Comparison of Silane/Siloxane Coatings in Aqueous and Organic Solvents for Enhancing Stone Hydrophobicity

Amir Ershad Langroudi[1], Hamid Fadaei[2], Kamran Ahmadi[3], Monir Beheshti Far[4]*

1. Associate Professor, Department of Color and Surface Coating, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

2. Assistant Professor, Research Centre for Conservation and Restoration of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Tehran-Iran.

3. Assistant Professor, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran .

4. Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract

The reinforcement and hydrophobicity enhancement of historical construction materials, particularly the surfaces of historical stones, are among the most sensitive and challenging interventions in cultural heritage conservation. These interventions require precise analysis and comprehensive research to minimize potential side effects. Such actions are especially essential when stone artifacts exposed to open environments suffer from severe degradation and erosion or exhibit significant surface changes, potentially leading to loss of aesthetic and structural integrity. Without timely intervention, erosive factors may penetrate deeper layers of the artifact, posing a risk of complete collapse. In this study, the performance of three industrial silane/siloxane-based coatings Wacker 290, Wacker 3003, and Long Life was evaluated in the coating process of stone materials. The physical, mechanical, and especially hydrophobic properties of these materials on stone surfaces were analyzed and compared. Results indicated that all three materials exhibited moisture-repellent properties. However, Long Life and Wacker 290 demonstrated superior performance due to their better bonding with stone surfaces. These findings provide effective guidance for selecting suitable materials in conservation projects of historical artifacts, preventing the premature deterioration of these invaluable heritages.

Keywords: Stone, Silane, Siloxane, Hydrophobicity, Consolidation.

Knowledge of Conservation and Restoration

Vol. 3(4) No.6
March 2021

https://kcr.richt.ir

Pages: 81 to 90

Corresponding Author

Amir Ershad Langroudi

Associate Professor, Department of Color and Surface Coating, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

Email
A.Ershad@ippi.ac.ir

Copyright © 2020,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

مقایسه پوشش‌های سیلان / سیلوکسان در حلال‌های آبی و آلی برای افزایش خواص آبرانی سنگ

امیر ارشاد لنگرودی[1*]، حمید فدایی[2]، کامران احمدی[3]، منیر بهشتی‌فر[4]

۱. دانشیار گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران.

۲. استادیار پژوهشکده حفاظت و مرمت، پژوهشگاه میراث فرهنگی، تهران ایران.

۳. استادیار پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

۴. دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد تهران مرکزی.

چکیده

استحکام‌بخشی و آب‌گریزی مواد و مصالح سازنده تاریخی و به ویژه سطح سنگ‌های تاریخی یکی از مداخلات حساس و چالش‌برانگیز در حوزه حفاظت آثار فرهنگی است که نیازمند بررسی‌های دقیق و تحقیقات جامع برای کاهش عوارض جانبی احتمالی است. این اقدامات به‌ویژه زمانی ضرورت پیدا می‌کند که آثار سنگی در فضای باز در معرض تخریب و فرسایش عمیق قرار گرفته یا دچار تغییرات سطحی قابل‌توجهی شده باشند که می‌تواند به از بین رفتن زیبایی و انسجام ساختاری آن‌ها منجر شود. در صورت عدم مداخله به‌موقع، عوامل فرسایشی به لایه‌های عمیق‌تر اثر نفوذ کرده و خطر فروپاشی کامل را به دنبال خواهند داشت. در این پژوهش، عملکرد سه نوع پوشش‌دهنده صنعتی مبتنی بر سیلان/ سیلوکسان شامل واکر ۲۹۰، واکر ۳۰۰۳ و لانگ لایف در فرآیند پوشش‌دهی مصالح سنگی ارزیابی شده است. در اینباره ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و به‌ویژه خصوصیات آب‌گریزی این مواد بر روی سطح سنگ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. نتایج نشان داد که هر سه ماده خاصیت دافع رطوبت دارند، اما مواد لانگ‌لایف و واکر ۲۹۰ به دلیل ایجاد پیوند مناسب‌تر با سطح سنگ، عملکرد بهتری از خود نشان دادند. این یافته‌ها می‌تواند راهنمایی مؤثر برای انتخاب مواد مناسب در پروژه‌های حفاظتی آثار تاریخی ارائه کند و از تخریب زودهنگام این میراث ارزشمند جلوگیری نماید.

واژگان کلیدی: سنگ، سیلان، سیلوکسان، آبرانی، استحکام‌بخشی.

فصلنامه دانش حفاظت و مرمت

سال سوم، شماره ۴

شماره پیاپی ۶ ، زمستان ۱۳۹۹

https://kcr.richt.ir

صفحات: ۸۱ تا ۹۰

نویسنده مسئول

امیر ارشاد لنگرودی

دانشیار گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران.

