РОСРЕСТАВРАЦИЯ

СТРУКТУРНОЕ УКРЕПЛЕНИЕ И ДОКОМПОНОВКА КАМНЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОСТАВАМИ

Методические рекомендации

МОСКВА 1992

Министерство культуры Российской Федерации

Проектный институт по реставрации памятников
истории и культуры "Спецпроектреставрация"

СТРУКТУРНОЕ УКРЕПЛЕНИЕ И ДОКОМПОНОВКА КАМНЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОСТАВАМИ

Методические рекомендации

Москва 1992

Библиотека ЦНРПМ

Методические рекомендации посвящены разработке кремнийорганических составов РКМ-1 и РКМ-2, предназначенных для структурного укрепления естественных каменных материалов различной природы.

Составы служат связующей основой для приготовления покрасок, декомпоновочной массы, используемой в работах по восполнению утраченных, в том числе сложнопрофильных, фрагментов памятников, заделке швов.

Работа подготовлена сотрудниками отраслевой лаборатории химии и химической технологии процессов реставрации и консервации памятников истории и культуры (научный руководитель В.С.Сошчик, старший научный сотрудник Н.Д.Румянцева, инженер В.Н.Ивашкина).

Методические рекомендации предназначены для инженерно-технических работников и рабочих специальных научно-реставрационных мастерских.

© Институт Спецпроектреставрация, 1992

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Как известно, разрушение камня является следствием комплекса физических, химических и биологических факторов. Наибольшее разрушающее действие на камень оказывает его увлажнение, связанное с выщелачиванием, проникновением газов и реакционноспособных компонентов окружающей среды внутрь материала и т.д. Разрушение камня вследствие химической коррозии обусловлено реакциями взаимодействия каменного материала с такими агрессивными составляющими окружающей среды, как двуокись азота, двуокись серы и др.

Основной задачей при защите памятника из камня от разрушительного действия окружающей среды является защита сооружений от влаги. Одним из способов влагозащиты является гидрофобизация. Улучшение прочностных характеристик каменных материалов связано с обработкой укрепляющими и гидрофобизирующими составами. Композиции этих составов могут быть на основе труднорастворимых гидроксидов алюминия, кремния, бария, кальция и т.д., на основе фторсиликатов, жидкого стекла, а также на основе органических полимеров, восков и кремнийорганических соединений.

В последние годы в практике реставрационных работ особое внимание уделяется исследованиям в области синтеза и применения кремнийорганических соединений различной природы из-за некоторых ценных свойств, присущих этому виду соединений: эластичности; способности образовывать тонкую прозрачную пленку, прочно удерживающуюся на поверхности; термостойкости; устойчивости к агрессивным средам и УФ-облучению. Химия кремнийорганических соединений является одним из перспективных направлений в практике реставрационно-консервационных работ. Однако предлагаемые в литературе реставрационные материалы часто позволяют решать лишь узкий круг проблем.

Материалы РКМ-I и РКМ-2, которым посвящена данная работа, позволяют эффективно решать проблемы гидрофобизации, структурного укрепления, заделки швов, трещин, сколов и выбоин, а также докомпоновки простых и сложнопрофильных деталей памятников из камня любой природы.

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Кремнийорганические составы РКМ-I и РКМ-2 предназначены для структурного укрепления естественных каменных материалов – песчаника, кирпича, глины-сырца, ракушечника – и для защиты их от атмосферного воздействия. Они служат связующей основой для докомпоновочной массы, используемой в работах по восполнению утраченных фрагментов из кирпича, глины-сырца, песчаника, известняка, ракушечника или их смесей.

Данные составы могут быть использованы:

– для приготовления массы, идущей на заделку швов (наполнитель: кирпич, глина-сырец, песчаник, керамзит, керамика и др.);

– для формования отдельных простых и сложнопрофильных фрагментов памятников архитектуры;

– для приготовления покрасок с добавлением соответствующих пигментов.

Состав РКМ-I не может быть рекомендован для укрепления и докомпоновки каменных материалов на основе карбонатных пород, в то время как состав РКМ-2 успешно зарекомендовал себя при проведении реставрационных работ на памятниках из камня карбонатных пород.

Составы обладают следующими достоинствами:

– улучшают физико-механические свойства укрепляемого материала;

– не изменяют цвет и фактуру укрепляемого камня;

– полимеризуются как на воздухе, так и под водой;

– имеют высокую проникающую способность (при общей пористости камня 30-35% глубина пропитки достигает I4 см);

– физико-механические свойства докомпоновочного материала можно регулировать процентным соотношением компонентов кремнийорганического состава и степенью помола наполнителя.

Кремнийорганические составы РКМ-I и РКМ-2 при полимеризации в структуре камня образуют кремнезем, что придает камню гидрофобные свойства; напряжение разрушения при сжатии увеличивается на 20%, при изгибе – на 7-I0%, солестойкость – в I,5 раза, морозостойкость – в 2 раза. Воздухо- и паропроницаемость практически не изменяются.

Физико-механические характеристики укрепленного составами камня и сырца приведены в табл. I и 2. В табл.3 приведены физико-механические характеристики кирпича, укрепленного составом КУС (Союзреставрация) и составами РКМ-I и РКМ-2.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Компоненты, общие для составов РКМ-I и РКМ-2: основной компонент связующего этилсиликат-40 (ЭТС) ; катализатор отверждения – подвижная жидкость слегка желтоватого цвета.

Наполнитель. Пигмент – сухой краситель.

Компоненты только для состава РКМ-I: полиметилсилоксан (ПМС)-смола КМ-9К – белый кристаллический полимер, ТУ 6-05-I0I-20-03. Хлороводородная кислота (ГОСТ 4209-77) – прозрачная жидкость с характерным запахом (она может быть заменена на 2М раствор серной кислоты, ГОСТ 4I82, при этом масса составляет 0,03-0,06% масс.).

Компонент только для состава РКМ-2: дифенилсиландиол (ДФСД)-белый кристаллический порошок, ТУ 6-02-623-76.

