

Jadwiga W. Łukaszewicz

Związki krzemoorganiczne w konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych

Ochrona Zabytków 49/1 (192), 21-25

1996

Artykuł został zdigitalizowany i 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.

ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE W KONSERWACJI KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

Kamienne obiekty zabytkowe ze względu na swe usytuowanie, często na zewnątrz budynków, jak również silnie rozwiniętą formę rzeźbiarską są wyjątkowo narażone na działanie czynników agresywnych. W wyniku przebiegu procesów erozyjnych i korozyjnych następuje pęcznienie, rozpuszczanie i przemieszczanie lepiszcza w kamieniach. Efektem tych procesów jest dezintegracja granularna powodująca obniżenie wytrzymałości mechanicznej, osypywanie się warstw powierzchniowych kamienia, jak również powstawanie zbitych, nieporowatych nawarstwień uszczelniających powierzchnie.

Zadaniem konserwatorów jest usunięcie czynników niszczących i poprawa właściwości mechanicznych kamienia poprzez wprowadzenie w jego pory dodatkowego lepiszcza. Wprowadzane substancje powinny również chronić obiekty przed dalszym niszczeniem.

Związki krzemu stanowią minerały skałotwórcze wielu materiałów kamiennych, stąd krzemionka była tym związkiem, na który najwcześniej zwrócono uwagę i chciano stosować w konserwacji kamiennych obiektów. Poszukiwano zatem związków chemicznych, które wprowadzone w pory kamieni porowatych byłyby źródłem krzemionki. Już w połowie ubiegłego wieku podejmowano próby stosowania szkła wodnego¹. W 1883 r. Kessler zaproponował zastosowanie soli kwasu fluorokrzemowego (fluatów) do wzmacniania miękkich wapieni². Ostatnio podjęto próby stosowania zoli kwasów krzemowych³. Wszystkie te próby nie dały jak do tej pory pozytywnych rezultatów, głównie ze względu na powierzchniowy charakter tych zabiegów, jak również tworzenie szkodliwych produktów ubocznych.

Ponieważ stosowanie nieorganicznych związków krzemu nie powiodło się, zwrócono uwagę na szybko rozwijającą się dziedzinę chemii — chemię związków krzemoorganicznych. Pierwszy związek krzemoorga-

niczny, ester etylowy kwasu ortokrzemowego, otrzymał w 1845 r. J. J. von Ebelmen⁴.

W kolejnych latach następował szybki rozwój syntezy związków krzemoorganicznych. Friedel i Crafts otrzymali pierwszy związek zawierający wiązanie Si—C — był to czteroeetylosilan. Jednak największe zasługi w tej dziedzinie położył F. S. Kipping, który w 1904 r. zastosował reakcję Grignarda do otrzymywania związków krzemoorganicznych oraz odkrył międzycząsteczkową kondensację silanoli prowadzącą do otrzymania polisiloksanów, czyli związków polimerowych⁵.

August Wilhelm von Hofmann w 1861 r., czyli w 15 lat po przeprowadzeniu pierwszej syntezy czteroeotoksylanu, zaproponował użycie go do powstrzymania destrukcji elementów kamiennych na fasadzie gmachu Parlamentu w Londynie⁶. Nie jest jasne czy preparat został praktycznie zastosowany, czy wykonano tylko próby i jakie były ich rezultaty. Pomysł Hofmanna został zapomniany i dopiero po 60 latach rozpoczęto szersze badania nad możliwością stosowania związków krzemoorganicznych do konserwacji obiektów kamiennych. Badania dotyczyły wówczas przede wszystkim wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych.