رایانامه

A.Ershad@ippi.ac.ir

دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

مقدمه

فرسایش مواد متخلخل ساختمانی نظیر سنگ و آجر، از فرایندهای مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ناشی می‌شود. اغلب این فرایندها به‌صورت هم‌زمان یا در توالی زمانی با یکدیگر عمل کرده و به تخریب منجر می‌شوند (بهشتی‌فر، ۱۳۹۴). به همین دلیل، شناسایی علل تخریب در مواد در حال فرسایش و فروپاشی معمولاً چالشی دشوار است و نیاز به مطالعات میان‌رشته‌ای دارد. اتم‌ها در مواد متخلخل ساختمانی با پیوندهای کووالانسی قوی، که تا حدی ویژگی‌های یونی دارند، به یکدیگر متصل هستند. این پیوندها به دلیل جهت‌داری، امکان تغییر شکل پلاستیک در بلورهای این مواد را فراهم نمی‌کنند. ازاین‌رو، این مواد سخت، شکننده و با استحکام کششی به‌مراتب کمتر از استحکام فشاری خود هستند. در آزمون‌های مکانیکی، به‌دلیل وجود ترک‌ها و شکاف‌ها در ساختار واقعی این مواد، تنش‌ها هرگز به‌طور یکنواخت در مقطع عرضی توزیع نمی‌شوند. درعوض، تنش‌ها در نقاط خاصی مانند نوک ترک‌ها متمرکز می‌شوند و چون توزیع مجدد از طریق تغییر شکل پلاستیک ممکن نیست، تمرکز تنش بیش از حد در این نقاط منجر به شکست قطعه می‌شود.

در تنش‌های کششی، تمرکز تنش به‌ویژه در شکاف‌های سطحی رخ می‌دهد، و شکاف‌های کوچک‌تر فعالیت بیشتری دارند. بنابراین، نتایج آزمایش‌های کششی به شرایط سطح نمونه و تاریخچه پیشین آن بستگی زیادی دارد. ازاین‌رو، پایش دقیق معماری باید به توزیع یکنواخت تنش‌ها و جلوگیری از افزایش تنش در نقاط حساس منجر شود. بر اساس نظریه تمرکز تنش، اصلاح خواص مکانیکی مواد شکننده با پر کردن ترک‌ها، کاهش طول ترک و افزایش شعاع نوک ترک با استفاده از مواد پرکننده مناسب می‌تواند استحکام آن‌ها را بهبود بخشد، به‌ویژه اگر این پرکنندگی با ایجاد پیوندهای شیمیایی همراه باشد. برخلاف تنش‌های کششی، در بارهای فشاری و تراکمی، نقاط تمرکز تنش معمولاً به ناهمواری‌های سطحی مربوط است. در این شرایط، هموارسازی و یکنواخت‌سازی سطوح می‌تواند خطر شکست ناشی از تمرکز تنش را به حداقل برساند (Torraca, 2009).

ایده اصلی در استفاده از روش‌های آب‌گریزی سنگ بر این فرض استوار است که آب منبع اصلی بسیاری از آسیب‌های ناشی از هوازدگی اقلیمی است یا آن را تشدید می‌کند (ارشاد لنگرودی و دیگران، ۱۳۹۶). ازاین‌رو، کاهش نفوذ آب به شکل مایع می‌تواند نرخ هوازدگی را کاهش داده و از آثار تاریخی در فضای باز در برابر حملات زیست‌محیطی محافظت کند. این روش می‌تواند به‌عنوان یک اقدام پیشگیرانه تلقی شود، زیرا به‌طور مؤثری خواص سطح سنگ را تغییر می‌دهد. با این‌حال، هرگونه اقدام برای اعمال این نوع درمان نیازمند ارزیابی دقیق اثرات آن پیش از کاربرد است. دلیل اصلی این ارزیابی آن است که یک سطح دافع آب ممکن است مانعی برای دیگر روش‌های حفاظتی در آینده ایجاد کند. علاوه بر این، در شرایط خاصی مانند وجود نمک‌های محلول در آب، پوشش‌های دافع آب می‌توانند فرایند تخریب را تشدید کنند (فدایی، ۱۳۸۸). بنابراین، مطالعه جذب آب و میزان تورم در محیط‌های قلیایی و اسیدی برای این منظور ضروری است.

استفاده از لایه‌های نازک محافظ آب‌گریز روی سنگ‌های با تخلخل پایین مانند مرمر، گرانیت یا تراورتن مفید است، اما برخی مسائل نیازمند بررسی هستند. یکی از این مسائل، دوام این پوشش‌هاست، زیرا مواد آب‌گریز در معرض اکسیژن و نور دچار اکسیداسیون می‌شوند و خاصیت دافع آب خود را، حتی در بهترین شرایط، ظرف حدود پنج سال از دست می‌دهند. مسئله دیگر، تأثیرات نوری پوشش‌هاست که ممکن است منجر به براقیت، تغییر رنگ یا پراکندگی نور شود. این اثرات در اکثر لایه‌های نازک آلی، به‌ویژه رزین‌های اکریلیک با ضریب شکست بالا، مشهودتر هستند، اما در رزین‌های سیلیکونی به دلیل ساختار نیمه‌معدنی، کمتر مشاهده می‌شوند. این ویژگی موجب می‌شود سیلیکون‌ها خاصیت دافع آب را دیرتر از اکریلیک‌ها از دست دهند. فلوئوروپلیمرها نیز با خواص آب‌گریزی و مقاومت بهتر در برابر اکسیداسیون نسبت به دیگر پلیمرها، عملکرد بالاتری دارند، اما به دلیل بارهای استاتیک، گرد و غبار زیادی جذب می‌کنند. هدف این

تحقیق، بررسی عملکرد رزین‌های سیلان و سیلوکسان در بهبود خواص آب‌گریزی و استحکام‌پذیری سنگ است.

