

Roman Biliński

Ocena przydatności niektórych tworzyw winylowych do konserwacji zabytków

Ochrona Zabytków 14/3-4 (54-55), 81-92

1961

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, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

OCENA PRZYDATNOŚCI NIEKTÓRYCH TWORZYW WINYLOWYCH DO KONSERWACJI ZABYTKÓW

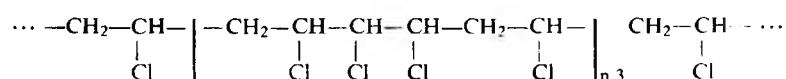
Tworzywa sztuczne ze względu na wyjątkową wielostronność charakteru fizycznego i chemicznego są przedmiotem ciągle wzrastającego zainteresowania. W uczelniach naszych, instytutach naukowych i przyzakładowych laboratoriach badawczych wielkich kombinatów chemicznych zostały opracowane liczne rodzaje tworzyw polikondensacyjnych i polimeryzacyjnych. Pomimo to, tylko mała liczba spośród tych tworzyw, otrzymywanych w skali badawczej, produkowana jest przez nasz przemysł. Są to przeważnie tworzywa typowe, takie jakich potrzebuje przemysł do dalszego przerobu lub do celów nie wymagających od masowo emitowanego produktu najdelikatniej pojętych warunków specjalnych.

Wobec tworzyw stosowanych do prac konserwatorskich muszą być jednak stawiane wyższe wymagania. Pierwszą i podstawową zasadą jest to, żeby do konserwacji obiektu zabytkowego wykonanego z jakiegokolwiek materiału, zostało użyte takie tworzywo, które rzeczywiście spełni wobec niego warunki substancji zabezpieczającej i utrwalającej. Tworzywo to nie może nawet w najmniejszym stopniu wpływać ujemnie na strukturę ani, trwale, na wygląd obiektu. Wybór tworzyw, które mają być zastosowane w pracach konserwatorskich nie może więc mieć charakteru przypadkowego. Nie można też używać dowolnego polimeru tylko dlatego — jak to często ma miejsce — że jest on dostępny czy łatwy do zastosowania.

W zakresie typowania tworzywa, opinia chemika powinna być podstawą do powzięcia decyzji przez konserwatora. Relacja chemika musi być rzetelna i pewna, oparta na ugruntowanej znajomości teoretycznej opiniowanego przedmiotu i wnioskach z prac empirycznych, prowadzonych metodami ściśle naukowymi. Celom tym powinny służyć wszystkie dostępne metody chemiczne i fizyko-chemiczne. Dopiero taka współpraca konserwatora z chemikiem zagwarantuje wyeliminowanie do minimum omyłek i szkód. Na podstawie wypowiedzi i relacji ogłaszanych w prasie fachowej^{1, 2, 3} stwierdzić można, że wybór tworzywa i odpowiedniej metody konserwacji nie w każdym przypadku jest właściwy. Jest to zadanie trudne, gdyż nie wystarcza tu znajomość podstawowych typów tworzyw i ich ogólnych własności. Wśród jednego rodzaju tworzywa są częstokroć liczne asortymenty, z których najczęściej każdy posiada inne własności fizyczne a czasem nawet chemiczne. Trudno więc wobec tego generalizować pojęcie dobrego lub złego tworzywa, typując je dla celów konserwatorskich. Są niewątpliwie tworzywa o sumie takich własności, które mogą im nadawać pozorny charakter wielokierunkowości oraz wyrobić im sławę tworzywa „uniwersalnego“. Należy jednak pamiętać o tym, że w pracach konserwatorskich ma się do czynienia z różnorodnością materiałów poszczególnych obiektów. Często także pojedynczy obiekt nie jest materiałowo mo-

nogeniczny i tu właśnie tkwi największy szkopuł. W takim więc przypadku należy niejednokrotnie liczyć się z koniecznością stosowania różnego rodzaju tworzyw syntetycznych. Posługiwanie się tą metodą dla jednego obiektu — zwłaszcza niewielkich rozmiarów — jest dużą sztuką i wymaga zazwyczaj wnikliwych wstępnych studiów i doświadczeń. Obiekty te bowiem powinno się poddawać żmudnym, ale celowym zabiegom zabezpieczania sposobami selektywnymi, tj. wyłączającymi wpływy jednych substancji na drugie, względnie wpływy szkodliwego oddziaływania czynników chemicznych, zabezpieczających jedną część obiektu, na inne jego elementy.

Kardynalnym zagadnieniem konserwacji tworzywami syntetycznymi jest stabilność tych

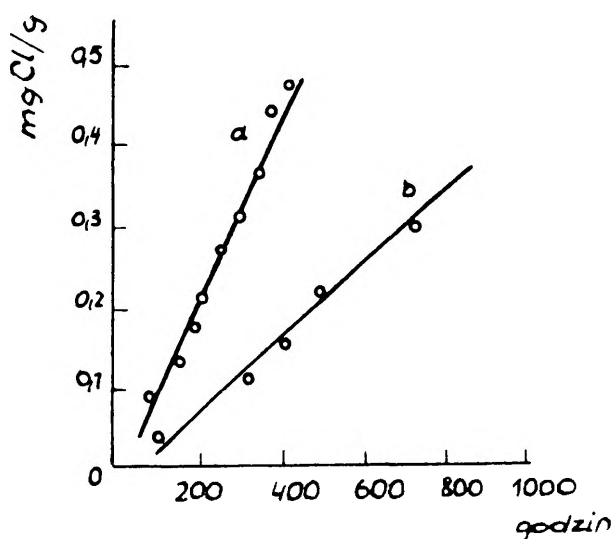


Tworzywo to ma silną tendencję do rozkładu pod wpływem promieni ultrafioletowych czy też ciepła. Także wilgoć, zawarta w powietrzu, przy udziale wymienionych warunków oraz zanieczyszczenia, aktywujące, zawarte w polimerze mogą być przyczyną destrukcji z wydzielaniem chlorowodoru. W normalnych warunkach rozkład ma przebieg powolny i trwa przez szereg lat. Niemniej powstający chlorowódor może atakować materiały konstrukcyjne, pigmenty oraz inne substancje, wchodzące w skład obiektu zabytkowego. Przeprowadzone badania wykazały, że zależności między ilością wydzielonego chlorowodoru a czasem naświetlania promieniami ultrafioletowymi błon wykonanych z polichlorku winylu i z chlorowanego polichlorku winylu mają w obydwu przypadkach przebieg liniowy.

