

Witold Pradellok, Krzysztof Wieczorek

Proces starzenia się polimerów w aspekcie stosowania ich w konserwacji zabytków

Ochrona Zabytków 39/4 (155), 288-294

1986

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

OLD CEMETERIES AS THE SUBJECT TO CONSTRUCTION POLICY

The protection of old cemeteries is in Poland a new problem, initiated as late as in the mid-seventies. In this young history the latest decade distinguished itself with the formation of a number of social committees for the protection of individual cemeteries and the initiation of a country-wide campaign aimed at registering all old cemeteries. Rehabilitation measures taken up occasionally by some district monuments conservators (referred to later in the text as the WKZs) are carried out in different ways and do not always yield expected results.

Because until today there is no document which would specify in detail assumptions of the conservation policy of the Ministry of Culture and Art with regard to all historic cemeteries in Poland and their situation is often tragic, this article is an appeal to all district monuments conservators to undertake their own considerate policy towards these objects. The first step on this road has already been made by a group of conservators from the Lower Silesia, who for three years have held annual scientific conferences devoted to historic cemeteries.

The rehabilitation of cemeteries has to be preceded with a selection carried out with regard to the historic value and the condition of an individual object. Meanwhile, there is not as yet any register of all historic cemeteries in Poland. The above-mentioned country-wide campaign of their recording on specially drawn cemetery cards, which should have been completed in 1986, will be extended by 3–4 years. Its completion is the most important task for the nearest future.

Only on the basis of cemetery register cards it is possible to think of undertaking further historic, scientific and strictly conservation actions. One of the first steps should be to compile comprehensive documentation on individual cemeteries, which – together with full photographic and cartographic material – would have features of a monographic report with high scientific and informational values. Unfortunately, the lack of workers (art historians or architects) willing to take up such work does not allow for its intensification.

It is difficult to plan anything in the field of conservation, as it depends on a number of factors that are hardly to be foreseen. Just like in the case of documentation on cemeteries, we have also here to face the lack of specialist conservation staff. Broad-scale actions taken in Poland on the rehabilitation of historic monuments pose a strong competition to many cemeteries in villages and in small towns. Because of that, the entire conservation policy of the WKZs should take this difficulty into consideration and think in advance of securing at least a small team of stone conservators. As far as metal objects (mainly cast iron) are

concerned (usually found in the form of tomb monuments or enclosures that encircle tombs) then the best solution is to open regional workshops for metal conservation by means of spray metallization. This Polish method has been found to be satisfactory in cemetery conditions and its big advantage is that in a long run it is much cheaper than other techniques employed so far.

When commencing the rehabilitation of cemeteries the WKZs should set out the criteria to be applied in choosing the objects. The alternative is the following: either a decisive role will be played by a historic value of a given cemetery or the priority will be given to the most ruined places, the existence of which is endangered. The decision on this problem should flow from the earlier adopted guidelines of conservation policy on a given territory. Conservation programmes should not be prepared ad hoc. Basing on the analysis of cards from all cemeteries in a voivodship, the district conservator should draw a programme of work for each cemetery and specify the date of its commencement.

It will not always be possible to rescue individual tomb stones at their original places. Therefore, a district conservator should foresee the necessity of establishing on his relevant territory one or few cemetery lapidaries. When deciding on this, one should not forget that they are necessary evil, just as they would sanction the wrenching of a historic object from its natural environment.

On some territories in the west and north of Poland one can find very interesting cemeteries, unfortunately closed for years. Their re-opening is the best method of securing to them the protection of the local community. Of course, the re-opening of the cemetery must be associated with a co-existence of old and new cemeteries. In no case old coffins should be removed from crypts or inscriptions from stones.

The implementation of the rehabilitation of old cemeteries, which seems to be rather an unrewarded task from a viewpoint of its organization, will – to a large extent – depend on the attitude of the local community. Therefore, great importance is attached to the popularization of these problems on a broader scale, which should create the atmosphere conducive to subsequent steps taken by the WKZs. A major role might be played by the Catholic clergy and regional sections of the Society for the Protection of Monuments.

We should stress out once again the importance of proper and consistent implementation of planning to rescue old cemeteries. The time spent on this will be rewarded in future. It will also bring advantages that will result from a bigger effectiveness of rehabilitation activities carried out on historic cemeteries.

WITOLD PRADELLOK, KRZYSZTOF WIECZOREK

PROCES STARZENIA SIĘ POLIMERÓW W ASPEKTCIE STOSOWANIA ICH W KONSERWACJI ZABYTKÓW

Materiały polimerowe są coraz szerzej i chętniej stosowane w konserwacji zabytków. Często jednak wyniki zabiegów konserwatorskich są gorsze od oczekiwanych, a niepowodzenia w wielu wypadkach związane są z ograniczoną trwałością zastosowanych materiałów polimerowych, z ich szybkim starzeniem.