Таблица I

Сравнительные характеристики укрепленных и неукрепленных материалов

Образец	$\sigma_{сж.}$, МПа		$W_{поглощ.}$, %		μ, г/м·час·мм рт.ст.		Морозостойкость, циклы		Глубина пропитки, мм см	
	РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2
Глина-сырец										
Контрольный	2,0-2,5		-		0,0I70		-		-	
Укрепленный	I2,0	I3,0	8,2		0,0I66	0,0IB4	Более 50		2-3	2-4
Песчаник										
Контрольный	I0,0-I2,0		6,9		0,005753		30		-	
Укрепленный	I6,0	I7,0	2,5	3,4	0,005378	0,006740	Более 50		4-7	8-I0

Таблица 2

Физико-механические характеристики декомпоновочных масс в сравнении с естественным камнем (на примере кирпича)

Показатели	Ед. изм.	Декомпоновочный материал		
		Разработка Росреставрации	РКМ-I	РКМ-2
Пористость общая P	%	25,9-34,0	25,5-35,2	28,5-35,5
Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж.}$	МПа	5,7-7,0	I0,3-I3,2	I3,7-I5,0
Водопоглощение W	%	24,3-27,4	8,7-9,4	8,0-9,7
Коэффициент паропроницаемости μ	г/м·час·мм рт.ст.	$\geq$0,090	$\geq$0,0991	$\geq$0,0961
Коэффициент линейного температурного расширения	^{0}C-I	5,6I·I0^{-6} 6,05·I0^{-6}	6,2I·I0^{-6} 6,42·I0^{-6}	6,24·I0^{-6} 6,44·I0^{-6}
Морозостойкость	циклы	Не менее 50	Не менее 50	Не менее 50
Адгезия состава к кирпичной основе	МПа	0,49-0,55	0,29-0,35	0,28-0,45
Реакция водной вытяжки	pH	8,5-9	6-7	

Таблица 3

Физико-механические характеристики укрепляемого кирпича составом КУС (Союзреставрация) и составами РКМ-I и РКМ-2

Показатели	Ед. изм.	Состав КУС	Составы		Контрольный образец (непропитанный)
			РКМ-I	РКМ-2	
Напряжение разрушения при сжатии $\sigma_{сж.}$	МПа	I3,2	I5,0	I4,0	8,0-I0,0
Водопоглощение W	%	-	7,I	7,9	25,I
Паропроницаемость μ	г/м·час·мм рт.ст.	-	0,0096I	0,00997	0,0092I
Морозостойкость	циклы	25	Более 50	Более 50	Менее 20
Глубина пропитки	мм / см	2-3	5-8	4-6	-

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

РКМ-I. Измельчают в шаровой мельнице полиметилсилоксан до размеров частиц диаметром менее I мм.

Взвешивают на технических весах необходимое количество измельченного полиметилсилоксана и помещают в смеситель, затем дозируют мерной посудой необходимое количество этилсиликата-40 и переносят в смеситель. Перемешивают полиметилсилоксан и этилсиликат в смесителе до полного растворения полиметилсилоксана (при температуре I8-20^{0}С это время составляет 20-30 мин). В полученный раствор при перемешивании дозируют катализатор отверждения.

Соотношение компонентов - этилсиликата, полиметилсилоксана и катализатора составляет 9:I:0,05 (по массе). Доводят pH связующего до 4-5 2М раствором хлороводородной кислоты.

РКМ-2. Дозируют мерной посудой необходимое количество этилсиликата-40 и переносят в смеситель. Взвешивают на технических весах необходимое количество дифенилсиландиола и помещают в смеситель. Перемешивают этилсиликат-40 и дифенилсиландиол до полного растворения дифенилсиландиола (при температуре I8-20^{0}С это время составляет I5-20 мин). В полученный раствор при перемешивании дозируют катализатор отверждения.

Соотношение компонентов - этилсиликата, дифенилсиландиола и катализатора составляет 9,4:0,5:0,I.

Окончательное перемешивание обоих составов - РКМ-I и РКМ-2 - проводят в течение 5-7 мин. После перемешивания составы выгружают в промежуточную емкость, и они могут быть использованы для структурного укрепления или проведения докомпоновочных и формовочных работ.

Кремнийорганические составы после приготовления можно хранить лишь определенный срок: РКМ-I не более 24 часов, а РКМ-2 - не более 30 часов.

Контроль качества составов

Составы не должны содержать нерастворимые частицы: РКМ-I - полиметилсилоксана, а РКМ-2 - дифенилсиландиола. После перемешивания составы должны быть однородными.

Перед нанесением кремнийорганического состава на поверхность камня нужно проверить качество очистки поверхности. После нанесения состава необходимо держать под контролем внешний вид камня сразу после проведенной операции и затем через 2-3 недели. Также через 2-3 недели проверяют наличие гидрофобности смачиванием поверхности водой.

Оборудование и инструменты для приготовления составов РКМ-I и РКМ-2

Наименование	Назначение
I	2
Мельница шаровая МШ-I	Для помола полиметилсилоксана (для РКМ-I) или наполнителя дифенилсиландиола (для РКМ-2)

I	2
Сита металлические[x] № 025, № 05, № I, № I,25 (размер ячейки в свету 0,25х0,25мм, 0,5х0,5 мм, I,0хI,0 мм, I,25хI,25 мм)	Для рассева полиметилсилоксана и крошки наполнителя на фракции 0-0,25 мм, 0,25-0,5 мм, 0,5-I,0мм, I,0-I,25 мм
Емкость любая на 0,5-I,0 кг	Для взвешивания полиметилсилоксана и дифенилсиландиола
Емкость полиэтиленовая или оцинкованная на 5-I0 кг	Для взвешивания этилсиликата
Весы технические	Для взвешивания компонентов связующего или наполнителя
Смеситель (любой, способный дать быстрое и однородное смешение компонентов связующего)	Для смешения компонентов связующего
Мерный цилиндр или стакан на I00 мл	Для отмера определенного количества катализатора и кислоты
Емкость	Для приема смеси из смесителя
Вибросток	Для приготовления смеси кремнийорганического состава с наполнителем
Емкость	Для приема композиционной массы
Ареометр	Для контроля вязкости кремнийорганического состава
Краскопульт или кисти (типа КМ диаметром 20-60 мм, ГОСТ I0597-80)	Для нанесения кремнийорганического состава на укрепляемую поверхность
Инструменты и материал (ветошь) для обслуживания оборудования	Для работы и очистки применяемого оборудования
Спецодежда, резиновые перчатки, фартуки, маски и сапоги	Для защиты от попадания смеси на открытые участки тела

x/ Дифенилсиландиол (для состава РКМ-2) поставляется заводом-изготовителем в измельченном виде и не требует рассева.

