

DESTRUKCJA FOTOCHEMICZNA POWIERZCHNI POLICHROMII

Hanna HUDZIAK, Jan KUBIK
Politechnika Opolska, Opole, Polska

1. Wprowadzenie

Z punktu widzenia konserwacji ważnym efektem oddziaływania światła na zabytki są *zmiany barw polichromii wynikające z zachodzących w powłoce reakcji fotochemicznych*. W następstwie dochodzi do zmian kolorów i wystroju malowideł. Proces ten jest dosyć złożonym i wymaga skonstruowania specjalnego modelu zagadnienia, które uwzględniać powinno procesy adsorpcji i przekształceń energii promieniowania słonecznego.

Fotografie przedstawiają odtworzony oraz zniszczony przez promieniowanie słoneczne i wilgoć fresk. Niewyraźny kontur malowidła po prawej stanowi najczęściej jedyną materialną przesłankę do prawdopodobnego jego odtworzenia.



Rys. 1. Zniszczenie polichromii w wyniku reakcji fotochemicznej
Fig 1. Destruction of polychromy resulting from photochemical reactions.

Idealna rekonstrukcja początkowego wyglądu polichromii na podstawie stanu z prawej strony rys.1 jest praktycznie niemożliwa i zależy najczęściej od wiedzy, wyobraźni i intuicji konserwatora. Pewną pomoc w tym zakresie wprowadzają współczesne metody oceny kinetyki reakcji fotochemicznej, które pozwalają na oszacowanie tempa zmian tonów barwników w czasie [1,3,5].

2. Zniszczenia polichromii w wyniku reakcji fotochemicznej.

Działanie promieniowania świetlnego na powierzchnię polichromii wywołuje wiele zmian właściwości tych cienkich warstw materiału. W wyniku pochłaniania światła dochodzi do *reakcji fotochemicznych* i przemiany elastycznej powłoki w materiał kruchy. Z tej też przyczyny w pracy analizowano mechanizmy pochłaniania promieniowania i reakcji fotochemicznych. Warstwę przypowierzchniową o grubości x potraktowano jako ośrodek wieloskładnikowy o różnej absorpcji promieniowania świetlnego. W przypadku każdego ze składników powłoki spełnione jest parcjalne równanie bilansu masy:

$$\frac{dc^\alpha}{dt} = R^\alpha, \quad (1)$$

w którym c^α i c^α odpowiednio stężenie i źródło. Z kolei źródło R^α można opisać równaniem masy składnika α R^α .

$$R^\alpha = b^\alpha I^\alpha, \quad I_0 = \sum_\alpha I^\alpha. \quad (2)$$

Źródło masy R^α zależy więc od zaadsorbowanej porcji promieniowania świetlnego I_0 padającego na powierzchnię polichromii.

Pochłanianie światła przez powierzchniowe warstwy polichromii stanowi pierwszy etap jej destrukcji. Istotnie padający na powierzchnię powłoki strumień światła I_0 niesie energię, która w części zostanie odbita oraz pochłonięta przez powłokę. Ta pochłonięta część wywołuje reakcję fotochemiczną. Obowiązujące tu prawo *Lamberta-Beera* opisuje spadek wartości strumienia I_0 po grubości x powłoki:

$$I^\alpha(x) = I_0 e^{-b^\alpha c^\alpha x^\alpha}, \quad (3)$$

gdzie: I – strumień światła, x – zasięg penetracji, a b^α – liniowy współczynnik pochłaniania światła przez powłokę, c^α – stężenie składnika α w roztworze powłoki. Po zsumowaniu parcjalnych strumieni światła otrzymamy:

$$I = \sum_\alpha I^\alpha(x) = I_0 \sum_\alpha e^{-b^\alpha c^\alpha x^\alpha} = I_0 e^{-bcx}, \quad \text{gdzie } bcx = \sum_\alpha b^\alpha c^\alpha x^\alpha \quad (4)$$

Działanie strumienia światła na ośrodek niejednorodny złożony z α składników stawia problem rozkładu strumienia I na składowe α , które działają na poszczególne składniki α powłoki. Spełnione powinny być przy tym warunki określające parcjalne strumienie światła

$$\ln \frac{I^\alpha}{I_0} = -b^\alpha c^\alpha x^\alpha \quad \text{oraz} \quad \sum_\alpha \ln \frac{I^\alpha}{I_0} = -\sum_\alpha b^\alpha c^\alpha x^\alpha = -bcx. \quad (5)$$

Kolejnym etapem rozważań jest określenie zmian składników powierzchni polichromii.

