

1. Introducere

În timpul ultimului deceniu a devenit un obicei foarte adesea practicat să se curățe fațadele clădirilor istorice. În aceeași perioadă au apărut pe piață un mare număr de produse comerciale hidrofobizante. Părea într-adevăr necesar să se protejze suprafețele curățite prin aplicarea unui produs care împiedică apa să umezească suprafața curată, fără a astupa porii.

Dacă în pietrele care conțin un anumit procent de apă, provenind de exemplu prin ascensiune capilară, se împiedică evaporarea acestei ape, apare un mare risc de a se degrada în caz de îngheț. De aceea, acțiunea hidrofobizanților cu siliciu a devenit în principiu ideală. Aceste produse au reputația de a nu forma pelicule, fixându-se pe materialul de construcție prin gruparea siloxan și avînd o acțiune hidrofobizantă datorită radicalilor lor organici.

Acest efect este prezentat sub formă de schemă, în fig. 1. Tensiunea superficială către suport este mărită și deoarece unghiul de umezire este cît se poate de mare (90–110°), picăturile de apă se scurg de pe suprafață — fig. 2.

Acest procedeu împiedică apa care se prelinge să pătrundă în material fără a împiedica evaporarea apei capilare.

După spusele producătorilor, siliconii vor fi eficienți chiar în cazul cînd materialul de construcție este fisurat, dar aceste informații încă necesită confirmări prin teste practice.

De asemenea este important să se obțină o impregnare profundă. Aceasta va preveni fluorescența sărurilor și în același timp va asigura o stabilitate mai bună.

Profunzimea impregnării poate fi influențată de volatilitatea solventului și de gradul de polimerizare al rășinei.

Centrul Științific al Tehnicilor Construcțiilor (CSFC — WTCB! Wetenschappelijk en Technisch Centrum v/h Bouwoedrijck) din Belgia a întreprins o investigație sistematică a produselor comerciale existente în țara lor.

Institutul nostru a colaborat la acest studiu prin executarea unor îmbătrîniri forțate și prin identificarea produselor.

În foarte scurtă vreme după primele contracte cu industria, părea a fi absolut necesară o analiză sistematică a produselor, cu scopul de a putea interpreta rezultatele obținute. Este într-adevăr deosebit de dificil să se obțină informații precise cu privire la compoziția produselor.

- Prospectele comerciale cuprind unele informații, cum ar fi:
- alcoxysilani cu compoziție cunoscută
 - acest produs nu conține siliciu
 - soluție incoloră avînd ca bază compuși organici de aluminiu
 - produs incolor suspensie de rășină într-un solvent adecvat.

Numai în cîteva cazuri firmele au dat informații precise. S-a recurs deci la un procedeu analitic în scopul identificării celor mai multe produse. Desigur, nu avea nimeni intenția să stabilească formula exactă sau secrete de fabricație.

2. Metode analitice.

a. Fluorescență prin raze X

Întrucît firmele insistă în documentație publicitară asupra prezenței sau absenței siliciului, prima analiză care a fost făcută constă în identificarea elementelor diferite de C, de H, și de O. În acest mod, se pot împărți produsele în trei clase:

- produse organo-silicice
- derivați de aluminiu
- diverse

Exemplu: fig. 3 A și 3 B

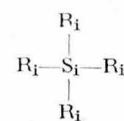
b. Analiza derivaților de aluminiu

Toate produsele care conțin aluminiu au fost hidrolizate. După metilarea radicalului organic, mixturile au fost analizate prin cromatografie în faza gazoasă. Prin comparație cu un etalon agentul activ din aceste patru produse ar putea fi identificat ca stearat de aluminiu. Solventul este în toate cazurile petrosinul (white spirit).

c. Analiza produselor care conțin siliciu.

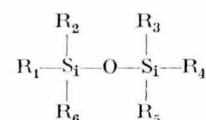
Pentru hidrofobizarea pietrei, se pot utiliza trei tipuri de derivații cu siliciu:

I. Alcoxi — sau cloro-silani.



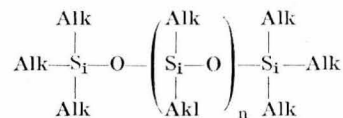
R_i cu i = 1, 2, 3 = Alkil, vinil, fenil
R_{4-i} = Cl sau O-alkil

II. Siloxilani oligomerici



cu R_i = alkil și uneori O — alkil (cu MW 500)
MW = greutatea moleculară

III. Siliconii



În unele cazuri putem găsi grupe fenil sau vinil în loc de alkil și, în mod excepțional, grupe reactive, ca de exemplu O-alkil.