Zamieszczony wykres przedstawia wymienione zależności dla przebadanych polimerów. Wprawdzie wrażliwość gatunków krajowych chlorowanego polichlorku winylu na czynniki powodujące rozkład została w dość dużym stopniu zahamowana przez zastosowanie węgla sodu jako stabilizatora, niemniej należy z kilku względów zachować przezorność w stosunku do tego tworzywa, zwłaszcza jeżeli chodzi o konserwację ważniejszych zabytków lub

materiałów. Na ogół podlegają one wielu wpływom atmosferycznym jak światła, temperatury⁴, wilgoci, tlenu, licznym gazowym zanieczyszczeniom powietrza i innym, do dziś mniej lub więcej ściśle określonym, czynnikiem. Tworzywa narażone na te wpływy zmieniają często swe własności fizyczne i chemiczne, przez co tracą charakter materiałów zabezpieczających. Niektóre z nich podlegając rozkładowi, stają się nawet niebezpieczne, gdyż produkty rozkładu atakują przedmioty zabezpieczone.

Do tworzyw takich należy między innymi stosowany, w niektórych pracowniach konserwatorskich i propagowany w swoim czasie przez nie chlorowany polichlorek winylu, którego wzór można ująć następująco:

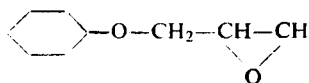


a — chlorowany polichlorek winylu
b — polichlorek winylu

obiektów wykonanych z materiałów podatnych na wpływ chlorowodoru. Nadto nadmienić należy, że tego typu stabilizatora nie zalicza się do najlepszych. Zachodzi bowiem obawa, że przez stabilizowanie węglanem sodu łatwo tworzy się chlorek sodu, który rekrytalizuje w produkcie, a wskutek uwodnienia powoduje

zmętnienie polimeru, dając błony białe zamiast bezbarwnych. Relacja ta zostaje podana na podstawie doświadczeń przeprowadzonych przez autora artykułu.

Najlepszym ze znanych stabilizatorów chlorowanego polichloroku winylu jest tlenek fenoksy propenu

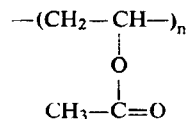


gwarantujący w dużym stopniu bezbarwność wyprowadzonych z tego tworzywa błon oraz ich odporność na rozkład pod wpływem wymienionych czynników. Stabilizator ten jest, niestety, produktem zagranicznym, nie produkowanym u nas w skali przemysłowej.

W każdym jednak przypadku, nawet przy zastosowaniu najlepszych stabilizatorów, nie należy w ogóle stosować tych tworzyw syntetycznych, które z natury swego składu chemicznego mogą łatwo podlegać rozkładowi z wydzieleniem substancji destrukcyjnych obiekt zabezpieczony. Do grupy tworzyw przeciwwskazanych dla celów konserwatorskich należy zaliczyć wszystkie polihalogenki winylowe — tak polimery jak i kopolimery. Spośród nich również polichlorek winylidenu posiada skłonność łatwego rozkładania się w podobnych warunkach jak wyżej scharakteryzowany chlorowany polichlorek winylu. Ze względu na ograniczoną stabilność nie powinno się również stosować kopolimerów chloroku winylu z chlorkiem winylidenu, octanem winylu oraz z innymi monomerami. Polimery i kopolimery fluorowinylowe, jakkolwiek odznaczają się wieloma cechami dodatnimi, posiadają prócz tendencji rozkładowych, trudne i niekorzystne warunki rozpuszczalności. Ograniczona ich rozpuszczalność jest wynikiem istnienia wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru; dlatego też operowanie nimi byłoby uciążliwe. Większość z nich nadto ciemnieje po upływie stosunkowo krótkiego czasu, nawet w łagodnych warunkach atmosferycznych.

Najbardziej szerokie zastosowanie w konserwatorstwie znalazły w ostatnich latach pochodne polialkoholu winylowego. Polialkohol zaś bezpośrednio jako tworzywo zabezpieczające, stoi dopiero na progu swej niewątpliwiej

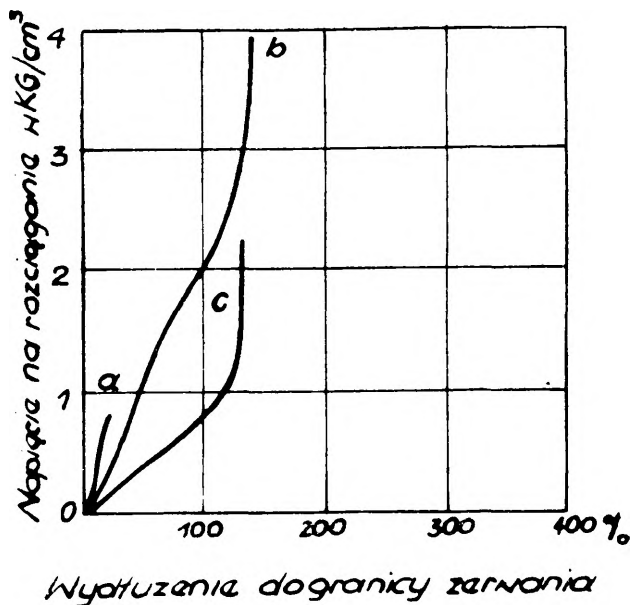
kariery. Z tej grupy tworzyw, najbardziej godny uwagi i wielostronnego stosowania jest poliactan winylu.



Tworzywo to powszechnie znane tak konserwatorom jak i chemikom, posiada spośród licznych swych asortymentów takie, z których cechami należy się bliżej zapoznać.

Wiadomo, że odznacza się ono bardzo wysoką adhezją wobec kamienia, szkła i wszystkich rodzajów ceramiki, metali, drewna, skóry, tkanin, papieru oraz wielu innych materiałów konstrukcyjnych. Wyprowadzone z jego rozтворów błony cechuje wprawdzie niepożądaną połysk lecz nie jest on jednak tak silny jak polimetakrylanu metylu, niektórych kopolimerów i licznych innych tworzyw. Przy umiejętnym stosowaniu można połysk znacznie zmniejszyć względnie nawet go się pozbyć. Relacje głównego konserwatora Zbiorów Sztuki na Wawelu, R. Kozłowski, stwierdzają ponadto, że poliactany winylu oraz produkty ich dalszego przetworu (acetalowane) — opracowane przez autora artykułu — użyte do konserwacji kamienia, wypraw i kościanej kurwatury pastorału z XI w. w ogóle nie mają tendencji do połysku. Prócz dużej adhezji, błony te posiadają własności autoadhezyjne^{5, 6}, co w niektórych przypadkach stwarza kłopoty. Niemniej cecha ta jest też często zjawiskiem dodatnim i pożądanym. Dzięki niej tworzą się z czasem w kanalikach wnętrza obiektów impregnowanych dodatkowe konstrukcje wzmacniające, powstałe z samego tworzywa zabezpieczającego. Dlatego też sugestie o małych wartościach wytrzymałościowych warstwy ochronnej poliactanu winylu dla obiektów zabezpieczonych przez impregnację nie są słuszne. Doświadczenia przeprowadzone przez autora artykułu na dynamometrze Schoppera udowodniły, że wytrzymałość mechaniczna destruktywów starego drewna modrzewiowego, impregnowanego poliactanem winylu, wzrasta wybitnie. Nawet do 70% zniszczone, głęboko starte przez *anobium striatum* drewno, wykazuje po impregnacji trwałe wzmocnienie, wyrażające się kilku do kilkuna-

