

MIKROSTRUKTURY PRODUKTÓW POLIKONDENSACJI ZWIĄZKÓW KRZEMOORGANICZNYCH W WYBRANYCH PIASKOWCACH KARPACKICH

**Microstructures of the polycondensation products
of silica-organic compounds
in selected Carpathian sandstones**

Marek REMBIŚ

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Geologii Złazowej i Górniczej;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: mrembis@geol.agh.edu.pl*

Abstract: Polycondensation of silica-organic compounds introduced into the pore spaces of sandstones results in the formation of silica gel. The distribution of this gel depend on the rock structure, texture as well as the type and the amount of cement. Of significance are also the properties of the polymer itself, the kind of a solvent used and the method of saturating.

Key words: Carpathian sandstones, structural strengthening, tetraethoxysilane

Słowa kluczowe: piaskowce karpackie, strukturalne wzmacnianie, tetraetoksylian

WPROWADZENIE

Nasycanie przestrzeni porowej skały impregnatem o odpowiednich, znanych właściwościach jest jednym z zabiegów stosowanych zarówno w konserwacji kamiennych zabytków, jak i w budownictwie ogólnym. Działanie to ma na celu zwiększenie zwięzłości kamienia, względnie nadanie jego powierzchni cech hydrofobowych. Efektywność zabiegu uzależniona jest w dużej mierze od możliwości wprowadzenia w całą kubaturę obiektu odpowiedniego preparatu i trwałego związania go w strukturze kamienia, w oparciu o zachodzące procesy chemiczne i zjawiska fizyczne (Goins *et al.* 1996, Puterman *et al.* 1996, Wheeler 2005). Spośród impregnatów stosowanych do wzmacniania kamieni powszechnie używane są wysoko stężone roztwory częściowo skondensowanych związków krzemorganicznych (alkoksylianów), a zwłaszcza tetraetoksylianu i jego oligomerów. Wprowadzone w przestrzeń porową skały

ulegają hydrolizie, przebiegającej pod wpływem wilgoci w reakcji z rozpuszczalnikiem (przeważnie etylometyloketonem, acetonem lub etanolem). Według Peace *et al.* (1973) w takim przypadku na skutek hydrolizy jednej z grup etoksylowych powstaje trietoksylsilanol, który ulega hydrolitycznej polikondensacji z wytworzeniem dimeru-heksaetoksydisiloksanu, a następnie cząstek o coraz większym stopniu polikondensacji i o budowie liniowej, rozgałęzionej lub cyklicznej. W wyniku zachodzących w dalszej kolejności reakcji powstaje nietrwały kwas ortokrzemowy, który następnie przekształca się w kwas metakrzemowy $\text{SiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i krzemionkę $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Aby powstała krzemionka o pożądanych cechach i w odpowiedniej ilości, procesem hydrolizy steruje się przez dobór rozpuszczalników, katalizatora i stężenia substancji czynnej. Wadą omawianych preparatów jest udział wody (m.in. wilgoci atmosferycznej) w reakcji kondensacji oraz powolny przebieg tej reakcji, pomimo stosowania katalizatorów. Powoduje to, że pożądane efekty uzyskiwane są dopiero po kilku tygodniach. W szczególnych przypadkach w tak długim czasie może dojść do odparowania części nieskondensowanego alkoksylsilanu, a w konsekwencji do zmniejszenia efektu wzmocnienia.

