

Piotr Dymitrow Mitanow

Otrzymywanie polimerów drogą polimeryzacji radiacyjnej oraz badanie ich właściwości jako materiałów błonotwórczych i konsolidujących

Ochrona Zabytków 34/3-4 (134-135), 197-200

1981

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.

OTRZYMYWANIE POLIMERÓW DROGĄ POLIMERYZACJI RADIACYJNEJ ORAZ BADANIE ICH WŁAŚCIWOŚCI JAKO MATERIAŁÓW BŁONOTWÓRCZYCH I KONSOLIDUJĄCYCH

Polimeryzacja radiacyjna jest procesem otrzymywania polimerów inicjowanym przez promieniowanie jonizujące, najczęściej promieniowanie γ . Zastosowanie tej metody w konserwacji dzieł sztuki polega na nasycaniu uszkodzonej części obiektu ciekłym monomerem i spolimeryzowaniu go — otrzymany produkt jest więc od razu odpowiednio umiejscowiony. Polimer, dzięki swej strukturze (łańcuchy), spaja impregnowany materiał, wypełniając jego pory. Metoda polimeryzacji jest stosowana w konserwacji dzieł sztuki głównie do impregnacji drewna i kamienia. Nadaje się najlepiej do impregnacji powierzchniowej i do niezbyt dużych obiektów. Wiąże się to z dawką promieniowania inicjującą reakcję, bowiem zbyt silne napromieniowanie zagrażać może pigmentom polichromii i celulozie drewna lub tkaniny. Mniej trudności technicznych występuje przy impregnacji kamienia. Procesu polimeryzacji radiacyjnej nie przeprowadza konserwator samodzielnie ze względu na konieczność użycia specjalnych instrumentów (np. źródło promieniowania γ).

W trzech seriach doświadczeń badano możliwość polimeryzacji wybranych monomerów za pomocą promieniowania; badano także własności otrzymanych produktów. Polimeryzację prowadzono w ampułkach o średnicy wewnętrznej (d_w) równej 10 mm i przy wysokości mieszaniny reagującej (h) wynoszącej 50 mm oraz w kapilarach o $d = 3$ mm i $h = 80$ mm (1 seria), a także w ampułkach o $d = 10$ mm i $h = 110$ mm (seria 2 i 3). Polimeryzację prowadzono w odpowiedniej instalacji¹ z izotopem Co^{60} jako źródłem promieniowania γ . Dawka promieniowania zmieniała się w zależności od zdolności monomerów do polimeryzacji i wynosiła od 1 do 5,85 Mrad. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 18°C i za mocą dawki równej 0,025 Mrad/h. W kontrolnej serii doświadczeń dawka promieniowania była niższa niż w pozostałych seriach.

W tabeli 1 przedstawiono reagenty (monomery, mieszaniny monomerów, mieszaniny monomer-polimer), dawki promieniowania oraz niektóre własności otrzymanych polimerów.

Z tabeli 1 wynika, że monomery akrylowe dają polimery bardzo elastyczne, a polimery metakrylowe mają zadowalającą twardość. Kopolimery, powstające z monomerów akrylowych i metakrylowych, mają twardość zależną od stosunku monomerów w mieszaninie wyjściowej. W przeprowadzonych doświadczeniach octan winylu i metakrylan polimeryzują samodzielnie. Żywica poliestrowa używana w kompozycji musi stanowić minimum 50% mieszaniny, ponieważ inaczej produkt rozwarstwa się. CCl_4 jest dobrym sensybilizatorem dla polimeryzacji

