

# Jerzy Ciabach

---

## Właściwości i zastosowanie żywic fluorowych

---

Ochrona Zabytków 39/1 (152), 50-51

---

1986

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez **Muzeum Historii Polski** w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ków. Ze zbiorów takich zorganizowana została nawet w 1972 r. wystawa „Secesyjne kafle krakowskie”, która wzbudziła nieoczekiwane duże zainteresowanie<sup>3</sup>.

Cóż można w obecnej sytuacji zniszczenia i zagrożenia zabytkowych kafli zaproponować<sup>4</sup>. Przede wszystkim systematyczne gromadzenie kafli przez muzea, zarówno duże, jak i małe, a nawet tzw. izby pamiątek. Specjalne zadania stoją tutaj przed miejskimi muzeami historycznymi, które przecież mają w swoim zakresie dzia-

łania badanie rozwoju rzemiosła w ośrodkach miejskich. Celowa byłaby także ściślejsza współpraca pomiędzy władzami konserwatorskimi a muzeami, aby kafle z remontowanych domów, a także klasztorów były należycie zabezpieczone.

Osobną sprawą jest podjęcie systematycznych badań nad historią wytwórni kafli w drugiej połowie XIX i w XX w. Same zabytki, piece i składające się nań elementy, stanowią dla historyka sztuki niezmiernie interesujący materiał. Problemy autorstwa kafli, wzorów, modeli, związków z innymi dziedzinami sztuki zdobniczej, szczególnie wyraźnych w czasach secesji – to temat większego studium, być może pracy zbiorowej. Trzeba bowiem wykazać, czym lokalne wyroby różnią się od obcych i jakie miejsce kaflarstwo, przykładowo krakowskie, zajmuje w tej dziedzinie produkcji w środkowej Europie.

doc. dr Jan Samek  
Instytut Sztuki  
Polskiej Akademii Nauk

<sup>3</sup> Wystawa została zorganizowana przy udziale Członków Koła Naukowego Historyków Sztuki UJ pod kierunkiem Jana Samka i Izabeli Rejduch-Samkowej. Por. (J. Samek), *Secesyjne kafle krakowskie* (informator wystawy zorganizowanej przez Muzeum Historyczne m. Krakowa, Koło Naukowe im. Stanisława Wyspiańskiego Studentów Historii Sztuki Uniwersytetu Jagiellońskiego); tamże, *Spoleczna rola kolekcjonerstwa*, „Lamus”, 1981, s. 2, il. 1–4.

<sup>4</sup> Dowodem doceniania kafli jest pojawienie się ich w ostatnich latach w państwowym i prywatnym handlu antykwarycznym.

## ON THE PROTECTION OF OLD STOVES AND TILES FROM THE 2nd HALF OF THE 19th AND 20th CENTURIES

Old stoves and tiles from the 2nd half of the 19th and 20th centuries have never been a subject of great interest. They are purchased by museums and collectors only on a small scale. All the worse, because of changes in heating systems a big number of old tile stoves was taken to pieces and destroyed in the last two decades. They had an eclectic character: Neo-Gothic, Neo-Renaissance, Neo-Baroque. There have also been fine specimen from the times of secession and modernism. Apart from the richness of decoration, the tiles are also characterized by fine colouring. Stoves built from multi-coloured tiles were rather rare. The tiles were often covered with glazing in subtle toned-down colours. They included, i.a., different shades of green, brown, beige. The author succeeded in collecting some fine examples from the secession period.

The tiles from the 2nd half of the 19th and 20th centuries often have trade marks of manufacturing plants or factories inprinted on them, just to mention factories of Józef Niedzwiedzki, Tomasz Danz, Jan Horowitz at Dębniki. Those factories manufactured different kinds of tiles. It is also a well-known fact that tiles were designed by such re-

nowned artists as Karol Brodzewski, Konstanty Laszczka or Jan Szczepkowski. Consequently, both stoves and tiles from the period under discussion represent examples of decorative art that has been neglected so far.

Of essential importance is thus the protection and securing of these monuments. First and foremost, they should be covered by work on the Catalogue of Monuments of Art in Poland, work on the recording of monuments for conservators and conservation repairs.

The moving of old stoves should be approached with much caution, not excluding this kind of securing. It is also important for museums to collect tiles from the 2nd half of the 19th and 20th cent., both big and small specimen, that have a regional character. Of special significance in this field would best be an initiative of historic museums, the tasks of which comprise also studies on decorative art.

We should thus postulate the undertaking of comprehensive complex studies on the Polish tiling art in the 19th and 20th centuries, as that was „silver” period in the development of this branch. It is necessary to show the place occupied by this line of production in Europe.