Prin cromatografia în fază gazoasă combinată cu spectrometrie de masa (GC — MS) se pot diferenția aceste trei clase.

Silani — Siloxani

Produsele comerciale care nu conțin white spirit (petrosin) sînt direct injectate într-o coloană capilară, iar efluentul este dirijat în sursa unui spectrometru de masă. Silanii și siloxanii pot fi astfel identificați prin interpretarea spectrelor de masă înregistrate.

În unele cazuri interpretarea spectrelor de masă a fost ușoară datorită existenței probelor etalon.

De exemplu (fig. 4, în setul nostru de etaloane (banca de etaloane) am avut MeSi(OEt)₃ Me₂Si(OEt)₂, Si(OEt)₄ și aceiași componenți au fost găsiți într-unul din produsele comerciale (fig. 5: vîrfurile 1, 3, 4).

În alte cazuri, este necesară o interpretare completă a spectrelor de masă, pentru identificarea compușilor cu siliciu.

Tot în produsul amintit cel de-al doilea vîrf (vîrf 2) a fost identificat în acest mod (fig. 6).

De asemenea, dimerii (vîrf 5) și trimerii (vîrfurile 6, 7) pot fi identificați în același mod.

Fig. 7 ne dă un alt exemplu edificator al unei astfel de analize.

Produsul A este separat în cinci vîrfuri, prin cromatografie în fază gazoasă. Analiza prin spectrometrie de masă permite identificarea tuturor vîrfurilor. Rezultatele sînt prezentate în tabelul I.

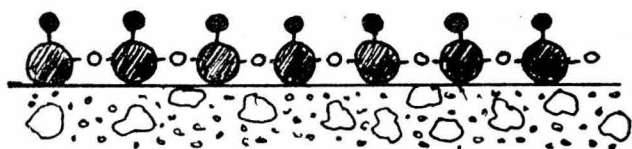


Fig. 1.