metakrylanu; dla styrenu działa telomeryzująco, tak że otrzymuje się lepki płyn zamiast twardego polimeru. Kopolimery akrylonitrylowe ze styrenem i dwuetyloheksyloakrylanem mają dobre własności. Dobre rezultaty otrzymuje się przy plastyfikowaniu metakrylanu metylu z ftalanem dwubutyłu, a także polimeryzując monomer w obecności inicjatora (nadtlenek benzoilu) lub układu redoksowego (nadtlenek benzoilu i dwumetyloparatoluidyna). Pod wpływem promieniowania γ w żywicy poliestrowej powstaje struktura trójwymiarowa — w rezultacie poliestr i jego kompozycje ze styrenem i metakrylanem metylu są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych; prawdopodobnie przy otrzymywaniu polimetakrylanu hydroksyetylowego także nastąpiło usieciowanie, ponieważ ten polimer również nie rozpuszcza się w stosowanych rozpuszczalnikach (aceton, izopropanol, toluen). Niektóre polimery na bazie alkiloakrylanów (akrylan butylu, akrylan etylu + metakrylan metylu w stosunku 3 : 1) silnie pęcznieją w toluenie, lecz nie rozpuszczają się. Wzrost objętości wynosi średnio 450%.

Celem doświadczeń było otrzymanie polimerów, które mają odpowiednie własności (twardość, elastyczność, przezroczystość, brak koloru, zapachu i inne) i nadają się do stosowania w dziedzinie konserwacji dzieł sztuki. Na podstawie wyników, zestawionych w tabeli 1, wybrano polimery otrzymane drogą polimeryzacji radiacyjnej na bazie następujących monomerów i mieszanin monomerów:

- 1) metakrylan metylu (MM),
- 2) metakrylan metylu + 10% czterochlorku węgla ($MM + 10\% CCl_4$),
- 3) metakrylan metylu + 0,2% nadtlenku benzoilu ($MM + 0,2\% NB$),
- 4) metakrylan metylu + 0,2% nadtlenku benzoilu + +0,1% dwumetyloparatoluidyny ($MM + 0,2\% NB + +0,1\% DMT$),
- 5) metakrylan metylu + 10% ftalanu dwubutyłu ($MM + 10\% FDB$),
- 6) metakrylan etylu (ME),
- 7) metakrylan butylu (MB),
- 8) metakrylan izobutyłu (i-MB),
- 9) metakrylan butylu + metakrylan izobutyłu, 1 : 1 ($MB + i-MB, 1 : 1$),
- 10) metakrylan (2-etylo) heksylu + metakrylan metylu, 3 : 1 (2-EHM + MM, 3 : 1),
- 11) akrylonitryl + styren, 1 : 1 (AN + ST, 1 : 1),
- 12) metakrylan metylu + styren, 1 : 1 (MM + ST, 1 : 1),
- 13) styren (ST),
- 14) metakrylan etylu + akrylan metylu, 1 : 1 (ME + AM, 1 : 1),
- 15) metakrylan etylu + akrylan metylu, 1 : 2 (ME + AM, 1 : 2),
- 16) porównywano własności polimerów z własnościami szeroko stosowanego w praktyce konserwatorskiej Acryloиду B72.

Uwaga: dalej w niniejszej pracy posługiwano się skrótami nazw monomerów i mieszanin podanymi wyżej w nawiasach.

* Komunikat ten jest autoryzowanym tłumaczeniem fragmentu pracy doktorskiej; tłumaczenia dokonał mgr Krasymir Krystew w konsultacji naukowej z mgrem Janem Ptakiem, pracownikiem Katedry Techniki i Technologii Konserwatorskich oraz Dział Sztuki Wydziału Konserwacji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie.

¹ I. Pandew, R. Georgijew, K. Nikołow, S. Ruszkow, S. Stefanow, *Instalacja do naświetlania promieniowaniem γ ...*, IV Międzynarodowa Konferencja o Technice Reaktorowej, Budapeszt 1965.

Tabela 1. Polimeryzacja monomerów przy użyciu promieniowania i niektóre własności otrzymanych polimerów

Table 1. Polymerization of Monomers with the Use of Gamma Radiation and Some Properties of the Polymers Obtained