پوشش‌های پلیمری در حفاظت

از مواد پلیمری متعددی جهت حفاظت و مرمت آثار تاریخی استفاده می‌شود (ارشاد لنگرودی و دیگران، ۱۳۹۱؛ Rodrigues et al., 2001). این مواد شامل پلیمرهای مبتنی بر سیلان و سیلوکسان، آکریلات و آکریلوسیلان (Ershad-Langroudi & Rahimi, 2009; Baglioni et al., 2017) و همچنین اپوکسی و اپوکسی سیلان (Zandi-Zand et al., 2004; Abdollahi et al., 2014).هستند که در تهیه پوشش‌های محافظ به کار می‌روند. ارگانوسیلیکون‌های تجاری از دهه ۱۹۶۰ میلادی تاکنون به عنوان مواد استحکام‌بخش سنگ مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Tesser et al., 2014). این مواد علاوه بر تقویت ساختار سنگ‌ها، قابلیت افزایش دوام و حفظ ظاهر طبیعی آثار تاریخی را نیز دارند. همچنین تحقیقات نشان داده است که پوشش‌های مبتنی بر این مواد به دلیل ایجاد لایه‌ای نازک اما مؤثر، مانع از تغییر رنگ و کدر شدن سطح می‌شوند و در عین حال اجازه تبادل بخار آب را برای جلوگیری از تجمع رطوبت داخلی فراهم می‌کنند.

استفاده از پلیمرهای آبگریز مبتنی بر سیلوکسان اصلاح‌شده با متاکریلات و نانوذراتی نظیر سیلیس، آلومینا اکسید، بوهمیت و تیتان برای حفاظت از سنگ پیشنهاد شده است. نتایج آزمون‌های مختلف، از جمله زاویه تماس، اندازه‌گیری تغییر رنگ و جذب آب، نشان داده که عملکرد این پوشش‌های ضدآب که با نور خورشید قابل پلیمریزه شدن هستند، بر بستر سنگ‌های آهکی بسیار عالی بوده و با محصولات تجاری قابل مقایسه است (Corcione et al., 2015; Bescher et al., 2000).

پلیمرهای مبتنی بر سیلان با قابلیت نفوذ بالا به ساختار میکروسکوپی سنگ‌ها و امکان تشکیل اتصالات پایدار در سطح داخلی حفره‌ها، ویژگی‌هایی برجسته در حفاظت از آثار تاریخی دارند. این مواد به دلیل آب‌گریزی و مقاومت در برابر عوامل محیطی، انتخابی ایده‌آل برای استفاده در بناهای تاریخی در معرض رطوبت، تغییرات دما و تابش مستقیم نور خورشید محسوب می‌شوند. سیلان‌ها با آب هیدرولیز شده و به سیلانول‌ها تبدیل می‌شوند. سپس، پلیمریزه شده و در نهایت پلیمرهایی با نام پلی‌سیلوکسان یا سیلیکون تشکیل می‌دهند. آب لازم برای تشکیل سیلانول‌ها می‌تواند از آب موجود روی اثر تاریخی یا از جو تأمین شود. همچنین ممکن است از حلال برای یکنواخت‌سازی و امتزاج‌پذیری مخلوط و نیز از کاتالیزورها برای تسریع واکنش استفاده شود (Hansen et al., 2003; Borsoi et al., 2016).

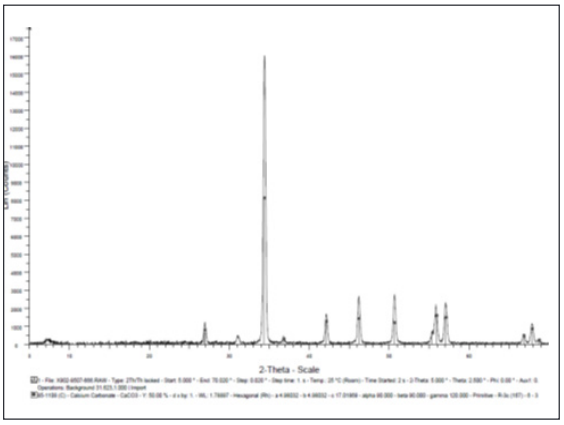
مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها، نمونه‌های سنگی به شکل مکعب‌هایی با اضلاع ۳ سانتی‌متر، برش داده شدند. در این مطالعه از سه نوع ماده مبتنی بر سیلان/سیلیکون استفاده شد: واکر BS 290 (پایه حلال)، واکر BS 3003 (پایه آبی)، و لانگ‌لایف (پایه آبی). تمامی سطوح نمونه‌ها با استفاده از قلم‌مو با این مواد پوشش داده شد. معمولاً فرآیند پوشش‌دهی باید در شرایط کاملاً پاک و کنترل‌شده انجام شود، مایع پوشش‌دهی باید کاملاً یکنواخت و بستر نمونه‌ها به‌طور دقیق تمیز شده باشد (ارشاد لنگرودی و رحیمی، ۱۳۸۹، ص. ۴۸). پس از اعمال پوشش، نمونه‌ها به مدت چند روز در دمای محیط داخل دسیکاتور قرار گرفتند تا فرآیند تثبیت پوشش به‌طور کامل انجام شود. پیش از پوشش‌دهی، سطح نمونه‌ها ابتدا با جریان هوای فشرده تمیز شده و سپس با الکل اتیلیک پاک‌سازی شدند. نمونه‌ها در محلی تمیز قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. این آماده‌سازی دقیق به اطمینان از کیفیت پوشش و افزایش دوام آن کمک می‌کند. فرآیند هیدرولیز و سپس پلیمریزه شدن ممکن است پس از جذب پوشش در اثر تاریخی و نفوذ ماده حفاظتی به داخل حفره‌های آن انجام شود (Aslanidou et al., 2016). این فرایند می‌تواند به شکل موثری خلل و فرج موجود در سنگ‌ها را پر کرده و از ورود عوامل تخریبی مانند آب و آلاینده‌های شیمیایی جلوگیری کند. شناسایی ترکیبات سنگ توسط روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) انجام شد. همچنین به منظور انجام مطالعات آزمایشگاهی از میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با آنالیز اشعه ایکس (SEM-

EDX) در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. آزمایش فشار طبق استاندارد، D 695 با دستگاه ASTM ساخت کشور آلمان در آزمایشگاه خواص مکانیکی، پژوهشگاه پلیمر وپتروشیمی ایران انجام شد.

