

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie polialkoholu winylowego

Ochrona Zabytków 37/1 (144), 47-50

1984

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.

przy czym zmienność ta nie była bynajmniej prostym, linearnym rozwojem, lecz wielokrotnym nawrotem do wcześniejszych rozwiązań i wynikiem przenikania się rozmaitych tendencji. Grupy wąsko datowanych kafli mają znaczenie głównie dla stwierdzenia różnorodności technologii i technik wyrobu kafli, współwystępujących w tym samym czasie w różnych warsztatach.

Ostatni problem w zakresie badań nad zabytkowymi kafkami z zamku w Nowym Wiśniczu stanowi możliwość wykorzystania ich do interpretacji stratygrafii i datowania poszczególnych warstw czy poziomów. Należy tu pamiętać, iż kafle dostały się do nich z pewnym opóźnieniem względem daty wykonania, ustalonej na podstawie cech stylistycznych motywów dekoracyjnych. Długość tego opóźnienia tworzył czas użytkowania poszczególnych pieców. Wobec braku dla pieców wiśnickich bezpośrednich danych ze źródeł pisanych, wykonane zostały zestawienia frekwencji poszczególnych, datowanych w pierwszym etapie analizy, motywów zdobniczych w obrębie poszczególnych wykopów. Na osiach pionowych wykresów znaczone z lewej strony głębokości w centymetrach, z prawej — odpowiadające im numery inwentarza głównego. W taką „siatkę” rysowano występujące na poszczególnych głębokościach fragmenty kafli, zdobionych motywami oznaczonymi na górze tabeli. Układ wykonanych w taki sposób zestawień pozwala na łatwe uchwycenie tendencji do występowania określonych motywów zdobniczych kafli w poszczególnych warstwach. W powiązaniu z innymi kategoriami dobrze datowanych zabytków (monety, militaria, część wyrobów szklanych) oraz stratygrafią

obiektu stwarza to bardzo dogodną pozycję wyjściową do sprecyzowania chronologii poszczególnych jednostek stratygraficznych.

Przedstawiony ogólnie sposób wykonania inwentarza oraz propozycja metod analizy stanowią próbę rozwiązania niektórych problemów badań nad zabytkowymi kafkami. Wprowadzona metoda narzuca konieczność dokonania klasyfikacji kafli w obrębie opracowywanego zbioru oraz pozwala na wyróżnienie kompletu motywów dekoracyjnych. Jest to zarazem podstawą do analizy cech materiału. Wyróżnione motywy pozwalają na ustalenie z dużą dokładnością chronologii wykonania kafli. Równocześnie ich połączenie w zespoły pochodzące z poszczególnych pieców stanowi pozycję wyjściową do prac nad rekonstrukcją tychże. Kolejny etap uogólnienia, tj. łączenie kafli w grupy odpowiadające asortymentowi wyrobu poszczególnych warsztatów, umożliwia ich charakterystykę. Jest to zamazanie „uhistorycznienie” informacji zawartych w materiale. Tym samym zrealizowany zostaje nadrzędny cel badawczy archeologii.

Oddając niniejszy artykuł do druku, zdaję sobie sprawę z konsekwencji niektórych założeń czy rozwiązań. Mam jednak nadzieję, iż podjęta dyskusja pozwoli na wypracowanie i upowszechnienie optymalnego sposobu sporządzania inwentarza kafli oraz określi kwestionariusz pytań stawianych przed tą grupą wyrobów dawnego rzemiosła garncarskiego.

mgr Jerzy Okoński
Pracownia Archeologiczno-Konserwatorska
PR PKZ — Oddział w Tarnowie

PROBLEMS OF STUDIES ON TILES FROM THE CASTLE AT NOWY WIŚNICZ

In 1970—1976 the castle at Nowy Wiśnicz was subject of archaeological studies. During the work 9,061 pieces of stove tiles were recovered. The recording of this rich and varied collection was prepared in form of cards giving an analytical description of morphological and technological features. The technique required the introduction of principles of classification and selection of registered characteristics of the material. There have been distinguished three kinds of tiles, namely: “vessel”, “niche” and flat ones and within this classification taxonomic units of a lower rank were specified on the basis of tiles’ form, place in the oven block and constructional function. Characteristic fea-

tures of tiles were analysed within the framework of singled-out decorative motifs, combined on the basis of technological, technical and stylistic features in groups corresponding to a range of products made by individual pottery workshops. A description of groups made it possible to show groups of features characteristic of these workshops and to make a historic interpretation of changes in pottery. The attempt has also been undertaken to use tiles as a dating element, helpful in establishing the chronology of layers in which they appeared. The presented way of recording and methods of analysis provide a proposal for further work on historic tiles.