stokrotnie większą wytrzymałością na rozzerwanie i zgniecenie. Zamieszczony wykres przedstawia krzywe wytrzymałości uzyskane na podstawie wyników doświadczeń, przeprowadzonych na trzech próbkach drewna wyciętych z jednolitego usłojenia kłoca. Próby wykonywano na wycinkach drewna zdrowego, zniszczonego w ok. 40% oraz zniszczonego w ok. 40%, wzmocnionego przez impregnację polioctanem winylowym.

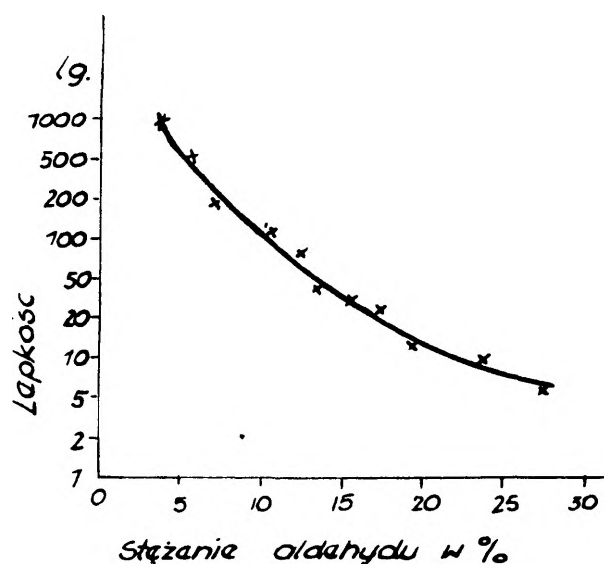


a — stare drewno uszkodzone.
 b — stare drewno zdrowe,
 c — stare drewno uszkodzone, zaimpregnowane.

Do prób użyto polioctanu o ciężarze cząsteczkowym około 500.000, o regularnej budowie. Otrzymano go z monomeru wysokiej czystości przy stosowaniu odpowiednich warunków polimeryzacji, dzięki czemu uzyskano produkt wysokocząsteczkowy, dobrze rozpuszczalny. Produkt ten odznaczał się małą polidispersyjnością.

Opisany wyżej rodzaj polioctanu winylowego i inne zbliżone do niego wysokocząsteczkowe produkty tego tworzywa można uzyskać wyłącznie z monomerów o wysokiej czystości, uwolnionych od kwasu octowego i aldehydu octowego oraz od innych zanieczyszczeń chemicznych i mechanicznych. Octany winylowe

oczyszczone przez rafinację a następnie przez podwójną destylację powinny być poddawane jak najszybszej polimeryzacji, bez poprzedniego stabilizowania. Przechowywanie ich ze względu na szybki rozkład i tym samym powtórne zanieczyszczenie jest również przeciwwskazane. Obydwa wymienione zanieczyszczenia są inhibitorami wzrostu łańcucha a obecność CH_3CHO wpływa zdecydowanie na żółknięcie polimeru. Inhibujący wpływ stężenia CH_3CHO w monomerze na stopień polimeryzacji jednego z gatunków polioctanu — wyrażający się różnicą lepkości — przedstawia niżej zamieszczony wykres.



Z wysoko oczyszczonych monomerów (pozbawionych CH_3COOH i CH_3CHO) uzyskano w skali laboratoryjnej polioctany specjalne nadające się do celów konserwatorskich.

Mogą one być użyte do zabezpieczania obiektów narażonych na stały kontakt z parą wodną a nawet przez dłuższy okres z wodą kroplistą. Można je z powodzeniem stosować, gdyż gwarantują one optymalne wymagania. Cechuje je wysoka temperatura mięknięcia (ok. 95 do 105°C), bardzo duża adhezja, wodoodporność, stabilność wobec wielu czynników szkodliwych i liczne inne zalety. Są to te gatunki polioctanów, które charakteryzują się stopniem poli-

meryzacji $P = \text{ok. } 5300 \text{ do ok. } 7000$. Wartość K , za pomocą której określa się często stopień polimeryzacji wymienionych polimerów⁷ mieści się w granicach od ok. 96 do ok. 120 i obliczana jest na podstawie wzoru Fikentschera

$$\log \eta \text{ wzgl.} = \left(\frac{72 K^2}{1 + 1,5 K + C} + K \right) C,$$

$$\text{gdzie } \eta \text{ wzgl.} = \frac{\eta_r}{\eta_0} = \frac{\text{lepkość roztworu}}{\text{lepkość rozpuszczalnika}}$$

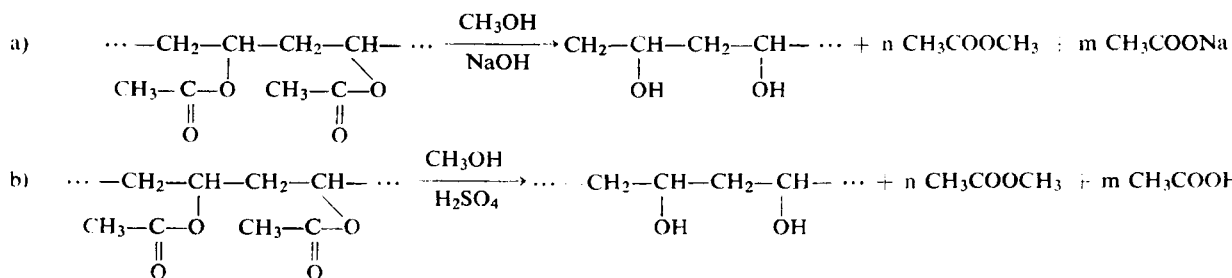
C = liczba gramów polimeru na ml roztworu. Średnie ciężary cząsteczkowe tych gatunków polioctanów odpowiadających wartościom K , wynoszą dla $K = \text{ok. } 96$ — $M = \text{ok. } 460.000$, zaś dla $K = \text{ok. } 120$ — $M = \text{ok. } 600.000$. Produkty o tak wysokich ciężarach cząsteczkowych są ogólnie trudniej rozpuszczalne w typowych dla nich rozpuszczalnikach organicznych. Natomiast polioctany otrzymane przy zastosowaniu odpowiedniej metody technologicznej, gwarantującej prawidłową budowę łańcucha, bez rozkrzewień, są dobrze rozpuszczalne i nie przysparzają kłopotliwych zagadnień. Z tak wysokim stopniem polimeryzacji łączy się ich wodoodporność i minimalny stopień pęcznienia, co wpływa z kolei na zachowanie właściwej im dużej adhezji. Te własności charakterystyczne dla wybitnie wysokocząsteczkowych polioctanów, zbliżają je w tym obszarze cech do poliacetali o średnim ciężarze cząsteczkowym i niskim stopniu podstawienia grup aldehydowych. Polioctany o tego rzędu długości łańcucha odznaczają się dobrą przezroczystością i są wolne od wszelkich zabarwień. Poza tym odznaczają się odpornością na działanie światła słonecznego, nie podlegają starzeniu i nie zmieniają swych własności pod wpływem niskich temperatur, do ok. 55°C . Naniesione z nich błony są dość dobrymi przekaźnikami pary wodnej między obiektami zabezpieczonymi a atmosferą.