Подготовительные работы

Кремнийорганический состав наносят на чистую и сухую поверхность камня.

Очистку поверхности камня до здоровой основы от пыли и продуктов руинирования проводят губками и волосяными щетками. Промывку поверхности делают сначала мыльной, а затем чистой водой. При больших объемах работ целесообразна пароструйная очистка.

При проведении работ по докомпоновке поверхность камня зачищают, пропитывают кремнийорганическим составом и затем проводят работы по восполнению утраченных фрагментов. Доделочная масса приготавливается небольшими порциями, рассчитанными на работу в течение одного часа.

Если степень разрушения камня не позволяет осуществить очистку поверхности без значительных потерь, предварительно проводят укрепление составом, а затем через 2-3 недели поверхность камня очищают.

Подготовительные работы выполняют в соответствии с рекомендациями специалиста-технолога и под контролем прораба участка. Акт о выполнении подготовительных работ, подписанный специалистом-технологом, служит разрешением на проведение основных работ по структурному укреплению и докомпоновке.

Условия проведения работ

Работы проводятся при температуре от 5 до 35°С.

Во время проведения работ не допускают попадания потока воды на поверхность камня для предотвращения смывания кремнийорганического состава или докомпоновочного фрагмента.

Перед основными работами проводят предварительные экспериментальные: на специально выбранном участке площадью I м^2 делают пробное укрепление для определения расхода состава и количества пропиток.

Технология нанесения состава

После составления заключения о состоянии поверхности, проведения подготовительных и экспериментальных работ приступают к нанесению кремнийорганического состава.

Состав наносят краскопультом или кистью равномерно 3-5 раз, в зависимости от пористости и степени разрушения камня по мере впитывания с интервалом 5-10 мин, что определяется конкретно для каждой поверхности.

Нанесение состава проводят до полного насыщения, о чем свидетельствует появление блеска от избытка состава на поверхности камня. Избыток кремнийорганического состава удаляют ветошью.

При заделке щелей, трещин и неровностей поверхность обрабатывают кремнийорганическим составом до наступления момента медленного исчезновения состава с поверхности камня. Затем в соотношении 1:4 добавляют в кремнийорганический состав пыль из материала камня, тщательно перемешивают и заполняют щели и неровности щетками и кистями. С первым слоем на поверхность наносят лишь кремнийорганический состав с мелкой пылью в качестве наполнителя (0,25х0,25 мм), способной заполнить наиболее тонкие волосяные трещины. Далее возможно введение более крупных частиц наполнителя (0,50х0,50 мм). Поверхность выравнивают.

После окончательного заполнения трещин и выравнивания поверхностей необходима выдержка для предварительного схватывания состава на воздухе в течение 1-2 суток. В этом промежутке времени (желательно после 6 часов от начала схватывания состава на воздухе) возможна зачистка, выравнивание поверхности, имитация фактуры. После схватывания состава поверхность практически обработке не поддается. Окончательное отверждение, закрепление поверхности и укрепляющих составов происходит на открытом воздухе в течение 20 суток.

При изготовлении сложнопрофильных изделий и архитектурных фрагментов в связующий состав при работающей мешалке вводят наполнитель в пропорции 1:7 или 1:8. Гранулометрический состав подбирают таким образом, чтобы паропроницаемость докомпоновочного материала была близкой к указанным характеристикам основного материала (табл.4).

Приготовленную массу наносят на разрушенный участок и специальным инструментом придают докомпононке нужную форму.

Композиционную массу однородной консистенции закладывают в форму, предварительно обработанную смазочным материалом (вазелиновое масло, ГОСТ 3164-54), и уплотняют на вибраторе в течение 2-5 мин.

При вибрации масса легко заполняет формы любой конфигурации и уплотняется. Через 20-30 мин начинается схватывание и твердение массы, продолжающееся приблизительно 20 суток.

По окончании отверждения отливку извлекают из формы, выдерживают при комнатной температуре в течение одних суток и далее используют по назначению.

Внимание! Приготовленную массу для сохранения однородности периодически (через 15-20 мин) перемешивают.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ СОСТАВОВ

Помещение, где проводится работа, должно быть обеспечено приточно-вытяжной вентиляцией. Состав можно готовить и на открытом воздухе.

Рабочие, занятые приготовлением составов, должны быть специально проинструктированы по вопросам техники безопасности (ТБ) при работе на указанном оборудовании и с применяемыми компонентами. Их роспись должна быть в журнале ТБ. Рабочих обеспечивают спецодеждой (халатом), резиновыми перчатками, фартуками, масками и сапогами.

Таблица 4

Пористость, водопоглощение и коэффициент паропроницаемости в зависимости от степени помола

Наполнитель	Степень помола, мк	P, %		W, %		$\mu \cdot 10^{+3}$ г/м·час·мм рт.ст.	
		РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2
I	2	3	4	5	6	7	8
Кирпич	I000–I250	35,2	34,0	9,4	8,6	9,9I0	9,69
Кирпич	500–200	26,I	25,0	9,I	8,0	8,960	9,6I
Кирпич	200–I60	25,5	24,6	8,7	7,6	8,650	9,57
Кирпич	50% (I) + 50% (3)	29,8	27,4	9,3	8,5	9,280	9,4I
Кирпич	50% (I) + 50% (3)	28,I	27,0	9,2	8,I	9,I20	9,28
Кирпич	50% (2) + 50% (3)	25,6	25,0	9,0	7,4	8,8I0	8,94
Сырец	I000–I250	36,4	34,0	I3,2	I3,0	I4,I2	I4,32
Сырец	500–200	29,0	33,I	I2,8	I2,4	I2,70	I2,78
Сырец	200–I60	27,5	26,4	I2,3	I2,0	I2,I2	I2,99
Сырец	50% (7) + 50% (8)	33,I	3I,0	I3,0	I2,8	I3,25	I3,00

