

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie polioctanu winylu

Ochrona Zabytków 40/3, 201-203

1987

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.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE POLIOCTANU WINYLU

Poliocetan winylu jest jednym z najstarszych i jednocześnie jednym z najdłużej stosowanych w konserwacji zabytków polimerów syntetycznych. Używano go już w 1928 r. przy przenoszeniu malowideł ściennych, a w latach pięćdziesiątych stał się jednym z najczęściej używanych materiałów¹. Poliocetan winylu jest nadal chętnie stosowany, ale jego znaczenie – wskutek pojawienia się żywic akrylowych, epoksydowych i krzemooorganicznych – znacznie się zmniejszyło.

Tę dawną, znaczącą pozycję odzyskującą kopolimery octanu winylu z innymi monomerami, przede wszystkim z estrami akrylowymi i etylenem. Poliocetan winylu otrzymywany jest zazwyczaj w wyniku polimeryzacji rodnikowej octanu winylu prowadzonej w emulsji, roztworze, zawieszynie lub bloku. W handlu spotyka się najczęściej dyspersje wodne, ale łatwo dostępne są także żywice 100% oraz ich roztwory w cieczach organicznych. Jest to polimer bezbarwny, przezroczysty dla światła dziennego bardziej niż szkło okienne, miękki i elastyczny. Elastycznością i miękkością dorównuje polimetakrylanowi butylu i podobnie jak on nie może być stosowany do wyrobu przedmiotów o stałych wymiarach. Rozpuszcza się w wielu popularnych rozpuszczalnikach, takich jak metanol, aceton, octan etylu, benzen itp. Rozpuszczalność w etanolu, propanolu i butanolu jest ściśle związana z zawartością wody w tych cieczach. Etanol 99,99% nie rozpuszcza poliocetanu winylu, a 98% wolno i nie zawsze całkowicie. Dobłą rozpuszczalność uzyskuje się dopiero wtedy, gdy etanol zawiera od 4 do 8% wody. Są to jednak roztwory mętne, których klarowność uzyskuje się dopiero po dodaniu kilku procent octanu etylu lub benzenu.

Unikatową cechą poliocetanu winylu jest powolne rozpuszczanie się w roztworach mydeł². Do typowych nierozpuszczalników należą węglowodory alifatyczne, olejek terpentynowy, eter oraz oleje roślinne i mineralne.

Poliocetan winylu miesza się z typowymi zmiękczacami, takimi jak estry kwasu ftalowego, fosforowego lub cytrynowego. Wprowadza się je głównie do wyrobów emulsyjnych w celu zwiększenia kleistości, tak aby nawet w temperaturach niższych od temperatury pokojowej tworzyły się ciągłe, jednorodne błony.

Wbrew potocznemu mniemaniu, poliocetan winylu nie miesza się z większością żywic sztucznych i naturalnych. Do wyjątków należą niemodyfikowane żywice fenolowoformaldehydowe oraz nitroceluloza, z którymi poliocetan winylu daje mieszaniny trwałe, o dobrych właściwościach użytkowych³. Z poliocetanu winylu o małym stopniu polimeryzacji i nitrocelulozy produkowane są lakiery kolodionowe zwane caponami. Dają one powłoki mniej wodochłonne niż lakiery z poliocetanu winylu i bardziej odporne na działanie światła niż lakiery z nitrocelulozy. Poliocetan winylu uważany jest za polimer odporny na działanie światła. Pod wpływem promieniowania nadfioletowego ulega stopniowej degradacji, ale nie żółknie⁴. Nie dotyczy to jednak złych gatunków handlowych, zawierających nieodpowiednie substancje pomocnicze (kolojdy ochronne, zmiękczacze) lub zbyt dużą ilość zanieczyszczeń. Szczególnie niepożądana jest obecność nieprzereagowanego monomeru.

Do najistotniejszych wad poliocetanu winylu zalicza się małą odporność cieplną, chemiczną i mikrobiologiczną.