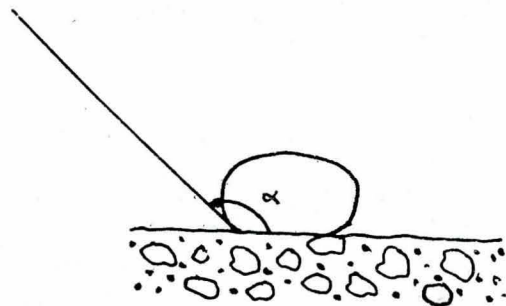


Fig. 2. tratat

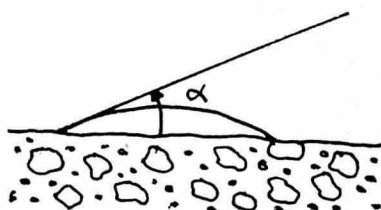


Fig. 2. fără tratament

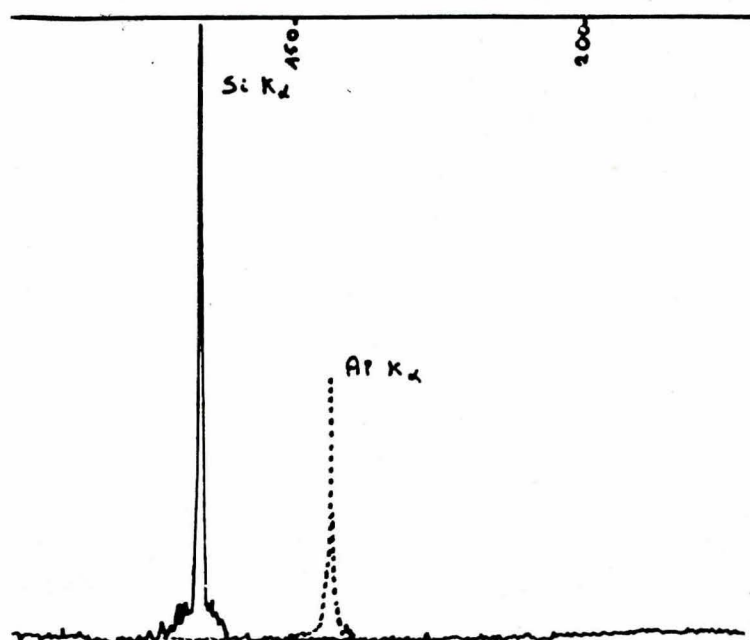


Fig. 3 A: fluorescență prin raze X, arătând diferența dintre un produs care conține Al (---) și un compus organo-silicic (----).

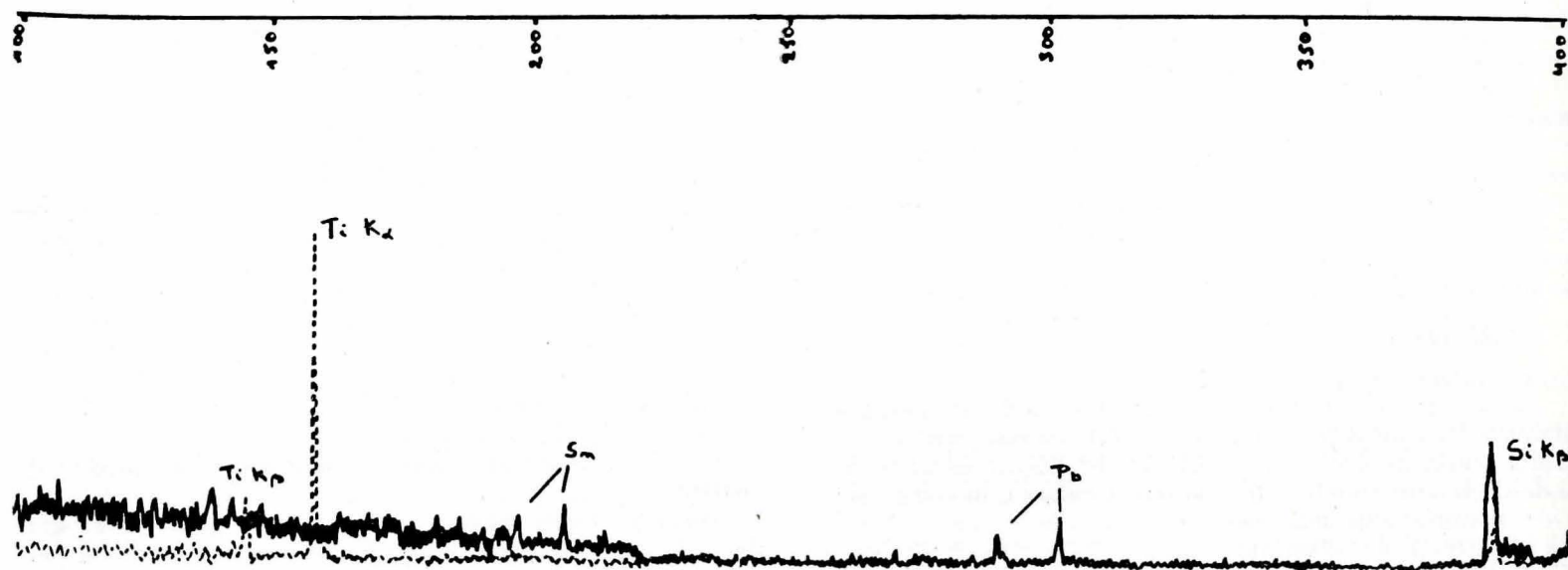


Fig. 3 B: comparație între un produs care conține Ti (--- cu o cantitate mare de Si) și un produs organo silicic pur (----)

Produsul B, pus în vânzare de aceeași firmă și recomandat ca produs de consolidare, a fost analizat în același mod (fig. 8). Pe lângă trei virfuri noi (virfurile B, C, E), au fost găsite patru din cele cinci virfuri ale mixturii A (virfurile A, F, G, H). Noile virfuri pot fi de asemenea identificate și sint prezentate în tabelul I.