JERZY CIABACH

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE POLIAKOHOLU WINYLOWEGO

1. Otrzymywanie i klasyfikacja gatunków handlowych

W przeciwieństwie do wielu innych żywic sztucznych, poliakoholu winylowego nie można otrzymać

w wyniku polimeryzacji, gdyż odpowiadający mu monomer, alkohol winylowy, nie występuje w stanie wolnym. W celu otrzymania tej żywicy stosuje się zazwyczaj następującą procedurę: polimeryzuje

się octan winylu do polioctanu winylu, a ten podlega hydrolizie¹. Hydrolizy nie prowadzi się do końca, w związku z czym w makrocząsteczkach pozostaje pewna ilość jednostek winylooctanowych, mających istotny wpływ na właściwości otrzymanej żywic. Produkcenci uwzględniają ten fakt przez podanie liczby zmydlenia, molowego udziału jednostek winylooctanowych lub molowego udziału jednostek winyloalkoholowych. Ten ostatni, wyrażany zazwyczaj w procentach molowych, nosi nazwę stopnia hydrolizy². W handlu spotyka się polialkohol winylowy o dużym stopniu hydrolizy (powyżej 98%), o średnim stopniu hydrolizy (od 86 do 92%) i o małym stopniu hydrolizy (od 70 do 80%). Żywice o jeszcze mniejszym stopniu hydrolizy mają właściwości odmienne od tych, które łączy się z nazwą „polialkohol winylowy”. Dla odróżnienia nazywa się je kopolimerami alkoholu winylowego i octanu winylu. Podobnie jak w wypadku innych żywic, istotny wpływ na właściwości polialkoholu winylowego ma jego stopień polimeryzacji (masa cząsteczkowa). Rozróżnia się gatunki nisko, średnio, wysoko i bardzo wysoko spolimeryzowane. Podstawą do tej klasyfikacji jest na ogół lepkość 4-procentowych roztworów wodnych, mierzona w temperaturze 20°C. Dla wyżej wymienionych gatunków wynosi ona odpowiednio: poniżej 10 mPas, od 10 do 20, od 20 do 40 i powyżej 40 mPas.

2. Rozpuszczalność

Dzięki obecności grup wodorotlenowych, polialkohol winylowy rozpuszcza się w wodzie oraz w wodnych roztworach kwasu fosforowego, octowego i mrówkowego. Na ciepło rozpuszcza się także w silnie polarnych cieczach organicznych, takich jak formamid, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, etanoloamina, glikol etylowy i gliceryna. Ciecze mniej polarne, takie jak alkohole jednowodorotlenowe, estry, ketony i chlorowane węglowodory, są wobec polialkoholu winylowego praktycznie obojętne³. Dobra rozpuszczalność polialkoholu winylowego w wodzie nie oznacza, że łatwo otrzymuje się jego roztwory. Rozpuszcza się on powoli, tym wolniej, im większy jest jego stopień hydrolizy. Zaleca się, aby gatunki o średnim stopniu hydrolizy rozpuszczać na ciepło (w temperaturze ok. 60°C), a gatunki o dużym stopniu hydrolizy — na gorąco (w temperaturze ok. 90°C)⁴. W obu wypadkach należy żywicę rozprawać w zimnej, destylowanej lub odmineralizowanej wodzie, a następnie (często mieszając) utrzymywać w pożądanej temperaturze aż do rozpuszczenia. Wiele gatunków polialkoholu winylowego daje roztwory mętne. Jest to spowodowane obecnością nierozpuszczalnych, częściowo tylko zhydrolizowanych makrocząsteczek. Roztwory takie należy sączyć, gdyż w przeciwnym wypadku powstają powłoki i spoiny

