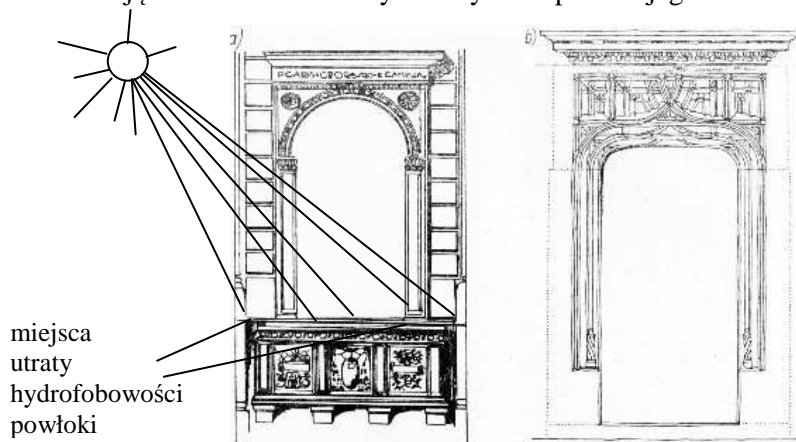


## Rozdział VII UTRATA HYDROFOBOWOŚCI POWIERZCHNI

### 1. Wstęp

Utrzymanie w dobrym stanie fresków i malowideł ściennych na zabytkowych budowlach jest złożonym problemem przed którym stoją konserwatorzy zabytków. Delikatna i cienka warstwa powłoki wymaga bowiem specjalnych zabiegów konserwatorskich. Ich wartość kulturowa zależy głównie od zachowania w możliwie niezmienionej postaci cienkiej warstwy farb. Natomiast utrzymanie jej wymaga najczęściej naniesienia filtru ochronnego, który nie zmieniając wartości kulturowych zabytku zapewnia jego trwałość.



Rys. 1. Renesansowe obramowanie otworów: a-okno, b-portal

Na rys. 1 zaznaczono te elementy powłok zewnętrznych zabytku, które w najwyższym stopniu są narażone na destrukcyjne działanie promieni świetlnych. Będą to głównie powłoki kryjące na boniach i wypustach tynków. Są one tym elementem tynku lub też malowidła, który modyfikuje przepływy ciepła, jego adsorpcji, radiacji słonecznej, czy też przepływów wilgoci. Jej rola dla zachowania wartości zabytkowego malowidła na tynku jest wręcz podstawowa. Z tej też przyczyny badanie jej własności posiada tak duże znaczenie w decyzjach konserwatorskich.

W pierwszej kolejności sprecyzujemy własności materiału z którego wykonuje się powłoki, a mianowicie:

- ◆ długowieczność jako podstawowa własność powłoki użytej do konserwacji,

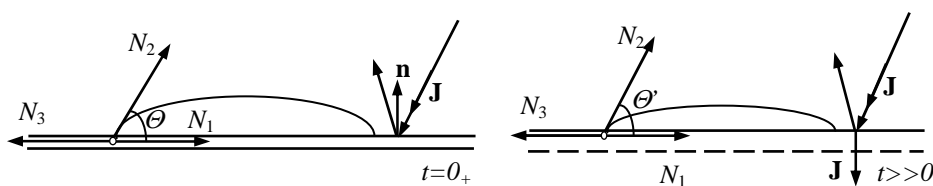
- ◆ własności adhezyjne zapewniające ścisłe związanie z podłożem,
- ◆ rozpuszczalność w niskotoksycznych rozpuszczalnikach,
- ◆ paroprzepuszczalność, szczególnie na powierzchniach ściennych fresków,
- ◆ przezroczystość zapewniająca niezmienny od pierwotnego odbiór tonacji malowidła,
- ◆ trwałą elastyczność materiału powłoki,
- ◆ odporność na korozję biologiczną.