Maksymalna temperatura użytkowania tej żywicy nie przekracza 100°C. Powyżej 100–120°C następuje uplastycznienie się, a powyżej 130–150°C zaczyna się rozkład z wydzielaniem różnych substancji małowcząstkowych, między innymi kwasu octowego. Poliocetan winylu jest nieodporny na działanie czynników hydrolytycznych, zwłaszcza zasadowych. W zetknięciu z czynnikiem wapiennym lub cementowym powstaje octan wapniowy i tzw. solwar (częściowo zhydrolizowany polimer)⁵. Czysty poliocetan winylu chłonie zaledwie ok. 3% wody, ale w wypadku błon zawierających polialkohol winylowy lub hydroksycelulozę (kolojdy ochronne używane często do produkcji dyspersji wodnych polimerów) chłonność wody ciekłej może dochodzić do 50% wagowych, a chłonność wilgoci z powietrza do 30% wagowych. Stwarza to dogodne warunki dla rozwoju drobnoustrojów, szczególnie zaś grzybów niższych, takich jak *Fusarium solani* lub *Penicillium variabile*. Pod ich wpływem zachodzi degradacja łańcuchów, w wyniku której pogarszają się właściwości mechaniczne⁶.

Zabezpieczaniu poliocetanu winylu przed działaniem mikroorganizmów poświęcono wiele uwagi. Producenci polecają często stosowanie organicznych soli rtęci lub cyny oraz chloropochodne krezoli. Zalecenia te nie zawsze są możliwe do uwzględnienia przez konserwatorów dzieł sztuki. Błony zawierające octan fenylortęciowy lub p-chloro-m-krezol żółkną silnie pod wpływem światła. Wad tych nie ma tlenek bis/trój-n-butylu/cyny oraz bromek dwumetylo-laurylobenzyloamoniowy⁷. Jak już wspomniano, najszersze stosowanie poliocetanu winylu miało miejsce w latach pięćdziesiątych. Jego roztworami impregnowano materiały porowate (kamień, drewno)⁸, utrwalało polichromie⁹ i klejo-

¹ Bogaty wykaz publikacji dotyczących historii stosowania poliocetanu winylu w konserwacji zabytków zawiera praca doktorska R. J. Bilińskiego, *Wykorzystanie poliocetanu winylu jako środka zabezpieczającego budowlę zabytkową*. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej, Warszawa 1975. Patrz także: R. J. Biliński, B. Penkala *Polyvinyl acetates for protective treatment and conservation of historical objects of stone and other materials (research work and examples of application)*. ICOM Committee for Conservation 1978 z. 10 s. 4.

² S. N. Uszakov, *Poliwinilowyj spirt i jowo proizwodnyje*. Moskwa 1960 T. 2 s. 588.

³ Chodzi tutaj o tworzenie układów jednorodnych w stanie skondensowanym, a nie mniej lub bardziej przypadkowych, termodynamicznie nietrwałych mieszanin.

⁴ R. L. Feller, *Recent advances in conservation*. Londyn 1963 s. 171.

⁵ T. Hop, *Betony modyfikowane polimerami*. Warszawa 1976 s. 30.

⁶ Uchwała nr 326 Rady Ministrów z dnia 22.XII.1972, nie opublikowana.

⁷ P. Koneczny, A. Strzelczyk, *Zabezpieczanie poliocetanu winylu przed atakiem drobnoustrojów*. Acta Universitatis Nicolai Copernici 1983 nr 10 s. 67.

⁸ R. J. Biliński, *Wykorzystanie poliocetanu...* op. cit.; R. Kozłowski, *Badanie i konserwacja groteski w kaplicy Zygmuntowskiej na Wawelu*. Warszawa 1967, BMiOZ nr XIX s. 135; J. C. Beech, *Building research establishment current papers*. 1977 nr 1, s. 78.

⁹ D. J. Vynnyke-Lee, *The conservation of some carved wooden war shields from the Tifalmin Valley, Papua New Guinea*. „Museum Journal” 1977 nr 2 s. 77.