Badania nad zastosowaniem czteroeotoksylanu do wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych prowadził uczony angielski Arthur P. Laurie, który metodę tę opatentował w 1923 roku⁷. Czteroeotoksylan otrzymywał w wyniku hydrolizy czterochlorosilanu, którym po rozpuszczeniu w lotnych rozpuszczalnikach nasycał kamień. Gdy kamień po nasyceniu sezonował w atmosferze o dużej wilgotności ciecz wolno hydrolizowała a w porach kamienia osadzał się żel krzemionkowy. Reakcja przebiegała wolno, i autor zaproponował dodawanie niewielkich ilości kwasu siarkowego jako katalizatora⁸. Zastosowanie kwaśnego katalizatora ograniczało użycie tego preparatu tylko do kamieni bezwęglanowych. Zastosowanie katalizatorów zasadowych nie powiodło się,

1. A. H. Church, *Stone Preserving and Colouring, Cements*, British Patent 220, Jan. 28.1862.

2. L. Kessler, *Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires tendress au moyen des fluosilikates à base d'oxydes insoluble*, „Compte Rendu, Académie des Sciences, Institute de France”, R. 96, 1883, s. 1317–1319.

3. W. Domasłowski, D. Sobkowiak, J. Wiklendt, *Zastosowanie hydrolizy kwasu krzemowego do wzmacniania kamieni*, „Zeszyty Naukowe UMK”, R. XIV, 1990, s. 3–23.

4. V. Bažant, V. Chwalowsky, J. Rathouský, *Silikony*, Warszawa 1995, s. 10.

5. F. S. Kipping, *Proceedings Chemical Society*, London 1904, s. 15.

6. Anon, *Stone-Preserving Processes: Royal Institute of British Architects*, „The Builder” 19, 1861, s. 103–105.

7. A. P. Laurie, Improvements Relating to the Preservation of Stone, British Patent, 20342 (6.08.1923); P. Laurie, Preservation of Stone, U. S. Patent 1.561.988 (17.11.1925).

8. A. P. Laurie, Preservation of Stone, U. S. Patent 1.585.103 (18.05.1926); A. P. Laurie, Preservation of Stone, U. S. Patent 1.607.762 (23.11.1926).

ze względu na dużą szybkość tworzenia się miękkiego żelu krzemionkowego, który nie nadawał się do zastosowania w praktyce.

Przed II wojną światową pojawiło się jeszcze kilka prac dotyczących zastosowania czteroetoksylanu do wzmocnienia kamieni. Wykorzystano w nich hydrolizę czteroetoksylanu w środowisku kwaśnym z zastosowaniem różnych kwasów mineralnych i organicznych⁹.

W latach czterdziestych i pięćdziesiątych, latach bardzo intensywnego rozwoju technologii związków krzemooorganicznych, opracowywano również nowe receptury preparatów do wzmocnienia kamieni. Kolejnym etapem rozwoju metod wzmocnienia kamieni z wykorzystaniem alkoksylanów było zastosowanie dodatków zapewniających wzmocnionym kamieniom nadanie właściwości hydrofobowych. Badacze czescy J. Blažej, J. Doubrava i J. Rathouský zastosowali mieszaninę krzemianu etylu i metylotrójetyksylanu w etanolu z dodatkiem kilku kropli kwasu solnego do impregnacji, wykonanej z piaskowca balustrady na fasadzie Letniego Pałacu w Pradze¹⁰. Ponadto zastosowali roztwór wzmocniający jako spoiwo zapraw do uzupełniania ubytków we wzmocnianym piaskowcu. Uzyskany sztuczny kamień nie wykazywał dużej wytrzymałości mechanicznej (1,5 MPa).

Pierwsze pozytywne próby praktycznego zastosowania mieszaniny krzemianu etylu i metylotrójetyksylanu do wzmocnienia piaskowca i jako spoiwa sztucznego kamienia doprowadziły do opracowania składu preparatów produkowanych w Czechach pod nazwą Silgeli. Były to preparaty jedno- i dwuskładnikowe. Przed użyciem do roztworu alkilo- i / lub alkoksylanów dodawano katalizator. W zależności od rodzaju wzmocnianego kamienia stosowano katalizator kwaśny, zasadowy lub obojętny.

