



6. Wpływ stężenia roztworów żywicy w trójkloroetylenie na ich migrację w wapieniu pińczowskim. Fot. M. Głowacki

1. Zdolność wznoszenia się roztworów

Stwierdzono, że rozpuszczalniki wywierają bardzo duży wpływ na zdolność wznoszenia się roztworów (tab. 3 i 4), przy czym jako parametry decydujące uznano stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości roztworów. Obliczając tę zależność $\left(\frac{\alpha}{\eta}\right)$ można z dużym prawdopodobieństwem prognozować zdolność kapilarnego wznoszenia się Paraloidu. Mniej prawidłowe wyniki uzyskano z roztworami polimetakrylanu metylu, co prawdopodobnie jest spowodowane większą ich lepkością (tab. 1 i 2). W czasie nasycania kamieni roztworami o znacznej lepkości duży wpływ na ich szybkość kapilarnego wznoszenia się wywierało zjawisko ułatniania się rozpuszczalników i co prowadziło do wzrostu lepkości i ograniczenia zdolności wznoszenia się roztworów.

Stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ roztworów Paraloidu zawierał się w granicach $3,69 \div 8,77$ i czas kapilarnego nasycenia przez nie próbek wapienia wynosił od 108 do 260 min. Najszybciej wznosiły się roztwory omawianej żywicy w acetonie, butanonie i dwumetyloformamidzie (108, 183, 197 min.). Maksymalny czas wznoszenia się w kamieniu roztworów w ksylenie, trójchloroetylenie, chlorku etylenu i toluenie wynosił do 260 min.

Roztwory polimetakrylanu metylu, których stosunek $\frac{\alpha}{\eta}$ był dużo mniejszy, gdyż wynosił $1,02 \div 2,59$, wznosiły się znacznie wolniej i żadna z próbek wapienia nie została przez nie nasycona w czasie 6 godz. Całkowite nasycenie uzyskano w niekontrolowanym przedziale czasu 6—24 godz. Najszybciej wznosił się roztwór PMM w trójchloroetylenie $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 2,41\right)$, a najwolniej w ksylenie $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 1,02\right)$. Pozostałe roztwory których $\frac{\alpha}{\eta}$ mieścił się w granicach $1,68 \div 2,59$ wykazały zbliżoną szybkość kapilarnego wznoszenia się.

Omawiany iloraz jest także wskaźnikiem w przypadku badania wpływu stężenia roztworów na zdolność ich wznoszenia się w wapieniu (tab. 5—8). Nasycając roztworami Paraloidu w toluenie i trójchloroetylenie stwierdzono, że czas wznoszenia się roztworów 5% wynosił 82 i 70 min. $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 13,4 \text{ i } 12,0\right)$, a 10% 260 i 180 min. $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 4,7 \text{ i } 3,9\right)$, 15 i 20% roztwory B-72 w obydwu rozpuszczalnikach nasyciły próbki dopiero w czasie 6÷24 godz., co ma swój związek z niskim stosunkiem $\alpha : \eta$ ($0,78 \div 1,86$). Roztwory 5% PMM w toluenie nasyciły próbki w czasie 97 min., a w trójchloroetylenie w ciągu 105 min. $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 8,2 \text{ i } 7,3\right)$

Roztwory 10% PMM w obydwu rozpuszczalnikach i 15% w trójkloroetylenie wznosiły się w czasie $6 \div 24$ godz. $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 2,59, 2,41 \text{ oraz } 0,79\right)$, a o stężeniu 15% w toluenie nie nasyciły całych próbek w tym okresie $\left(\frac{\alpha}{\eta} = 0,65\right)$.

Na uwagę zasługuje także fakt, że roztwory żywic w trójkloroetylenie, pomimo iż posiadały nieco niższe wartości $\frac{\alpha}{\eta}$ od roztworów w toluenie wykazywały lepszą zdolność kapilarnego wznoszenia się. Zjawisko to wymaga odrębnego opracowania.