no tkaniny¹⁰, a w USA używano ich powszechnie jako tanich werniksów końcowych¹¹. Dyspersji wodnych, określanych często mianem „białego kleju”, używano do klejenia drewna, tkanin¹² i papieru¹³, do podklejania tynków, a także (w dużym rozcieńczeniu) do utrwalania malowideł ściennych¹⁴. Roztwory i dyspersje były też często używane jako spoiwa kitów do uzupełniania ubytków w drewnie, kamieniu i ceramice. Ze względu na niską temperaturę mięknienia wykorzystywano polioctan winylu jako klej topliwy do sklejania włókien, dublowania obrazów na tkaninie¹⁵, do uzupełniania ubytków w szkłe itp. Archeolodzy używali dyspersji wodnych polioctanu winylu do wzmacniania osypujących się wykopów, wzmacniania kości przed ich wydobyciem i do zabezpieczania na czas transportu¹⁶. Jeśli pominąć stosowanie roztworów polioctanu winylu jako końcowych werniksów malarskich, najwięcej zastrzeżeń budzi obecnie jego zastosowanie do konserwacji tkanin oraz do utrwalania malowideł ściennych. W wypadku konserwacji tkanin zwraca się uwagę na to, że ich wzmacnianie tą żywicą daje zazwyczaj złe rezultaty. Gatunki o małym stopniu polimeryzacji zmieniają w zauważalnym stopniu połysk i kolorystykę tkanin, natomiast gatunki o dużym stopniu polimeryzacji usztywniają tkaninę¹⁷. Stwierdzono też, że tkaniny dublowane przy użyciu dyspersji wodnych polioctanu winylu łatwo się brudzą, ich powierzchnia staje się kleista, a sama żywica jest – ze względu na duży stopień polimeryzacji – bardzo trudna do usunięcia nawet przy użyciu mocnych rozpuszczalników¹⁸.

Decydując się na użycie polioctanu winylu należy zwrócić uwagę nie tylko na jego postać handlową (granulki, roztwór, dyspersja), ale także na zasadnicze przeznaczenie wskazane przez producenta. Prawie każdy producent oferuje, od kilku do kilkunastu gatunków polioctanu winylu o różnych właściwościach i co za tym idzie o różnym przeznaczeniu. W wypadku żywic dostarczanych w postaci granulki najistotniejszy jest stopień polimeryzacji (masa cząsteczkowa). Decyduje on o właściwościach fizycznych i mechanicznych, takich jak temperatura mięknienia, temperatura płynięcia, lepkość roztworów, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Dyspersje wodne polioctanu winylu różnią się przede wszystkim wielkością cząstek zdyspergowanych (dyspersje grubo- i cienkoziarniste) oraz rodzajem koloidu ochronnego. Istotne jest też to, czy dyspersja jest zmiełczona i czy zawiera wypełniacz. Dyspersje zawierające pospolite koloidy ochronne (polialkohol winylowy, metylceluloza) lub pospolite zmiełczanie (ftalan dwubutyłowy, fosforan trójkrezylowy) są tanie i łatwo dostępne, ale w konserwacji zabytków mało pożądane.

Większość wyżej wspomnianych zastosowań polioctanu winylu jest aktualna do chwili obecnej, ale wynika to nie tyle z cech fizycznych, chemicznych i mechanicznych polioctanu winylu, co z faktu jego łatwej dostępności i popularności. Obok homopolimerów octanu winylu w handlu spotyka się także dużą ilość jego kopolimerów. Do kopolimeryzacji używa się etylenu, monomerów winylowych, akrylowych i innych. Przy użyciu etylenu produkowane są kopolimery twarde (do 25⁰/₀ octanu winylu), elastomery (25–70⁰/₀ octanu winylu) oraz dyspersje wodne (60–95⁰/₀ octanu winylu). Kopolimery zawierające więcej niż 70⁰/₀ octanu winylu zbliżone są pod względem właściwości do polioctanu winylu. Mają jednak w porównaniu z nim mniejszą chłonność wody, a w porównaniu z polietylenem więk-