W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych wiele firm, fabryk, koncernów produkujących związki krzemooorganiczne rozpoczęło produkcję preparatów przeznaczonych do prac konserwatorskich prowadzonych przy kamiennych obiektach zabytkowych. Obecnie na polskim rynku spotykamy środki krzemooorganiczne wielu firm, głównie niemieckich, które proponowane są do wstępnego strukturalnego wzmocnienia czy hydrofobizacji kamiennych obiektów zabytkowych.

Wstępne wzmocnianie

Do wstępnego wzmocnienia silnie zdeintegrowanych miejsc niezbędny jest preparat umożliwiający zachowanie przez wzmocniany kamień właściwości hydrofilnych. Takie właściwości mają i są do tego celu powszechnie stosowane preparaty oparte na częściowo kondensowanym czteroetoksylanie. W Polsce najczęściej używane są jednoskładnikowe środki o nazwach handlowych: Steinfestiger OH (prod. Wacker-Chemie, Niemcy), Funcosil-Steinfestiger OH, Funcosil-Steinfestiger 300, Funcosil-Steinfestiger 510 (prod. Remmers, Niemcy).

Preparaty Steinfestiger OH i Funcosil-Steinfestiger OH zawierają około 25% rozpuszczalników. Natomiast preparaty Funcosil-Steinfestiger 300 i 510 nie zawierają rozpuszczalników i różnią się stopniem polikondensacji, czego efektem jest różna zawartość żelu we wzmocnionych kamieniach. Wszystkie preparaty charakteryzują się dobrą zdolnością kapilarnego wnikiwania w pory kamieni, ulegają one utwardzeniu pod wpływem pary wodnej z otoczenia, jak i zaadsorbowanej w porach kamieni. Reakcję katalizuje katalizator metaloorganiczny, dzięki czemu preparaty te mogą być stosowane do kamieni porowatych bez względu na ich naturę chemiczną. Powstający żel polisiloksanowy równomiernie rozkłada się w porach całego kamienia. Nie zaobserwowano szkodliwego, jak ma to miejsce w przypadku stosowania innych żywic, zjawiska migracji. Właściwości wzmocnionych kamieni zależą m.in. od warunków sezonowania, które decydują o właściwościach hydrofilnych wzmocnionego obiektu, jak również wpływają na wytrzymałość mechaniczną. Jak wykazały badania, optymalne warunki w jakich powinien znaleźć się kamienny obiekt po nasyceniu roztworami częściowo kondensowanego czteroetoksylanu to wilgotność względna około 70–80% w temperaturze około 20°C. Większa wilgotność (ok. 100%) powodowała, że w krótkim czasie w porach przypowierzchniowych kamienia tworzył się żel polisiloksanowy, który uszczelniał je i uniemożliwiał przebieg reakcji w głębszych partiach. Natomiast kamienie znajdujące się w warunkach niskiej wilgotności (ok. 40–45%) nawet po dwóch latach wykazywały właściwości hydrofobowe, co utrudnia prowadzenie innych zabiegów (oczyszczanie, odsalanie)¹¹.

9. D. de Ros, F. Barton, Improved Methods of Hardening and Preserving Natural and Artificial Stone, British Patent 260 031 (18.10.1926); W. Graulich, Zur Frage des Bautenschutzes: Neuzeitliche Steinkonservierung mit Kieselsäureester — Farben, „Tonindustrie — Zeitung und Keramische Rundschau”, 1933, nr 57, s. 677; B. J. Stone, A. J. Teplitz, Earth Consolidation, U. S. Patent 2.281.810 (5.05.1942).

10. J. Blažej, J. Doubrava, J. Rathouský, Použití organokřemických latek pro konservaci restaurací části pískovcového zbradlého letohradku v Kárloušské zbradlé, „Zpravy Památkové Péče” 1959, nr 19, s. 69–80.

11. J. W. Łukaszewicz, Wpływ starzenia żywic alkoksypolisiloksanowych na właściwości wzmocnionych obiektów zabytkowych, praca doktorska, Archiwum Zakładu Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK, 1987, s. 152.