Scharakteryzowany wysokocząsteczkowy polioctan posłużył do wykonania innej próby. Do doświadczeń użyto polimeru o ciężarze cząsteczkowym 550.000. Wyżej opisane próby impregnacji starego drewna modrzewiowego zostały wykonane za pomocą bezciśnieniowego

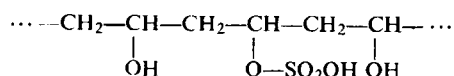
nasycania 5-procentowym roztworem wysokocząsteczkowego polioctanu winylu. Powszechnie stosowane metody impregnacji drewna opierają się, jak wiadomo — na bezciśnieniowym względnie „próżniowym“ sposobie nasycania różnoprocentowymi roztworami polioctanu winylowego, poliacetalu winylowego lub innego tworzywa. Ostatnio autor wykonał z dobrym rezultatem próby impregnacji starego, wewnątrznie (w ok. 70%) zniszczonego drewna, nie stosowanym dotychczas sposobem, który może okazać się w wielu przypadkach skutecznym. Impregnacja z równoczesnym znacznym wzmocnieniem konstrukcji zniszczonego drewna została przeprowadzona sposobem zapyłania polimerem pod zmniejszonym ciśnieniem. Użycie tego sposobu miało na celu jak najskuteczniejsze wzmocnienie nadwężonego drewna przez wewnętrzne powiązanie uzupełniające jego ubytki zwartymi uformowaniami tworzywa. Celu tego nie da się uzyskać przy zastosowaniu nasycania roztworami. Użycie tego sposobu wiąże się też z zagadnieniem migracji rozpuszczonego tworzywa z kanalików wewnętrznych w kierunku powierzchni obiektu zabezpieczonego oraz z innymi problemami. Sposób ten wyklucza to problematyczne zagadnienie, szczególnie w tych przypadkach, gdzie siła adhezji tworzywa do powierzchni ścian kanalików obiektu jest większa od siły kapilarnej. Zapyłanie polimerem zniszczonego obiektu odbywa się w następujący sposób. Obiekt ostrożnie ostukuje się wielokrotnie i poddaje próżniowemu oczyszczaniu wnętrza. Oczyszczony przedmiot zapyła się wewnątrznie pod zmniejszonym ciśnieniem drobno sproszkowanym polimerem, dozując pył polimeru w małych dawkach. Tak przygotowany obiekt nasycy się krótko parami rozpuszczalnika, bezpośrednio przez dysze szczelinowe lub sitowe, albo w atmosferze par, z dala od wrzącej fazy ciekłej. Operację nasycania parami należy prowadzić ze ścisłym uwzględnieniem warunków ostrożności, dotyczących cech zabezpieczanego przedmiotu. Głęboka penetracja par rozpuszczalnika przy stosunkowo małej jego ilości wprowadzonej w głąb obiektu, stwarza korzystne warunki krótkotrwałego osuszania, nie doprowadza do jego spęcznienia i zapobiega pęgnięciu tworzywa ku powierzchni.

Polimerów octanu winylu o stopniu spoli-meryzowania ok. 5000 i wyżej przemysł nasz nie produkuje. Są one substancjami nietypo-wymi o przeznaczeniu specjalnym. Nie są też importowane z tych samych przyczyn, gdyż dla celów przemysłowych są nieprzydatne. Opinia o małej wodoodporności i w związku z tym utracie przez polioctany tak wysokiej zalety jaką jest ich doskonała przylepność do-tyczy produktów technicznych, handlowych, dostępnych w kraju.

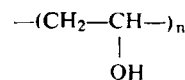
Omówiony polioctan winylu jest nadto su-rowcem wyjściowym dla grupy najpopularniej-szych obecnie i najczęściej stosowanych w konserwacji żywic winylowych. Przez zmydlenie grup octanowych (OCOCH₃) polioctanu winy-



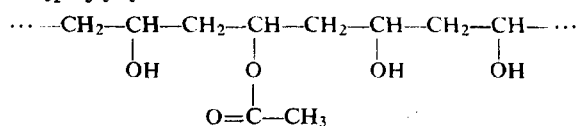
I tu nie bez zasadniczego znaczenia jest to, że wspomniano właśnie w tej pracy o szczegółach natury technologicznej, gdyż tylko metoda al-kaliczna daje produkty stabilne, mogące służyć do zabezpieczania. Nie wzięcie tego szczegółu pod uwagę jest dużym błędem. W pracach z po-lialkoholem, pierwszy i zasadniczy problem po-winien nasuwać pytanie, jaką metodą został uzyskany produkt. Produkty otrzymane w wy-niku alkoholizy alkalicznej są polialkoholami, w których obok grup hydroksylowych i ace-tyloksy nie występują zasadniczo żadne inne grupy funkcyjne. Bardziej strukturalnie skom-plikowane są polialkohole uzyskane metodą kwaśną przy użyciu kwasu siarkowego jako czynnika zmydlającego⁸. Najczęściej tą drogą otrzymywane produkty handlowe (u nas z re-guły) posiadają wygląd drobnego ostroziarni-stego, białego proszku. W wyniku reakcji katalizowanej kwasem siarkowym tworzą się w łań-cuchach polimeru kwaśne siarczyny a polialko-hole mają postać następującą:



lowego w ośrodku zmydlającym CH₃OH lub CH₃CH₂OH otrzymuje się polialkohol winylowy



którego właściwy wzór powinien mieć postać następującą:



Proces zmydlenia, zwany słusznie alkoholizą można prowadzić w zależności od przeznaczenia produktu, metodą alkaliczną lub kwaśną. Obie metody ujmują dwie uproszczone formuły re-akcji.