Korzystamy tu z równań dyfuzji, w których źródło masy R^α zależy od parcjalnego strumienia światła I^α

$$-\rho \frac{dc^\alpha}{dt} = R^\alpha \quad \text{gdzie} \quad R^\alpha = k^\alpha I^\alpha = k^\alpha I_0 e^{-b^\alpha c^\alpha x^\alpha}. \quad (6)$$

Otrzymujemy stąd równanie określające zmianę stężenia składnika c^α w powierzchniowych warstwach polichromii.

$$\frac{dc^\alpha(x,t)}{dt} = -k^\alpha I_0 e^{-b^\alpha c^\alpha x^\alpha}. \quad (7)$$

Rozwiązanie przybliżone tego równania dla $c^\alpha(t=0) = c_0^\alpha$ (pierwotnego stężenia składnika α w powłoce) ma postać:

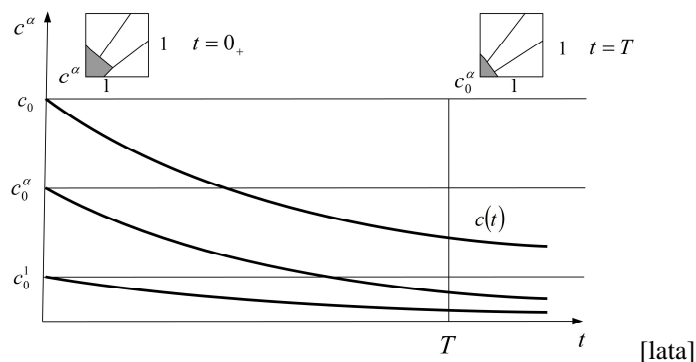
$$\int e^{b^\alpha c^\alpha x^\alpha} dc^\alpha = -k^\alpha I_0 t. \quad (8)$$

Stąd:

$$\frac{1}{b^\alpha x^\alpha} e^{-b^\alpha c^\alpha x^\alpha} = -k^\alpha I_0 t + D \quad \rightarrow \quad (9)$$

$$\rightarrow c_0^\alpha - c^\alpha(t) = \frac{1}{b^\alpha x^\alpha} \ln(1 + k^\alpha b^\alpha x^\alpha I_0 t \exp(-b^\alpha x^\alpha c_0^\alpha)). \quad (10)$$

Otrzymany wzór na rozkład stężenia produktów reakcji chemicznej jako funkcji strumienia światła, grubości warstwy, czasu ekspozycji oraz parametrów materiału powłoki przedstawiono na rys.2, gdzie $c^\alpha(t=0) = c_0^\alpha$ jest początkowym a $c^\alpha(\tau)$ aktualnym stężeniem składnika.



Rys. 2. Zmiany stężeń składników polichromii w czasie.
Fig. 2. Time-changes of concentrations of constituents in the polychromy.

Wynik ten stanowi podstawę do wstępnej oceny stopnia uszkodzenia powierzchni polichromii. Wyznaczone w ten sposób stężenie nie powinno przekraczać wartości dopuszczalnej uzyskanej z badań laboratoryjnych powłoki zabytku. Nakreślony tu wstępnie sposób postępowania prowadzi do obiektywizacji działań konserwatorskich w zakresie zmian kolorów w czasie.

3. Uwagi końcowe

W opracowaniu przedstawiono wstępny zarys metody szacowania zmian kolorów powierzchni polichromii wywołany reakcjami fotochemicznymi. Analityczne wyznaczenie kinetyki narastania zniszczeń wywołanych pochłanianiem światła wymaga dalszych badań teoretycznych powiązanych ze skomplikowanymi badaniami eksperymentalnymi.

Literatura

- [1] Kiswa A., Sobczyk L., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
- [2] Klemm P. red.; Budownictwo Ogólne T.2, Fizyka Budowli, Arkady, Warszawa 2005.
- [3] Kubik J., Trwałość zabytków, Studia z Fizyki Budowli KILiW PAN, Łódź 2006.
- [4] Kubik J., Podstawy fizyki budowli, OW PO, Opole 2008.
- [5] Ochrimienko I.S, Wierchołanecw W., Chemia technologii substancji błonotwórczych, WNT, Warszawa 1982
- [6] Śliwińska E., Środowisko fizyczne człowieka, OW PWt, Wrocław 2003.

PHOTOCHEMICAL DESTRUCTION IN THE SURFACES OF POLYCHROMY

Summary

The paper presents the analysis of the polychrome surface changes as a result of photochemical reactions induced by luminous energy flux. After modification of the classical Lambert -Beera formula, for the multiple centre case we obtain an estimation of development of the polychrome surface damage.