W warunkach podwyższonej wilgotności (70–80%) następuje silne usieciowanie żelu polisiloksanowego, co prowadzi do większego (o ok. 40%) wzrostu wytrzymałości mechanicznej niż w warunkach niskiej wilgotności¹².

Preparat Funcosil–Steinfestiger 510 ze względu na wyższy stopień polikondensacji ma wyższą lepkość (2,4 mPas), stąd jest on podciągany kapilarnie najwolniej z wszystkich wymienionych wyżej preparatów, z czym niekiedy wiążą się trudności w nasycaniu kamieni drobnoporowatych.

Strukturalne wzmacnianie

Do strukturalnego wzmacniania w zależności od wymogów konserwatorskich stosowane są preparaty o właściwościach hydrofilnych lub hydrofobowych.

Wzmacnianie obiektów z zachowaniem przez kamień właściwości hydrofilnych prowadzi się używając tych samych preparatów, które stosuje się do wzmacniania wstępnego, czyli opartych o częściowo skondensowane estry kwasu ortokrzemowego.

Wśród preparatów o właściwościach hydrofobowych należy wyróżnić roztwory częściowo skondensowanego czteroetoksylanu z dodatkiem metylotrój-etoksylanu, m.in. Steinfestiger H (prod. Wacker–Chemie, Niemcy), Funcosil–Steinfestiger H, Funcosil–Steinfestiger 300H (prod. Remmers, Niemcy) oraz roztwory żywic alkilo(arylo)polisiloksanowych, m.in. Ahydrosil Z (prod. Instytut Chemii Przemysłowej, Polska).

Wszystkie preparaty krzemooorganiczne charakteryzują się dobrą zdolnością kapilarnego przemieszczania się w materiałach porowatych. Powodują zadowalający wzrost wytrzymałości mechanicznej kamieni. Różnią się natomiast właściwościami hydrofobowymi oraz ich trwałością. Jak wykazały badania, kamienie wzmacniane oligomerami alkiloalkoksylanów charakteryzują się słabymi właściwościami hydrofobowymi i niewielką ich trwałością¹³. Pozytywnie wyróżniają się tu roztwory żywic alkilopolisiloksanowych (np. Ahydrosil Z). Żywice te cechują bardzo dobre właściwości hydrofobowe, a ich odporność na działanie wody, pary wodnej, jak i starzenie okazała się wysoka¹⁴.

Zarówno roztwory oligomerów alkiloalkoksylanowych, jak i żywic krzemooorganicznych stosowa-

ne są obecnie powszechnie w pracach konserwatorskich. Przykładem ich praktycznego zastosowania i dużej odporności na starzenie niech będą portale w Trzebnicy i Oliwie, od konserwacji których minęło już ponad 10 lat. Tympanony portali romańskiego i gotyckiego w kościele św. Jadwigi w Trzebnicy nasycano preparatem Steinfestiger H. Portal główny katedry w Oliwie nasycany był wstępnie preparatem Steinfestiger OH, następnie strukturalnie Steinfestigerem H. Po uzupełnieniu ubytków zaprawą na bazie żywicy epoksydowej obiekt powierzchniowo hydrofobizowano roztworem kauczuku silikonowego Elastosil E–41 (preparaty prod. Wacker–Chemie).

Uzupełnianie ubytków

Pierwsze próby zastosowania związków krzemooorganicznych jako spoiwa sztucznego kamienia przeprowadzili pod koniec lat pięćdziesiątych badacze czescy¹⁵. Uzyskany przez nich piaskowiec charakteryzował się niską wytrzymałością mechaniczną. Podobne wyniki uzyskiwali inni badacze¹⁶. Szczególne zainteresowanie budziły preparaty o właściwościach hydrofilnych, gdyż problem uzupełniania ubytków w obiektach, które nie wymagają hydrofobizacji, jest ciągle otwarty.