Wymienione tu cechy posiadają dobrze dobrane powłoki kryjące otrzymywane z polimerów, a pokrywająca tynk z malowidłem warstwa ochronna powinna zapewnić m. in. hydrofobność powierzchni. Stosowane w pracach restauratorskich materiały zapewniają tę właściwość, jednak poddana długotrwałemu działaniu promieniowania słonecznego powłoka traci ją. Proces utraty hydrofobności powłoki zależy od dawki promieniowania pochłoniętej przez powłokę i jest tematem rozważań podanych w tym rozdziale.

## 2. Napięcie powierzchniowe.

Analizować będziemy siły napięcia powierzchniowego występującego między: powłoką a cieczą  $N_1$ , cieczą a powietrzem  $N_2$ , powłoką a powietrzem  $N_3$ .

Układ tych napięć, przedstawionych na rys. 2 w chwilach  $t = 0_+$  i  $t \gg 0$  jest w równowadze.



Rys. 2 Zmiany napięcia powierzchniowego powłoki kryjącej

Równania równowagi w styku filmu cieczy z powierzchnią powłoki mają formę

$$\begin{aligned} -N_3 + N_1 + N_2 \cos \theta &= 0 & t = 0_+ \\ -N_3 + N_1' + N_2 \cos \theta' &= 0 & t \gg 0 \end{aligned} \quad (1)$$

stąd

$$N_1 + N_2 \cos \theta = N_1' + N_2 \cos \theta' \rightarrow \frac{N_1}{N_2} - \frac{N_1'}{N_2} = \cos \theta' - \cos \theta \quad (2)$$

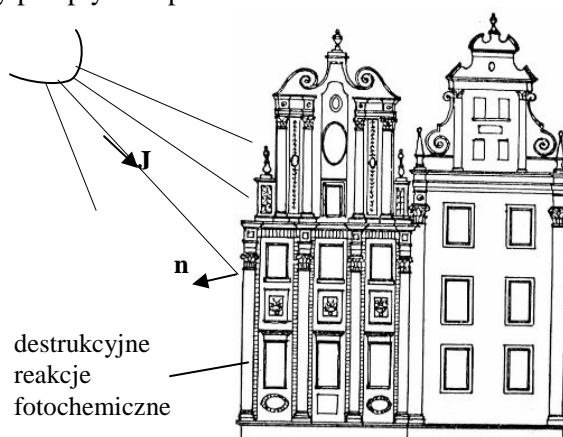
$$\Delta N_1 = N_2(\cos \Theta' - \cos \Theta) \quad \Delta N_1 = N_1 - N_1' \quad (3)$$

Uzyskane równanie uzależnia zmianę napięcia powierzchniowego  $N_2$  od rodzaju cieczy i postępu destrukcji powierzchni.

### 3. Proces utraty hydrofobowości

Padający na powierzchnię powłoki zabezpieczającej trwałość zabytku radiacyjny strumień promieniowania słonecznego zostaje w różnych częściach:

- ◆ odbity od powierzchni w postaci strumienia radiacyjnego,
- ◆ zaadsorbowany przez nią i wpływający na zmianę energii powierzchniowej powłoki,
- ◆ zamieniony na konwekcyjny (w warstwie przypowierzchniowej) i dyfuzyjny przepływ ciepła.



Rys. 3. Nysa - barokowe kamieniczki przy ulicy Wrocławskiej

Z punktu widzenia naszych zainteresowań podstawowe znaczenie posiada zaadsorbowana część promieniowania, która się zamienia na energię powierzchniową i źródło ciepła. Ta część energii uruchamia też reakcje fotochemiczne i co najważniejsze zmiany właściwości mechanicznych warstwy powierzchniowej. Opis zmian napięcia powierzchniowego  $N_1$  w wyniku działania radiacji słonecznej, będzie też przedmiotem naszych zainteresowań. Do opisu zmian napięcia  $N_1 \rightarrow N_1'$  wprowadzimy parametr uszkodzeń  $\omega$ , zależny od dawki strumienia radiacyjnego  $J$ , padającego na powierzchnię powłoki o wektorze normalnym  $n$ . (por. rys.2 i 3)