Monomery, mieszanina monomerów, mieszanina monomer-polimer	Dawka (Mrad)			Skurcz % obj.	Własności polimerów (wizualne)
	seria				
	1	2	kontr.		
1	2	3	4	5	6
metakrylan metylu	1,1	1,1	—	6,36	bezbarwny, twardy, przezroczysty
metakrylan metylu + 10% CCl ₄	1,1 1,1	1,1 4	— 1,45	5,2 4,8	dtto dtto
metakrylan metylu + 0,2% nadtlenu ben- zoilu + 0,1% dwumetylo-toluidyny	1,1	1,1	—	7,5	twardy, przezroczysty, lekko czerwony
metakrylan metylu + ftalan dwubutyli	1,1	1,1	—	9,3	bezbarwny, twardy, przezroczysty
metakrylan metylu + CCl ₄ + benzen 75 : 12 : 13	5	—	—	—	bezbarwna, lepka ciecz
metakrylan etylu	5	1,85	1,1	4,8	bezbarwny, twardy, przezroczysty
metakrylan butylu	2	1,85	—	7,2	twardy, przezroczysty, żółtawy
metakrylan izobutyli	5	1,1	1,1	3,7	dtto
metakrylan (2-etylo)-heksylu	1,1	5,85	1,1	6,8	dtto
metakrylan hydroksyetylowy	1,1	5,8	1,1	9,3	dtto
akrylan metylu	—	—	—	—	nie polimeryzuje
akrylan butylu	1,1	1,1	—	1,7	bezbarwny, przezroczysty, bardzo elastyczny
akrylan etylu	1,1	—	—	3,8	bezbarwny, przezroczysty, miękki, lepki
akrylan (2-etylo) heksylu	1,1	—	—	1,6	bezbarwny, lepki, przezroczysty
metakrylan metylu + metakrylan butylu 1 : 1	5	—	—	1,9	dtto
metakrylan metylu + metakrylan butylu + + 0,2% nadtlenu benzolu	1,1	1,1	—	8,3	przezroczysty, twardy, bezbarwny
metakrylan metylu + metakrylan butylu 1 : 2	1,1	1,1	—	10,6	dtto
metakrylan metylu + metakrylan etylu 1 : 1	1,1	—	—	9,1	rozwarstwiony, twardy, przezroczysty
metakrylan etylu + akrylan metylu 2 : 1	1,1	1,1	—	8,6	żółtawy, twardy, przezroczysty
metakrylan etylu + akrylan metylu 1 : 1	5	1,85	1,1	3,7	lekko żółtawy, twardy, przezroczysty
metakrylan (2-etylo)-heksylu + metakrylan metylu 3 : 1	1,1	1,1	—	7,2	twardy, bezbarwny, przezroczysty
metakrylan etylu + akrylan etylu 1 : 1	5	—	—	—	przezroczysta, lepka masa
metakrylan metylu + akrylan etylu 1 : 3	1,1	1,1	—	8,8	lepki, miękki
akrylan (2-etylo)-heksylu + metakrylan metylu 3 : 1	1,5	—	—	—	mętny, miękki, lepki
metakrylan butylu + metakrylan izobutyli 1 : 1	1,5	1,1	—	2,6	twardy, bezbarwny, przezroczysty
octan winylu	5	—	—	—	lepka ciecz
metakrylan butylu + octan winylu 1 : 1	5	—	—	—	lepka, woskopodobna ciecz
metakrylan metylu + octan winylu 1 : 1	5	—	—	—	dtto
akrylonitryl	1,1	—	—	8,3	biała, krucha masa
akrylonitryl + octan winylu 1 : 1	5	—	—	—	rozwarstwiony
akrylan (2-etylo)-heksylu + akrylonitryl 1 : 1	1,1	1,1	—	14,6	przezroczysty, żółtawy, twardy
akrylonitryl + styren	1,1	2,2	1,1	11,4	dtto
styren + metakrylan metylu 1 : 1	5	5	—	3,3	dtto
styren	5	5	—	6,8	dtto
styren + 10% CCl ₄	5	—	—	—	biały, woskopodobny
poliester	1,1	1,1	—	7,6	przezroczysty, twardy, żółtawy
poliester + styren* 2 : 1	—	—	1,1	8,5	dtto
poliester + styren 1 : 1	—	—	1,1	7,4	dtto
poliester + styren 2 : 1	1,5	—	—	—	rozwarstwiony
poliester + metakrylan metylu 1 : 1	2	—	—	—	rozwarstwiony, przezroczysty
poliester + metakrylan metylu 1 : 2	5	—	—	—	rozwarstwiony
glikol etylenowy + metakrylan hydroksyety- lowy 1 : 1	1,5	—	—	—	dtto

* W Polsce mieszaniny poliestrów ze styrenem noszą nazwę polimali.