Tabela 1. Nazwy handlowe i producenci polialkoholu winylowego

	Producent
Cascorez	Borden Chemical Co., Ltd., North Baddeslev, Anglia
Covol	Corn Industrial Div. CPC International Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA
Gelvatol	Schawinigan Chem., Ltd., Kanada
Gohsenol	The Nippon Synthetic Chemical Ind. Co., Osaka, Japonia
Elvainol	Du Pont de Nemours Int. S.A., Genewa, Szwajcaria
Lemol	The Borden Chemical Co., Columbus, Ohio, USA
Mowiol	Hoechst AG., Frankfurt/M, RFN
Polysizer	High Polymer Co., Tokio, Japonia
Poval	Denki Kagaku, Tokio, Japonia
Polyviol	Wacker-Chemie GmbH, München, RFN
Rhodoviol	Rhone-Poulenc, Paris-Cedex 08, Francja
Vinaviol	Montecatini Edison S.p.A, Mediolan, Włochy
Winakol	Polska Zakłady Chemiczne „Oświęcim”

W powyższym wykazie uwzględniono jedynie surowiec podstawowy. Pominięto nazwy handlowe produktów przetwórstwa polialkoholu winylowego takich jak włókna, folie, opakowania itp.

o małym stopniu przezroczystości. Polialkohol winylowy jest substancją powierzchniowo czynną, silnie obniżającą napięcie powierzchniowe wody. Pienieniu się jego roztworów można zapobiec przez dodanie niewielkiej ilości n-butanolu lub n-oktanolu.

3. Stabilność roztworów

Cechą charakterystyczną roztworów polialkoholu winylowego jest wzrost lepkości w miarę upływu czasu. Dzieje się to w wyniku łączenia się makrocząsteczek w większe zespoły za pomocą wiązań wodorowych

¹ Polialkohol winylowy można otrzymać także przez hydrolizę innych estrów poliwinylowych, np. polimrówczanu lub polipropionianu. Ma on wtedy właściwości nieco inne niż ten, który jest produktem hydrolizy polioctanu.

² Liczba zmydlenia polialkoholu winylowego jest równa ilości mg KOH potrzebnej do „dokończenia” procesu hydrolizy w próbce o masie 1g. W praktyce, jeśli zachodzi

konieczność przeliczenia stopnia hydrolizy SH na liczbę zmydlenia LZ lub odwrotnie, można posłużyć się przybliżoną zależnością: $SH = 100 - 0,0943 LZ$.

³ S.N. U s z a k o w, *Polywinilowyj spirt i jewo proizvodnyje*, vol. 1, Moskwa 1960.

⁴ E. de Witte, „Bulletin van het Kon. Instituut voor het Kunstpatrimonium”, vol. 26, 1976 s. 119.

Tabela 2. Typy Winakolu i ich właściwości

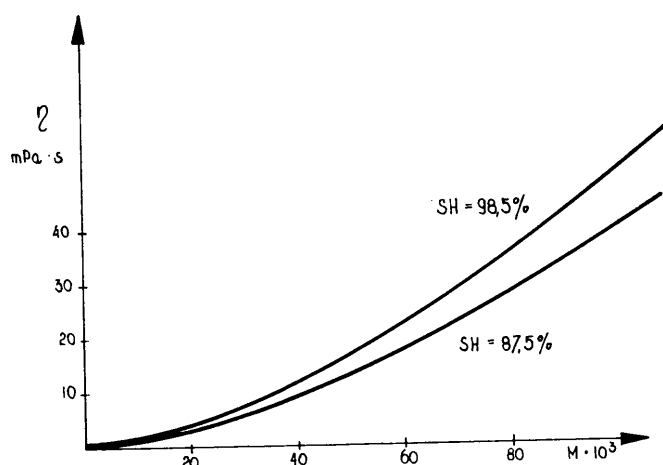
Typ Winakolu	Lepkość 4% roztworu 20°C mPas	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Stopień hydrolizy % molo-we
50—95	5—10	0—33	95
60—95	10—20	0—33	95
50—85	5—10	33—100	85
60—85	10—20	33—100	85
57—97	8—11	0—20	97

Katalog Tworzyw Sztucznych, z. 3, Warszawa 1973, s. 115—123

wych. W wypadku gatunków wysoko spolimeryzowanych o dużym stopniu hydrolizy może dojść do zmętnienia roztworu lub częściowego wytrącenia się żywicy. To ostatnie zjawisko może występować także w wypadku zetknięcia się roztworu wodnego gatunku polialkoholu z niektórymi substancjami nieorganicznymi lub organicznymi. Spośród tych pierwszych szczególnie efektywne są węglany sodu i potasu, siarczany sodu, potasu, amonu, glinu i cynku oraz boraks, spośród drugich niektóre pigmenty organiczne, np. czerwień Kongo. Aldehydy reagują z polialkoholem winylowym, dając żywice nierozpuszczalne w wodzie (tzw. poliacetale winylowe).