Pomimo braku prawidłowości, jeżeli chodzi o wpływ stosunku $\alpha : \eta$ na zdolność kapilarnego wznoszenia się roztworów w wapieniu pińczowskim można pokusić się o uogólnienie. Jeżeli punktem wyjściowym będzie porównanie omawianego ilorazu i czasu wznoszenia się roztworów do określonej wysokości ($1 \div 4$ cm) stwierdzimy, że zachodzi zależność, którą można wyrazić wzorem:

$$1) \quad x = \frac{a \cdot b}{c} = \frac{y}{c}$$

gdzie:

x — poszukiwany czas wznoszenia się roztworów na określoną wysokość

a — $\frac{\alpha}{\eta}$ roztworu, którego znamy czas wznoszenia się na określoną wysokość

b — znany czas wznoszenia się roztworu

c — $\frac{\alpha}{\eta}$ roztworu, którego czas wznoszenia jest poszukiwany

y — iloczyn $a \cdot b$

Analiza wyników zawartych w poszczególnych tabelach pozwala także na stwierdzenie, że iloczyn $a \cdot b$ stanowi cyfrę charakterystyczną, stałą, wyrażającą prostą zależność $\frac{\alpha}{\eta}$ od czasu wznoszenia się. Biorąc pod uwagę uzyskane wartości średnie, można sformułować następujący wzór, który pozwoli na obliczenie wymienionego iloczynu:

$$2) \quad y = 300 \cdot (y_1 - 1) + 90$$

gdzie:

y — iloczyn $a \cdot b$ charakterystyczny dla wysokości y_1 wzniesienia się roztworu

y_1 — wysokość wzniesienia się roztworu, dla której obliczamy y (w granicach do 4 cm).

Jeżeli wstawimy powyższą zależność do wzoru (1), to otrzymamy równanie pozwalające obliczyć czas wznoszenia się roztworu o znanym $\frac{a}{\eta}$ na żadaną wysokość (do 4 cm):

$$3) \quad x = \frac{300 (y_1 - 1) + 90}{c}$$

Jest oczywiste, że podany wzór ma charakter wyłącznie orientacyjny i należy traktować go jako próbę uporządkowania zależności czasu wznoszenia się roztworów od charakteryzujących je parametrów a i η . Na przeszkodzie sformułowań całkowicie pewnych i sprawdzalnych stoi niejednorodność wapienia służącego do przeprowadzenia doświadczeń, jak też zjawiska, których dla uproszczenia zagadnienia nie wzięto pod uwagę (np. zwilżalność).

Pomimo powyższych zastrzeżeń możemy stwierdzić, że w wielu przypadkach na podstawie powyższego wzoru uzyskujemy wyniki zbliżone do uzyskanych eksperymentalnie. Ilustrują to tab. 16, 17 i 18.

Jak wynika z tabel, największą zgodność z obliczeniami matematycznymi wykazują faktyczne czasy podciągania roztworów Paraloidu w różnych rozpuszczalnikach (tab. 16). Rozpatrując roztwory PMM w różnych rozpuszczalnikach stwierdzamy, że uzyskano zbliżone rezultaty w 4 przypadkach na 7 (roztwory w butanonie, DMF, trójchloroetylenie i chlorku etylenu — tab. 17). Także zbliżony czas podciągania wykazują wszystkie roztwory B-72 i PMM o różnych stężeniach (tab. 18). Podając powyższe sformułowania należy podkreślić, że mają jedynie znaczenie hipotetyczne i dalsze badania powinny dać odpowiedź co do ich prawdziwości.