Aceste rezultate duc la concluzia că produsul de consolidare este de fapt o mixtură de substanță hidrofobizantă și un agent care dă naștere la legături reticulare (cross-linking agent).

Siliconii

Prin metoda descrisă mai sus, avem posibilitatea de a identifica silanii și siloxanii din produsele comerciale, dar nu se poate detecta prezența polimerilor siliconici.

De aceea au fost înregistrate spectrele de rezonanță magnetică nucleară (NMR) ale acestor produse, în care nu s-au putut detecta silani sau siloxani.

Această metodă permite identificarea grupărilor organice alchil și alcoxi.

Un exemplu caracteristic pentru o astfel de analiză este dat în fig. 9.

Rezultatele tuturor celorlalte analize sint centralizate în tabelul II.

3. Identificarea siliconilor în pietre

Într-o investigație ulterioară vom urmări să identificăm siliconii necunoscuți, care au fost aplicați într-o perioadă anterioară și pentru care nu există informații disponibile.

O metodă analitică, constind din combinarea pirolizei cu GC — MS, este în curs de aplicare în acest scop. Deși metoda este încă în stadiu experimental, deja s-au putut identifica într-un mod ne-echivoc, anumiți siliconi, în aproximativ 10 mg tuf de Maestricht.

4. Concluzii

În acest stadiu, avem posibilitatea să identificăm componentele principale ale oricăror hidrofobizanți pentru clădiri (prin utilizarea în mod curent a fluorescenței cu raze X, GC — MS și spectroscopia NMR) dar mai trebuie să treacă mult timp pentru a ajunge la un rezultat exact.

A doua problemă, identificarea produselor prin piroliză a siliconilor necunoscuți din pietre este în curs de investigare.

Am considerat că vom putea rezolva ambele probleme într-un viitor apropiat, prin atașarea unui sistem de prelucrare al datelor la instalația GC — MS.

Autorii doresc să mulțumească d-lui L. Maes, pentru analiza fluorescenței cu raze X., d-lui P. Taets pentru analiza GC a stearaților, și d-lui Florquin S., pentru analiza NMR.

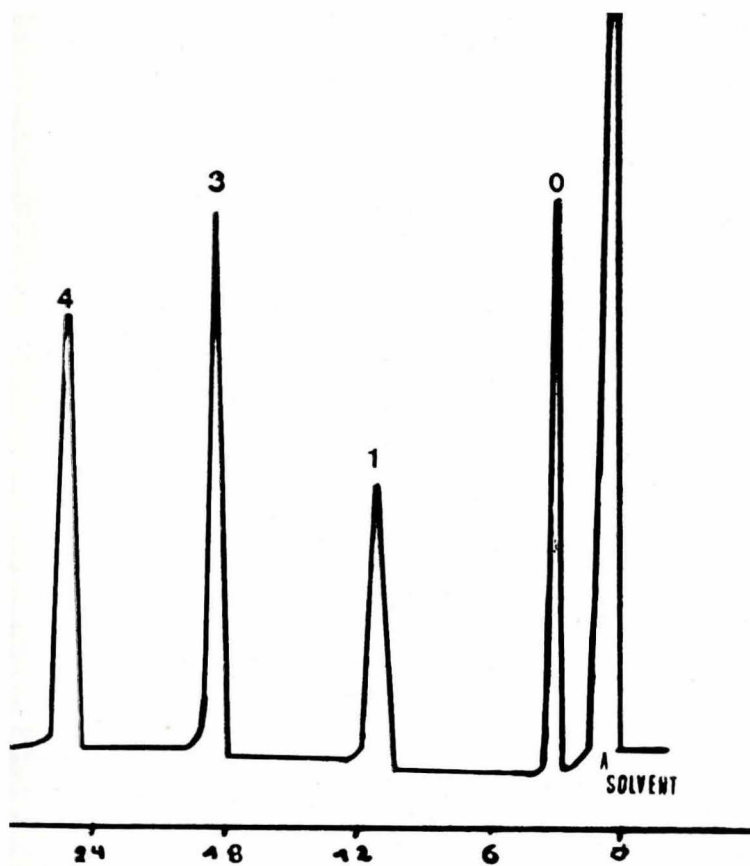


Fig. 4.