Na kształtowanie właściwości użytkowych kamienia wpływają zarówno cechy samego polimeru (według mechanizmu addytywnego), jak również modyfikacja przez polimer mikrostruktury skały. Skuteczność impregnacji wzmacniającej zależy więc od rodzaju i ilości wprowadzonego do kamienia polimeru oraz dobrej współpracy obu materiałów. Istotne znaczenie ma zatem ocena zmian mikrostrukturalnych zaistniałych w zaimpregnowanych skałach, która może stanowić podstawę do rozważań nad wyborem środków oraz metodyki wykonywania zabiegu impregnacji wzmacniającej. Tego rodzaju badania zmodyfikowanych mikrostruktur wykonano dla następujących piaskowców powszechnie stosowanych w budownictwie, a pochodzących z obszaru Karpat fliszowych: magurskich ze złoża „Barcice”, godulskich ze złoża „Brenna Głębiec”, krośnieńskich ze złóż „Górka Mucharz”, istebniańskich ze złoża „Sobolów”, łgockich ze złoża „Maria Magdalena” w Kalwarii oraz ciężkowickich ze złoża „Bogoniowice”.

WYNIKI BADAŃ

Próbki piaskowców pogrupowane w zestawy i wysuszone w temperaturze pokojowej zostały nasycone 7 różnymi płynnymi preparatami krzemooorganicznymi, w których substancją czynną są estry etylowe kwasu ortokrzemowego (oligomery tetraetoksylsilanu) o różnym stopniu polikondensacji. Są to: Sarsil OH-100 i Funcosil-Steinfestiger 100 o niskim, 10% stężeniu substancji czynnej, ponadto Sarsil OH-300, Asolin OH-30 i Funcosil KSE 300 E charakteryzujące się 30% stężeniem oraz Sarsil OH-500 i Funcosil KSE 500 E o największym – 50% stężeniu substancji czynnej.

Wymienione preparaty wprowadzono w przestrzeń porową piaskowców poprzez ich stopniowe nasywanie, aż do całkowitego zanurzenia i pozostawienie na czas 4 godzin. Umożliwiło to wypełnienie dostępnych porów przez impregnaty, w tym również o dużej lepkości a jednocześnie nie spowodowało zajścia niepożądanego zjawiska nadmiernej kondensacji tetraetoksylsilanu na powierzchni kamienia. Próbki były następnie sezonowane przez okres 4 tygodni w warunkach wilgotności względnej 75% i temperatury 20°C. Są to według Domaśłowskiego & Łukaszewicz (1988), optymalne warunki, w których następuje silny rozwój żelu polisiloksanowego. Prowadzi to do osiągnięcia przez skałę wytrzymałości mechanicznej

większej o około 40% od uzyskanej przy sezonowaniu próbek w warunkach niskiej wilgotności. Dalsze badania rozpoczęto po upływie tego okresu.

Dla piaskowców wykonywane były badania petrograficzne w mikroskopie optycznym oraz mikrostrukturalne w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM/EDS).

Objęte badaniami piaskowce zostały szczegółowo opisane w zakresie rozprzestrzenienia i zmienności litologicznej między innymi w pracach: Bromowicza (1992), Bromowicza *et al.* (1976), Kamieńskiego *et al.* (1967, 1968), Kity-Badak (1963), Moroz-Kopczyńskiej (1977), Peszata (1999), Peszata & Buczek-Pułki (1984), Peszata & Wiesera (1999), Słomki (1995) oraz Ślączi & Unruga (1972). Z tego też względu w dalszej części pracy skoncentrowano się wyłącznie na charakterystyce mikrostrukturalnych zmian, jakie dokonały się w tych piaskowcach poddanych impregnacji wzmacniającej.