4. Właściwości fizykomechaniczne

Czysty i suchy polialkohol winylowy jest ciałem twardym, sztywnym i kruchym. W czasie ogrzewania nie mięknie, nie uplastycznia się i nie topi. Jest to spowodowane swoistym „usieciowaniem”, polegającym na stosunkowo silnym powiązaniu makrocząsteczek wiązaniami wodorowymi. W normalnych warunkach wiązania te osłabione są przez obecność



Lepkość 4-procentowego roztworu wodnego polialkoholu winylowego w temp. 20°C jako funkcja masy cząsteczkowej i stopnia hydrolizy

Viscosity of 4 % aqueous solution of polyvinyl alcohol at 20°C as function of molecular mass and degree of hydrolysis

Tabela 3. Typy Mowiolu i ich właściwości

Typ Mowiolu	Lepkość 4% roztworu wodnego w temp. 20°C mPas	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Stopień hydrolizy % molo-we
10—74	8,5—11,5	270	73,5
3—83	2,4—2,8	190	82,6
4—88	3,5—4,5	140	87,7
5—88	5,0—6,0	140	87,7
8—88	7,0—9,0	140	87,7
18—88	16,5—19,5	140	87,7
23—88	21,5—24,5	140	87,7
26—88	24,5—27,5	140	87,7
40—88	38,0—42,0	140	87,7
30—92	28,0—32,0	90	92,4
4—98	3,0—5,0	20	98,4
10—98	9,0—11,0	20	98,4
20—98	18,5—21,5	20	98,4
28—99	26,0—30,0	8	99,4
56—98	52,0—60,0	20	98,4
66—100	62,0—70,0	4	99,7
64/M1	3,0—5,0	155	—

Biuletyn firmy x Hoechst AG nr 61151d/35 (Alles über die vielen Mowiol — Werte)

Technologia tworzyw sztucznych, praca zb. pod red. W. Korszaka, Warszawa 1981

Właściwości	
Gęstość, g/cm ³	1,2—1,3
Wytrzymałość, MN/m ²	
— na rozciąganie	98—137
— na zginanie	85
Wydłużenie przy zerwaniu, %	59—64
Temperatura zeszklenia, °C	3—5
Temperatura mięknięcia według Vicata, °C	150—160

Technologia tworzyw sztucznych, praca zb. pod red. W. Korszaka, Warszawa 1981

wilgoci, którą żywica chłonie dość łatwo. Obniżenie temperatury zeszklenia, a co za tym idzie zwiększenie elastyczności, można uzyskać przez miękczenie. Do miękczania polialkoholu winylowego nie nadają się jednak typowe miękczacze, takie jak ftalany, fosforany czy też adypiniany. Używa się do tego celu gliceryny oraz glikoli (etylowego, propylenowego i butylenowego). Ubocznym, niepożądanym skutkiem miękczania tymi substancjami jest wzrost higroskopijności żywicy.

5. Odporność na działanie światła, podwyższonych temperatur i mikroorganizmów

Czysty polialkohol winylowy uważany jest za żywicę odporną na działanie światła, nie żółknącą i nie

ulegającą sieciowaniu⁵. Poszczególne gatunki handlowe mogą jednak zachowywać się odmiennie. Wiadomo, że alkalia (zawierają je gatunki otrzymywane w wyniku hydrolizy zasadowej) powodują żółknięcie, a sole chromu sieciowanie⁶. Odporność cieplna polialkoholu winylowego jest dość mała. Żywica ta zaczyna żółknąć podczas ogrzewania w temperaturach wyższych od 80°C i sieciować w temperaturach powyżej 100°C. Reakcje te katalizują związki niektórych metali, np. miedzi, żelaza i chromu. Polialkohol winylowy należy do grupy żywic mało odpornych na działanie mikroorganizmów ze względu na stosunkowo dużą łatwość chłonięcia wody. Substancje używane do jego zmiękczenia (gliceryna, glikole) zmniejszają dodatkowo tę i tak niewielką odporność. Warto tu jednak podkreślić, że również niską odporność mikrobiologiczną wykazuje metyloceluloza, a jeszcze niższą skrobia i żelatyna⁷.