مطالعات آزمایشگاهی

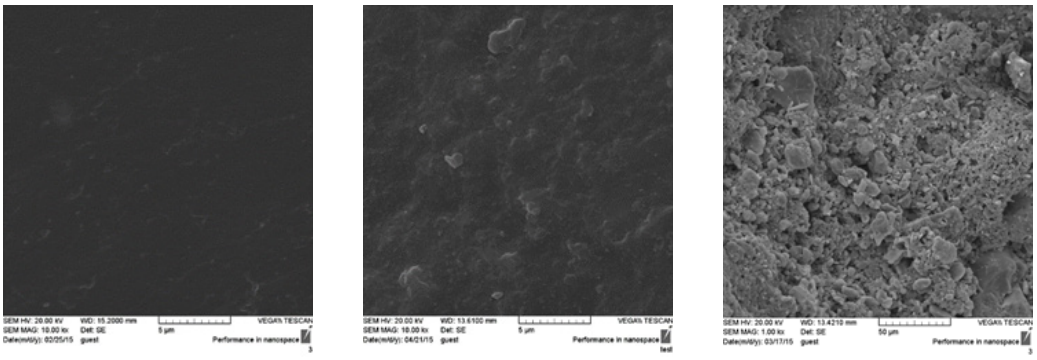
همانطور که در طیف نمونه سنگ در شکل ۱ دیده می‌شود نمونه سنگ‌های منتخب جهت پوشش‌دهی از کانی کلسیت شامل ترکیب کربنات کلسیم با شبکه کریستالی هگزاگونال (هشت وجهی)، تشکیل شده است. برای بررسی ساختار و توپوگرافی سطح نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با آنالیز اشعه ایکس استفاده شد. پیش از انجام آزمایش، سطح نمونه‌ها با الکل تمیز شده و سپس در آون خشک گردید. تصاویر به‌دست‌آمده



شکل ۱. آزمون اشعه ایکس از نمونه سنگ.

نشان‌دهنده حفره‌ها و شیارهایی است که به‌صورت پراکنده در سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در مقاطع میکروسکوپی، کلسیت به اشکال مختلفی مانند منشورهای نوک‌تیز، سوزن‌های کشیده منشوری و موزاییک‌هایی از چندضلعی‌های منتظم دیده شد. این چندضلعی‌ها ممکن است نشان‌دهنده حضور کانی دولومیت همراه با کلسیت باشند (حضور منیزیم در ترکیب سنگ، مطابق جدول ۱، می‌تواند تأییدی بر این موضوع باشد) که به‌صورت ثانویه تشکیل شده‌اند. شکل ۲ تغییرات سطح نمونه سنگ را پیش و پس از پوشش‌دهی نشان می‌دهد. تصاویر از چپ به راست، سطح نمونه قبل از پوشش‌دهی، پس از پوشش‌دهی با واکر ۲۹۰، و پس از پوشش‌دهی با لانگ‌لایف را نشان می‌دهند. جدول ۱ نیز غلظت عناصر مختلف در سطح سنگ را قبل و بعد از اعمال پوشش با ترکیبات مختلف ارائه می‌دهد. این داده‌ها اطلاعات ارزشمندی در خصوص تغییرات شیمیایی و فیزیکی سطح نمونه‌ها پس از اعمال پوشش‌دهی فراهم می‌کند.

در تصاویر میکروسکوپی الکترونی (شکل ۲، وسط و سمت راست)، سطح پوشش‌خورده با لانگ‌لایف در مقایسه با واکر یکنواخت‌تر بوده و برجستگی‌ها و فرورفتگی‌های کمتری نشان می‌دهد. این ویژگی می‌تواند به دلیل ضخامت بیشتر لایه پوشش و مهروموم بهتر سطح در مقایسه با پوشش نازک‌تر واکر باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد که پوشش واکر از نظر عبور بخار و گاز از داخل به بیرون برتری داشته



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مرکز سنگ نمونه قبل از پوشش‌دهی و بعد از پوشش‌دهی با نمونه واکر ۲۹۰ و لانگ لایف (به ترتیب از چپ به راست).

جدول ۱. مقایسه درصد وزنی ترکیب عنصری نمونه‌های درمان شده با پوشش‌های مختلف.