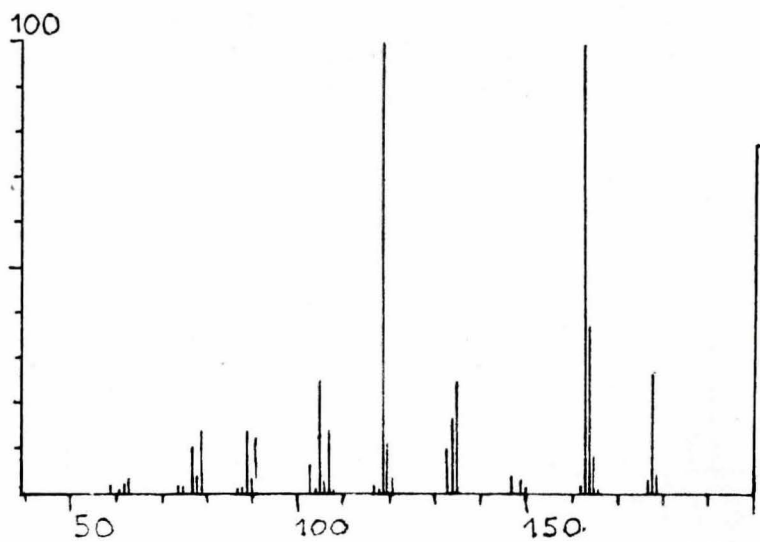


Fig. 4: probă etalon cu următoarele virfuri:
 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OEt})$: 0; $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$: 1; $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$: 3; $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 4
 spectrograma de masă al aceluiași probe etalon
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ $\text{Si}(\text{OEt})_4$
 MW 148 MW 170 MW 208

TABELUL I

VIRFURI	PRODUSUL I	PRODUSUL II
A	solvent: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	solvent: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
B	—	$\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{OEt})_2$
C	—	$\text{SiOMe}(\text{OEt})_3$
D	$\text{iBuSi}(\text{OMe})_3$	—
E	—	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
F	$\text{iBuSi}(\text{OMe})_2\text{OEt}$	$\text{iBuSi}(\text{OMe})_2\text{OEt}$
G	$\text{iBuSiOMe}(\text{OEt})_2$	$\text{iBuSiOMe}(\text{OEt})_2$
H	$\text{iBuSi}(\text{OEt})_3$	$\text{iBuSi}(\text{OEt})_3$

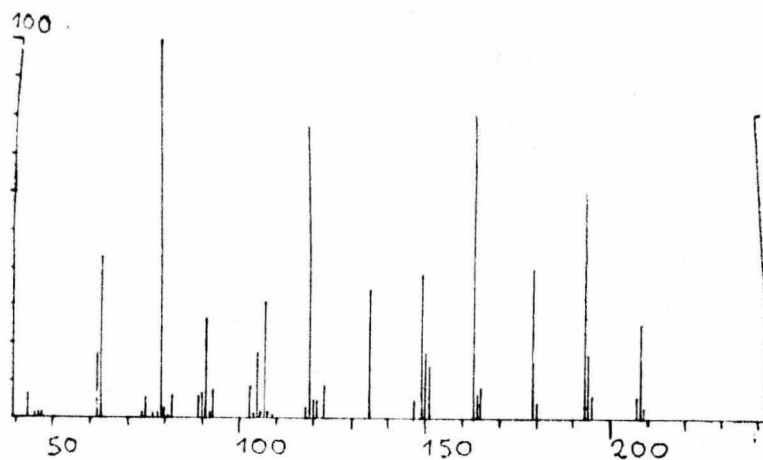


Fig. 4.