2. Nasiąkliwość wapienia roztworami

Badania pozwoliły ustalić, że rozpuszczalniki nie mają wpływu na nasiąkliwość wapieni nasycanych na drodze kapilarnego wznoszenia się roztworów (tab. 9). Jedynym czynnikiem, który należy brać pod uwagę jest lepkość roztworów. W przypadku Paraloidu nie odgrywała ona jednak dużej roli (tab. 11 i 12), gdyż lepkość stosowanych roztworów ($5 \div 20\%$) mieściła się w granicach $2,11 \div 29,5$ cP (tab. 2) i w czasie 24-godzinnego nasycania roztwory nasyciły całe próbki (tab. 5 i 6). Roztwory polimetakrylanu metylu natomiast posiadały w toluenie lepkość $2,9 \div 144,5$ cP (tab. 2), w związku z czym próbki wapienia nasycane roztworami 15% i 20% wykazywały dużo mniejszą nasiąkliwość od nasycanych roztworami 5 i 10% . Przyczyną tego było zahamowanie wznoszenia się roztworów w próbkach.

W przeciwieństwie do roztworów toluenowych wszystkie roztwory PMM w trójchloroetylenie nasyciły próbki w stopniu maksymalnym (tab. 12), co należy przypisać ich mniejszej lepkości (do $27,7$ cP, tab. 7).

Tabela 16

Porównanie czasu wznoszenia się 10% rozтворów Paraloidu obliczonego
na podstawie wzoru $y = \frac{300 (y_1 - 1) + 90}{c}$ oraz uzyskanego na podstawie badań

Rozpuszczalnik	C $\left(\frac{a}{\eta}\right)$	Czas wznoszenia się rozтворu w min. do wysokości							
		1		2		3		4	
		eksperyment.	y	eksperyment.	y	eksperyment.	y	eksperyment.	y
Aceton	8,77	9	10	40	44	75	79	108	129
Butanon	5,49	11	16	50	71	113	126	183	180
DMF	5,16	11	17	45	76	105	134	197	192
Ksylen	4,47	20	20	73	87	153	154	—	221
Tróchloroetylen	3,92	25	23	82	99	170	176	—	252
Chlorek etylanu	3,69	27	24	92	106	193	187	250	268
Toluen	4,68	28	19	92	83	195	147	260	212

Tabela 17

Porównanie czasu wznoszenia się 10% roztworów PMM obliczonego na podstawie wzoru $y = \frac{300 (y_1 - 1) + 90}{c}$ oraz uzyskanego na podstawie badań

Rozpuszczalnik	C $\left(\frac{a}{\eta}\right)$	Czas wznoszenia się roztworu w min. do wysokości					
		1		2		3	
		eksper.	y	eksper.	y	eksper.	y
Aceton	2,42	100	37	270	161	—	285
Butanon	2,16	48	42	180	181	—	319
DMF	1,68	42	54	190	232	—	410
Ksylen	1,02	300	88	—	382	—	676
Trójchloroetylen	2,41	55	37	137	162	280	286
Chlorek etylenu	1,76	60	51	213	222	—	392
Toluen	2,59	130	35	250	151	—	260

Z badań wynika więc, że stopień nasycenia kamieni jest niezależny od rozpuszczalników. Lepkość roztworów natomiast ma wpływ pośredni na nasiąkliwość, gdyż przy wysokich wartościach hamuje proces wznoszenia się roztworów. Nie ma ona natomiast wpływu na stopień nasycenia porów w tych partiach kamienia, do których wznosiły się roztwory.

3. Szybkość oddawania rozpuszczalników

Stwierdzono, że zdolność wysychania w stałych warunkach nasyconych roztworami kamieni jest zależna od trzech czynników: lotności rozpuszczalnika, stężenia roztworu i ciężaru cząsteczkowego żywicy, przy czym największy wpływ wywiera lotność (tab. 13 i 14).

Poznanie powyższych parametrów pozwala na stwierdzenie konieczności ochrony nasyconych kamieni przed działaniem wody przez okres uzależniony zarówno od nich, jak też i warunków suszenia, wielkości obiektu i właściwości kamienia.

