

## ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНІ ПАМ'ЯТОК АРХІТЕКТУРИ

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра архітектури та реставрації

<sup>1</sup>Oleh.V.Rybchynskiy@lpnu.ua;

ORCID<sup>1</sup>0000-0001-9936-6122

<sup>2</sup>Mykola.V.Bevz@lpnu.ua

ORCID<sup>2</sup>0000-0003-1513-7045

© Рибчинський О. В., Бевз М. В., Волошинець В. А., 2018

<https://doi.org/>

Розглянуто застосування водних полімерних дисперсій бутилакрилат-метилакрилат-метакрилова кислота та полівінілацетату для очищення поверхні полив'яних кахлів XVII та XIX століть, фрагментів різьблених кам'яних блоків віконного обрамлення XVII, цегли XVIII–XIX століть та гіпсових кронштейнів кінця XIX століття, кахельної плитки з фасаду будинку м. Львова, ділянки поверхні каплиці Боїмів у Львові, металевої пластини моделей каріатид та стюкового декору з головного корпусу Національного університету "Львівська політехніка". Показано з використанням відомого механізму формування плівок, що забруднення на поверхні можуть включатися до їх складу. Згідно з відомими енергіями зв'язків під час формування плівок з водних дисперсій між поверхнею та плівкою не виникає хімічних зв'язків, а тільки реалізуються міжмолекулярні взаємодії – орієнтаційні, індукційні та дисперсійні, а у випадку застосування карбоксилвмісного полімеру – виникають зв'язки зі значним іонним характером, які за міцністю наближаються до водневих. Це дає підставу стверджувати, що забруднення, які утримуються на поверхні міжмолекулярними зв'язками, здатні видалятися разом із плівками, отриманими з дисперсій. Проаналізовані особливості формування плівок на поверхні пам'яток архітектури і видалення плівок із поверхні разом із забрудненнями. Розглянута методика дає змогу швидко і легко очищати пам'ятки, не пошкоджуючи їхньої поверхні, а також цінних нижчих нашарувань. Використані матеріали негативно не впливають на фізичні розміри та естетичні властивості пам'ятки. Використовувані матеріали є легко доступними, не шкодять здоров'ю людини та навколишньому середовищу.