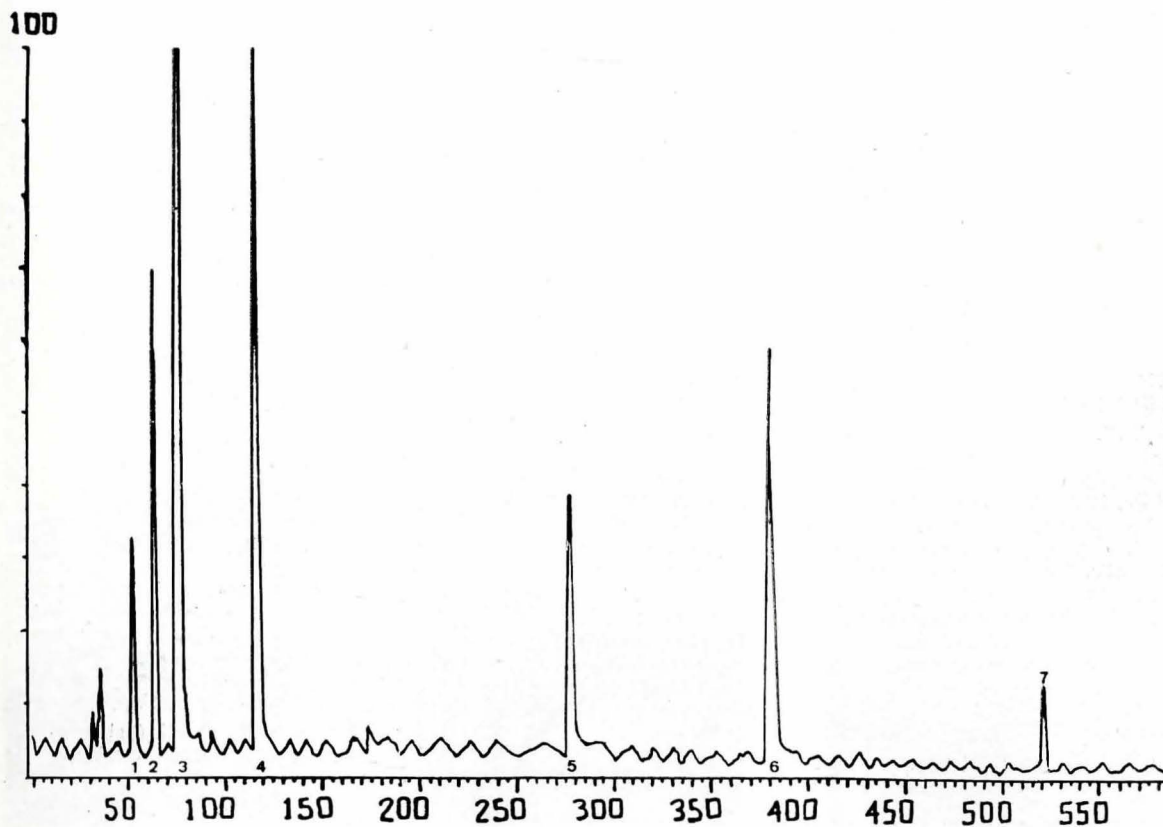


Fig. 5: Produs comercial cu virfurile 1, 3, 4, identice cu 1, 3, 4, din proba etalon, virful 2 identificat prin spectrometrie de masă (fig. 6) dimeri (virful 5) și trimeri (virfurile 6 și 7).