Na podstawie wykonanych badań zaimpregnowanych próbek piaskowców stwierdzono, że ze związków krzemooorganicznych o różnym stopniu polikondensacji oligomerów tetraetoksylanu powstały produkty charakteryzujące się zróżnicowanym wykształceniem mikrostrukturalnym. Ze względu na strukturę można je podzielić na całkowicie bezpostaciowe (amorficzne) żele, posiadające cechy sztywności charakterystyczne dla ciała stałego oraz formy częściowo krystaliczne. Powstawanie żelu (żelowanie) opiera się na efekcie tworzenia się pewnej liczby wiązań w elastycznym układzie i można je wyjaśnić teorią perkolacji, zwłaszcza modelem dwufazowych układów ciągłych (Swiss-cheese percolation – SCP) zwanym też perkolacją ciągłą (continuum percolation) (Halperin *et al.* 1985). Z fizycznego punktu widzenia, najbardziej istotnym aspektem jest istnienie ostrego przejścia fazowego, wyrażającego się jednoczesnym tworzeniem się nieskończonej sieci polimerowej. To przejście fazowe nazywa się progiem perkolacji i jest to graniczne stężenie oligomerów, powyżej którego tworzy się żel, a poniżej którego stężenie składnika jest niewystarczające do utworzenia ciągłej sieci. Dla impregnatów konsolidujących skałę określona progowa wartość stężenia może zaznaczać się poprzez wyraźną zmianę wartości przynajmniej niektórych właściwości fizyczno-mechanicznych, np. cech sprężystych, co wymaga jednak wykonania dodatkowych, szczegółowych badań. Znajomość progu perkolacji może być źródłem istotnych informacji określających minimalną zawartość polimeru niezbędną do utworzenia wiązań z ziarnami szkieletu, wpływających na wzrost zwięzłości skały. W dalszej kolejności decyduje o racjonalnym (ekonomicznym) wykorzystaniu polimeru do modyfikacji parametrów skały.

Modelowe badania układów wskazują, że progi perkolacji i maksymalnego zapelnienia powierzchni (jammingu) silnie zależą od chemicznej i geometrycznej budowy makrocząsteczki (architektury łańcucha polimerowego). W pewnym zakresie potwierdziły to wykonane obserwacje, według których istnieje wyraźna korelacja pomiędzy rodzajem impregnatu a charakterem i ilością cząstek powstałych z jego kondensacji. Zaobserwowano, że formy najmniej zróżnicowane pod względem wykształcenia utworzyły się z impregnatów o wysokim stopniu polikondensacji oligomerów i charakteryzujących się dużą lepkością. Z preparatów o 50% stężeniu estrów kwasu krzemowego czyli przy ilości wytrącanego żelu około 500 g/l (Sarsil OH-500 i Funcosil KSE 500 E), utworzyły się gładkie, mało elastyczne, amorficzne powłoki i skupienia żelu krzemionkowego o dość dużej grubości. Otaczają one ziarna kwarcu detrytycznego silnie przylegającą warstwą. W wielu przypadkach jednak są one spękane, co jest efektem zmniejszania objętości fazy napęczniałej żelu podczas usuwania z sieci polimerowej rozpuszczalnika i przechodzenia w fazę skurczoną (Fig. 1). Interesujące i wymagające dodat-

kowych badań jest określenie wpływu powstałych spękań na wytrzymałość piaskowców, a także ich stan zachowania w warunkach naturalnej ekspozycji kamienia. Należy przypuszczać, że w piaskowcach o porach całkowicie zapełnionych żelom szczeliny te mogą przejmować naprężenia związane z zamrozem oraz zasoleniem.

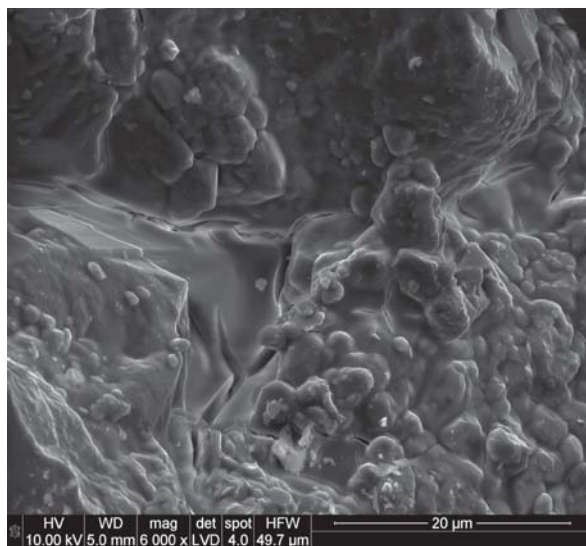


Fig. 1. Piaskowiec istebniański poddany wzmocnieniu strukturalnemu impregnatem Funcosil KSE 500E. Amorficzny żel substancji wzmacniającej pokrywa powierzchnie ziarn i szczelnie wypełnia przestrzeń porową. Mikrofotografia SEM