Powstałe ogniwa estrowe rozkładają się łatwo wywołując destrukcję polimeru przez odszcze-pienie H₂SO₄. Wskutek tego polialkohole ciem-nieją przyjmując barwę nawet brunatną, a wy-tworzone z nich błony stają się kruche i łatwo złuszcza-ją się z pokrytych nimi powierzchni. Co gorsze, powstający kwas siarkowy może atako-wać obiekty kontaktujące z rozkładającym się polialkoho-lem. Produkty uzyskane metodą kwaśną mogą być tylko w tym przypadku sto-sowane do konserwacji bez poważnego ryzyka — kiedy się ma pewność, że zostały dosko-nale stabilizowane.

Polialkohole nie rozpuszczają się w więk-szości rozpuszczalników organicznych. Rozpusz-czalność ich w wodzie jest zależna od procen-towej zawartości grup OH w stosunku do grup OCOCH₃ i od temperatury rozpuszczania. Pro-dukty zawierające więcej grup octanowych od-znaczają się lepszą rozpuszczalnością w wodzie. Polialkoholi trwale odpornych na wpływy at-mosferyczne, stabilnych wobec wody we współ-działaniu z temperaturą, przydatnych do celów konserwatorskich przemysł nasz nie produkuje. Dlatego krajowe produkty i większość zagra-

nicznych nie może być stosowana w charakterze materiałów trwale zabezpieczających. Inne własności polialkoholi zależne są od stopnia polimeryzacji. Od niego zależy kohezja, adhezja i wiskoza. Kształtują się one również w zależności od wzajemnego stosunku procentowej zawartości grup acetylowych wobec hydroksylowych. Im mniejsza zawartość grup acetylowych tym wyższa wiskoza i tym mniejsza adhezja. Wyrazem większego udziału grup hydroksylowych w polialkoholu jest jego większa kohezja.

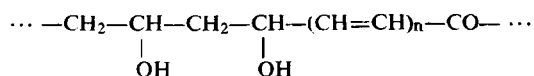
Nisko zmydlone, nisko i średniocząsteczkowe produkty stosowane są powszechnie jako materiały do sporządzania folii ochronnych przy selektywnym sposobie konserwowania malowideł obrazów i polichromii rzeźb przed oddziaływaniem rozpuszczalników wprowadzających tworzywa zabezpieczające do starego drewna, na którym nałożone są grunty i farby. Do tych celów najlepiej nadają się polialkohole o ciężarze cząsteczkowym od ok. 40.000 do ok. 80.000 ($P = \text{ok. } 440 \text{ do } 930$) i liczbie zmydlenia 50 do 120. Te produkty są powszechnie znane w pracowniach konserwatorskich. Można z nich sporządzać roztwory wodne o różnym stężeniu i wytwarzać na malowidłach ochronne powłoki plastyfikowane lub nieplastyfikowane. Różnej grubości błony dają się po zabiegu łatwo usunąć przez ściąganie (odczepianie), względnie przez ostrożne zmywanie (rozpuszczanie) wodą zimną lub letnią. Operacje te są łatwe i zupełnie nie ryzykowne, z zastrzeżeniem, że stosuje się polimery uzyskane metodą alkaliczną.

Polialkohole przeznaczone do trwałego zabezpieczania muszą być bezwzględnie poddawane dokładnej analizie chemicznej i badaniu czystości produktu, tj. na obecność resztek NaOH lub KOH. Jeżeli nie ma się pewności czy polialkohol wyprodukowano metodą alkaliczną, należy oznaczyć wolne kwasy i siarkę. Obecność siarki stwierdza się tylko w produktach uzyskanych metodą kwaśną. W każdym przypadku konieczne jest oznaczenie pH wodnego roztworu polialkoholu. pH powinno się mieścić w granicach nie szerszych aniżeli 6,5 do 7,5. Tym zasadniczym analizom i oznaczeniom musi się poddawać wszystkie gatunki polialkoholu stosowanego do zabezpieczania zabytków.

Spośród różnych typów polialkoholi winylowych, charakteryzujących się odpowiednim stopniem polimeryzacji, określonym stopniem zmydlenia oraz alkaliczną metodą otrzymania, te, które są praktycznie nierozpuszczalne w zimnej i letniej wodzie, przemysł włókienniczy typuje jako produkty włóknotwórcze. Gatunki te cechuje bardzo wysoki stopień zmydlenia od 98,5 do 99,9 i wyższy. Ostre wymagania stawiane technologii otrzymywania mogą predysponować je dla celów konserwatorskich. Stopień polimeryzacji ich powinien mieścić się w granicach między 1400 a 2200. Produkty o P niższym niż 1400 dają błony zbyt mało elastyczne, natomiast błony wyprowadzone z polialkoholu o P wyższym aniżeli 2200 są kruche.

Jak już opisano, zanieczyszczenia monomeru kwasem octowym i aldehydem octowym wpływają ujemnie na zasadnicze własności polioctanów. Obydwie te substancje są balastem, który rzutuje na własności nie tylko polioctanów ale przede wszystkim produktów jego przemiany. Polialkohol otrzymany pośrednio z czystego monomeru wykazuje zawartość grup karboksylowych ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$). Jeżeli monomer posiada zanieczyszczenia w postaci CH_3CHO , wtedy uzyskany polialkohol winylu zawiera grupy karbonylowe ($>\text{C}=\text{O}$), które nadają mu barwę żółtą do brązowej włącznie.

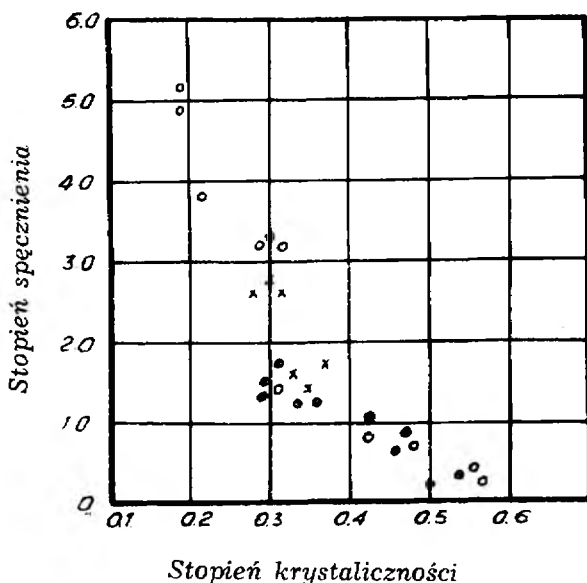
Przeprowadzone przez japońskich naukowców badania spektralne w związku z zanieczyszczeniem surowca podstawowego aldehydem octowym przemawiają za istnieniem następującej postaci łańcucha polialkoholu:



Z czasem następuje żółknięcie polioctanów uzyskanych z monomerów zawierających aldehyd octowy; otrzymane z nich polialkohole, już jako świeże produkty, posiadają żółte zabarwienie różnej intensywności.