**Ключові слова:** полімерні дисперсії, очищення, плівки

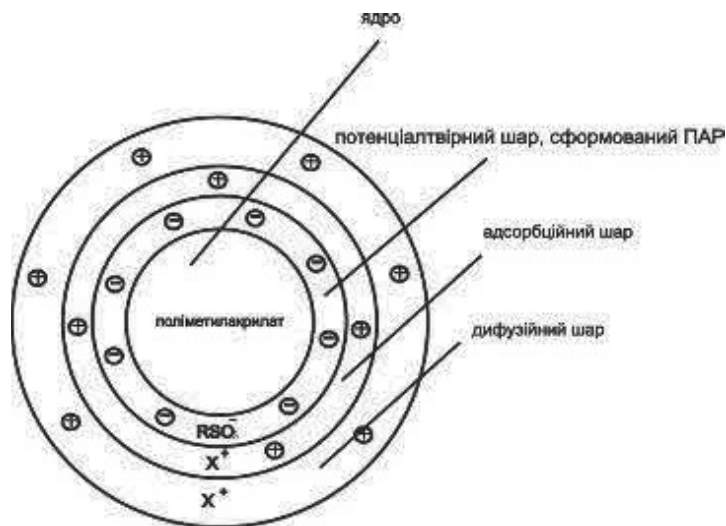
### Постановка проблеми

Полімерні дисперсії є колоїдною системою, що містять макромолекули у вигляді глобул, які залежно від природи полімеру можуть формувати покриття та плівки. У таких колоїдних системах дисперсна водна фаза містить поверхнево активні речовини, невелику частку полімерів отриманих методом гомогенної нуклеації або внесених до початку полімеризації, залишки ініціатора (Нижник, Волошинець і Юхименко, 2010). Частинки полімерних дисперсій являють собою складні надмолекулярні утворення, що складаються з однієї або декількох макромолекул. Для прикладу розглянуто будову частинки дисперсії поліметилакрилату на рисунку. Агрегат формується з молекул поліметилакрилату, прошарок потенціалтвірних іонів – з молекул емульгатора, змішаного типу, що містить сульфогрупи нейтралізовані тією чи іншою основою та оксидильні групи. Катіони основи формують адсорбційний та дифузійний шари подвійного електричного шару (ПЕШ). У випадку дисперсії ПВА у водній фазі міститься полівініловий спирт (ПВС), який формує захисний сольватний прошарок на поверхні частинок. При підтриманні технологічних режимів під час їхнього синтезу акрилові дисперсії та клеї ПВА є екологічно безпечними та нетоксичними матеріалами (José, 2004, p. 1025–1041; Елисева, 1980).

Переважають водні полімерні дисперсії застосовують для нанесення покриттів на різноманітні матеріали та вироби, як плівкотвірні матеріали у будівельних композиціях – фарбах, шпаклівках, штукатурках тощо.

Ці колоїдні системи також можна використати для очищення поверхні. До цього спонукали власний досвід у царині синтезу та дослідження властивостей цих матеріалів (Волошинець 2008; Marshalok, Voloshynets, and Polyuzhyn, 2008, с. 19–22; Voloshynets, V. A. і Kovalenko, T. P., 2008, р. 425–430; Волошинець, Ван-Чин-Сян, Панченко, Пилипенко та Ященко, 2006, с. 7–10; Волошинець, Собечко,и Кочубей, с. 29–31; Волошинець, Литвин, Соколик, та Парфьонов, 1997, с.160), а також відомий спосіб застосування полімерних плівок, отриманих з розчинів, для очищення поверхні (Лебел 1977).

Формування плівок та покриттів із водних полімерних дисперсій відбувається в декілька етапів: концентрування частинок, подолання електростатичного та структурно-механічного бар'єру між частинками, перетворення дисперсії в систему з капілярною структурою, що складається з частинок, які прийшли в безпосередній контакт; перетворення капілярної структури у плівку з суцільним контактом частинок по периферії; зміни в структурі плівок, що пов'язані з взаємною дифузією макромолекул або макромолекулярних агрегатів сусідніх частинок. Представлений механізм формування плівок дав змогу припустити, що забруднення залучатимуться до процесу утворення плівки та здатні будуть видалятися з їхньою допомогою.



Будова частинки водної дисперсії поліметакрилату, стабілізованої поверхнево-активною речовиною змішаного типу

**Метою роботи** був аналіз застосування акрилової та дисперсії ПВА для очищення поверхні пам'яток архітектури.

#### Основний виклад матеріалу

Дисперсії у всіх випадках наносили на поверхню за допомогою пензля. Потім під час випаровування води поступово формувалася плівка, яку за певний час знімали разом зі забрудненнями.

Для апробації методики очищення дисперсіями ПВА було обрано такі пам'ятки: полив'яні кахлі XVII та XIX століть, фрагменти різьблених кам'яних блоків віконного обрамлення XVII, цегла XVIII–XIX століть та гіпсові кронштейни кінця XIX століття, а для апробації акрилової дисперсії шматок кахельної плитки з фасаду будинку, ділянка поверхні капиці Боїмів у Львові, металева пластина моделей каріатид та стюковий декор у головному корпусі Національного університету “Львівська політехніка” (Волошинець і Бевз, 2007).

Полів'яні кахлі XVII століття до очищення мали значні пошкодження полив'яного шару, верстви глини, землі та білі плями лужних висолів. Очищення дисперсіями ПВА проводили в три стадії, а кількість стадій зумовлена отриманням позитивного результату. Після нанесення пензликом дисперсії на поверхню, (смужка шириною 15 см, довжиною 23 см та товщиною 3–4 мм, температура приміщення 22 °C), наступного дня (приблизно через 17 годин) отримали напівпрозору плівку на кахлі. Після акуратноо зняття плівки було виявлено, що з поверхні кахлі видалили верстви глини та землі. Друга та третя стадії нанесення полімерної дисперсії вдало усунули білі плями лужних висолів без використання кислотних розчинів. Використання цього методу посприяло збереженню цінного полив'яного шару зеленого кольору.