Jeżeli przyjąć, że  $N_1' = N_1(1 - \omega)$  to  $N_1 - N_1' = N_1\omega$ , stąd  $N_1\omega = N_2(\cos \Theta' - \cos \Theta)$

$$\omega = \frac{N_2}{N_1} (\cos \Theta' - \cos \Theta) \text{ lub } \Omega = \cos \Theta' - \cos \Theta \quad (4)$$

Z drugiej strony zmiany parametru uszkodzenia powłoki  $\omega$  opisuje równanie kinetyczne destrukcji powłoki

$$\frac{d\omega}{dt} = A(t) (\mathbf{J}_0 \mathbf{n}) \quad \omega(0_+) = 0, \quad \omega(t) = 1 \quad (5)$$

którego całka ma postać

$$\omega = \int_0^t (\mathbf{J} \mathbf{n}) A(\tau) d\tau \quad (6)$$

W równaniu tym iloczyn  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}$  oznacza wartość strumienia promieniowania radiacyjnego padającego na powłokę.

Natomiast funkcja  $A(t)$  określa szybkość narastania parametru destrukcji przy działaniu stałego, jednostkowego strumienia promieniowania radiacyjnego. Po scałkowaniu tego równania otrzymamy wprost parametr uszkodzeń.

Z porównania wzorów (4) i (6) otrzymamy wyrażenie łączące zmiany kąta zwilżania powłoki  $\Theta$  z dawką radiacyjnego strumienia promieniowania słonecznego padającego na powłokę

$$\cos \Theta' - \cos \Theta = \frac{N_1 a(t)}{N_2} (\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}), \quad \text{gdzie} \quad a(t) = \int_0^t A(\tau) d\tau \quad (7)$$

We wzorze (7) przy stałych wartościach napięć powierzchniowych  $N_1$  i  $N_2$  oraz stałej wartości strumienia promieniowania  $\mathbf{J}$  zmiany kąta zwilżania opisuje funkcja  $\alpha(t)$ . Jej wartości można oszacować z eksperymentu, a tym samym ocenić narastanie parametru uszkodzenia powłoki. Z drugiej strony funkcje  $A(t)$  ( $\mathbf{J} \mathbf{n}$ ) występujące w równaniu (5) mają charakter źródła narastania uszkodzeń.

Opis zniszczeń można uzyskać również łącząc zmiany kąta zwilżenia  $\Theta$  z ilością zaadsorbowanej dawki promieniowania słonecznego  $\mathbf{J}_0 \mathbf{n}$ . Jeżeli ilość zaadsorbowanej dawki promieniowania jest proporcjonalna do kąta zwilżenia to proces opisuje równaniami

$$\frac{d\Theta}{dt} = -B(\mathbf{J}_0 \mathbf{n}) \quad \mathbf{J}_0 \mathbf{n} = C \cdot \Theta \quad (8)$$

$$\text{stąd } \frac{d\Theta}{dt} = -D\Theta \quad D = B \cdot C \quad (9)$$

Równanie to opisuje zmiany kąta zwilżenia  $\Theta$  w procesie zniszczenia powłoki. Całka tego równania ma postać

$$\Theta(t) = \Theta_0 e^{-\alpha t} - \Theta_k \quad \text{gdzie} \quad \Theta_k = \frac{1}{2} \Theta_0 e^{-\alpha t_k} \quad (10)$$

W równaniu (10)  $t_k$  jest czasem po którym naświetlona powłoka traci hydrofobowość a  $\alpha$  - parametrem wyznaczonym z eksperymentu.

Podana w tej formie zmiana kąta zwilżenia  $\Theta$  ma potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych podanych na rysunku 3.

#### 4. Badania eksperymentalne

Z badań eksperymentalnych otrzymujemy różnicę kątów zwilżenia powierzchni wyprawy, konserwowanej różnymi środkami poprawiającymi hydrofobowość powierzchni podczas naświetlania stałą wartością promieniowania sztucznego imitującego radiację słoneczną.