Fig. 1. Istebna Sandstone after structural strengthening with Funcosil KSE 500E. Amorphous gel of the strengthening substance cover surfaces of quartz grains and tightly fill pore space. SEM micrographs

Badania wykazały, że forma utworzonego kondensatu, sposób wypełniania przez niego porów i wiązania z innymi składnikami zależy także w dużej mierze od wykształcenia skały. Zaobserwowano, że na powierzchni zewnętrznej piaskowców powłoki żelowe posiadają dość dużą grubość i wypełniają całkowicie przypowierzchniowe pory, nawet wówczas gdy mają one małe rozmiary. Jednocześnie w mikroobszarach piaskowców np. istebniańskiego o większej zawartości minerałów ilastych, spękań skurczowych jest mniej, niż w strefach wzbogaconych w sztywne, odporne mechanicznie ziarna. Można to wiązać z warunkami powolniejszego odparowania rozpuszczalnika z silnie skomplikowanej przestrzeni wytyczonej przez blaszki minerałów ilastych oraz z przejmowaniem części powstających naprężeń przez elastyczne blaszki illitu, chlorytów oraz tyszczyków.

W wewnętrznej części skały, zwłaszcza w piaskowcu godulskim i magurskim o drobnych porach, przestrzenie są niezabudowane. Jak wykazały badania, spowodowane jest to obecnością składających się na system porowy tych skał drobnych i krętych kapilar, wynikających zwłaszcza z ułożenia ziarn mikrytu węglanowego lub/i minerałów ilastych. Hamują one przepływ impregnatu w głąb skały. W obrębie takich drobnych porów dochodzi zapewne do zjawiska rozdziału faz i zatrzymywania na zewnątrz od nich aktywnych składników roz-

tworu o większych rozmiarach cząstek. W nieco większym stopniu natomiast przestrzenie porowe są wypełnione w piaskowcach o również drobnych ale regularnych porach, często ograniczonych prostymi ścianami kryształów kwarcu (obwódki regeneracyjne) albo kryształów cementu kalcytowego. Jednocześnie stwierdzono dość dobre przyleganie polimeru do powierzchni większości składników skały. Słabą przyczepność a wręcz odpychanie i powstawanie pęknięć na granicy polimer–minerał obserwuje się jedynie dla kryształów kwarcu i węglanów.

Najlepsze efekty impregnacji omawianymi preparatami w zakresie zabudowy przestrzeni porowej uzyskano dla piaskowców: ciężkowickiego i istebniańskiego o systemie porowym zdominowanym przez stosunkowo duże przestrzenie międzyziarnowe (Bromowicz *et al.* 2001). Zostały one prawie całkowicie wypełnione przez impregnaty mimo ich dużej lepkości. W przypadku pozostałych piaskowców zawierających dużą liczbę mikroporów preparaty raczej nie powinny być stosowane, gdyż nie uzyskuje się wymaganego efektu nasycenia.

Preparaty o zawartości estrów kwasu krzemowego 30% i ilości wytrącanego żelu około 300 g/l, (Sarsil OH-300, Asolin OH-30 i Funcosil KSE 300E) charakteryzują się lepszym wnikaniem w przestrzeń porową niż środki o wysokim stopniu polikondensacji.