4. Rozmieszczenie żywicy w strukturze wapienia

Badania pozwoliły ustalić wyraźny wpływ rozpuszczalników na migrację żywicy do powierzchni kamienia w czasie jego wysychania. Migracji ulegały żywice w acetonie, butanonie i dwumetyloformamidzie. Osadzały się natomiast żywice w strukturze wapienia wprowadzone w trójchloroetylenie, chlorku etylenu, ksylenie i toluenie (fot. 2 i 3).

Biorąc pod uwagę wpływ na migrację takich parametrów, jak lotność rozpuszczalników, lepkość roztworów oraz stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości stwierdzono, co następuje:

Porównanie czasu wznoszenia się roztworów żywicy w trójchloroetylenie obliczonego na podstawie wzoru $y = \frac{300(y-1) + 90}{c}$ oraz uzyskanego na podstawie badań

Zywica	Stężenie roz- tworu %	C $\left(\frac{\alpha}{\eta}\right)$	Czas wznoszenia się roztworu w min. do wysokości							
			1		2		3		4	
			eksper.	y	eksper.	y	eksper.	y	eksper.	y
B-72	5	12,00	8	8	23	33	43	58	—	83
	10	3,92	22	23	77	99	162	176	—	253
	15	1,75	46	51	180	223	—	394	105	566
	20	0,78	90	115	345	500	—	885	—	1296
PMM	5	7,33	12	12	47	53	83	94	70	135
	10	2,41	39	37	143	162	300	286	180	411
	15	0,79	160	114	—	494	—	873	—	1253

— lotność rozpuszczalników nie ma wpływu na proces migracji żywicy do powierzchni kamienia;

— lepkość roztworów żywicy Paraloid B-72 ma wyraźny wpływ na proces migracji (wyjątek roztwory w DMF), podczas gdy w stosunku do roztworów PMM takiej zależności nie widać.

Porównując zdolność do migracji obydwu żywic możemy jednak stwierdzić, że różnice lepkości nie odegrały w tym przypadku większego wpływu — Paraloid nie migrował w roztworach toluenu, ksylenu i tri, pomimo iż posiadały one mniejsze lepkości od roztworów PMM w acetonie i butanionie, z których żywica ta osadzała się w porach powierzchniowych wapienia.

Ustalenie stosunku napięcia powierzchniowego do lepkości roztworów pozwala określić jego wpływ na proces migracji żywicy B-72. Obserwuje się w tym przypadku prawidłowość polegającą na tym, że roztwory o stosunku $\alpha : \eta$ większym od 4,7 ulegają migracji.

Badając natomiast roztwory PMM, wpływu takiego nie stwierdzono i wielkość omawianego ilorazu okazała się w stosunku do tych roztworów nieadekwatna, gdyż mieścił się on w wąskich granicach: $1,7 \div 2,59$.