Dla zbadania własności otrzymanych produktów sporządzono roztwory polimerów, a następnie błony (filmy) na odpowiednich podłożach. Określano charakterystyczną lepkość zależną od masy cząsteczkowej otrzymanych polimerów; oznaczenia wykonano metodą wiskozytryczną, a wyniki podano w tabeli 2.

Uwaga: masy cząsteczkowe zaznaczone gwiazdkami określano warunkowo poprzez współczynniki k i α odpowiednio dla polimetylometakrylanu (*), polistyrenu (**), polibutylometakrylanu (***)

Z tabeli 2 wynika, że masy cząsteczkowe polimerów znajdują się w granicach podanych w literaturze².

Przy polimetylometakrylanie produkty o wyższej masie cząsteczkowej (Mcz) otrzymuje się przy dodawaniu nadtlenu benzoilu i nadtlenu benzoilu z dwumetyloparatoluidyną. Sensybilizator (CCl_4) i plastyfikator dodany do monomeru zmniejszają Mcz produktów. Polimery z mieszanin ME+AM mają wyższą Mcz niż podobny do nich produkt firmowy — Acryloid B72. Ogólnie Mcz otrzymanych polimerów są bliskie masom cząsteczkowym niektórych produktów firmowych, używanych w praktyce konserwatorskiej.

Otrzymane błony (filmy) polimerów na różnych podłożach poddano odpowiednim badaniom adhezji, elastyczności, twardości, połysku, wytrzymałości na uderzenie (dla wszystkich doświadczeń przed i po obróbce termicznej), wodoodporności, wodo- i paroprzenikliwości. Wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Porównując zestawione w tabeli 3 wyniki widać, że adhezja do szkła jest niższa niż do metalu, co tłumaczy się dużym połyskiem szkła. Wysoką adhezję mają polimery z mieszanin MB+i-MB, 1:1 i 2-EHM+MM, 3:1. Z metylometakrylowych kompozycji polimeryzo-

wanych radiacyjnie najlepszą adhezję ma polimer z MM+10% CCl_4 , a przy porównaniu własności polimerów z mieszanin ME+AM, 1:1 i ME+AM 2:1 oraz Acryloidu B72 (który też jest kopolimerem ME i AM) widoczne jest, że adhezja polimerów z mieszanin ME+AM, 1:1 i ME+AM 2:1 nie jest gorsza. Ponieważ adhezję określa się według E. Shaffera³, nie jest możliwe podanie danych dla polimerów otrzymanych innymi metodami.

Widoczna jest wysoka elastyczność filmów z polietylometakrylanów i polimerów z kompozycji AN+ST 1:1 i 2-EHM+MM 3:1. Z kompozycji metylometakrylanowych najlepszą elastyczność ma polimer z mieszaniny MM+10% FDB. Najwyższy połysk ma polimer MM+10% CCl_4 . W porównaniu z Acryloidem B72 otrzymane przez nas polimery akrylanowe i kopolimery mają wystarczającą elastyczność i wyższy połysk. Wysoką wodoodporność mają produkty otrzymane z MM, MM+10% CCl_4 , MB, ME i ME+AM; jest ona w granicach wodoodporności wzorca, Acryloidu B72.

Odporność na uderzenie wszystkich polimerów (oprócz polistyrenu) jest zadowalająca. Polimer z kompozycji AN+ST 1:1 przewyższa wytrzymałością Acryloid B72, a poliizobutylometakrylan oraz polimery z mieszanin 2-EHM+MM 3:1, i MM+10% FDB są tak wytrzymałe, jak Acryloid B72.

Użycie inicjatorów i sensybilizatorów zmniejszyło wytrzymałość na uderzenie, a czasem także wodoodporność polimerów metakrylanowych, co wskazuje, że korzystniejsze jest użycie czystych monomerów, polimeryzowanych drogą radiacyjną.