عناصر	نمونه سنگ	واکر BS 290	واکر BS 3003	لانگ لایف
C	_	۷۶.۳۴	۷۶.۰۳	۳۴.۳۹
O	۵۰.۱	_	_	۲۴.۱۶
Mg	۱.۴۷	_	_	۰.۲۳
Al	۳.۸۳	۰.۶۷	۰.۶۱	_
Si	۱۰.۴	۵.۹۲	۶.۳۴	۴۰.۱
Cl	۱.۷۵	_	_	۰.۲۴
Ca	۲۳.۷۳	۱۶.۹	۱۲.۶۸	۰.۷
Fe	۸.۷۱	۰.۵۱	۰.۵۵	۰.۱۷

باشد. هرچند این خاصیت در لانگ‌لایف می‌تواند به عملکرد بهتر آن در بهبود خواص مکانیکی کمک کند. مطابق داده‌های جدول ۱، درصد کربن در نمونه‌های پوشش‌خورده با واکر بیشتر از لانگ‌لایف است. ازاین‌رو می‌توان نتیجه گرفت که گروه عاملی متیل (CH_3) در پوشش‌های واکر بیشتر حضور دارد، که این عامل بهبود خواص آب‌گریزی سطح را تسهیل می‌کند. در مقابل، در پوشش‌های لانگ‌لایف، میزان عنصر سیلیسیم و اکسیژن بالاتر است. این موضوع احتمالاً نشان‌دهنده حضور بیشتر ترکیبات Si-O است که به استحکام‌پذیری و بهبود خواص مکانیکی سطح کمک می‌کند. این نتایج نشان می‌دهد که انتخاب

شکل ۳. آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی از مغزه سنگ قبل و بعد از پوشش‌دهی جهت آزمایش ضربه.

نوع پوشش بر اساس اولویت‌های عملکردی (مانند آب‌گریزی یا استحکام مکانیکی) و شرایط محیطی می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی در نتایج نهایی داشته باشد.

آزمون ضربه

آزمایش ضربه به‌منظور سنجش مقاومت یک سنگ در برابر ضربه دینامیکی انجام می‌شود. مقاومت ضربه‌ای سنگ به میزان سختی و ساختار داخلی آن وابسته است. معمولاً سنگ‌هایی با دانه‌بندی ریزتر سخت‌تر هستند. برای این آزمایش، نمونه‌های شارپی به شکل مکعب با ابعاد ۱۰.۱× ۱۲.۷ × ۶۳.۵ میلی‌متر آماده‌سازی شدند و در دستگاه شارپی تحت ضربه ناگهانی پاندول قرار گرفتند. در این آزمایش، پاندولی با انرژی ۱ ژول به کار گرفته شد. سرعت پاندول هنگام ضربه ۲.۹۳ متر بر ثانیه و زاویه طی‌شده ۱۶۰ درجه بود. شکل ۳ آماده‌سازی نمونه‌های مغزه سنگ، پیش و پس از اعمال پوشش جهت انجام آزمایش ضربه را نشان می‌دهد.

مطابق نتایج جدول ۲، مقاومت ضربه‌ای هر دو نمونه پوشش‌داده‌شده (واکر و لانگ‌لایف) در مقایسه با نمونه شاهد (بدون پوشش) افزایش یافته است. مقاومت به ضربه نمونه قبل از پوشش معادل ۸۶/. کیلوژول بر مترمربع بود که در مورد نمونه پوشش‌داده

جدول ۲. مقایسه نتایج مقاومت دربرابر ضربه نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش داده شده با واکر و لانگ‌لایف.

نوع نمونه	ضخامت برحسب میلی‌متر	عرض برحسب میلی‌متر	مقاومت به ضربه ژول/متر	کیلوژول/ مترمربع
نمونه شاهد	۹/۱۲	۱۳/۵۶	۱۱/۵۴	۸۶/.
نمونه واکر	۹/۱۲	۱۳/۵۶	۵۲/۵۲	۳/۸۷
نمونه لانگ لایف	۹/۱۲	۱۳/۵۶	۶۵/۹۶	۴/۹۸

شده با ماده لانگ‌لایف این مقدار به ۴/۹۸ کیلوژول بر مترمربع رسید و برای نمونه پوشش‌داده شده با واکر به ۳/۸۷ کیلوژول بر مترمربع افزایش یافت. بنابراین، استفاده از پوشش لانگ‌لایف در مقایسه با واکر، بهبود بیشتری در مقاومت ضربه‌ای نمونه ایجاد کرده است. این امر نشان‌دهنده تأثیر مثبت نوع پوشش بر بهبود خواص مکانیکی سنگ است.

آزمایش فشار

مقاومت فشاری سنگ، نشان‌دهنده حداکثر توانایی آن در برابر نیروهای فشاری اعمال‌شده است. این آزمایش‌ها به‌طورکلی برای تعیین مواردی مانند بیشینه استحکام نهایی، نقطه تسلیم، مدول الاستیسیته، و برخی خواص ذاتی مواد مانند مدول یانگ انجام می‌شوند. در این مطالعه، نمونه‌های سنگی تحت تنش سه‌نقطه‌ای در دستگاه فشار قرار گرفتند.

ابعاد نمونه‌ها برای این آزمایش به‌صورت مکعبی با ابعاد ۱۲/۷ در ۷/۱۲ در ۲۵/۴ میلی‌متر آماده شد. ساختار درشت‌دانه فسیل‌های تشکیل‌دهنده این سنگ‌ها باعث شده است که تخلخل قابل‌توجهی در آنها وجود داشته باشد. این تخلخل یکی از عوامل اصلی کاهش مقاومت فشاری سنگ محسوب می‌شود و به‌عنوان یک عامل مؤثر در فرسایش عمل می‌کند (بهرمان، ۱۳۸۶، ص. ۱۱۵).

نتایج این آزمایش‌ها می‌توانند بینش‌های مفیدی درباره رفتار مکانیکی سنگ در برابر بارهای فشاری ارائه دهند و به شناسایی نقاط ضعف ساختاری در نمونه‌های سنگی کمک کنند. تخلخل بالا به‌طور مستقیم با کاهش استحکام فشاری مرتبط است، بنابراین اصلاح این ویژگی می‌تواند نقش مؤثری در بهبود دوام و کاهش فرسایش سنگ ایفا کند.