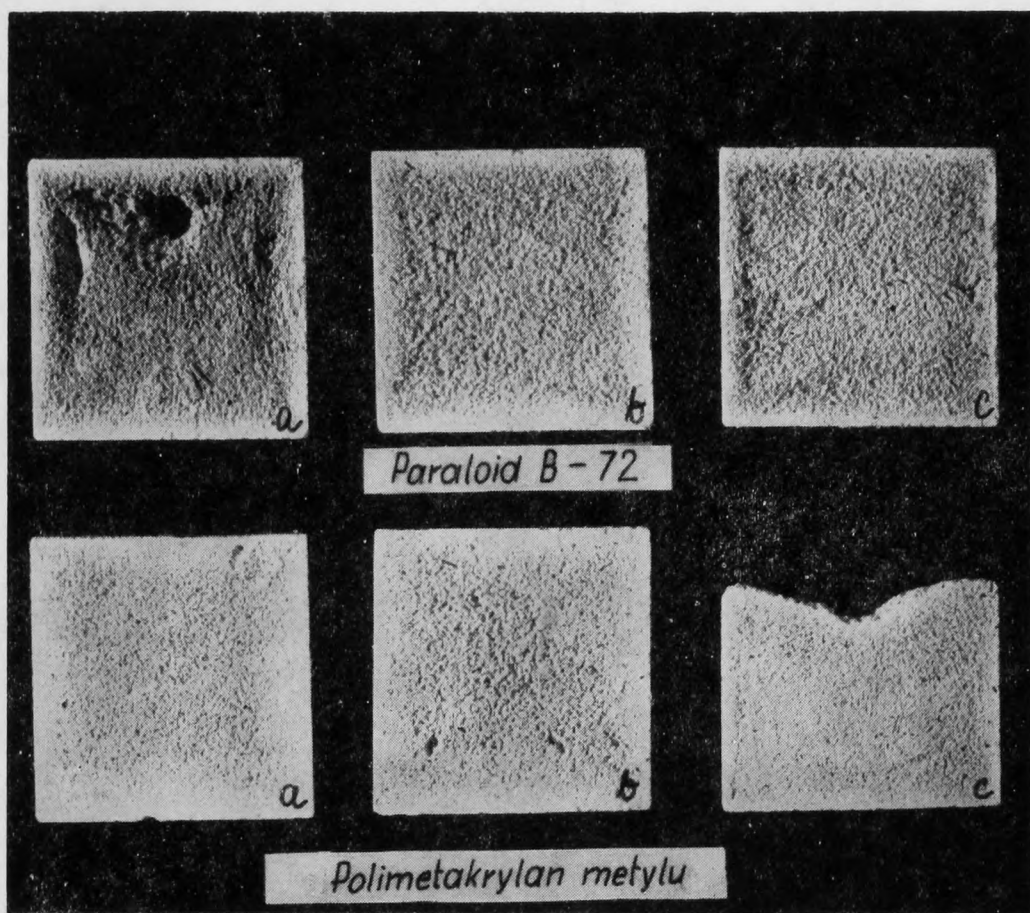
Także próby wyjaśnienia wpływu stężenia roztworów na migrację przy wykorzystaniu lepkości i stosunku $\alpha : \eta$ nie powiodły się. Okazało się mianowicie, że żywice w roztworach 5% w toluenie i tróchloroetylenie, pomimo iż posiadały bardzo małą lepkość ($2,11 \div 3,88$ cP), dużą wartość $\alpha : \eta$ ($7,27 \div 13,41$) nie ulegały migracji podobnie jak roztwory o większych stężeniach, a więc o niskim stosunku $\alpha : \eta$ (fot. 5 i 6). Wprawdzie stwierdzono częściową migrację żywicy w wapieniu nasyconym 5% roztworem żywicy B-72 w tróchloroetylenie, niemniej nie wyjaśnia to omawianego zagadnienia.

Wpływ stężenia jest natomiast bardzo wyraźny na stopień zagęszczenia żywicy w powierzchniowych partiach wzmocnionego strukturalnie wapienia. Obserwujemy prawidłowość, że wraz ze zwiększeniem stężenia roztworu w zewnętrznych porach próbek osadzają się większe ilości żywicy — rośnie szerokość ramek wewnętrznych o większym stopniu uszczelnienia. Przy stosowaniu roztworów rozcieńczonych, ta częściowa migracja zachodzi kosztem osadzenia się mniejszej ilości żywicy w porach wewnętrznych próbek. Konsekwencją tego jest większe wytrawienie partii śródkowych wapienia. Ilustrują to fot. 7, 8 i 9, na których widzimy płytki wytrawiane przez dalsze 30 min.

Wymienione fotografie potwierdzają pogląd dotyczący nierównomiernego rozłożenia żywicy w strukturze wapienia.

V. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:



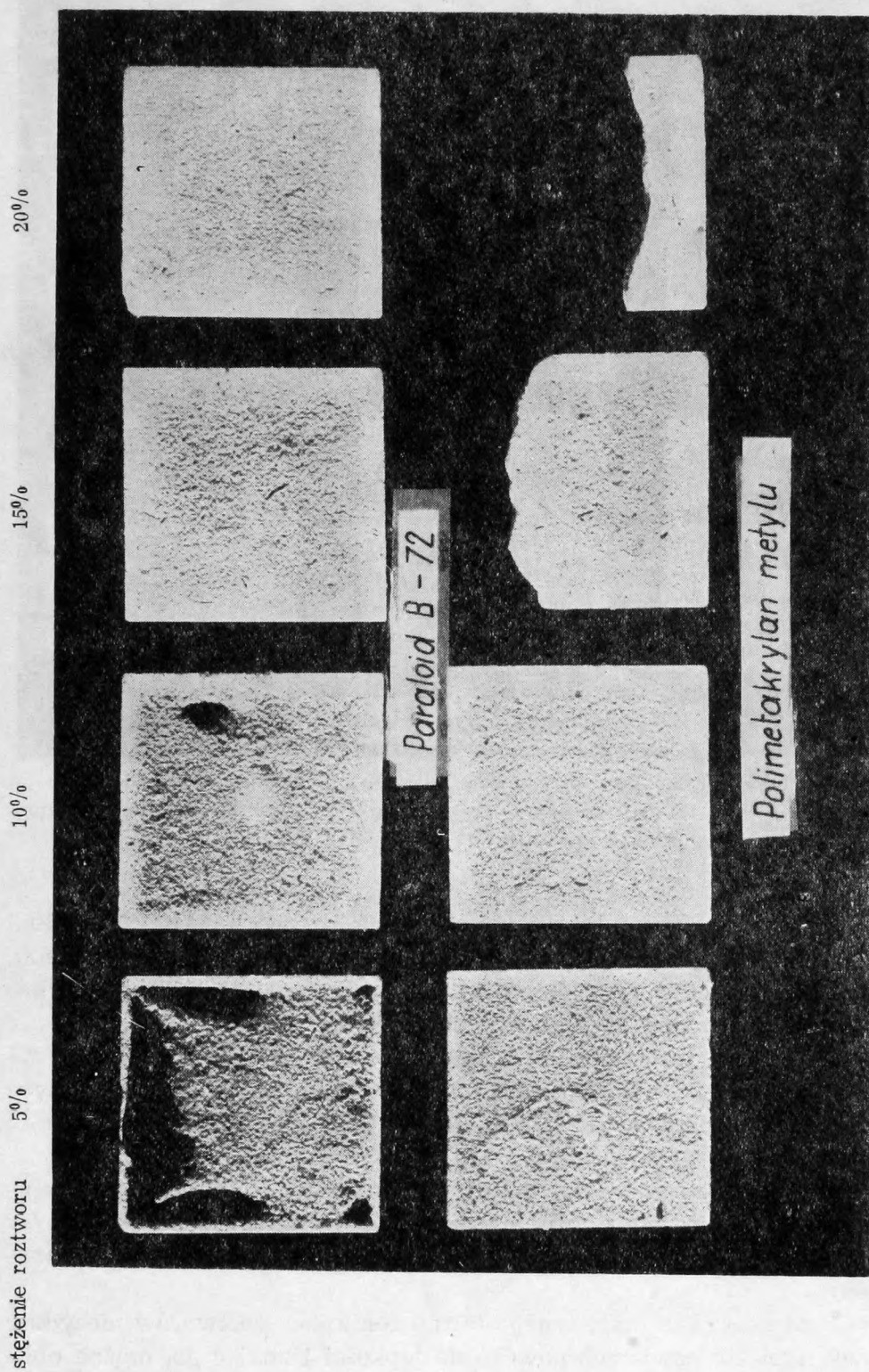
7. Wpływ rozpuszczalników: a) trójchloroetyleny, b) chlorku etylenu, c) ksyleny na migrację żywicy w wapieniu pińczowskim — próbki wytrawiane kwasem 60 min. (stężenie roztworów 10%). Fot. M. Głowacki

— Do nasycenia wapieni należy stosować roztwory żywicy Paraloid B-72 i polimetakrylanu metylu w trójchloroetylenie, chlorku etylenu, ksylenie i tolunie. Żywice stosowane w tych rozpuszczalnikach wykazują ograniczoną migrację do powierzchni próbek wapienia.