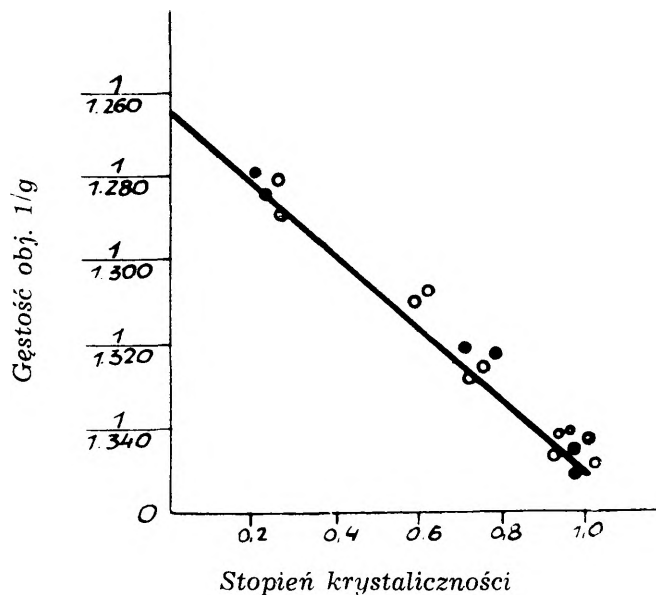
Najwyżej zmydlone polialkohole o cechach włóknotwórczych wykazują nadto inne godne uwagi własności. Przez ogrzewanie tracą one zdolność rozpuszczania się w zimnej i letniej wodzie. Zjawisko to badacze japońscy przypi-

sują ich krystalicznej postaci. Im wyższy stopień krystaliczności polialkoholi tym większa wytrzymałość wyprowadzonych z nich błon. Nie rozpuszczają się w wodzie o stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej 35°), wykazują one jednak niezupełną pasywność wobec niej,



W przedstawionym układzie mocno zarysowuje się zależność między stopniem krystaliczności a stopniem pęcznienia polialkoholu w wodzie.

gdyż podlegają pęcznieniu. Polialkohole te posiadają również charakterystyczny wysoki ciężar właściwy. Pomiędzy stopniem pęcznienia i stopniem krystaliczności oraz ciężarem właściwym istnieją wąskie zależności⁹ uwidocznione na niżej zamieszczonych wykresach.



Zamieszczony wykres przedstawia zależność między ciężarem właściwym a stopniem krystaliczności.

Jakkolwiek pęcznienie polialkoholu winylowego nie jest tak wysokiego stopnia jak w przypadku niektórych substancji mających skłonność do rozsadzania naczyń zamykających je, to jednak zjawisko to może stwarzać pewne problemy utrudniające konserwatorowi decyzję. Właściwość pęcznienia polialkoholu może mieć też i dobre strony, zwłaszcza że błony pęczniąc nie tracą przyczepności; zyskują natomiast elastyczność i stają się — co jest bardzo ważne — układami hygrowymiennymi. Biorąc pod uwagę ostatnią z wymienionych cech, można żywić dużo nadziei, że odpowiednio modyfikowane, staną się w przyszłości materiałami do konserwacji nawet kamienia. Jest to jednak jeszcze sprawa czasu.

Poważny problem może stanowić pewne zagadnienie biologiczne i pod tym aspektem należy też spojrzeć na polialkohole i ich własności. W zetknięciu z wodą dają one roztwory lub spęczniałe żele, będące podłożem dla liczy-

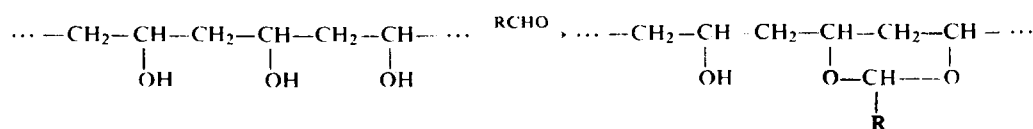
nych bakterii. Pod wpływem drobnoustrojów zmieniają się chemiczne i fizyczne własności użytego tworzywa. Co zaś dotyczy samych bakterii, ich rodzajów i klimatycznych warunków rozwoju na podłożu polialkoholu winylowego oraz ich oddziaływania na kamień, drewno, względnie inny materiał, wypowiedź docenta R. Kowalika byłaby dużej wagi przyczynkiem do opinii o możliwościach trwałego zabezpieczenia tym tworzywem obiektów zabytkowych.

Należy też nadmienić, że dobranie dla polialkoholu odpowiednich trwałych modyfikatorów i środków bakteriobójczych jest problemem poważnym i czasochłonnym. Dla zobrazowania trudności zagadnienia, istotne będzie przytoczenie faktu, że w samej Japonii badaniami utylizacji tak bardzo zróżnicowanych gatunków i asortymentów polialkoholu oraz ich przemianami pod wpływem czynników atmosferycznych i biologicznych zajmują się już od kilkunastu lat dziesiątki naukowców na kilku uczelniach

i w różnych jednostkach badawczych zakładów przemysłowych. Badania na szeroką skalę prowadzą w tych kierunkach również ZSRR i USA. Należy więc przyjąć, że pomimo wysokich wartości polialkoholu jakie dla celów konserwatorskich może posiadać, nie powinno się go obecnie jeszcze stosować do trwałego zabezpieczania. Konserwacja obiektów zabytkowych bez kierunkowego przebadania własności i wytypowania odpowiednich gatunków polialkoholi oraz umiejętności ich modyfikowania byłaby przedsięwzięciem przedwczesnym i odważnym. Nadto technologia zabezpieczania polialkoholem kamienia i tynków oraz innych tworzyw pochodzenia mineralnego nie jest dotychczas w ogóle przebadana. Nawet japońscy czy amerykańscy badacze, którzy znają szeroko zagadnienie polialkoholu nie wyrażają swej opinii o nim jako o materiale przydatnym dla wymienionych celów. Wprawdzie w Japonii i USA były przeprowadzane próby nad zabezpieczeniem polialkoholem kamienia i tynków, jednak o efekcie ich nie wspomina żadna publikacja więcej niż wzmiankę, że materiał ten może stać się przy zastosowaniu modyfikacji w przyszło-

ści tworzywem uniwersalnym dla zabezpieczania nim omawianych materiałów. Wysoko zmydlony polialkohol o stopniu polimeryzacji średnio ok. 2000, tj. włóknotwórczy, z powodzeniem stosują w różnych krajach — Belgii, Holandii, Japonii, USA i w niektórych innych — do konserwacji płócien malowideł. Trwale zabezpiecza się nim stare tkaniny, jak różnego rodzaju kobierce, gobeliny itp. Musi on jednak być wpieryw poddawany delikatnym procesom przemiany i stabilizacji. Ten typ polialkoholu powinien być otrzymywany jako produkt o specjalnym przeznaczeniu.