Продолжение табл.4

I	2	3	4	5	6	7	8
Сырец	50% (7) + 50% (9)	3I,3	30,0	I2,9	I2,2	I2,9I	I3,22
Сырец	50% (8) + 50% (9)	28,3	27,0	I2,6	II,9	I2,3	I2,78
Песчаник	I250–I000	27,3	26,4	5,I	5,0	7,I80	7,64
Песчаник	500–200	25,8	25,0	4,9	4,6	6,620	6,74
Песчаник	200–I60	24,I	23,7	4,4	4,4	6,400	6,67
Песчаник	50% (I3) + 50% (I4)	26,9	26,0	5,0	4,8	6,860	6,92
Песчаник	50% (I3) + 50% (I5)	26,2	25,4	4,95	4,4	6,6I0	6,78
Песчаник	50% (I4) + 50% (I5)	25,2	24,4	4,8	4,3	6,550	6,64

К работе с кремнийорганическими соединениями не допускаются лица моложе 18 лет.

Технологические операции надлежит выполнять, соблюдая правила техники безопасности согласно СНиП III-4-80 "Техника безопасности в строительстве"; ГОСТ 12-3-005-75 "Работы окрасочные, общие требования безопасности"; "Правила безопасности в химической промышленности ПБХП-74".

Запрещается принимать пищу в помещениях, где хранят или приготавливают кремнийорганические составы.

При попадании на открытые части тела кремнийорганических составов их необходимо смыть водой с мылом.

Кремнийорганические составы являются неопасными в пожарном отношении, однако в местах их хранения и работы с ними запрещено курение и применение открытого огня.

Ответственность за соблюдение правил и норм ТБ возлагается на производителя работ.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РАБОТ

При проведении работ по структурному укреплению кремнийорганическим составом обязательному контролю подлежат:

условия производства работ (осадки, температура и др.);

технология приготовления состава;

качество очистки поверхности камня (акт подготовительных работ);

технология нанесения состава.

Непосредственно после нанесения состава необходимо визуально контролировать внешний вид камня, не допуская изменения цвета и фактуры. Повторную проверку следует провести через 2-3 недели.

Через 2-3 недели нужно проверить наличие гидрофобных свойств, смачивая обработанную поверхность водой.

Приемка работ свидетельствуется актом производства работ (см. Технологический журнал).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

на производство работ по структурному укреплению камня и по докомпоновке отдельных фрагментов кремнийорганическими составами РКМ-1 и РКМ-2

1. Название объекта, укрепляемые или докомпоновочные части памятника, общая площадь обрабатываемой поверхности _____

_____

2. Организация, ведущая производство работ _____

_____

(СНРПМ, участок, бригада)

3. Дата начала и окончания ведения журнала,

подпись ответственного лица _____

4. Подготовительные работы _____

(дата и условия проведения, перечень

_____

работ; дата и № акта приемки, подпись ответственного лица)

5. Предварительные экспериментальные работы _____

_____

(расположение экспериментального участка, расход состава, л/м^2)

6. Характеристики основного процесса укрепления

Дата	Укрепляемая или докомпоновочная часть памятника и ее площадь в м^2	Расход состава в л	Способ нанесения состава	Атмосферные условия	№ акта на скрытые работы	Контроль качества работ	Примечания x/
I	2	3	4	5	6	7	8

x/ Замечания производителя работ, касающиеся условий, технологии и оценки эффективности проведения работ (появление брака).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ С МАТЕРИАЛОМ ПАМЯТНИКА

Изучение свойств кремнийорганических композиций различной функциональности позволило реализовать правильный подход к синтезу реставрационных материалов с регулируемыми прочностными и эксплуатационными свойствами. Проведенные комплексные исследования по определению эффективности предлагаемых материалов включают изучение адгезионного взаимодействия кремнийорганических материалов РКМ-I и РКМ-2 с материалами памятников; исследование физико-химических превращений указанных материалов при температурно-влажностном старении и действии УФ-облучения и агрессивных сред; оценку совместной работы реставрируемого камня с кремнийорганическими материалами как единой многослойной конструкции в в условиях эксплуатации.

Исследования показали, что величины сил адгезионного взаимодействия разработанных материалов с материалами памятников обеспечивают их плотное взаимное сцепление, зона контакта природного материала и докомпоновочной массы не имеет зазоров, трещин, усадки и других нарушений. Связующий реставрационный материал из новодела частично проникает в пористую структуру естественного камня, при этом одновременно происходит и частичное укрепление поверхности камня; фазовые и усадочные трещины в объеме камня отсутствуют. Следует отметить, что при приложении определенных усилий отрыв докомпоновочного материала происходит по новоделу и разрушения поверхности естественного камня в зоне контакта не наблюдается.

Для правильного подхода к вопросам прогнозирования гарантийных сроков службы реставрационного материала весьма важным является выяснение процессов старения, протекающих в кремнийорганическом материале, и их влияния на прочностные и эксплуатационные характеристики реставрационных образцов. Гарантийные сроки хранения материалов РКМ-I и РКМ-2 в различных температурно-влажностных условиях приведены в табл.5.

Таблица 5

Гарантийные сроки хранения материалов РКМ-I и РКМ-2

Наполнитель	Температура, °С	Влажностные условия хранения, %			
		0		75	
		РКМ-I	РКМ-2	РКМ-I	РКМ-2
Песчаник	0	I65	I80	57	64
	I0	65	90	26	30
Кирпич	0	66	78	24	30
	I0	30	4I	II	I4
Сырец	0	32	40	I5	I7
	I0	I8	26	8	I0
Ракушечник	0	88	I02	30	38
	I0	48	60	I6	22

Предлагаемые реставрационные материалы серии РКМ устойчивы к УФ-облучению и агрессивным средам. В начальный период воздействия напряжение разрушения при сжатии и изгибе увеличивается приблизительно на 5-8% вследствие каталитического действия кислотности или УФ-облучения на процесс структурирования кремнийорганического связующего. На параметры, отвечающие за влагоемкость системы, УФ-облучение и кислотность практически влияния не оказывают. Предлагаемые материалы морозостойки и солестойки.