Otrzymane kopolimery ME i AM znacznie przewyższają twardością Acryloid B72.

Dobre wyniki przy badaniu wodo- i paroprzenikliwości dają filmy z polietylo- i polibutylometakrylanu. Z kompozycji metylometakrylanowych najlepsze własności mają polimery z mieszaniny MM+10% CCl_4 ; także kopolimery ME i AM mają wyższą przenikliwość niż Acryloid B72.

Po obróbce termicznej polimery zmniejszają swoją adhezję; jest to wyraźnie widoczne przy kompozycjach metylometakrylanowych, szczególnie na podłożach szklanych. Elastyczność też się zmniejsza, najsilniej dla polistyrenu. Kopolimery ME+AM i Acryloid B72 także zmniejszają swoją elastyczność. Stosunkowo słabsze zmniejszenie elastyczności wykazały polimery z kompozycji AN+ST 1:1 i polibutylometakrylanu.

Twardość zmniejsza się silnie przy kompozycjach metylometakrylanowych; przyczyną jej obniżenia jest słabsza adhezja. Następuje także obniżenie połysku o ok. 10%; słabsze zmniejszenie połysku widoczne jest u kopolimerów ME+AM i u Acryloidu B72.

Widoczne jest silne obniżenie wytrzymałości na uderzenie według Gardnera dla polimerów z mieszaniny MM+0,2% NB i polistyrenu; przyczyną jest gorsza adhezja. Określono warunki polimeryzacji radiacyjnej dla grupy monomerów. Najbardziej odpowiednie do celów konserwatorskich zebrano i opisano w tabeli 3. Ustalono, że badane polimery mają znacznie większe molekuly od otrzymanych w innych sposobach polimeryzacji. Opisano

Tabela 2. Określenie masy molowej badanych polimerów

Table 2. Determination of Gramme-Molecular Mass of the Examined Polymers

Polimer	Rozpuszczalnik	Charakterystyczna lepkość	Masa cząsteczkowa $M \cdot 10^3$	
			zmierzona	z literatury
1	2	3	4	5
MM	aceton	0,603	108	38.1—145
MM+10% CCl_4	aceton	0,589	106*	dtto
MM+0,2%NB	aceton	0,631	110	38.1—145
MM+0,2%NB+0,1%DMT	aceton	0,660	114	dtto
MM+10%FDB	aceton	0,331	42	dtto
Me	izopropanol	0,182	144	220—1270
MB	izopropanol	0,182	152	440—1700
i-MB	izopropanol	0,172	178	400—1700
MB+i-MB	izopropanol	0,792	142***	dtto
2-EHM				
+MM, 1:1	aceton	0,389	53**	38.1—145
AN+ST, 1:1	toluen	0,246	38**	1.2—540
MM+ST, 1:1	benzen	0,437	90**	dtto
ST	benzen	0,246	47	dtto
ME+AM, 1:1	toluen	0,227	83*	38.1—145
ME+AM, 1:2	toluen	0,220	79*	dtto
Acryloid B72	toluen	0,196	76*	31.1—145

Uwaga: masy cząsteczkowe zaznaczone gwiazdkami określano warunkowo poprzez współczynniki k i α odpowiednio dla polimetylometakrylanu (*), polistyrenu (**), polibutylometakrylanu (***)

² C. R. Rafikow, S. A. Pawłowa, I. I. Twerdochlebova, *Metody oznaczania mas cząsteczkowych i dyspersji związków wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo AN ZSRR, Moskwa 1963.

³ E. Shaffer, „Studies in Conservation” 15, 3, 1971, s. 110—113.