Osobny przedmiot stanowią poliacetale winylowe. Są one produktami kondensacji polialkoholi winylowych ze związkami karbonylowymi — aldehydami (acetale) lub ketonami (ketale). W czasie procesu acetalowania wchodzi w reakcję dwie grupy wodorotlenowe polialkoholu winylowego i jedno połączenie karbonylowe z równoczesnym wydzieleniem jednej cząsteczki wody. Reakcja acetalowania polialkoholi winylowych aldehydami przebiega zgodnie ze schematem:



Poliacetale są, podobnie jak polialkohole, substancjami nie posiadającymi odpowiednika monomerycznego. Powstają zatem wyłącznie przez przemianę polialkoholi.

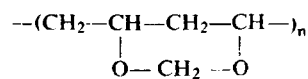
Wpływ na różnorodność budowy i własności poliacetali posiadają:

- a. stopień polimeryzacji wyjściowego polialkoholu winylowego;
- b. użycie do reakcji odpowiedniego aldehydu;
- c. użycie mieszaniny aldehydów;
- d. udział w syntezie różnych polimerów mieszanych;
- e. różny stopień zacetalowania polimeru wyjściowego oraz liczne inne czynniki.

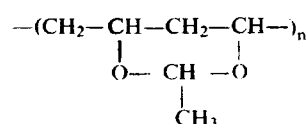
Budowa i cechy zależą też od sposobu prowadzenia reakcji, stężenia aldehydu, czasu acetalowania i wielu wpływających na nie równie ważnych warunków. Z polialkoholem winylowym reagują prawie wszystkie dotychczas znane aldehydy nasycone i nienasycone, co daje

możność otrzymywania licznych rodzajów, odmian i gatunków poliacetali mogących znaleźć szerokie zastosowanie w pracach konserwatorskich.

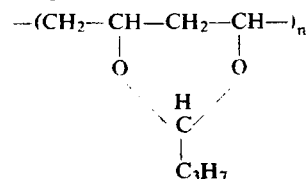
Najważniejszymi poliacetalami o dużym znaczeniu technicznym są poliwinylformal



poliwinylacetal (poliwinylaoetylal)

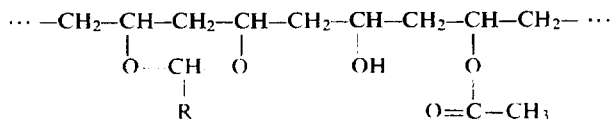


i poliwinylbutyral



oraz poliacetale mieszane, formalowo-etylalowe, formalowo-butyralowe i etylalowo-butyralowe.

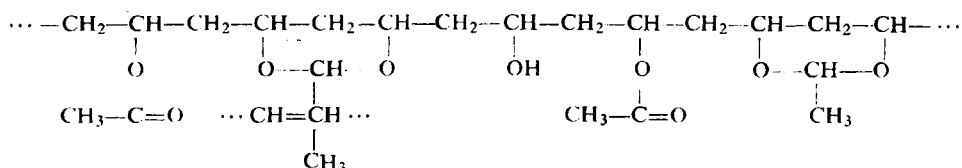
Na bogatą różnorodność budowy i związane z nią własności, duży wpływ ma nadto chemicznie skomplikowany charakter cząsteczki poli-acetalu, która praktycznie składa się z trzech różnych grup funkcyjnych, tj. octanowych, wodorotlenowych i aldehydowych.



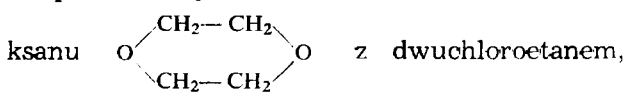
Grupy te występują w łańcuchu winylowym przy węglu α najczęściej nieuporządkowanie, w różnym wzajemnym stosunku ilościowym. Zestawiane jednak odpowiednio wobec siebie, dają różnorodne produkty, nieraz o bardzo charakterystycznych własnościach.

Wysoko acetalowane poliacetale winylowe są materiałami odpowiednimi tylko dla nielicznych obiektów zabezpieczanych. Głęboko posunięty proces acetalowania ma ujemny wpływ na ich odporność wobec temperatury. Niższy stopień zacetalowania daje produkty o wyższej temperaturze mięknięcia i wpływa korzystnie na ich adhezję.

Możliwość uzyskiwania licznych rodzajów poliactalu jest niemal nieograniczona. Przez stosowanie odpowiednich aldehydów, zestawionych wobec siebie w różnych stosunkach ilościowych i przez umiejętne kierowanie syntezą, można uzyskiwać żądane rodzaje poliactalu przydatnych do rozmaitych celów. Między innymi można otrzymywać takie, które mogą być bez zastrzeżeń używane do zabezpieczania obiektów zabytkowych.



Rozpuszcza się on dobrze w mieszaninie dioksanu



z dwuchloroetanem,



Znane powszechnie poliwinylacetale — w szczególności niektóre gatunki poliwinylformali i poliwinylbutyrali, znalazły ostatnio w Holandii i Belgii zastosowanie do konserwacji starych opraw książek i tkanin. Jakkolwiek odkrycie przydatności ich przez profesora Wyższej Szkoły Technicznej w Delft. J.W.H. Uytenbogaarta uważane jest w Holandii za sukces na wielką miarę, to jednak dalsze szczegółowe badania prowadzone przez autora niniejszego artykułu nie potwierdzają w całej pełni tego poglądu. Błony wytworzone z niektórych asortymentów poliwinylactalu typowych, pomimo że posiadają dobrą adhezję do metalu, kamienia, drewna, szkła, ceramiki, tkanin i licznych innych materiałów, tracą ją pod wpływem wilgoci (wody). Dlatego nie powinno się zabezpieczać nimi obiektów narażonych na działanie wilgoci. Omówiona właściwość i praktycznie zupełna nieprzepuszczalność przez folię pary wodnej i wody nie pozwala na użycie ich również do konserwacji kamienia i tynków.