При составлении оптимальных рецептур и определении режимов получения полимерных покрытий необходимо знать закономерности возникновения и изменения внутренних напряжений как одного из критериев долговечности реставрированных каменных памятников. Материалы РКМ-I и РКМ-2 обладают сравнительно небольшими величинами внутренних напряжений, примерно 0,5-I,0 МПа при выдерживании в течение 30-40 суток при температуре 60°С.

Необходимо отметить, что, наряду с наличием гидрофобизирующих и укрепляющих свойств, материалы не изменяют цвета и фактуры обрабатываемой поверхности.

Как известно, при реставрации памятников замену утраченных фрагментов проводят по эстетическим признакам. Однако во избежание последующих разрушений и для обеспечения долговечности заменяющий камень должен быть близким к основному монолиту по прочностным характеристикам, водотермическим и физическим свойствам. Искусственный материал, имитирующий камень, получают смешиванием твердого наполнителя и жидкого связующего раствора материалов серии РКМ.

Следует отметить, что для обеспечения необходимой цветовой гаммы, стабильных прочностных и эксплуатационных характеристик возможно комбинирование наполнителя.

Для решения проблемы повышения стабильности кремнийорганических полимерных материалов, увеличения их надежной эксплуатации и повышения качества изделий на их основе проведено детальное изучение состава продуктов деструкции и определена взаимосвязь их с прочностными характеристиками, водопоглощением, соле- и морозостойкостью, светостойкостью, пористостью и паропроницаемостью.

Исследования показали, что при фотостарении введение катализатора в полимерное связующее предотвращает или резко снижает деструкцию компонентов смеси. Следует отметить также, что при длительном воздействии температуры, влажности, УФ-облучения, наряду с процессами поликонденсации алкоксилоксанов, протекают и процессы взаимодействия между собой функциональных групп, о чем свидетельствует, например, наличие следов бутанола и толуола. Продукты деструкции вследствие своей химической природы и следового количества не вызывают разрушения материала камня или закупоривания пор.

Известно, что определяющее влияние на разрушающее напряжение, водопоглощение, пористость, паропроницаемость оказывает структура полимера в объеме камня. Изучение влияния, действия факторов окружающей среды на превращения полимерного связующего позволило сделать вывод, что при воздействии температуры, влажности, ультрафиолетового облучения и агрессивных сред идет процесс структурирования и образования новых силоксановых связей, оказывающих экранирующее влияние на действие перечисленных факторов. Иллюстрирует этот вывод табл.6.

Таблица 6

Влияние различных факторов на степень полимеризации кремнийорганического связующего

Испытания	Исходный	Термовлажн. старения	УФ-облучение	Действие		
				H_2SO_4	HNO_3	NH_4OH
Степень полимеризации кремнийорганического связующего	91	97	95	97	96	96

Проведенные натурно-экспериментальные работы по воополнению утраченных фрагментов и структурному укреплению памятников в различных регионах страны показали перспективность использования разработанных составов, так как последние обладают хорошей укрепляющей способностью, не изменяют цвета и фактуры обрабатываемой поверхности, докомпоновочные фрагменты хорошо сочетаются по своим характеристикам и внешнему виду с основным памятником.

Исследование состояния полимерного связующего на границе раздела с материалом камня в условиях воздействия отрицательных температур и засаливания показало, что водопоглощение образцов, пропитанных укрепляющим составом и подвергнутых воздействию отрицательных температур, увеличивается незначительно, разрушающее

напряжение при сжатии несколько снижается. Засаливание образцов не приводит к увеличению водопоглощения до и после воздействия циклов замораживания. Прочность образцов практически не изменяется (табл. 7, 8).

Таблица 7

Разрушающее напряжение при сжатии и водопоглощение образцов кирпича и песчаника

Материал	$\sigma_{сж.}$, МПа / W, %		
	До воздействия градиента температур	Градиент температур вдоль пропитки	Градиент температур перпендикулярно пропитке
Кирпич	I4,0/6,2	I3,8/6,3	I3,8/6,3
Песчаник	I9,0/5,6	I8,8/5,4	I8,8/5,4

Таблица 8

Величина водопоглощения и разрушающего напряжения при сжатии при различном режиме засаливания

Измеряемые параметры	Образец I	Образец 2	После 30 циклов замораживания	
			Образец I	Образец 2
W, %	6,4	6,4	6,6	6,6
$\sigma_{сж.}$, МПа	I3,6	I3,7	I3,2	I3,2

Примечание. Рецептура образца № I: кирпич+домазка; наполнитель – кирпич со степенью измельчения, обеспечивающей водопоглощение и разрушающее напряжение при сжатии, идентичные аналогичным величинам образца естественного камня. Образец № I в течение I5 суток подвергали засаливанию в I4%-ном растворе сульфата натрия. На предварительно засоленный в I4%-ном растворе сульфата натрия кирпич (образец № 2) наносили домазку.

Исследования показали перспективность применения разработанных кремнийорганических составов для структурного укрепления и гидрофобизации руинированных образцов и изготовления докомпоновочной массы, заменяющей утраченные фрагменты.

Приложение

ПРОВЕДЕНИЕ РЕСТАВРАЦИОННО-КОНСЕРВАЦИОННЫХ РАБОТ НА ТЕРРИТОРИИ ПРИЧЕРНОМОРСКОГО АНТИЧНОГО ГОРОДА И НА ДРУГИХ ПАМЯТНИКАХ

Разработанные материалы удачно прошли экспериментально-научные испытания на памятниках из камня различной природы и степени разрушения в различных климатических зонах. Проведению реставрационных работ предшествовала оценка состава, свойств и степени разрушения каменных памятников.