6. Zastosowanie

Polialkohol winylowy stosowany jest w przemyśle papierniczym, tekstylnym, kosmetycznym, w przemyśle tworzyw sztucznych i włókien, w przemyśle opakowań i innych. W konserwacji zabytków używany jest do utrwalania warstw malarskich w ma-

larstwie sztalugowym i ściennym⁸, do uzupełniania ubytków w malowidłach (spoiwo kitów)⁹, do wzmacniania papieru¹⁰ i tkanin¹¹. Jako spoiwo najlepsze są gatunki o małym stopniu hydrolizy, charakteryzujące się dobrą przyczepnością do materiałów hydrofilowych. W wypadku, gdy wymagana jest odporność spoiwa na działanie wody, do polialkoholu winylowego dodaje się formaliny. Stężonych roztworów polialkoholu winylowego, zawierających od kilku do kilkunastu procent gliceryny, używa się do usuwania nawarstwień z rzeźb kamiennych i gipsowych¹², a także, w połączeniu z żywicami jonowymiennymi, do usuwania soli miedzi (zaplamień) z powierzchni marmuru¹³. Innym zastosowaniem polialkoholu winylowego są lakiery służące do izolowania powierzchni przedmiotów przed działaniem rozpuszczalników organicznych. Żywica ta używana jest także jako dodatek do klejów emulsyjnych (np. polioctanowych) oraz jako spoiwo farb drukarskich i akwarel¹⁴. W połączeniu ze zmiękczaciami stosowano polialkohol winylowy jako masę dublażową¹⁵.

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu

⁵ Głównym efektem działania promieniowania nadfioletowego jest pękanie łańcuchów z utworzeniem mniejszych cząsteczek (degradacja) — J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, Wyd. UMK w Toruniu, Toruń 1982.

⁶ Mieszanki polialkoholu winylowego z dwuchromianem amonowym wykorzystywane są w serigrafii (metoda szablónów świetlnych).

⁷ H. Rosa, A. Strzelczyk, „Acta Universitatis N. Copernici”, *Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, 91, s. 119, 1979.

⁸ W. Kurpiak, *Materiały Muzeum Budownictwa Ludowego w Sanoku*, nr 7, 1968, s. 53.

⁹ D. Falvey, *ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting*, Ottawa 1981, 81(2)13.

¹⁰ S.K. Bhowmik, „Bulletin Museum and Picture Gallery”, Baroda, vol. 21, 1969; N.S. Baer, N. Indictor, A. Joel, „Restaurator”, nr 2, 1972, s. 5.

¹¹ R.D. Needham, „Military Collector and Historian”, vol. 22, 1969, s. 103.

¹² E. Schaffer, *ICOM Committee for Conservation*, 78(3)7.

¹³ M.K. Nikitin, O.O. Wasiliewa, T.P. Golubtsova, S.A. Szadrin, *ICOM Committee for Conservation*, 81(10)2.

¹⁴ E. de Witte, op. cit.

¹⁵ W. Sieders, J.W. Uytendogaert, J.E. Lene, „Studies in Conservation”, nr 4, 1956, s. 161.

PROPERTIES AND THE USE OF POLYVINYL ALCOHOL

The article discusses basic properties of PVA such as solubility, miscibility with plasticizers, behaviour during heating and resistance to ageing. Trade names and

producers, examples of major applications and detailed literature on the use of PVA have also been given.

HANNA GÓRSKA

UWAGI O DZIAŁALNOŚCI KONSERWATORSKIEJ SŁAWOMIRA ODRZYWOLSKIEGO W OŚWIĘCIMIU

W związku z wydaną niedawno ceną publikacją T. Chrzanowskiego i M. Kordeckiego pt. *Sztuka Ziemi Krakowskiej*¹ pragnę wyjaśnić pewne nieścisłości dotyczące roli Sławomira Odrzywolskiego w restauracji zespołu poddominikańskiego w Oświęcimiu. Bazując na niedokładnych danych, Autorzy rolę tę ocenili negatywnie, tworząc fałszywy obraz działań kon-

serwatora przy tym obiekcie, co wymaga krótkiej choćby korekty.²

Pisząc na s. 518, iż Odrzywolski „w latach 1899—1906 przeprowadził bardzo nieudaną restaurację poddominikańskiego zespołu w Oświęcimiu”, popełniono przede wszystkim pomyłkę w datowaniu. Działalność konserwatorska Odrzywolskiego w Oświęcimiu roz-