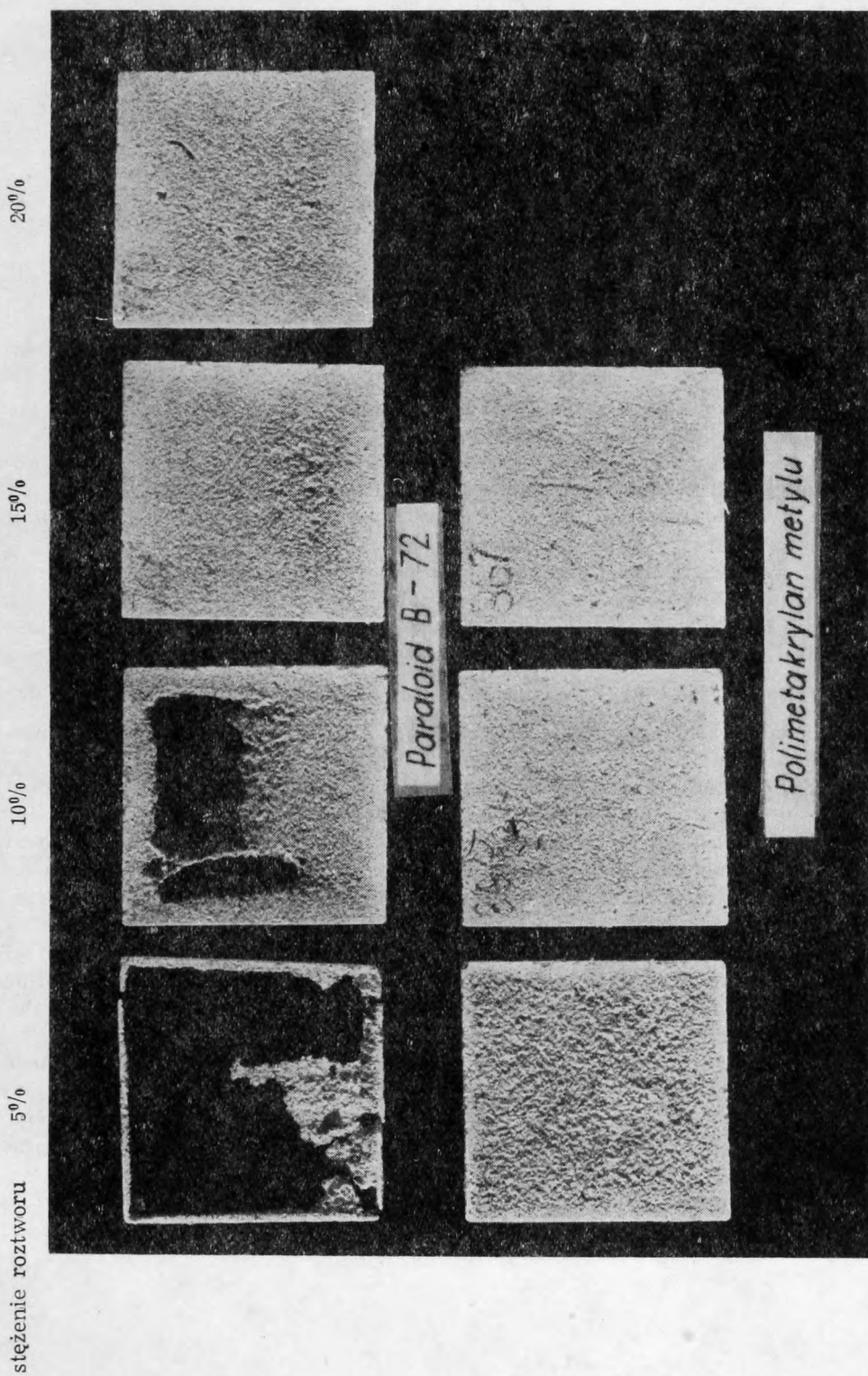
— Najszybciej wznoszą się w wapieniach na drodze kapilarnej żywice w trójchloroetylenie, chlorku etylenu i tolunie. W ksylenie szybko wznoszą się roztwory Paraloidu, lecz PMM nie wykazuje zdolności wznoszenia się.