Работы по восполнению утраченных фрагментов проведены на территории древнегреческого города Ольвия (Урсина) на участке Западный Теменос. В состав работ входила оценка состояния памятника и заключение о необходимых реставрационно-консервационных действиях. Часть участка открыта в I990-I99I гг. и представляет собой остатки монументальной постройки общественно-культового сооружения середины У – конца IУ вв. до н.э. Это фрагмент основания западной стены сооружения, состоящий из двух плит, насухо пригнанных одна к другой и уложенных на плотном глинистом слое. Камень – ракушечник желтоватого цвета, пористый, подвергающийся сильному выветриванию. Степень разрушения: видны следы выветривания, отдельные сколы больших размеров, небольшие трещины; плиты расслоились, между ними образовался слой земли толщиной примерно 4 см. В древности плита была распилена с небольшой подтеской.

Другой участок памятника – фрагмент основания северной стены монументального сооружения – состоит из одной большой плиты и трех бутовых камней, подложенных для выравнивания кладки с тыльной стороны стены. Плита и камни также уложены на плотный темный глинистый слой, камень – ракушечник бледно-желтого цвета. Бутовые камни: два – ракушечник, один – плитняк зеленоватого цвета. На поверхности плиты заметны отдельные повреждения в виде сколов, эрозия горизонтальной и боковых частей, на бутовых камнях – эрозия поверхностей.

Часть кладки перегораживает два помещения монументального сооружения. От перегородки сохранились нижние плиты, уложенные на плотном темном глинистом слое, и небольшой фрагмент от второго ряда кладки, состоящей из двух вертикально поставленных плит, между которыми находятся мелкие камни на глинистом растворе. Разрушения: следы выветривания, трещины, эрозия, сколы. Характер кладки, при котором отдельные плиты находятся глубже остальных, вынуждал к устройству цементно-вертикальной подушки для их укрепления.

У большого фрагмента северной стены сохранились три ряда каменных плит, в древности насухо пригнанных одна к другой (со временем между ними образовались щели в I-I,5 см). Кладка с одной стороны выложена хорошо обработанными каменными плитами, с другой – в несколько слоев бутовыми камнями, среди которых ракушечник, плотный известняк, мрамор, зеленоватый плитняк. Бутовые камни уложены на земляном растворе, что приводит к его быстрому вымыванию и разрушению кладки.

На реставрационном участке находится уникальный для античных городов Северного Причерноморья датированный У-IУ в. до н.э. ступенчатый алтарь для возлияний. С 1986 г. он находится в открытом экспонировании; реставрационные работы на алтаре по укреплению и консервации не проводились. Степень сохранности ракушечника, из которого сложен алтарь: деформация плит, проседание восточной части, повлекшее за собой образование щелей между камнями. Алтарь более 300 лет находился на открытом воздухе, из-за чего камни подверглись сильному выветриванию. Верхние плиты расколоты, в некоторых местах имеются большие сколы. С северо-западной стороны архитектурный декор почти совсем уничтожен в результате выветривания. На поверхности камня образовались большие раковины от выветривания, эрозия, наносы грязи, обширное зарастание мхами и лишайниками. С 1986 по 1991 г. наблюдается увеличение степени эрозии, появление новых трещин. Вертикальные плиты алтаря также подверглись разрушению: большие раковины от выветривания, сколы, трещины, обильное зарастание мхами и лишайниками. Ступени алтаря (плотный известняк) подверглись разрушению в меньшей степени, однако имеются также раковины, трещины, сколы.

Еще один участок (Р-25) раскапывается с 1982 г. Он открыт в 1985-1987 гг. и представляет собой остатки ордерной постройки (возможно храма) I-II вв. н.э. Позднее постройка была перекрыта помещениями жилого дома (в III в. н.э.). От храма сохранился только нижний фундаментный ряд с колоннами и подтесками под них.

Камень – тесаные известняковые плиты. Камни вымостки, примыкающие к кладке, также известняковые, плохой сохранности. Три кладки жилого дома III в. н.э. сложены из известняковых плит и известнякового бута на глинистом растворе, часть которого совершенно обрушилась вместе с верхними рядами кладок.

Кладки трудоемки для обработки, поскольку преобладает камень маленького размера, в то время как щели между камнями большие. Состояние кладки до момента консервации следует признать аварийным из-за длительного пребывания под открытым небом. Раскрываемый комплекс представляет большой интерес, поскольку помогает проследить различные строительные периоды в истории города наименее изученного отрезка времени – первых веков нашей эры.

Участок НГС (нижний город северный) – подвалы и помещения эллинистического времени конца IУ – II вв. до н.э. Раскрыт южный фасад стены одного из помещений, который выходит на вымостку дворика, выложенного необработанным камнем-ракушечником на глинистом растворе (очень большое количество раствора). Кладка разрушена. Подвальное помещение – квадровая кладка – большие щели, подмыв грунта приводят к смещению блоков кладки.

Исследования состояния материалов памятников показали, что камень кладок плит имеет в основном пористую кавернозную поверхность, легко адсорбирующую пыль и влагу, что является основой образования первоначального почвенного слоя и способствует интенсивному росту биорастительности – мхов, лишайников и других растений.

Петрографические исследования показали, что камень кладки древних сооружений предоставлен известняком-ракушечником нескольких типов, различающихся по виду и размеру слагающих их остатков фауны. Большая часть камня кладки выполнена из известняка, состоящего из остатков фауны (до 2 см размером), неплотно спрессованных и скрепленных агрегатами скрытокристаллического кальцита со следами ожелезнения.

Этот тип известняка-ракушечника имеет интенсивно желтый цвет, легко подвергается разрушению в процессе выветривания. Отмечается большое количество каверн (иногда размером до 7-8 см в длину и нескольких сантиметров в глубину) из-за того, что на поверхности известняка растут мхи и лишайники. Со временем поверхность камня этого типа приобретает ноздреватый, изъеденный характер, не соответствующий первоначальному облику камня и нарушающий целостность восприятия внешнего вида сооружения.