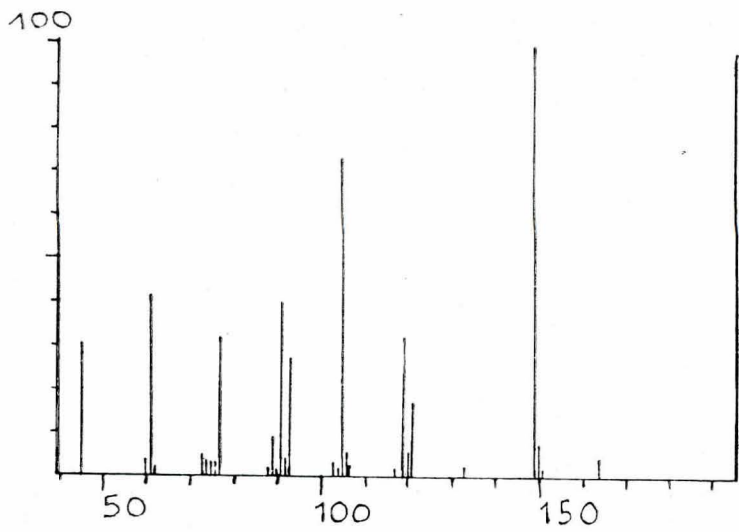


Fig. 6: Spectrul de masă al vîrfului 2 MeSi(OEt)₂ OMe MW 164

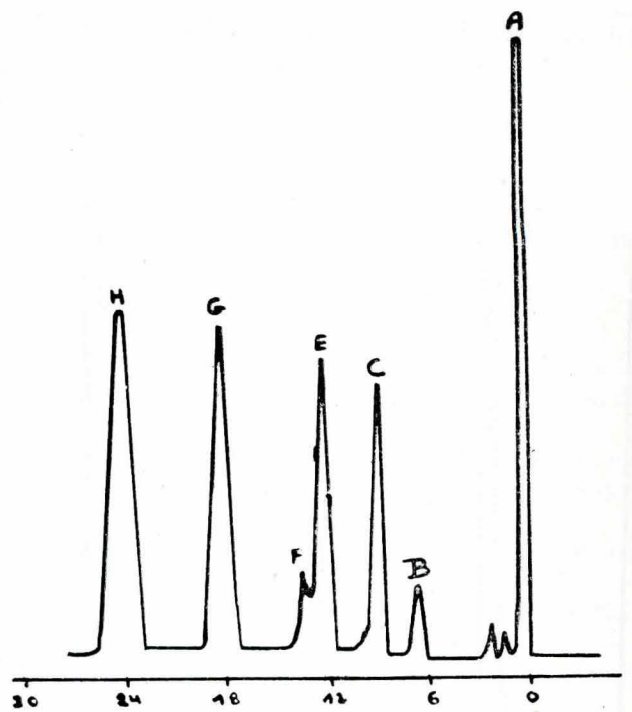


Fig. 8: cromatograma în faza gazoasă a produsului II, pus în vânzare de aceeași firmă ca produs de consolidare. Vîrfurile A, F, G, H sînt prezente în ambele produse.

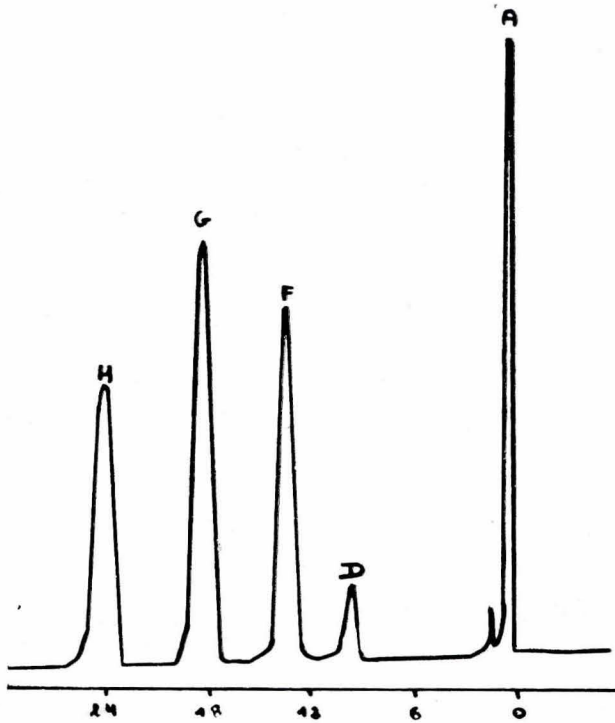


Fig. 7: cromatograma în faza gazoasă a produsului I.