بحث و بررسی

در زمینه حفاظت سطحی، استفاده از پوشش‌های سیلان/ سیلوکسان به دلیل ساختار اتمی نزدیک به ترکیبات سنگ، به‌عنوان یکی از راهکارهای مؤثر محافظتی مطرح است (ارشاد لنگرودی و دیگران، ۱۳۹۶). با توجه به آسیب‌پذیری آثار تاریخی، به‌ویژه سنگ‌ها، در برابر رطوبت و اکسیداسیون، نیاز به لایه‌های محافظتی بر روی این سطوح امری اجتناب‌ناپذیر است (ارشاد لنگرودی و سادات شجاعی، ۱۳۸۸). بهره‌گیری از پوشش‌های مناسب می‌تواند تا حد زیادی عوامل آسیب‌رسان محیطی را کاهش دهد. این لایه‌ها نه تنها ترک‌های سطحی را پر می‌کنند، بلکه تأثیرات ناشی از انقباض و انبساط را نیز محدود کرده، رشد ترک‌ها را کاهش می‌دهند و با ارائه خواص آبرانی، محافظتی طولانی‌مدت فراهم می‌آورند. چنین رویکردی می‌تواند فرآیند فرسودگی سنگ را به تأخیر اندازد.

آزمون‌های انجام‌شده در این پژوهش نشان داده‌اند که موفقیت در استفاده از این مواد محافظتی به دو عامل اساسی وابسته است: ویژگی‌های ذاتی سنگ و شرایط محیطی جایگاه آن (وطن‌دوست و محبعلی، ۱۳۷۷). نتایج حاصل از آزمون‌ها، مسیر انتخاب گزینه‌های بهینه‌تر برای حفاظت را روشن می‌سازد. سنگ‌هایی که شدت تخلخل بیشتری دارند، تحت تأثیر شرایط جوی به‌راحتی دچار خردشدگی و تخریب می‌شوند. از سوی دیگر، رشد بلورهای جدید کلسیت در ترک‌ها و شکاف‌ها نیز مکانیزم دیگری است که به تخریب سنگ‌ها منجر می‌شود. این بلورها با گسترش شیارها و ترک‌ها، در نهایت باعث شکست ساختاری سنگ می‌شوند. به‌طور کلی، انتخاب پوشش مناسب و پایش دقیق شرایط محیطی نقش کلیدی در حفاظت از آثار سنگی ایفا می‌کند.

برای پیشگیری از روند تخریب در سنگ‌ها، سه ماده استحکام‌بخش بر پایه سیلان/سیلوکسان با هدف محافظت از سنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. این رزین‌ها دارای مزایا و معایبی هستند که در ادامه به شرح آنها پرداخته می‌شود. جهت جمع‌بندی مطالعات انجام‌شده، موفقیت هر یک از مواد در آزمون‌های مختلف با امتیازی (بین ۱ تا ۳) ارزیابی شد، به‌طوری که عدد ۳ برای بهترین نتیجه و عدد ۱ برای ضعیف‌ترین عملکرد اختصاص داده شد. در هر پروژه حفاظت و مرمت، باید میانگینی از این امتیازات با ضرایب متناسب با اهمیت هر ویژگی آزمون محاسبه شود (فدایی و وحیدزاده، ۱۳۸۹، ص. ۶۵). جدول ۳ ارزیابی نهایی قابلیت‌های مواد استحکام‌بخش سیلان/سیلوکسان در حلال‌های آبی و آلی را نشان

جدول ۳. ارزیابی نهایی قابلیت‌های مواد استحکام‌بخش.

ردیف	ماده استحکام‌بخش	آزمایش‌های فیزیکی						آزمایش‌های مکانیکی			
		دانسیته	تخلخل	جذب‌آب	مویینگی	قطره	نمره	ضربه	فشار	خمش	نمره
۱	لانگ‌لایف	۳	۲	۲	۳	۲	۱۲	۲	۲	۲	۶
۲	واکر BS 290	۲	۳	۳	۳	۳	۱۴	۲	۱	۱	۴
۳	واکر BS 3003	۱	۲	۱	۳	۲	۹	*	*	*	*

می‌دهد (در موارد ستاره‌دار، آزمایش انجام نشده است).

بر اساس مطالعات، پوشش لانگ‌لایف در تماس طولانی‌مدت با آب به‌تدریج به حالت ژل در سطح تبدیل می‌شود که این تغییر احتمالاً ناشی از واکنش ترکیبات ناپایدار SiOH در ساختار آن است. بنابراین، استفاده از این پوشش در محیط‌هایی با تماس مداوم با آب توصیه نمی‌شود و کاربرد آن برای سنگ‌هایی که در فضای باز قرار دارند محدودیت ایجاد می‌کند.

نتایج نشان داد که رزین واکر BS290 در آزمون‌های فیزیکی عملکرد بهتری نسبت به دو ماده دیگر دارد و در آزمون‌های مکانیکی نیز عملکردی متوسط از خود نشان داده است. در مقابل، ماده لانگ‌لایف در آزمون‌های فیزیکی ضعیف‌تر از واکر BS290 و بهتر از واکر ۳۰۰۳ بوده، اما در آزمون‌های مکانیکی مقاومت بیشتری نسبت به واکر BS290 داشته است.

رزین واکر ۳۰۰۳ عملکرد ضعیف‌تری نسبت به هر دو ماده دیگر در آزمون‌های فیزیکی نشان داد، به‌طوری که انجام آزمون‌های مکانیکی بر روی آن منتفی شد.