Другой тип ракушечника представлен более плотно спрессованными остатками фауны. Он имеет бело-кремовый цвет и подвержен сплошному зарастанию лишайниками. На поверхности камня просматриваются следы многолетнего зарастания лишайниками (черного цвета – отмершие, желто-серого – вновь образовавшиеся).

В объеме кладки древних сооружений встречаются различные виды известняков-ракушечников. С этим фактором связана неоднородность выветривания и зарастания биорастительностью поверхности камня сооружений. Для предотвращения разрушения в результате выветривания требуется общее уплотнение и выравнивание поверхности камня с заделкой трещин, сколов, выбоин и каверн.

Ниже приводится описание последовательности проведения реставрационно-консервационных работ и их оценка на отдельных объектах.

Установлено, что для более полного проникновения консервационного состава в объем материала памятника необходима тщательная зачистка поверхности от грязи и продуктов коррозии и биоповреждений (мхов, лишайников) до здоровой основы камня.

Разработана схема реставрационно-консервационных работ с учетом проведенных исследований состояния, состава и свойств материалов памятника. Она предусматривает:

зачистку швов и поверхности камня от загрязнений, биоповреждений и продуктов коррозии;

многократную промывку поверхности камня смесью 5%-ного мыльного раствора с содой и затем промывку чистой водой;

высушивание поверхности до полного удаления открытой и капиллярной влаги;

заделку трещин, сколов, каверн и выбоин на поверхности камня и швов между блоками камня;

биообработку, структурное укрепление и гидрофобную обработку поверхности камня.

На основании этих исследований и с учетом рекомендаций по составу и технологии применения разработанных реставрационных составов проведен цикл работ по структурному укреплению, выполнению гидрофобизаций и биозащите.

При реставрационно-консервационных работах на участке Ольвия – Западный Теменос использовали кремнийорганический материал РКМ-2. Была проведена тщательная сухая зачистка поверхностей сооружений до здоровой основы от продуктов коррозии камня, многочисленных наслоений спрессованной земли и глины, а также мхов и лишайников. Зачистку проводили при помощи волосяных и железных

щеток, а также скальпеля и ножа. После удаления продуктов коррозии камня, мхов, лишайников, земли и глины сухим способом поверхность памятников 2-3 раза промывали 5%-ным мыльным раствором с интервалом промывок 20-30 мин (для размягчения остатков загрязнений). Затем мыльный раствор тщательно (не менее 2-3 раз) смывали водой. После очистки поверхности камня необходима ее тщательная просушка до полного удаления влаги и раскрытия пор.

Следующим этапом проведения реставрационно-консервационных работ является биообработка поверхности с целью защиты камня от повреждений мхами, лишайниками и другой флорой. Для этих целей предложено использовать 3%-ный раствор на основе органооловянных оснований. Обработку биоцидным раствором проводили с помощью волосяных щеток 2-3 раза с интервалом в 20-30 мин до полного поглощения биоцидного раствора поверхностью камня. После проведения биообработки необходима тщательная просушка камня до полного удаления воды и других летучих продуктов (при температуре 30^{0}С это время составляет не менее 24-36 часов).

Структурное укрепление и гидрофобизацию каменных сооружений проводили кремнийорганическим составом РКМ-2, приготовленным в соответствии с разработанными рекомендациями.

Для этого смешивали в специальной емкости этилсиликат и дифенилсиландиол в соотношении 9,4:0,5 и тщательно перемешивали до полного растворения, затем осторожно вводили при постоянном перемешивании катализатор отверждения (соотношение компонентов 9,4:0,5:0,1). Материал РКМ-2 наносили на поверхность камня волосяной щеткой до полного впитывания. Обработку проводили не менее 3 раз с интервалом 10-12 часов для формирования тонкого и равномерного гидрофобизирующего слоя.

Последним этапом работы было восполнение утраченных фрагментов, заделка швов и трещин. Высококомпозиционную массу готовили, добавляя в кремнийорганическое связующее РКМ-2 наполнитель

(измельченный камень-ракушечник одинакового цвета и состава с основным монолитом) в соотношении 80-90% к общей массе состава. Заполнение и зачистку швов и трещин проводили с помощью щеток и скальпеля. Таким образом, проведены работы по докомпоновке и заделке трещин фрагмента основания западной стены сооружения; заделке трещин, выравниванию сколов и закреплению бутовых камней фрагмента основания северной стены; переложена часть кладки стены, перегораживающей два помещения монументального сооружения; заделаны многочисленные каверны, трещины, швы, выровнены сколы и переложен верхний венец алтаря; заделаны швы и трещины жертвенника. После работ по восполнению утраченных фрагментов проведена повторная гидрофобизация каменных сооружений памятника Западный Теменос.

Реставрационно-консервационные работы на участках Р-25 и НГС с целью их структурного укрепления и гидрофобизации проводили также с использованием кремнийорганического материала РКМ-2 по описанной выше схеме.

С использованием кремнийорганического материала РКМ-1 в 1982 г. проведены работы по структурному укреплению, докомпоновке фрагмента кирпичной стены и частичной заделке швов историко-археологического памятника "Гиссарская крепость". Швы представляли сильно засоленные и руинированные участки. Проведена зачистка швов от солей и продуктов коррозии. В качестве наполнителя в полимерное связующее добавляли корродированный материал швов в количестве 80% от массы полимерного связующего. Швы плотно скреплены с каменной кладкой, цвет и фактура восполненных фрагментов удачно сочетаются с материалом основного памятника, самовыделение на реставрированных участках отсутствует.

В этнографическом музее Тбилиси материалом РКМ-I проведены реставрационно-консервационные работы по структурному укреплению и гидрофобизации каменного столба (материал - песчаник). Материалами РКМ-I и РКМ-2 проведено укрепление и гидрофобизация стен Давидгареджиа и крепости Уплисцихе, восполнение утраченного фрагмента стены городища Дзалиси. Цвет и фактура памятников не нарушены; укрепляющий и гидрофобизирующий эффект в пределах 20-25%.