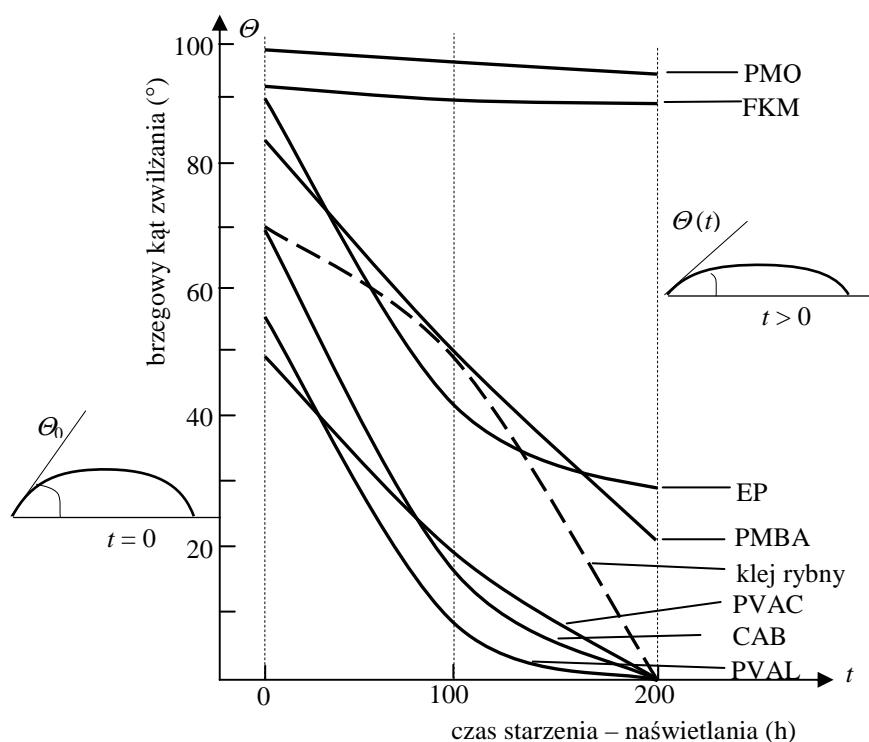
Znając z kolei wartości napięcia powierzchniowego  $N_1$  i  $N_2$  możemy ocenić prędkość narastania uszkodzeń powłoki.

Na rysunku 3 przedstawione są wyniki pomiarów dla kilku typów powłok wykonanych z tworzyw sztucznych:

- ◆ PMQ - metylofenylopolisiloksan
- ◆ FKM - kauczuk fluorowy
- ◆ EP - żywica epoksydowa
- ◆ PMBA - poli(metaakrylan butylu)
- ◆ PVAC - poli(octan winylu)
- ◆ CAB - octanomaślan celulozy
- ◆ PVAL - poli(alkohol winylowy).

Pomiary wykonano po 100 i 200 godzinach naświetlania. Przebieg zmian jest typowy dla tego rodzaju mechanizmów destrukcji – najpierw bardzo intensywny spadek kąta  $\Theta$  na początku procesu, a następnie prawie ustalony jego przebieg.

Z charakteru zmian kąta zwilżania wnosimy, iż mamy tu do czynienia z typowym mechanizmem destrukcji, w którym zmiany energetyczne na początku procesu zachodzą bardzo intensywnie, natomiast później, w miarę powstawania warstwy uszkodzonego materiału słabną. Układ mierzący wówczas do nowego stanu równowagowego, w którym ochronę przed dalszą destrukcją stanowi wierzchnia, zniszczona warstewka materiału. To ta warstewka głównie absorbuje największą dawkę promieniowania.



Rys. 3. Zmiany kąta zwilżenia powłoki w wyniku starzenia się

Natomiast z punktu widzenia zabiegów konserwatorskich ważny jest wybór tych powłok do prac zabezpieczających, które utrzymują hydrofobowość powierzchni w długim okresie czasu. Jak widać na rys. 2 warunki te spełniają jedynie powłoki wykonane z tworzyw PMQ i FKM.

## 5. Literatura

- [1] OCHRIMENKO I.S.: Chemia i technologia substancji błonotwórczych, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa 1982, s. 415
- [2] ZELINGER J., HEIDINGSFELD V., KOTLIK P.: Chemie v práci konzervatora a restauratora, Wyd. Academia, Praha 1987, s. 256