در نتیجه، پوشش واکر BS290 نسبت به دو پوشش آب‌پایه دیگر، گزینه‌ای مناسب‌تر برای حفاظت و پوشش‌دهی آثار سنگی در فضای باز محسوب می‌شود.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، در زمینه حفاظت و مرمت آثار تاریخی از جمله استحکام‌بخشی سنگ‌های آهکی، نقاشی دیواری، اسیدزدایی، پرکننده‌ها، پوشش‌دهنده‌ها و غیره، می‌توان از پلیمرها استفاده کرد. از آنجا که پوشش‌های سیلان و سیلوکسان قادرند با سطح مواد معدنی ارتباط شیمیایی برقرار کنند و خاصیت دافع آب دارند، می‌توانند عیوب ناشی از ترک‌ها و شیارها را پر کرده و خواص مکانیکی سنگ را بهبود بخشند. این پلیمرها معمولاً پایداری نسبتاً خوبی در شرایط پیری دارند و توانایی مقاومت در برابر چرخه‌های انجماد و ذوب را به دلیل خواص الاستومری و پایداری گرمایی در دماهای پایین دارا هستند. علاوه بر این، با افزایش ویژگی آبرانی سنگ، این مواد قادرند جذب آب موئینگی را کاهش دهند و از شکاف‌های ناشی از انبساط گرمایی و سرمایی جلوگیری کنند.

نتایج آزمایش‌های فیزیکی نشان داد که خواص فیزیکی نمونه‌های درمان‌شده به میزان قابل توجهی نسبت به نمونه‌های قبل از درمان بهبود یافته است. در زمینه میزان جذب آب، نمونه‌های درمان‌شده به ترتیب با واکر ۲۹۰ پنج برابر، لانگ‌لایف دو برابر و واکر ۳۰۰۳ تقریباً یک برابر کاهش جذب آب داشتند. در آزمایش مویینگی، میزان مکش در هر سه ماده استحکام‌بخش صفر گزارش شد که نشان‌دهنده خاصیت دافع رطوبت این مواد است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ماده لانگ‌لایف توانسته پیوند خوبی با سطح اثر برقرار کند و مورفولوژی خشن سنگ و خلل و فرج سطح را به‌صورت یکپارچه بپوشاند. تصاویر پس از پوشش‌دهی تغییراتی را نشان داد که این موضوع نشان می‌دهد ماده استحکام‌بخش ضمن نفوذ به سطح، در نقاطی نیز فیلمی تشکیل داده است. همان‌طور که در تصاویر بعد از پوشش‌دهی با واکر BS290 مشاهده شد، لایه پوشش‌دهی شده کاملاً سطح سنگ را مهر و موم نکرده و نسبت به ماده استحکام‌بخش لانگ‌لایف ضعیف‌تر است؛ با این حال، مکانیزم اثرگذاری خوبی داشته است و از نظر میکروسکوپی، هر دو

ماده پوشش‌دهی مناسبی از خود نشان داده‌اند. نتایج حاصل از پراش‌سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد که در پوشش لانگ‌لایف، میزان سیلیس نسبت به مقدار طبیعی خود افزایش قابل توجهی داشته است، که این نشان‌دهنده استحکام‌بخشی بیشتر در درون سنگ و پر شدن شکاف‌ها و ترک‌ها است. اما در مورد پوشش واکر، به دلیل ایجاد گروه‌های متیل، مقدار سیلیسیم و در نتیجه پیوندهای Si-O نسبت به پوشش لانگ‌لایف کمتر گزارش شده است.

در آزمایش‌های مکانیکی، مقاومت به ضربه در هر دو نمونه دارای پوشش، نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است، و در مقایسه، پوشش لانگ‌لایف چقرمگی بیشتری نسبت به پوشش واکر نشان داده است. در آزمایش مقاومت فشاری و خمشی، رفتار مشابهی در افزایش تنش و کرنش در هر دو ماده استحکام‌بخش مشاهده شد. به‌طور مشخص، استحکام نهایی فشاری و خمشی نمونه درمان‌شده با لانگ‌لایف نسبت به نمونه درمان‌شده با رزین واکر ۲۹۰ افزایش بیشتری داشته است. با این حال، درصد ازدیاد طول نسبی نمونه‌ها (کرنش خمشی و فشاری) در نمونه درمان‌شده با واکر ۲۹۰ نسبت به نمونه درمان‌شده با لانگ‌لایف بیشتر شده است. علاوه بر این، میزان انرژی که نمونه درمان‌شده با واکر قبل از شکست جذب کرده یا به عبارت دیگر انرژی آزاد شده بعد از شکست، بیشتر از نمونه پوشش‌دهی شده با لانگ‌لایف بوده است. این امر نشان می‌دهد که انعطاف‌پذیری نمونه‌ها افزایش یافته است که احتمالاً به درصد بالاتر مواد آلی در پوشش واکر نسبت داده می‌شود.

در طی آزمون زاویه تماس، هر سه نمونه درمان‌شده به دلیل تشکیل زاویه تماس بالا، در محل برخورد قطره با سطح، در برابر جذب قطرات مقاومت خوبی نشان داده‌اند. نمونه درمان‌شده با واکر ۲۹۰ بیشترین زاویه تماس را داشت و در نتیجه ترشوندگی سطح آن نسبت به دو نمونه درمان‌شده دیگر کمتر گزارش شد. به همین ترتیب، نمونه پوشش‌دهی شده با لانگ‌لایف نسبت به نمونه پوشش‌دهی شده با واکر ۳۰۰۳ عملکرد بهتری را نشان داد.