Stwierdzono, że w bardziej porowatych piaskowcach: ciężkowickim, Igockim, istebniańskim, które zaabsorbowały polimery w większych ilościach, doszło do utworzenia ciągłej fazy żelu krzemionkowego, który pokrywa powierzchnie ziarn i wypełnia przestrzeń porową, wyraźnie modyfikując strukturę skały. W obrębie żelu obecne są drobne, częściowo krystaliczne formy o blaszkowatych pokrojach i rozmiarach nie przekraczających 1 μm (Fig. 2). Stwierdzono dość dobre przyleganie tych elementów do składników skały.

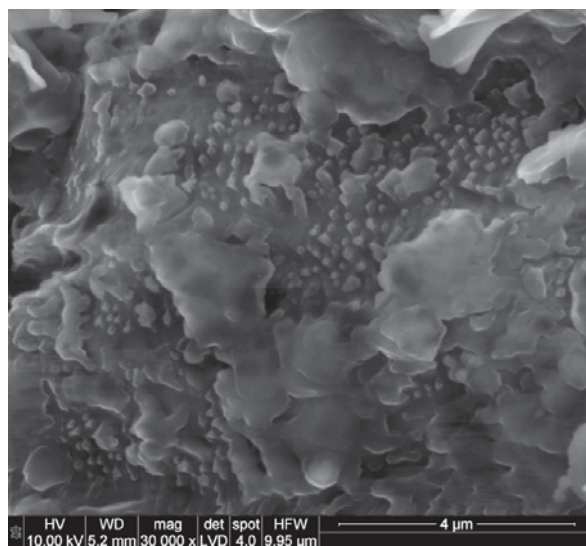


Fig. 2. Piaskowiec Igocki poddany wzmocnieniu strukturalnemu impregnatem Funcosil KSE 300E. Częściowo krystaliczna polewa substancji wzmacniającej obrastająca ziarna kwarcu. Mikrofotografia SEM

Fig. 2. Lgota Sandstone after structural strengthening with Funcosil KSE 300E. Semi-crystalline mass of a strengthening substance is developed on quartz grains. SEM micrographs

W bardziej zwięzłych, drobnoporowatych piaskowcach np. magurskim, godulskim i króśnieńskim zawartość produktów polikondensacji jest mniejsza, a ich cząstki o zróżnicowanej morfologii rozproszone są w porach, bądź narastają na powierzchniach ziaren, stykając się z nimi liniowo oraz punktowo. Szczególnie istotna, z punktu widzenia trwałości zaimpregnowanego piaskowca, jest zdolność tych form do zapewniania pustek obecnych w skale oraz tworzenia połączeń pomiędzy składnikami.

Zastosowane do impregnacji piaskowców preparaty o zawartości estrów etylowych kwasu krzemowego równej 10% wag. i ilości wytrąconego żelu SiO_2 około 100 g/l (Sarsil OH-100 i Funcosil-Steinfestiger 100) wnikają dość głęboko w przestrzeń porową, wykazując dużą zdolność penetracji. W wyniku ich kondensacji powszechnie tworzą się cienkie powłoki na ziarnach szkieletu skały. W ich obrębie stwierdzono obecność elementów częściowo krystalicznej struktury polimerów: form kulistych, włóknistych, blaszkowych i płytkowych. Utworzone w efekcie polikondensacji elementy włókniste są beładnie rozmieszczone i współwystępują z formami blaszkowymi niekiedy o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej (Fig. 3).