szą elastyczność. Twarde kopolimery są topliwe, rozpuszczalne w węglowodorach alifatycznych i aromatycznych, mieszają się dobrze z woskami, parafiną i żywicami naturalnymi. W konserwacji zabytków znalazły zastosowanie jako składnik kompozycji przeznaczonych do dublowania i impregnacji płócien. Przykładem mogą być kompozycje o nazwie BEVA opracowane przez G. A. Bergera¹⁹. Z powodzeniem stosowano je również do konserwacji pergaminów²⁰. Podwyższoną odpornością na działanie wody mają także kopolimery octanu winylu z monomerami akrylowymi, takimi jak akrylan butylu, metakrylan butylu, akrylan 2-etyloheksyloxy. Jeśli zamiast estru akrylowego użyje się wolnego kwasu (np. kwasu akrylowego) obecne w makrocząsteczce polimeru wolne grupy karboksylowe powodują bardzo znaczny wzrost adhezji do metali, szkła, materiałów kamiennych i ceramicznych. Konsekwencją tego jest jednak obniżenie odporności na działanie wody. Z tego względu obok bipolimerów (związków wielkocząsteczkowych otrzymywanych z dwóch różnych monomerów) pojawiły się w handlu terpolimery. Otrzymuje się je w wyniku wspólnej polimeryzacji octanu winylu, estru akrylowego oraz wolnego kwasu. Pozwala to na osiągnięcie optymalnej elastyczności, adhezji i odporności na działanie wody przy zachowaniu możliwie niskiego kosztu produkcji. Przykładem polimeru tego typu jest produkowany w Polsce Osakryl K (dyspersja wodna, w połączeniu z wypełniaczem znana jako klej osakrylowy). Z monomerów winylowych do kopolimeryzacji używa się chlorku winylu, styrenu oraz wersenianu winylu. Kopolimery z chlorkiem winylu i styrenem są bardziej odporne na działanie wody niż polioctan winylu, ale ich odporność na działanie światła jest bardzo mała. Z tego względu ich przydatność do konserwacji zabytków jest bardzo ograniczona. Kopolimery

¹⁰ J. Lodewijks, *The use of synthetic resins for conservation of old ancient textiles*. ICOM Committee for Museum Laboratories. Washington 1965.

¹¹ H. J. Plenderleight, A. E. Werner, *The conservation of antiquities and works of art*, wyd. 2. London 1974 s. 183.

¹² J. E. Leene, *Flexibility of fabrics III: Ageing of adhesives used in textile conservation*. ICOM Committee for Conservation. Madrid 1972.

¹³ H. Bansa, *Weissleim in der Papierrestaurierung*. „Maltechnik-Restaurator” 1977 nr 3 s. 179; N. S. Baer, N. Indictor, W. H. Phelan, *An evaluation of poly(vinyl acetate) adhesives for use in paper conservation*. „Restaurator” 1975 nr 2 s. 121.

¹⁴ N. Davey, *Treatment of Romano – British wallpaintings, W: The conservation of wallpaintings in U.K. including archaeological aspects*. IIC-UKG Group, March 1976.

¹⁵ P. Himmelstein, B. Applebaum, *The use of sprayed polyvinyl acetate resin mixtures in the mounting of textiles*. JAIC („Journal of the American Institute for Conservation”) 1977 nr 1 s. 37.

¹⁶ P. E. Purvis, R. S. J. Martin, *Application of synthetic resins*. „Museum Journal” 1950 nr 49 s. 293.

¹⁷ Patrz przypis 10.

¹⁸ G. M. Lewis, N. Muir, N. S. Yates, *The link between the treatments for paintings and painted textiles*. IVth International Restorer Seminar. Veszprem 1983 vol. 2 s. 169; E. C. Welsh, *A consolidation treatment for powdery matte paint*. W: *Preprint of the American Institute for Conservation*. May 1980 s. 141.

¹⁹ G. A. Berger, *Formulating adhesives for the conservation of paintings*. W: *Conservation and Restoration of Pictorial Art*. London 1976 s. 169. Patrz także: A. Różański, *Zastosowanie „Beva 371” do dublowania obrazów*. „Ochro-na Zabytków” 1981 nr 3–4 s. 210.

²⁰ M. W. Jusupowa, A. V. Iwanowa, *Ispolzowanie sintieticznych polimierow dlja riestawracji piergamiena*. „Cudożiestwiennoje nasledstwo” 1979 vol. 5 s. 97.

Tabela 1. Orientacyjne właściwości poliocetanu winylu

Właściwości	
Temperatura zeszklenia, °C	28
Temperatura mięknięcia, °C	45–85
Temperatura płynięcia, °C	120
Temperatura rozkładu, °C	140–150
Wytrzymałość na rozciąganie, MPA	29–45
Wydłużenie przy zerwaniu, %	10–20

Tabela 2. Wpływ średniej masy cząsteczkowej poliocetanu winylu na jego temperaturę mięknięcia i lepkość 20% rozтворów w octanie etylu (według Mowilith Handbook, Hoechst AG 1972, s. 214).