Prace autora nad uzyskaniem tworzywa przydatnego do zabezpieczania obiektów zabytkowych, doprowadziły do otrzymania poliwinylactalu mieszanego, który w dużej mierze łączy w sobie dodatnie cechy materiału odpowiadającego zasadniczym warunkom. Surowcem wyjściowym otrzymanego polimeru jest polioctan winylowy o stopniu polimeryzacji (P) ok. 2300. Przez niskie zmydlenie polioctanu w obecności kwasu mineralnego z równoczesnym acetalowaniem małymi ilościami (do 20% na ilość polioctanu) mieszaniną aldehydów octowego i krotonowego $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (w stosunku 6:1) otrzymano mieszany poliwinylacetal etylalowo-krotonowy o przypuszczalnym uproszczonym wzorze

mieszaninie niektórych alkoholi z toluenem i w paru innych rozpuszczalnikach organicznych. Technologia otrzymywania tego poliactalu nie jest trudna, chociaż uciążliwa i wymaga dużego opanowania wszystkich trzech procesów, tj. polimeryzacji (dyspersyjnej), alkoholo-

lizej i acetalowania. Właściwości uzyskanego polimeru jednoczą w sobie najlepsze cechy polioktanu winylowego i poliwinylacetatu mieszanego. Wysoka wytrzymałość mechaniczna, znaczna, wodo- i termoodporność oraz stabilność wobec czynników atmosferycznych i biologicznych poliacetalu łączy się z dużą adhezją i przepuszczalnością par wody polioktanu. Temperatura mięknienia tego poliwinylacetatu etylalowo-krotonowego wynosi 78—91°C, wytrzymałość na rozzerwanie 350—395 kG/cm², nasiąkliwość wodą do ok. 0,9%. Tworzywo nie podlega starzeniu, jest przezroczyste i bezbarwne lub lekko kremowe, co w cienkich błonach nie jest dostrzegalne. Dzięki wymienionym właściwościom nadaje się do konserwacji kamienia, tynków, drewna i innych materiałów.

Na dużą uwagę zasługuje fakt, że poliwinylacetale dają się plastyfikować trwale (niektóre inne poliacetale specjalne, również) za pomocą produktu addycji glikolu etyleno-

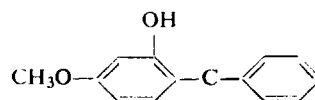
wego (CH₂OH, CH₂OH) i tlenku etylenu

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{O}$$

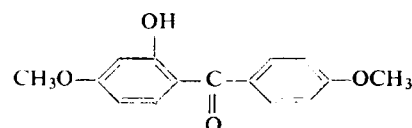
o ciężarze cząsteczkowym ok. 2200. Plastyfikowane wymienionym produktem poliacetale są nie do zastąpienia jako materiał zabezpieczający stare i kruche tkaniny. Dla nadania tkaninie właściwej jej giętkości i dla przywrócenia miękkości, najlepiej dodać do poliwinylacetatu plastyfikatora w ilości od 9,8 do 13,5%. Plastyfikator ten został otrzymany w kraju w skali wielkolaboratoryjnej i może być dostępny w dostatecznej ilości dla potrzeb konserwatorskich.

Produktami, które również wiążą się z bardzo interesującym i nader ważnym zagadnieniem stosowania otrzymanego przez autora poliwinylacetatu etylalowo-krotonowego są absorbery ultrafioletu. Rozpuszczony w kleju poliactalowym absorber może być наносzony na różne przedmioty. Cienka warstwa przezroczystego lakieru poliactalowego, zawierającego absorber może być nakładana na szyby okien-

ne, w gablotach lub bezpośrednio na eksponowane obiekty. Problem zastosowania absorbera ultrafioletu jest tym ważniejszy, iż dotyczy zabezpieczenia nim nie poszczególnych ale wszystkich obiektów muzealnych, pozostających tak w pomieszczeniach zamkniętych jak i narażonych na bezpośrednie oddziaływanie promieni słonecznych. Dobrymi absorberami są pochodne benzofenonu jak:



2-hydroksy-4-metoksy benzofenon,



2,2'-dwohydroksy-4,4'-dwumetoksy benzofenon. Najlepszymi są 2-2'-dwohydroksy benzofenony.

W pracy tej zostały poddane ocenie tylko niektóre tworzywa winylowe, które w pracach konserwatorskich już znalazły zastosowanie lub powinny je znaleźć. Wszystkie uwagi dotyczące wdrażania tworzyw do konserwacji zabytków. w zależności od ich właściwości i cech zabezpieczanych obiektów, poczyniono na podstawie wieloletnich prac badawczych i doświadczalnych oraz w oparciu o literaturę naukową i fachową. Rozważaniu nie poddano właściwości i słuszności zastosowania takich tworzyw jak polimetakrylan metylu i butylu, tworzyw epoksydowych, silikonowych i innych. Zostaną one omówione w następnym artykule. Celem niniejszej pracy było jedynie zwrócenie uwagi konserwatora i chemika w służbie ochrony zabytków na mniej znane lub przeoczone właściwości chemiczne i fizyko-chemiczne niektórych używanych i nie stosowanych tworzyw, oraz na potrzebę ich kontroli.

mgr inż. R. Bilński
Zakłady Chemiczne „Oświęcim”
Zakład Naukowo-Badawczy

1. W. Domasłowski — Komunikaty, „Niektóre problemy związane z konserwacją witraży” 1, 2, s. 1, Toruń 1956.

2. W. Domasłowski — Komunikaty, „Zastosowanie żywic rezorcynowo-fenolowo-formaldehydowych do impregnacji drewna”, I, 3, s. 1 Toruń 1956.

3. W. Domasłowski — „Konserwacja drewna pod zmniejszonym ciśnieniem“. Referat wygłoszony na konferencji naukowej poświęconej zagadnieniom konserwacji zabytkowego drewna — z 14—16 listopada — Warszawa 1960 r.
4. Norman Grassie, *Chemistry of high Polymer Degradation Processes*, s. 224, London, Butterworths Scientific Publications 1956.
5. W. G. Forbes, L. A. McLeod, *Dependence of Tack strength on molecular properties*, Transactions of the institution of the rubber industry, 34, str. 154—174 (1958).
6. S. S. Wojuckij, *Autogezija i adgezija wysokopolimerow*, Izdatielstwo Nauczno-Techniczeskoj Literatury R.S.F.S.R. — Moskwa 1960.
7. H. Fikentscher, *Cellulose Chemie*, 13, 58 1932.
8. S. N. Uszakov, *Poliwinylowyj spirt i jego proizwodnyje*, T. I s. 239, Moskwa — Leningrad 1960.
9. Dr. T. Motoyama, *Nayagawa (Osaka) Japan*, R. Kunststoffe, Bd. 50, Heft I s. 33, 1960.