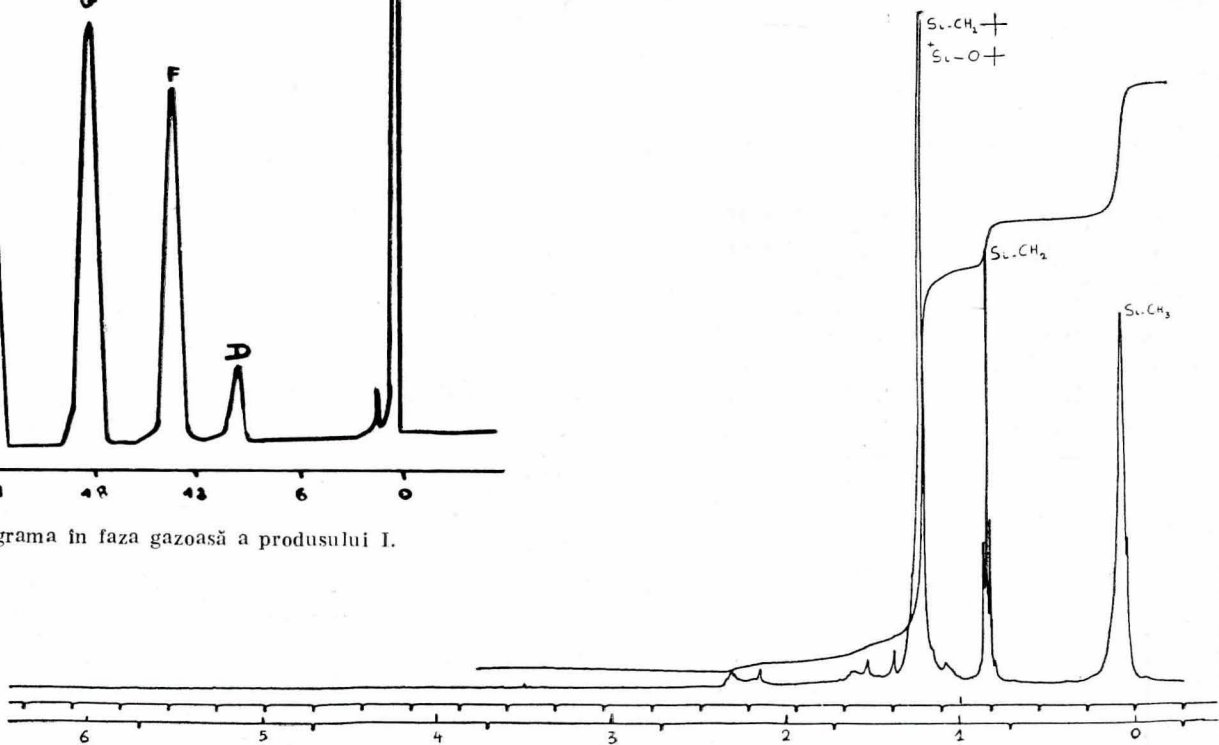


Fig. 9. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al unei rășini siliconice

TABELUL II

ORGANO -- Si		ORGANO-AL		MONOMER sau OLIGOMER	
Conținind MONOMERI	Conținind OLIGOMERI	MONOMERI sau OLIGOMERI	ORGANO-AL	Conținind MONOMERI	MONOMER sau OLIGOMERI
etalon	6 Pe, OBU, Me	8A W.S. Me	s-au găsit 4 stea- rați de Al	iBuSi(OEt) ₃ + dimeri & trimeri	15 H ₂ O Pe, nPr
1. iBuSi(OMe) ₃ iBuSiOEt(OMe)	7. Xilen i-Propanol Pe, OBU, OEt	8B Pe, iBu, nBu OEt	20 conțin și Zn	4. Me ₂ Si(OEt) ₂ MeSi(OEt) ₂ OMe MeSi(OEt) ₃ Si(OEt) ₄	16 nBu, Me 17 W.S. tBu, nPr, Me 18 W.S. OMe, Et, Me
i BuSi(OEt) ₂ OMe iBuSi(OEt) ₃ + dimeri & trimeri		9W.S. t Bu, nPr, Me 10 Toluen tBu, Me, nPr	21 Al-Stearat 22. Al-Stearat 23 Al-Stearat	cantitate mică Me(OEt) ₂ SiOSi(OEt) ₂ Me ₂ (SiO) ₃ (OEt) ₄ Me ₂ (SiO) ₃ (OEt) ₄ (EtO) ₂ SiO) ₃	19 W.S. Pe, tBu
2. Acetoxisilani etanol		11 W.S. Fenil, Me, OEt	Altele 24 Titanai conținind Ti, Cl și Si	5. Toluen Si(OEt) ₄	W.S. = white spirit (petrosin) - Frațiune foarte importantă
3. SiOEt(OMe) ₃ Si(OEt) ₂ (OMe) ₂		12 W.S. Me(100%) 13 Me			
Si(OEt) ₃ OMe Si(OEt) ₄ iBuSiOEt(OMe) ₂		14 W.S. Me, nPr, iBu			
iBuSi(OEt) ₂ OMe					