Średnia masa cząsteczkowa tysiące	Temperatura mięknięcia °C	Lepkość mPas
35	90	5
100	95	16
110	115	26
130	125	35
260	150	130
380	165	210
1000	rozkład	2750

Tabela 3. Rozpuszczalność poliocetanu winylu w cieczach organicznych (10% roztwory Mowilith'u 50, według Mowilith Handbook, Hoechst AG, s. 216).

Ciecz organiczna	Lepkość w temp. 20°C mPas
Aceton	8,0
Metanol	9,8
Toluen/Ksolen 4:1	12,4
Octan etylu	15,0
Octan metylu	16,0
Octan butylu	19,5
Benzen	19,6
Octan amylu	20,2
Etanol/toluen 1:1	24,6
Glikol etylenowy	55,2
Glikol metylenowy	62,5
Cykloheksanon	82,5
Chloroform	122,0

Tabela 4. Nazwy handlowe i producenci poliocetanu winylu

Nazwy handlowe	Producenci
Afcolac	Ciba Geigy, Szwajcaria
Akronex	Rohoplast, CSSR
Caparol	Deutsche Amphin Werke, RFN
Cascores	Leicester, W. Brytania
Duvilax B	Duslo Sala, CSSR
Galatac	ICI, USA
Gelva	Shawinigan Product Co., Kanada
Mowilith	Hoechst AG, RFN
Plyamul	Reichhold, USA
Rhodopas	Rhone – Poluenc, Francja
Texicote	Scott Bader Co., W. Brytania
Vestolet	Huls, RFN
Vinnapas	Wacker Chemie, RFN
Vinavil	Montecatini, Włochy
Winacet	Zakłady Chemiczne „Oświęcim”

Tabela 5. Nazwy handlowe i producenci kopolimerów octanu winylu z etylenem lub estrami akrylowymi.

Nazwy handlowe	Kopolimery	Producenci
AC – Copolymer	etylen	Allied Chemical, Co., USA
Disapol S-10	akrylan butylu	Synthesia Kolín, CSSR
Duvilax KA-1	akrylan butylu	Duslo Sala, CSSR
Duvilax KA-2	akrylan 2-etyloheksylu	Duslo Sala, CSSR
Evapat	etylen	Montedison, Włochy,
Miravithen D 47XA	estry akrylowe lub etylen	NRD
Mowilith	estry akrylowe	Hoechst AG, RFN
Osakryl K	estry akrylowe	Zakłady Chemiczne „Oświęcim”
Sokrat	estry akrylowe	CHZ Sokolov, CSSR
Vinacryl	estry akrylowe	Vinyl Product
Vinavil EVA	etylen	Montedison, Włochy

octanu winylu z wersenianem winylu wyróżnia mniejszą chłonność wody i większą odporność na alkalia. Są to żywice miękkie, elastyczne, nie wymagające stosowania zmiękczaczy. Poza wymienionymi monomerami używa się do kopolimeryzacji także maleinianu dwubutylowego oraz kwasu krotonowego. Kopolimery z maleinianem butylu dają powłoki twardsze od powłok z poliocetanu winylu, bardziej odporne na brudzenie się. W testach odporności termicznej papierów impregnowanych różnymi polimerami wypadły lepiej niż poliocetanu winylu²¹. Używając jako komonomeru kwasu krotonowego uzyskuje się polimery o dużej liczbie kwasowej, tworzące z alkaliom odpowiednie sole. Jako do-

datków do farb (wzrost zwilżalności pigmentów) i klejów (podwyższenie adhezji do metali) używa się soli amonowych tych kopolimerów, rozpuszczalnych w wodzie i mieszaninach wody z niższymi alkoholami (metanol, etanol, propanol).

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu

²¹ N. S. Baer, N. Indictor, T. J. Schwartzman, J. L. Rosenberg, *Chemical and physical properties of poly(vinyl acetate) copolymer emulsions*. ICOM Committee for Conservation 1975 nr 22/5.

PROPERTIES AND USE OF POLYVINYL ACETATE

The article specifies physical, chemical and mechanical properties of polyvinyl acetate such as the temperature of vitrification, softening and thermal decomposition, solubility, resistance to chemicals and ageing under the effect of atmospheric and biological factors. Various forms of this

polymer (solid substances, solutions and water dispersions) have been discussed and major trade and manufactures' names listed. In a similar way copolymers of polyvinyl acetate and ethylene, acrylic esters and other monomers have been described.