Полив'яні кахлі XIX століть до очищення були запорошені та мали великі білі плями лужних висолів, які були видалені в одну стадію.

Фрагменти різьблених кам'яних блоків віконного обрамлення XVII століття до очищення мали верстви глини, землі та скорину темно-рудого кольору. Камінь – вапняк органогенно-детритовий, піщаний, світло-охристого кольору. Очищення дисперсіями ПВА проводили в три стадії, що дало змогу повністю видалити верстви глини та землі. Натомість скорина темно-рудого кольору залишилася неушкодженою.

Цегла XVIII–XIX століть до очищення мала верстви вапняно-піщаного розчину та великі білі плями лужних висолів. Очищення дисперсіями ПВА проводили в чотири стадії: верстви вапняно-піщаного розчину частково очистилися, а великі білі плями лужних висолів повністю були усунуті з поверхні зразків.

Гіпсові кронштейни кінця XIX століття до очищення мали п'ять шарів вапняних набілів різного кольору. Очищення полімерними дисперсіями проводили в дві фази. Було знято усі пізньочасові кольори пофарбування. Використання цього методу допомогло якісно зберегти перший колір пофарбування та не ушкодити м'якої поверхні гіпсового відливу.

Застосування акрилової дисперсії бутилакрилат-метилакрилат-метакрилова кислота (БА-МА-МАК) для очищення поверхні мало свої особливості. Дисперсію наносили на поверхню, що очищається, та залишали на 24 години. На деяких взірцях для зміцнення плівки на поверхню разом із дисперсією накладали тканини. Після формування плівку через добу знімали з поверхні. Очищення повторювали 4–5 разів.

Плитка з кахля за 4–5-стадійного очищення мала первісний вигляд, усі забруднення: кіптява, пил, органічні речовини були повністю видалені з її поверхні. Стюковий декор в головному корпусі Національного університету “Львівська політехніка” був повністю очищений від пошарових пофарбувань, які наносили багато разів впродовж багатьох років. Металева пластина моделі каріатид містила багаторічні пофарбування водними фарбами, які були повністю видалені плівковим способом. Однак чорні частини, де було втрачено цинкове покриття, до кінця очистити не вдалося. Ділянка каплиці Боїмів на куті вул. Краківської містила мохи з багаторічними нашаруванням забруднень, які були видалені плівками акрилової дисперсії БА-МА-МАК.

Об'єкти, які очищалися, були виготовлені з вапняку, вапнякових в'язників, металу (Волошинець і Бевз, 2017), в них реалізовано іонний та металевий зв'язок, який характеризується значною енергією та відповідно міцністю (табл. 1).

Забруднення виникають у результаті хімічних реакцій поверхні з повітрям, водою та водними розчинами, компонентами відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання, адсорбції атмосферних кіптяви, наростання плісняви та моху, вони утворюють хімічні та міжмолекулярні зв'язки з поверхневим шаром та характеризуються різною енергією та міцністю (табл. 1).

Під час формування плівок із водних дисперсій між поверхнею та плівкою не виникає хімічних зв'язків, а тільки реалізуються міжмолекулярні взаємодії – орієнтаційні, індукційні та дисперсійні, а у випадку застосування карбоксилвмісного полімеру – виникають зв'язки зі значним іонним характером, які за міцністю наближаються до водневих (табл. 1).

Таблиця 1

Види та енергії зв'язків (Кинлок, 1991, с. 95)

Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль
Хімічні зв'язки	
іонний	600-1100
ковалентний	60-700
металевий	110-350
Міжмолекулярні зв'язки	
водневі	10-25
Ван-дер-Ваальса	
Диполь-дипольні (орієнтаційні) взаємодії (ефект Кезома)	4-20
Індукційні (Ефект Дебая)	До 2
Дисперсійні (ефект Лондона)	0,08-40

Отже, частинки забруднень утворюють міжмолекулярні зв'язки з плівками полімерних дисперсій під час їхнього формування та відповідно під час знімання плівки виникає протидія між зв'язками частинок забруднень з плівками та з каменем. Якщо забруднення утримуються хімічними зв'язками, то під час знімання плівки вони залишаються на поверхні, а якщо міжмолекулярними – то знімаються разом із плівкою. Це і спостерігали під час знімання плівок, отриманих з полімерних дисперсій на поверхнях, що очищалися.