Badania nad stosowaniem kondensatów etoksylanu jako spoiw sztucznego kamienia prowadził H. Ettl¹⁷. Zastosował on dodatkowe katalizatory o charakterze alkalicznym oraz klimatyzację (24 godz.) próbek w atmosferze o podwyższonej wilgotności w celu przyspieszenia reakcji wiązania spoiw. Uzyskana wytrzymałość mechaniczna próbek sztucznego kamienia też była niewysoka (z preparatem Steinfestiger OH — 1,3 MPa).

W Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK podjęto badania nad zastosowaniem jako spoiw sztucznych kamieni preparatów opartych na częściowo skondensowanym czteroetoksylanie. Badania te prowadzono głównie z zastosowaniem kruszywa wapiennego. Na ich podstawie opracowywano technologię otrzymywania zapraw umożliwiających uzyskanie sztucznego wapienia o dużej porowatości, dobrej zdolności kapilarnego wznieszenia wody i wytrzymałości około 4,0 MPa¹⁸. Polegała ona na przeprowadzeniu wstępnej hydrolizy spoiwa, aby zwiększyć stopień polikondensacji, a za-

12. W. Domasłowski, J. W. Łukaszewicz, *Possibilities of Silica Application in Consolidation of Stone Monuments* (w:) *Vltb International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Toruń, 12–14.09.1988*, s. 572.

13. W. Domasłowski, *Restoration Program for Moai on Abu Tongariki*, uzupełnienie raportu, mpis, 1.

14. J. W. Łukaszewicz, *The Application of Silicone Products in the Conservation of Volcanic Tuffs, Lavas and Volcanic Tuffs* (w:) *Proceeding of the International Meeting, Easter Island, Chile, October 25–31.1990*, s. 191–202.

15. J. Blažej, J. Doubrava, J. Rathouský, op. cit., s. 79.

16. J. Wilga, *Uzupełnianie ubytków w wapieniach zaprawami alkoksypolisiloksanowymi*, Toruń 1975, praca magisterska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. W. Domasłowskiego w Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK; M. Zakrzewska, *Badania nad zastosowaniem związków krzemooorganicznych do kitów uzupełniających ubytki w kamiennych obiektach zabytkowych*, cz. 1, „Zeszyty Naukowe UMK”, 1983, s. 172.

17. H. Ettl, *Kieselsäureestergebundene Steinersatzmassen*, praca doktorska, Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München, November 1987.

18. J. W. Łukaszewicz, *Badanie możliwości uzupełniania ubytków w kamiennych obiektach zabytkowych zaprawami o spoiwie krze-*

tem i lepkość spoiwa, oraz wyeliminować konieczność sezonowania zapraw w atmosferze o zwiększonej wilgotności. Jednocześnie do zapraw dodawano wapno hydratyzowane jako dodatkowy katalizator w celu przyspieszenia wiązania spoiwa i niewielkie ilości kaolinitu w celu polepszenia plastyczności zapraw. Zaprawy te dzięki dużej porowatości można dodatkowo nasycić preparatami typu Steinfestiger OH, co powoduje znaczny wzrost ich wytrzymałości mechanicznej¹⁹.

W Instytucie Chemii Przemysłowej opracowano spoiwo zapraw (Adhesil K-1) o właściwościach hydrofobowych, służących do uzupełniania ubytków w obiektach wzmacnianych preparatem Ahydrosil Z. Przeprowadzone badania wykazały, że spoiwo to może służyć do przygotowywania zapraw do uzupełniania ubytków w wapieniach. Stosując odpowiedni dobór składników zaprawy (stosunek spoiwa do kruszywa) można w pewnych granicach regulować ich wytrzymałość mechaniczną. Otrzymany sztuczny wapień cechuje się nieco ciemniejszą barwą. Niewielki dodatek bieli tytanowej korzystnie wpływa na kolorystykę zapraw²⁰.