منابع

ارشاد لنگرودی، امیر؛ رحیمی، اعظم؛ وطن‌دوست، عبدالرسول؛ فدایی، حمید؛ و وحیدزاده، رضا. (۱۳۹۱). مقایسه دو رزین سیلوکسان تجاری برای حفاظت آجرهای چغازنبیل. در: مجموعه مقالات هشتمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی ــ فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری، تهران، ۱۳۸۶. (صص. ۲۷۳-۲۷۸). تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری.

ارشاد لنگرودی، امیر؛ فدایی، حمید؛ و احمدی، کامران. (۱۳۹۶). مروری بر کاربردهای نانومواد پلیمری در حفاظت آثار تاریخی. مجله علمی پژوهشی علوم و تکنولوژی پلیمر، ۳۰(۵)، ۳۸۹-۳۷۱.

ارشاد لنگرودی، امیر؛ و رحیمی، اعظم. (۱۳۸۹). مقدمه‌ای بر پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی. تهران: انتشارات نقش بیان.

ارشاد لنگرودی، امیر؛ و سادات شجاعی، مهدی. (۱۳۸۸). پوشش‌های سیلوکسانی به‌عنوان موادی بالقوه برای کاربرد در محافظت بناهای تاریخی ساخته شده از آجر، علوم و فناوری رنگ، شماره ۳، ۱۸۷-۱۷۷.

بهرمان، علیرضا. (۱۳۸۶). مطالعات علمی و آزمایشگاهی فرآیند تخریب در نقش برجسته فیروزآباد. در: مجموعه مقالات هشتمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی ــ فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری، تهران، ۱۳۸۶. (صص. ۱۲۶-۱۱۳). تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری.

بهشتی فر، منیر. (۱۳۹۴). مطالعات فنی و ارائه راه‌کار حفاظتی ازاره‌های سنگی دوره قاجاریه حرم حضرت معصومه (س) منتقل شده به باغ گنبد سبز قم. پایان نامه کارشناسی ارشد رشته حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی. استاد راهنما دکتر امیر ارشاد لنگرودی و مشاور حمید فدایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی.

فدایی، حمید. (۱۳۸۸). بررسی اثر تخریب نمک‌های انحلال پذیر بر روی آجرهای چغازنبیل. در: مجموعه مقالات هفتمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی ــ فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری،

تهـران، ۱۳۸۴ (صـص. ۵۲-۳۵). تهـران: پژوهشـگاه میراث فرهنـگی و گردشـگری.

فـدایی، حمیـد؛ و وحیـدزاده، رضـا. (۱۳۸۹). بـررسی حفاظـت پلیمـری تزئینـات آجـری موجـود در فضـای بـاز چغازنبیـل. فصلنامـه اثـر، ۵۱، ص ۵۸-۷۲.

وطن‌دوسـت، رسـول؛ و محبعـلی، شـهریار. (۱۳۷۷). علـل شـوره‌زنی سـنگ‌های آهـکی در بناهـای تاریـخی. در: مجموعـه مقـالات پژوهشـکده حفاظـت و مرمـت آثـار تاریـخی و فرهنگی(چـاپ اول).

Abdollahi, H., Ershad-Langroudi, A., Salimi, A., & Rahimi, A. (2014). Anticorrosive coatings prepared using epoxy–silica hybrid nanocomposite materials. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(26), 10858-10869. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Panayiotou, C. (2016). Tuning the wetting properties of siloxane-nanoparticle coatings to induce superhydrophobicity and superoleophobicity for stone protection. Materials & Design, 108, 736-744. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Baglioni, M., Montis, C., Brandi, F., Guaragnone, T., Meazzini, I., Baglioni, P., & Berti, D. (2017). Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures: Implications for cultural heritage conservation. Chemical Physics, 200, 25-34. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Bescher, E., Pique, F., Stulik, D., & Mackenzie, J. D. (2000). Long-term protection of the Last Judgment mosaic in Prague. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19(1-2), 215-218. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., & Santos, A. (2016). Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. Journal of Cultural Heritage, 18, 242-249. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Corcione, C. E., Striani, R., & Frigione, M. (2015). Sunlight curable hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings: Analysis of the cure mechanism and functional properties. Polymer Advanced Technologies, 26(2), 167-175. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Ershad-Langroudi, A., & Rahimi, A. (2009). Synthesis and characterization of nanosilica-based coatings for protection of antique articles. International Journal of Nanotechnology, 6(9-10), 915-925.

Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E. S., Price, C., Tagle, A. D., Teutonico, J. M., & Weiss, N. (2003). A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. Studies in Conservation, 48(1), 13-25. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Rodrigues, J. D. (2001). Consolidation of decayed stones: A delicate problem with few practical solutions. In Historical Constructions: Proceedings of the International Seminar on Historical Constructions (pp. 1-8). Guimarǿes, Portugal.

Tesser, E., Antonelli, F., Sperni, L., Ganzerla, R., & Maravelaki, N. P. (2014). Study of the stability of siloxane stone strengthening agents. Polymer Degradation and Stability, 110, 232-240. https://doi.org/10.xxxx/yyyy.

Torraca, G. (2009). Lectures on materials science for architectural conservation. The Getty Conservation Institute.

Zandi-Zand, R., Ershad-Langroudi, A., & Rahimi, A. (2004). Improvement of corrosion resistance of organic-inorganic hybrid coatings based on epoxy-silica via aromatic diol curing agent. Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 17(4), 357-367.