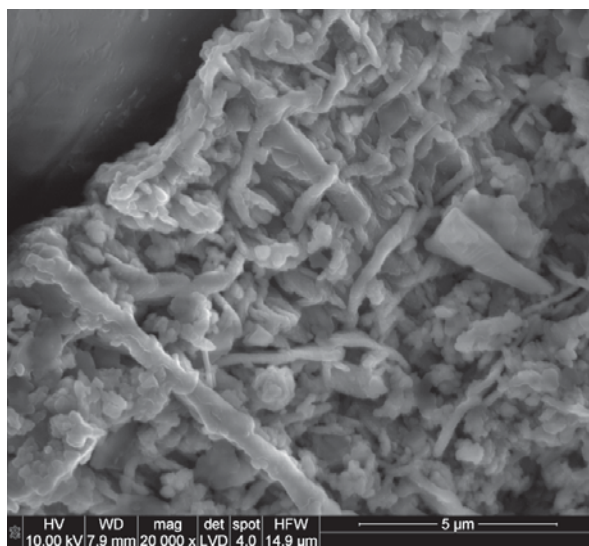


Fig. 3. Piaskowiec istebniański poddany wzmocnieniu strukturalnemu impregnatem Funcosil-Steinfestiger 100. Impregnująca substancja utworzyła drobne włókna i blaszki. Mikrofotografia SEM

Fig. 3. Itebna Sandstone after structural strengthening with Funcosil-Steinfestiger 100. Impregnating substance polymerized as fine fibers and flakes. SEM micrographs

Formy płytkowe wypełniają dość ściśle pory pomiędzy składnikami skały i wykazują z nimi dość dobrą współpracę w zakresie wzajemnych połączeń i sposobu wypełnienia przestrzeni porowej. Zwraca uwagę dość dobre wiązanie powstałych produktów ze sobą, natomiast charakterystyczny jest zupełny brak połączenia tych elementów z niektórymi ziarnami kwarcu, zwłaszcza posiadającymi gładkie, równe powierzchnie. Cząstki kondensatu wykazują rozmiary porównywalne lub tylko nieznacznie mniejsze od wielkości płytek i blaszek minerałów ilastych np. kaolinitu. Z tego też względu nie wnikają one w głąb pakietów, narastając tylko na ich obrzeżach. Połączenia składników kondensatów z minerałami ilastymi spoi-

wa skały są powszechne i wyraźne, brak jest odkształceń składników wywołanych naprężeniami lub skurczem. Wpływa to niewątpliwie korzystnie na zwięźłość skały.

W bardziej porowatych odmianach piaskowców np. w istebniańskim obecne są kuliste skupienia żelu przypominające popękane pęcherzyki. Podobne formy Koblischek (1996) uznał za niecałkowicie zhydrolizowany monomer. Formy takie powstają wówczas, gdy na skutek prawdopodobnie szybszego parowania kondensacja zachodzi szybciej niż hydroliza. Może wtedy wytworzyć się hydrofobowy żel zawierający jeszcze nie zhydrolizowane grupy etoksylo-
we. Nie ulegają one sieciowaniu, co uniemożliwia uzyskanie przez żel maksymalnej wytrzymałości mechanicznej (Domasłowski 1979).

PODSUMOWANIE

Jedną z podstawowych korzyści jakie zamierza się uzyskać w wyniku modyfikacji piaskowców związkami krzemooorganicznymi, jest poprawa ich własności technicznych. W pierwszym rzędzie wiąże się ona z uszczelnieniem struktury skały przez powstający żel krzemionkowy, a ponadto ze wzmocnieniem połączeń pomiędzy ziarnami skały, co pozwala spodziewać się poprawy jej cech mechanicznych. Z uwagi na właściwości samych polimerów, a szczególnie ich plastyczność, zauważalnej zmiany można oczekiwać zwłaszcza w przypadku wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie. Dodatek polimeru powinien także wpłynąć na wzrost odporności skały na ścieranie oraz wytrzymałości na ściskanie, co można wiązać z lepszą adhezją składników skały. Należy jednak podkreślić, że zmiana właściwości kamienia prowadząca do poprawy jego trwałości jest możliwa tylko w przypadku właściwego doboru rodzaju, ilości i sposobu wprowadzania polimerów w przestrzeń porową skały. Z tego względu warunkiem niezbędnym do poprawnego wykonania zabiegu impregnacji wzmacniającej jest znajomość budowy wewnętrznej skały i jej składu mineralnego.

Praca naukowa zrealizowana w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej, Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy nr N525 031 32/2907.