### Висновки

Розглянута методика дає змогу швидко і легко очищати пам'ятки, не пошкоджуючи їхньої поверхні, а також цінних нижчих нашарувань. Використані матеріали негативно не впливають на фізичні розміри та естетичні властивості пам'ятки. Використовувані матеріали є легко доступними, не шкодять здоров'ю людини та навколишньому середовищу. Цим методом можна видаляти забруднення, що утримуються на поверхні силами фізичної адсорбції або близькими до них.

Слід зазначити, що під час реставрації варто використовувати комплексну методику, зумовлену неповторністю пам'яток та особливостями забруднення її поверхні. Також бажано враховувати стан збереженості твору: глибоких структурних змін, наявних сколів, тріщин, зрушених частин, нашарувань поліхромії, тощо.

### Бібліографія:

José, M., 2004. Asua Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol. 42, Issue 5.

Marshall, O. I., Voloshynets, V. A. & Polyuzhyn, I. P., 2008. Packing GLC for determination of residual monomers in  $\alpha$ -alkylacrylates dispersions. *Polish Journal of Chemistry*, 82.

Voloshynets, V. A. i Kovalenko, T. P., 2008. Синтез и свойства эмульсионных сополимеров метилакрилата с децилмет-и дециакрилатом. *Пластические массы*, 3.

Волошинец, В. А., Ван-Чин-Сян, Ю. Я., Панченко, Ю. В., Пилипенко, А. П. i Ященко, А. П., 2006. Влияние одноатомных спиртов на коллоидно-химические свойства акрилатных латексов и на свойства их пленок. *Пластические массы*, 4.

Волошинец, В. А., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., 2005. Синтез акриловых дисперсий метилакрилата с малеиновой кислотой и исследование термостабильности синтезированных полимеров. *Пластические массы*, 10.

Волошинець, В., Литвин, Б., Соколик, В., Парфьонов, М., 1997. Безкоагулюмна емульсійна полімеризація акрилових мономерів та синтез морозостійких акрилових дисперсій/ *Тези конференції "Львівські хімічні читання"* Львів.

Волошинець, В. А. i Бевз М. В., 2007. *Спосіб очищення пам'яток архітектури та мистецтва*. Україна. Пат. 22684.

Волошинець, В. А., 2008. *Спосіб одержання полімерних дисперсій*. Україна. Пат. 81713.

Волошинець, В. А., Бевз, М. В. 2017. *Реставраційне матеріалознавство*. Львів: Видавництво Львівської політехніки.

Елисева, В. И. 1980. *Полимерные дисперсии*. Москва: Химия.

Кинлок, Э. 1991. *Адгезия и адгезивы. Наука и технологии*. Перекоад з англійської. с англійської Л. М. Прітикін. Москва: Мир.

Лебель, М., 1977. Новый метод реставрации. *Наука и жизнь*, 11.

Нижник, В. В., Волошинець, В. А. i Юхименко Н. М. 2010. *Полімеризація в гомо- та гетеро-генних системах і властивості розчинів полімерів Навчальний посібник*. Київ: Фітосоціоцентр.

### References:

José M., 2004. Asua Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol. 42, Issue 5.

Marshall O. I., Voloshynets, V. A. & Polyuzhyn, I. P., 2008. Packing GLC for determination of residual monomers in  $\alpha$ -alkylacrylates dispersions. *Polish Journal of Chemistry*, 82.

Voloshynets V. A. i Kovalenko, T. P., 2008. Synthesis and properties of emulsion copolymers of methyl acrylate with decylmette and decyacrylate. *Plastics Masses*, 3.

Voloshinets V. A., Van-Chin-Siang, Yu. Ya., Panchenko, Yu. V., Pilipenko, A. P. i Yashchenko, A. P., 2006. The effect of monohydric alcohols on the colloidal chemical properties of acrylate latexes and on the properties of their films. *Plastic Masses*, 4.