— Stężenie roztworów ma decydujący wpływ na zdolność ich kapilarnego wznoszenia się. Stężenie stosowanych w praktyce roztworów B-72 nie powinno przekraczać 10%, a roztworów polimetakrylanu metylu 5%.

— O zdolnościach kapilarnego wznoszenia się roztworów decyduje stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości i znając go, można obliczyć orientacyjny czas ich wznoszenia się na określoną wysokość.



8. Wpływ stężenia roztworów żywicy w toluenie na ich migrację w wapieniu pińczowskim — próbki wytrwałe 60 min. Fot. M. Głowacki



9. Wpływ stężenia roztworów w trójkloroetylenie na ich migrację w wapieniu pińczowskim — próbki wytrawiane 60 min. Fot. M. Głowacki

Wiesław Domasłowski

STUDIES ON DEEP CONSOLIDATION OF PINCZÓW LIMESTONE WITH THERMOPLASTIC SYNTHETIC RESINS

Part II

STUDIES ON APPLICATION OF PARALOID B-72 AND POLYMETHYL METHACRYLATE RESINS

(Summary)

The resins Paraloid B-72 and polymethyl methacrylate have been examined in the aim to check their usability for deep consolidation of limestone. The investigations have been based on determination of following dependences:

- influence of solvent type and of the resin concentration on their solutions viscosity (Tables 1 and 2, plot 1);
- influence of solvents and of the resin concentration on the capillary rise power of the solutions in limestone (Tables 3 to 8);
- influence of solvents and of the resin concentration on the degree of limestone impregnation with the solutions (Tables 9 to 12);
- influence of solvents and of the resin concentration on drying rate of limestone samples impregnated with the solutions (Tables 13 and 14);
- influence of solvents and of the resin concentration on hindering the resin from migration to the limestone surface (Photographs 2 to 6).

As it results from these experiments, the capillary rise capacities of the solutions are decided by the solutions viscosity and surface tension. This dependence calculated for the studied solutions as quotient $\frac{\alpha}{\eta}$ has allowed to built a formula which enables to calculate the approximate time of the solutions capillary rise in limestone (4.1., formula 3).

The degree of pores filling up in limestone has been stated to be independent on the solvent type and on the solutions concentration if the solutions show the capillary rise tendencies. The drying rate of stones, on the other hand, is dependent at constant conditions on three factors: the solvents volatility, the solutions concentration and the resin molecular mass. The resins migration capacities to the stone surface has been stated to be influenced essentially by the solvent type.

The influence of viscosity has appeared controversial, though, in the case of the solutions demonstrating the migration tendencies, it is certainly of deciding meaning (Photo 1). Moreover, it has been stated once again that the solvent volatility has no influence on the migration process.

Finally, it has been stated that deep consolidation of limestone can be made with 5 and 10% Paraloid B-72 and with 5% polymethyl methacrylate solutions in trichloroethylene, ethylene dichloride, xylene and toluene. The solutions in acetone, butanone and dimethylformamide are not serviceable because of the resins migration.