С применением кремнийорганических материалов РКМ-I и РКМ-2 выполнен большой объем реставрационно-консервационных мероприятий по заделке швов, структурному укреплению и гидрофобизации помещений древнегреческого городища Горгиппия (г.Анапа). Укрепление проведено в условиях обильного подсоса грунтовых вод. Климатические условия региона привели к сильному разрушению отдельных фрагментов памятника, зарастанию мхами и лишайниками, растрескиванию и деформации. Проведена предварительная очистка участков памятника от мхов, лишайников и продуктов коррозии. Следует отметить, что участки, пропитанные разработанными кремнийорганическими материалами, приобретают биостойкость; упрочняющий и гидрофобизирующий эффект достигает 30%; цвет и фактура памятника не нарушены.

Разработанные материалы были также использованы для проведения работ по восполнению утраченных фрагментов каменных изваяний в г.Днепропетровске (материал памятника - песчаник) и для укрепления кирпичной стены трапезной Иосифо-Волоколамского монастыря. Наблюдения показали хорошую совместимость докомпоновки с основным монолитом и позволили скорректировать технологию применения разработанного высоконаполненного композиционного материала.

Наблюдения за реставрированными участками показали перспективность разработанного материала.

Высокие и стабильные прочностные и эксплуатационные характеристики материалов серии РКМ как в исходном состоянии, так и в условиях интенсивного воздействия температурно-влажностных сред, УФ-облучения и агрессивных сред обеспечивают перспективность их применения для реставрационно-консервационных работ на памятниках из камня любой природы и степени разрушения в различных климатических зонах страны.

За разъяснениями, касающимися технологии изготовления и применения реставрационных составов, обращаться по адресу: I25820, Москва, А-47, Миусская пл., 9, МХТИ им. Д.И.Менделеева, кафедра аналитической химии. доц. Румянцева Н.Д.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Аннотированный библиографический указатель отечественной и иностранной литературы по вопросам исследования, консервации и реставрации произведений искусства и памятников культуры./ ВНИИР. - М., 1987 - 290 с.

Викторов А.М., Звягинцев Л.И. Белый камень. - М.: Наука, 1981 - 119 с.

Виноградская Е.А., Брук М.Г., Вдовина А.А. Прогнозирование гарантийных сроков хранения полимерных изделий.//Пластмассы. - 1977 - № 6 - С. 51-52.

Воробьев В.Н. Ускоренные испытания полимерных материалов и изделий на тепловлажностные старения.//Пластмассы. - 1983 - № 8 - С. 15-17.

Методика и технология консервации и реставрации памятников истории и культуры.//Сб.трудов НМС по охране памятников культуры. - М., 1988 - С. 5-13; с. 82-87.

Методические указания по технологии структурного укрепления известняка и песчаника кремнийорганическим составом КУС./ Союзреставрация. - М., 1987 - 15 с.

Никитин М.К., Шадрин С.А. Применение кремнийорганических материалов в реставрации памятников истории и культуры: Кремнийорганические соединения и материалы на их основе.//Труды V совещания по химии и практическому применению КОС. - Л.: Наука, 1984 - С. 231-238.

Павлов Н.Н., Саде В.А. и др. Режимы искусственного старения некоторых термопластов.//Пластмассы. - 1980 - № 7 - С. 25-28.

Рохов Е.Д. Мир кремния. - Пер. с англ. /Под ред. д.т.н. М.В.Соболевского. - М.: Химия, 1990 - 152 с.

Сизов Б.Т., Постникова Т.В. Проблемы структурного укрепления камня в памятниках архитектуры и оценка эффективности различных способов укрепления. - М., 1982 - 47 с.

Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. и др. Олигоорганосилоксаны. - М.: Химия, 1985 - 264 с.

Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. - М.: Химия, 1983.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общие сведения	3
Назначение и область применения	4
Исходные материалы	5
Технология приготовления кремнийорганических составов	8
Контроль качества составов	9
Оборудование и инструменты для приготовления составов РКМ-I и РКМ-2	9
Подготовительные работы	II
Условия проведения работ	II
Технология нанесения состава	I2
Техника безопасности при работе по приготовлению составов	I3
Контроль качества работ	I6
Взаимодействие кремнийорганических составов с материалом памятника	I8
Приложение. Проведение реставрационно-консервационных работ на территории причерноморского античного города и на других памятниках	23
Литература	32

Румянцева Нелли Даниловна,
Осипчик Владимир Семенович

Структурное укрепление и докомпоновка камня кремнийорганическими составами. Методические рекомендации

Редактор И.П.Кирьянова
Корректор Т.А.Ушакова
Ответственный за выпуск В.Ф.Коржуков

Институт Спецпроектреставрация, ОНТИ.
I05037, Москва, городок им.Баумана, д.3, корп.4

Подписано к печати 16.03.92 Объем 2,25 п.л.
Заказ 1131 Формат 60x90 I/I6 Тираж 700 экз.

Типография Мосметростроя, пр.Серебрякова, I4/I

Институт Спецпроектреставрация - крупнейшая в России проектно-изыскательская, научно-исследовательская и опытно-технологическая организация в области охраны, реставрации, использования и пропаганды памятников истории и культуры.

Научные и проектные разработки специалистов института стали основой реставрации таких известных памятников, как Кижи, Малые Корелы, усадебные ансамбли Коломенское, Измайлово, Ясная Поляна, Вороново, Абрамцево, Донской и Высоко-Петровский монастыри, Оптина Пустынь, Крутицкое подворье, Бородинское поле, гостиница Метрополь, Государственный исторический музей и многие другие.

Реставрационное проектирование проводится как по крупным историко-архитектурным ансамблям, так и по отдельным объектам, включая приспособление памятников архитектуры к новым условиям использования.

Институт издает научно-методические и справочные пособия, аккумулирующие знания и опыт ведущих ученых и практиков-реставраторов, осуществляет научно-информационное обслуживание реставрационных организаций.

Институт Спецпроектреставрация принимает заказы на выполнение работ по всем видам предпроектных исследований, реставрационного проектирования, на технологические разработки и разработку комплексных программ по сохранению исторического наследия, на экспертирование научно-проектной документации, консультации. Все виды работ выполняются по государственным расценкам.