- Voloshinets V. A., Sobechko, I. B., Kochubey, V. V., 2005. Synthesis of acrylic dispersions of methyl acrylate with maleic acid and the study of thermal stability of the synthesized polymers. *Plastics Masses*, 10.
- Voloshinets V., Litvin, B., Sokolik, V., Parfyonov, M., 1997. Bezoagulumna emulsyna polimerizaciya acrylic monomer that synthesis of frost acrylic dispersion / Tesi of the conference "Chiming Jan" Lviv
- Voloshinets V. A. i Bevz M. V., 2007. *The way of cleaning up architectural monuments and missions*. Ukraine. Pat 22684.
- Voloshinets, V. A., 2008. *The way obsessed polymeric dispersions*. Ukraine. Pat 81713.
- Voloshinets, V. A., Bevz M. V. 2017. *Restoration materology*. Lviv: a view of Lviv politechnics.
- Eliseva, V. I. 1980. *Polymer dispersions*. Moscow: Chemistry.
- Kinlock, E. 1991. *Adhesion and adhesives. Science and technology*. Translation with English. from an-gliyskoï LM Pritikin.- Moscow: World ,.
- Lebel, M., 1977. A New Method of Restoration. *Science and life*, 11.
- Nizhnik, V. V., Voloshinets, V. A. i Yuhimenko N.M . 2010. *Policies in the homotogen of heterogeneous systems and power systems rozmer polish*. Kyiv: Phytosociocentre.

**Oleh Rybchynskiy, Mykola Bevz, Vladyslaw Voloshynets**

### **APPLICATION OF POLYMERIC DISPERSION FOR CLEANING SURFACE OF ARCHITECTURE MONUMENTS**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Architecture and Conservation

<sup>1</sup>Oleh.V.Rybchynskiy@lpnu.ua;

ORCID <sup>1</sup>0000-0001-9936-6122

<sup>2</sup>Mykola.V.Bevz@lpnu.ua

ORCID <sup>2</sup>0000-0003-1513-7045

© Rybchynskiy O., Bevz M., Voloshynets V., 2019

The use of aqueous polymer dispersions of butyl acrylate-methyl-acrylate-methacrylic acid and polyvinyl acetate for purifying the surface of tiles of the 18th and 19th centuries, fragments of carved stone blocks of window frames XVII, bricks of the sixteenth and nineteenth centuries, and plaster brackets of the late nineteenth century, tiled tiles from the facade of the building of the city of Lviv, the areas of the surface of the Boim's chapel in Lviv, metal plates of models of coriand and stucco decor from the main building of the National University of Lviv Polytechnic. Contamination on the surface of these materials results from the chemical reactions of the surface with air, water and water solutions, components of exhaust gases of internal combustion engines, adsorption of atmospheric bombs and other substances, growth of molds and moss, they form chemical and intermolecular bonds with the surface layer and are characterized by different energy and strength. It is shown using a well-known film forming mechanism that surface contamination can be included in their composition. According to the known bonding energies during the formation of films from aqueous dispersions between the surface and the film, there are no chemical bonds, but only realized intermolecular interactions – orientation, induction and dispersion, and in the case of the use of a carboxyl-containing polymer - tangles with a significant ionic nature, which are close to hydrogen for durability. This makes it possible to state that the contamination that is held on the surface by intermolecular bonds can be included in the dispersion films and removed with them. The peculiarities of film formation on the surface of architectural monuments and their removal from the surface together with pollution are analyzed. Contaminants form micomolecular bonds with films of polymer dispersions during their formation and, accordingly, during film removal, there is an opposition between the bonds of particles of contamination with films and with a stone. If the contamination is kept by the chemical bonds, then during the film they will remain on the floor and if intermolecular - then removed with the film. This was also observed during the removal of films obtained from polymeric dispersions on purified surface. The considered technique allows you to quickly and easily clean the monuments without damaging their surface, as well as valuable lower layers. The materials used do not adversely affect the physical size and aesthetic properties of the monument. The used materials are easily accessible, do not harm human health and the environment. It should be noted that during restoration it is necessary to use a complex technique, conditioned by the uniqueness of monuments and features of contamination of its surface. It is also desirable to take into account the state of preservation of the work: deep structural changes, existing chips, cracks, shifted parts, layers of polychrome, etc..

**Key words: polymer dispersions, purification, films.**