Praca była prezentowana na Sesji Naukowej organizowanej przez Katedrę Mineralogii, Petrografii i Geochemii pt. „90 lat Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii w AGH”.

LITERATURA

- Bromowicz J., 1992. Basen sedimentacyjny i obszary źródłowe piaskowców magurskich. *Zeszyty Naukowe AGH*, 54, 1–120.
- Bromowicz J., Gucik S., Magiera J., Moroz-Kopczyńska M., Nowak T.W. & Peszat C., 1976. Piaskowce karpackie, ich znaczenie surowcowe i perspektywy wykorzystania. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 2, 2, 3–95.
- Bromowicz J., Górniak K., Przysała G. & Rembiś M., 2001. Wyniki badań petrograficznych typowych litofacji zbiornikowych fliszu karpackiego. W: Kuśmierk J. (Ed.), Charakterystyka parametrów petrofizycznych fliszowych serii ropogazonośnych Karpat polskich. *Polish Journal of Mineral Resources*, 4, 31–76.

- Domasłowski W., 1979. Badania nad wzmacnianiem osłabionych i zdeintegrowanych partii w kamiennych obiektach zabytkowych. *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, 7, 91, 3–13.
- Domasłowski W. & Łukaszewicz J.W., 1988. *Possibilities of silica Application in Consolidation of Stone monuments*. VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Toruń 12–14.09.1988.
- Goins E.S., Wheeler G. & Wypyski M., 1996. Alkoxysilane film formation on quartz and calcite surfaces. W: Riederer J. (Ed.), *Eighth international congress on deterioration and conservation of stone*, Moller Druck und Verlag, Berlin, 1255–1264.
- Halperin B.I., Feng S. & Sen P.N., 1985. Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Expo. *Phys. Rev. Lett.*, 54, 2391–2394.
- Kamiński M., Peszat C. & Rutkowski J., 1967. Zmienność petrograficzna piaskowców karpackich i zagadnienie ich klasyfikacji. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 37, 499–508.
- Kamiński M., Peszat C., Rutkowski J. & Skoczyła-Ciszewska K., 1968. O wykształceniu i własnościach technicznych piaskowców godulskich. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 12, 3–80.
- Kita-Badak M., 1963. O możliwości wykorzystania piaskowców warstw istebniańskich z okolic Dobczyc. *Kwartalnik Geologiczny*, 7, 374–383.
- Moroz-Kopczyńska M., 1977. Litologia piaskowców krośnieńskich w obszarze między Istebną i Myślenicami w świetle ich wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych. *Prace Geologiczne*, 104, 1–58.
- Peace W., Mayhan K.G. & Montle J.F., 1973. Polymers from the Hydrolysis of Tetraethoxysilane. *Polymer*, 14, 420.
- Peszat C., 1999. Właściwości strukturalno-teksturalne i geneza spoiw węglanowych gruboławicowych piaskowców jednostki śląskiej (Polskie Karpaty fliszowe). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 15, 1, 65–104.
- Peszat C. & Buczek-Pułka M., 1984. Zmienność właściwości fizyczno-mechanicznych budowlanych piaskowców istebniańskich obszaru Karpat. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 10, 1, 5–34.
- Peszat C. & Wieser T., 1999. Mineral composition of matrix in thick-bedded Istebna Sandstones (The Polish Flysch Carpathians). *Mineralogia Polonica*, 30, 1, 73–84.
- Puterman M., Jansen B. & Kober H., 1996. Development of organosilicone-polyurethanes as stone preservation and consolidation materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1237–1242.
- Słomka T., 1995. Głębokomorska sedymentacja silikoklastyczna warstw godulskich Karpat. *Prace Geologiczne*, 139, 1–131.
- Ślącza A. & Unrug R., 1972. Ocena regionalnej i lokalnej zmienności składu piaskowców warstw krośnieńskich metodą analizy wariancyjnej. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 42, 4, 373–395.
- Wheeler G., 2005. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1–160.