Tabela 3. Badania otrzymanych polimerów
Table 3. Examination of the Obtained Polymers

Polimer	Adhezja wg Erichsena 10-2. (N/m ²)				Elastyczność wg Erichsena (mm)		Twardość wg Erichsena (G)		Polysk wg Lange %		Wodo- odpor- ność (h)	Wodo- prze- nikli- wość ($\frac{g}{cm^2 \cdot h}$) ₁₀	Paro- prze- nikli- wość ($\frac{g}{cm^2 \cdot h}$) ₁₀	Udarność	
	obróbka termiczna				obróbka termiczna		obróbka termiczna		obróbka termiczna					obróbka termiczna	
	przed		po		przed	po	przed	po	przed	po				przed	po
	podłoże														
	szkło	metal	szkło	metal											
MM	4	3	n ⁺	n	15	20	20	—	86	71	3	193,0	108,35	1,50	—
MM + 10% CCl ₄	4	1	n	3	15	20	20	15	88	69	3	185,5	100,10	1,00	1,00
MM + 0,2% NB	4	3	n	n	20	20	10	—	83	76	2	201,5	117,00	1,00	—
MM + 0,2% NB + + 0,1% DMT	4	1	n	3	5	15	10	10	77	54	2	208,0	122,00	1,00	1,00
MM + 10% FDB	2	2	3	3	3	15	10	—	68	51	2	185,0	100,50	2,00	1,50
ME	3	4	4	3	1	5	40	35	77	62	3	184,5	104,50	1,00	1,00
MB	11	4	3	4	3	15	40	30	82	75	3	181,5	110,50	1,50	1,00
i-MB	4	1	n	3	10	10	30	20	80	66	2	190,2	197,25	2,00	1,50
MB + i-MB 1 : 1	1	1	2	2	2	5	30	15	87	73	2	197,0	99,50	1,50	1,50
2-EHM + MM 3 : 1	1	2	2	3	1	3	20	10	66	60	2	201,0	113,00	2,00	2,00
AN + ST	2	1	3	2	1	20	40	35	65	58	2	199,5	108,50	2,50	1,00
MM + ST 1 : 1	2	3	3	3	15	10	20	15	70	52	2	194,0	117,00	1,50	1,00
ST	3	3	4	4	5	10	20	10	80	76	2	194,5	107,50	0,50	—
ME + AM 1 : 1	1	1	3	2	2	10	15	60	45	91	3	190,5	197,50	1,50	1,50
ME + AM 1 : 2	2	2	3	3	5	10	60	50	96	88	3	189,25	96,80	1,50	1,50
Acryloid B72	2	2	3	2	3	10	30	25	86	84	3	185,4	93,50	2,00	1,50

+ n: polimer odkleja się od podłoża

własności fizykomechaniczne błon (filmów) z czystych polimerów, polimerów z sensybilizatorem, polimerów z plastyfikatorem, polimerów z inicjatorem, polimerów z inicjatorem i przyspieszaczem, z dużej ilości kopolimerów akrylowych i metakrylowych.

Ustalono rozpuszczalność otrzymanych polimerów w rozpuszczalnikach organicznych; odpowiedni okazał się toluen. Wykonano porównanie własności polimerów

otrzymanych drogą radiacyjną z Acryloidem B72. Większa ilość polimerów otrzymana drogą polimeryzacji radiacyjnej może być użyteczna w wielu procesach konserwatorskich, jeżeli wykorzystana zostanie ich rozpuszczalność lub przeprowadzi proces polimeryzacji w określonym miejscu dzieła sztuki.

dr Piotr Dymitrow Mitanow
Instytut Ochrony Zabytków
w Sofii

(tłum. Krasimir Krystow)

THE OBTAINING OF POLYMERS BY MEANS OF RADIATION POLYMERIZATION AND THE EXAMINATION OF THEIR PROPERTIES AS FILMFORMATIVE AND CONSOLIDATING MATERIALS

The purpose of the work was to obtain a polymer material useful for conservation practice by means of radiation polymerization. Studies were made on parameters of radiation polymerization of a number of monomers and polymers. A chosen group of products was studied thoroughly, with a particular attention paid to the properties important for the realisation of the work's goal (adhesion, hardness, elasticity, colour, smell, waterproofness, permeability of water and vapour and others). Properties of the preparations

obtained were compared with a polymer which has a trade name of Acryloid B72 and which is often used in the conservation of works of art. In some instances the properties obtained were better in the case of the standard. A permeability of polymers obtained was examined, although the employed method of polymerization makes it possible to carry it out directly on a specific place in the work of art and thus it is not necessary to dissolve a polymer for its proper location.