JERZY CIABACH

## WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ŻYWIC FLUOROWYCH

Unikatowe właściwości policzterofluoroetyleny znane są zarówno tym, którzy miłują sztukę kulinarną, jak i tym, których pasjonuje technika kosmiczna<sup>1</sup>. Ceni się go za bardzo dobrą odporność cieplną, chemiczną i mikrobiologiczną, za doskonałą odporność na działanie rozpuszczalników, za dużą hydrofobowość i szeroki zakres temperatur użytkowania. Pozostałe żywice fluorowe, zwłaszcza zaś żywice rozpuszczalne w cieczach organicznych, są znacznie mniej znane i rzadziej stosowane. Niniejszy artykuł omawia ich właściwości oraz zastosowanie w konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych.

Do grupy żywic fluorowych należą substancje o różnej budowie, które formalnie można traktować jako fluoro-

pochodne innych żywic, np. polietylenu, poliakrylanów, polieterów winylowych itp. Właściwości ich zdeterminowane są budową łańcucha i liczbą wiązań węgiel-fluor, znacznie silniejszych niż wiązania węgla z wodorem. Największą odporność cieplną i chemiczną posiadają te żywice fluorowe, w których wiązania węgla z wodorem nie występują, czyli tzw. perfluoropolimery. Wiele z nich nie rozpuszcza się jednak w żadnym ze znanych rozpuszczalników, co znacznie ogranicza zakres możliwych zastosowań. Do rozpuszczalnych żywic fluorowych należą przede wszystkim kopolimery fluorku winylidenu z innymi monomerami zawierającymi fluor, takimi jak czterofluoroetylen, trójfluorochloroetylen i perfluoropropylen. Rozpuszczalne są także niektóre kopolimery mo-

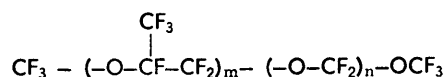
nomerów fluorowanych z monomerami nie zawierającymi fluoru, np. akrylowymi. Osobną grupę stanowią nisko polimeryczne polietery perfluorowinylowe określane mianem olejów fluorowych. Mieszają się one w bardzo małym stopniu z pospolitymi rozpuszczalnikami, ale bez ograniczeń z rozpuszczalnikami fluorowanymi.

Kopolimery fluorku winylidenu z trójfluorochloroetylenem, w których udział tego ostatniego wynosi nie więcej niż 70% molowych, rozpuszczają się w estrach, ketonach i rozpuszczalnikach fluorowanych. Wykazują dobrą odporność na działanie czynników atmosferycznych i mikroorganizmów, znoszą działanie czynników korozyjnych ze stężonymi kwasami włącznie. Wytwarzane są w ZSRR (Ftoroplast – 32 Ł) oraz w USA (Kel F – 800). Z Ftoroplastu – 32 Ł produkowane są lakiery służące do zabezpieczania metali i szkła optycznego. Mieszają się one z żywicami epoksydowymi, dając kompozycje utwardzalne utwardzaczami aminowymi w temperaturze pokojowej. Ich zaletą jest większa adhezja, a wadą mniejsza elastyczność. Do modyfikacji żywic epoksydowych stosuje się w ZSRR także kopolimery fluorku winylidenu (65–80% mol.) z czterofluoroetylenem (20–35% mol.). Rozpuszczają się one w acetonie, metyloetyloketonie i dwumetyloformamidzie. Są odporne na czynniki atmosferyczne i drobnoustroje, nie żółkną pod wpływem promieniowania nadfioletowego. W handlu dostępne są dwa produkty: Ftoroplast – 42 i Ftoroplast – 42 Ł. Z tego ostatniego wytwarzane są lakiery i emalie służące do pokrywania metali. Podobne właściwości

mają rozpuszczalne w estrach i ketonach kopolimery fluorku winylidenu z perfluoropropylenem. W ZSRR produkuje się żywicę lakierniczą Ftoroplast – 26 Ł oraz kauczuk SKF – 26<sup>2</sup>. Pomimo interesujących właściwości żywice te nie znalazły jeszcze szerszego zastosowania w konserwacji dzieł sztuki, warto jednak odnotować doniesienie konserwatorów radzieckich o pomyślnych próbach zastosowania ich do utrwalania luszczących się pergaminów<sup>3</sup>.

O właściwościach i zastosowaniu kopolimerów otrzymywanych z monomerów akrylowych i monomerów zawierających fluor informacje są bardzo znikome. Przydatność żywicy tego typu badano w USA. Autorzy wykazali, że żywica fluorowa nie ma zdolności istotnego wzmacniania kamienia, ale powoduje bardzo istotne zmniejszenie jego podatności na działanie gazów agresywnych. Z tego względu zaproponowali zabieg składający się z dwóch etapów: impregnacji żywicą epoksydową typu dianowego oraz impregnacji żywicą fluorową<sup>4</sup>.