Hydrofobizacja

Związki alkilo(arylo)polisiloksanowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami hydrofobowymi. Jako preparaty do zabezpieczania przed działaniem wody znalazły one szerokie zastosowanie w budownictwie²¹. Część z nich stosowana jest do zabezpieczania obiektów zabytkowych przed działaniem wody i agresywnych zanieczyszczeń w niej rozpuszczonych. Wśród tych preparatów należy wyróżnić:

- silany,
- oligomery alkiloalkoksylanów,
- żywice alkiloarylopolisiloksanowe,
- kauczuki metylopolisiloksanowe sieciujące pod wpływem pary wodnej (np. Elastosil E-41, prod. Wacker-Chemie).

Większość tych środków, występujących pod różnymi nazwami handlowymi, to niskoprocentowe roztwory w rozpuszczalnikach organicznych. Charakteryzują się niską lepkością (1,0–1,5 mPas), co decyduje o ich dobrej penetracji w pory kamieni. Przy powierz-

chniowym ich stosowaniu, a takie jest ich zgodnie z zaleceniami producentów przeznaczenie, wnikają na znaczną głębokość (do 1 cm przy trzykrotnym nanoszeniu pędzlem). Właściwości hydrofobowe zależą od budowy związków. Dzięki dużym, usieciowanemu cząsteczkom, wysoką hydrofobowość mają żywice krzemooorganiczne (np. Ahydrosil Z, Silak M11 prod. Zakłady Chemiczne Nowa Sarzyna, Polska) i kauczuki (np. Elastosil E-41)²². Należy zaznaczyć, że efektywność hydrofobizacji zależy od natury chemicznej kamienia. Pomimo uzyskania bardzo dobrych rezultatów z wieloma kamieniami naturalnymi (np. piaskowce o lepiszczu krzemionkowym) i sztucznymi (cegły, zaprawy) istnieją duże problemy z hydrofobizacją wapieni i piaskowców o lepiszczu węglanowym. Proponowane kauczuki nie nadają się, gdyż jako produkt uboczny wydziela się kwas octowy. Pozostałe preparaty natomiast w niewielkim stopniu uodporniają wapień na działanie wody. Proponowano polepszenie właściwości hydrofobowych przez wstępne nasycenie wapienia czteroetoksylanem²³. Wyniki badań świadczą o obniżeniu nasiąkliwości próbek, jednak nie wyjaśniono w pełni czy obniżenie nasiąkliwości wodą wynika rzeczywicie z poprawy właściwości hydrofobowych takiej preparacji, czy też raczej z obniżenia porowatości kamieni po dwukrotnym zastosowaniu preparatów.

Dużym mankamentem tych środków jest obecność w nich około 95% rozpuszczalników, które są bezpowrotnie tracone w wyniku odparowania — zanieczyszczają atmosferę, są szkodliwe dla pracowników prowadzących zabieg hydrofobizacji. Środki te zatem nie mogą być stosowane w zamieszkałych budynkach.

W ostatnich latach nowością na rynku są mikroemulsje silikonowe. Mikroemulsje charakteryzują się małymi cząstkami rozpuszczonymi w wodzie, wykazują dobrą zdolność kapilarnego przemieszczania się w materiałach porowatych. Nadają one wysokie właściwości hydrofobowe kamieniom naturalnym i sztucznym nie zawierającym węglanu wapnia, są one jednak nieskuteczne w wapieniach. Dzieje się tak dlatego, że wewnętrzne, wszczepione w łańcuch polisiloksanowy emulgatory reagują z węglanem wapnia tworząc na powierzchni wapieni białe naloty chlorku i octanu wapnia, a jednocześnie zmniejsza się

moorganicznym (w:) *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki oraz zabytków kultury materialnej*, Toruń 1993, s. 161.

19. J. W. Łukaszewicz, *Badania nad zaprawami o spoiwie krzemooorganicznym do uzupełniania ubytków w wapieniach*, mpis, sprawozdanie w ramach grantu UMK, 1993.

20. D. Sobkowiak, *Badania nad zastosowaniem żywic silikonowych typu Adhesil K-1 do sporządzania kłótów oraz imitacji kamieni naturalnych* (w:) *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki*, op. cit., s. 172.