We Włoszech dużo uwagi poświęcono polieterom perfluorowinyłowemu produkowanemu przez firmę Montefluos pod nazwą fombliny. Są to substancje ciekłe, bezbarwne, o masie cząsteczkowej od 1000 do 7000 i wzorze chemicznym:



Ze względu na brak wiązań węgiel-wodór wykazują one bardzo dużą odporność cieplną i chemiczną, uważa się je za odporne na działanie światła i mikroorganizmów. Ich cechą charakterystyczną jest bardzo duża hydrofobowość, porównywalna z hydrofobowością parafiny<sup>5</sup>. Wykazano, że wprowadzenie niewielkiej ilości polieteru (zależnej od jego masy cząsteczkowej) w bardzo znacznym stopniu redukuje penetrację wody, nie eliminując możliwości jej odparowywania z wnętrza kamienia. Nie stwierdzono przy tym jakiegokolwiek oddziaływania chemicznego z węglanem wapniowym lub innymi składnikami kamienia<sup>6</sup>. Obecnie do hydrofobizacji marmurów i piaskowców polecany jest produkt o nazwie Fomblin Y MET. Jest to polieter perfluorowinyłowy o masie cząsteczkowej około 5000, rozcieńczony do stężenia około 70% rozpuszczalnikiem o nazwie Algofrene 113<sup>7</sup>. Użyto go do hydrofobizacji fasad, rzeźb i detali architektonicznych w Sienie, Lucce i Florencji. Dotychczasowe obserwacje hydrofobizowanych obiektów nie wskazują na jakiegokolwiek ujemne skutki stosowania tego preparatu<sup>8</sup>.

dr Jerzy Ciabach  
Instytut Zabytkoznawstwa  
i Konserwatorstwa  
UMK w Toruniu

<sup>1</sup> Polimer ten znany jest powszechnie jako teflon (nazwa handlowa używana przez firmę Du Pont) lub tarflen (nazwa handlowa używana w Polsce).

<sup>2</sup> J. A. Panszin, S. G. Małkiewicz, C. S. Dunajewska, *Tworzywa fluorowe*, Warszawa 1982.

<sup>3</sup> M. V. Jusupowa, A. W. Iwanowa, „Chudożestwiennoje Nasledstwo”, vol. 5, 1979, s. 97.

<sup>4</sup> K. Lal Gauri, Madiraju V. Appa Rao, *Geological Society of America*, „Engineering Geology Case Histories”, 11, 1978, s. 73.

<sup>5</sup> *Fomblin Y – Fluorinated Fluids*, biuletyn firmy Montefluos (Montedison Group) nr MA – 816E.

<sup>6</sup> R. Franchi, P. Frediani, C. Manganelli, U. Matteoli, P. Tiano, G. Galli, *Deterioramento e Conservazione della Pietra*, Atti 3<sup>o</sup> Congresso Internazionale, Venezia 1979, s. 327; C. Manganelli, P. Frediani, P. Tiano, U. Matteoli, F. Piacenti, *The Conservation of Stone*, II, Part B, Bologna 1981, s. 625; P. Frediani, C. Manganelli, U. Matteoli, F. Piacenti, P. Tiano, *ICOM Committee for Conservation*, 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981, preprint 81/10/6; P. Frediani, C. Manganelli, U. Matteoli, P. Tiano, „Studies in Conservation”, 1, 1982, s. 31.

<sup>7</sup> Nazwa handlowa trójfluorotrójchloroetyleny (CF<sub>2</sub>ClCFCl<sub>2</sub>) produkowanego przez firmę Ausimont.

<sup>8</sup> *Fomblin Y MET – Fluorinated Fluid for Protecting Stone Structures*, biuletyn firmy Montefluos (Montedison Group) nr MS – 8212E.

## PROPERTIES AND THE USE OF FLUORIC RESINS

The article describes properties and use of fluorine resins in the conservation of stone historic objects. This group of resins covers substances with a different structure which may be regarded as fluorine derivatives of other resins. Their properties are determined by the structure of the chain and number of carbon-fluorine bondings which are much stronger than bondings of carbon and hydrogen. Fluoric resins that have no bondings of carbon and hydrogen, i.e. the so-called perfluoropolymers, show the highest thermal and chemical resistance. Still, many of them do not dissolve in any solvent. Soluble fluorine resins in-

clude, in the first place, co-polymers of vinylidene fluoride with other fluorine-containing monomers.

Co-polymers of vinylidene fluoride and trifluorochloroethylene demonstrate a good resistance to the effect of atmospheric factors and microorganisms; they neutralize the action of corrosive effects including concentrated acids. They are produced in the USSR and USA. Italy makes perfluorovinyl polyethers which show high thermal and chemical resistance; they are also resistant to light and microorganisms. Apart from that, they are markedly hydrophobic.