21. J. W. Łukaszewicz, *The Application of silicone Products...*, s. 191–202.

22. W. Domasłowski, M. Kęsy-Lewandowska, *Investigation on Applicability of Silicone Caoutchoucs to Hydrophobing sandstone* (w:) *VIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone...*, s. 577–602.

23. R. Sneathlage, *Überlegungen zur Hydrofobierung von Kalkstein* (w:) *Sitzung des Arbeitskreises*, München, 6–7 Marz, s. 104; M. Puchaczewska, *Hydrofobizacja wapienia pińczowskiego po wstępnym wzmocnieniu preparatem Steinfestiger OH*, Toruń 1991, praca magisterska wykonana pod kierunkiem J. W. Łukaszewicz, Archiwum Zakładu Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK.

zdolność emulgowania żywicy w wodzie, przez co nie może penetrować ona w wapieniu na wysokość większą niż głębokość zanurzenia kamienia w roztworze²⁴.

Podsumowanie

Większość preparatów krzemooorganicznych zawiera rozpuszczalniki organiczne. Obecnie, ze względu na ochronę środowiska, pojawiła się tendencja ograniczania ich ilości lub, tam gdzie jest to możliwe, zastępowania ich wodą. Preparaty do hydrofobizacji coraz powszechniej stosowane będą w postaci mikroemulsji rozcieńczalnych wodą.

Nie we wszystkich typach preparatów istnieje jednak możliwość wprowadzania wody jako rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. W preparatach FuncoSil-Steinfestiger 300, 300H, 510 wyeliminowano rozpuszczalniki. Zawierają one 100% substancji czynnej. Hydroliza oligomerów zawartych w tych preparatach przebiega łatwiej wobec wspólnego dla nich i wody rozpuszczalnika. Brak rozpuszczalnika wpłynie na wydłużenie czasu hydrolitycznej polikondensacji w początkowej fazie. W wyniku hydrolizy wydziela się alkohol etylowy, który ułatwi

rozpuszczanie wody w oligomerach i w efekcie umożliwi przebieg reakcji.

Oligomery stosowane do wzmacniania kamieni charakteryzują się stosunkowo słabymi właściwościami błonotwórczymi, stąd, w porównaniu np. z żywicami epoksydowymi, preparaty te wzmacniają kamienie w mniejszym stopniu (70–120%). Polepszenie właściwości błonotwórczych tych preparatów wydaje się wyzwaniem dla technologów. Znając strukturę związków krzemooorganicznych, rozwiązanie tego problemu bez zastosowania kopolimeryzacji z monomerami organicznymi będzie trudne.

Związki krzemooorganiczne stosowane są obecnie do wszystkich wymienionych wcześniej zabiegów w trakcie konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych. Pozwalają wzmocnić wytrzymałość mechaniczną kamiennych obiektów zabytkowych i jednocześnie zabezpieczają je przed dalszym zniszczeniem. Powszechne stosowanie tych środków w Polsce rozpoczęto przed kilkunastu laty. Obecnie w Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych przygotowywana jest baza danych o obiektach konserwowanych preparatami krzemooorganicznymi, aby w przyszłości móc śledzić zmiany, jakie w nich zachodzą w wyniku procesów starzenia.

Organosilicone Compounds in the Conservation of Stone Historical Objects

This is a presentation of heretofore methods of applying non-organic and organic silicone compounds in the conservation of stone monuments. The author also examines contemporary research into the application of organosili-

cone compounds for an initial and structural impregnation of stones, the supplementation of gaps and water repellence. Finally, she discusses the virtues and faults of the use of particular organosilicone compounds.

24. J. Ciabach, J. W. Łukaszewicz, *Silicone Emulsion Concentrate VP 1311 as a Water Repellent for Natural Stone (w:) Conservation*

of Stone and Other Materials, Paris 29.06.–1.07. 1993, s. 697–704.