Wydaje się celowe wskazanie na ograniczone możliwości polimerów z punktu widzenia ich podatności na

degradację pod wpływem czynników destrukcyjnych – takich jak światło, tlen, czynniki biologiczne – i na możliwość istotnego przedłużenia ich trwałości przez dodatek do polimerów fotostabilizatorów, antyutlenia-czy czy środków biobójczych.

Jest to szczególnie istotne, gdyż w najbliższych latach nie oczekuje się jakichś istotnych zmian w dziedzinie produkcji polimerów. Rozwój ich będzie raczej zmie-

rzał w kierunku doskonalenia ich własności użytkowych poprzez ich modyfikację za pomocą różnych dodatków.

Fotodegradacja polimerów

Jednym z najbardziej istotnych czynników destrukcyjnych dla polimerów jest światło słoneczne, a właściwie promieniowanie w zakresie fal 290–400 nm zwane ultrafioletem słonecznym (UV).

Jeżeli nie chronimy polimeru specjalnymi dodatkami, promieniowanie UV wprost „demoluje” strukturę polimeru prowadząc w krótkim czasie do utraty jego walorów użytkowych. Energia promieniowania ultrafioletowego wynosi 70–100 kcal/einstein (1 einstein=1 „mol” fotonów, czyli 6×10^{23} fotonów), lecz ilość energii promieniowania UV docierająca do powierzchni Ziemi zależy w znacznym stopniu od szerokości geograficznej, pory roku, wysokości nad poziomem morza i zanieczyszczenia atmosfery (pyły, dymy, chmury, SO₂ itp.). Mimo to energia promieniowania UV zaabsorbowana przez polimer jest wystarczająco duża, by mogło nastąpić zerwanie wiązań chemicznego. Energie wiązań chemicznych typowych dla polimerów takich jak C–H, C–C, C–O, C–Cl i C–N wynoszą odpowiednio 85–100, 75–80, 75–80, 70–80 i 60–65 kcal/mol¹, są więc one mniejsze niż energia promieniowania UV.

W następstwie zaabsorbowania promieniowania UV przez niektóre fragmenty polimeru zwane grupami chromoforowymi ma miejsce selektywne wzbudzenie grup chromoforowych do tzw. stanów wzbudzonych singletowych i tripletowych². Wzbudzona makrocząsteczka może rozproszyć energię wzbudzenia – w sposób dla siebie nieszkodliwy – w postaci ciepła, fosforescencji lub fluorescencji i wrócić do stanu wyjściowego (pierwotnego).

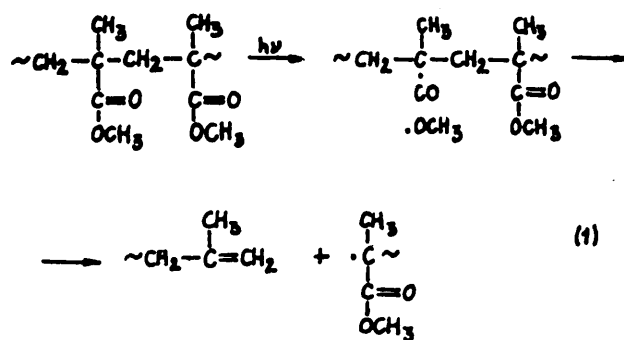
Jednak zawsze pewna ilość wzbudzonych makrocząsteczek nie zdąży rozproszyć swej energii wzbudzenia i ulegnie degradacji. Stosunek ilości cząsteczek ulegających degradacji do ilości cząsteczek wzbudzonych oznaczany jako \emptyset nosi nazwę współczynnika efektywności degradacji. Współczynnik ten dla większości polimerów wynosi 10^{-3} – 10^{-5} , co znaczy, że co tysięczna, stutysięczna cząsteczka absorbująca foton ulega degradacji. Wydawałoby się, że tylko znikoma część makrocząsteczek ulega degradacji, jednak należy wziąć pod uwagę fakt, że strumień promieniowania UV wynosi ok. 10^{21} fotonów/cm²/rok i może spowodować w znacznej części polimeru rozerwanie łańcucha i jego degradację.

Współczynnik \emptyset efektywności degradacji zależy od budowy polimeru i wynosi np. dla policzterofluoroetylenu 1×10^{-5} dla polimetakrylanu metylu 2×10^{-4} , a dla polipropylenu tylko 1×10^{-1} . Oznaczenie współczynnika efektywności degradacji \emptyset może stanowić metodę obiektywnej oceny tendencji polimeru do fotodegradacji.

W świetle powyższych uwag oczywista staje się wysoka fotostabilność polimerów perfluorowinyloowych i ak-

rylowych, a słaba polipropylenu i polimerów pochodnych celulozy (dla octanu celulozy $\emptyset = 1 \times 10^{-3}$). Współczynnik efektywności degradacji \emptyset zależy dodatkowo i to w znacznym stopniu od defektów struktury polimeru (np. obecności grup karboksylowych, karbonylowych wprowadzonych często do struktury w czasie przetwórstwa i oksydacji) oraz zanieczyszczeń (np. pozostałości katalizatorów, inicjatorów), które działając jako fotouczulacze w sposób istotny zwiększając współczynnik \emptyset zwiększają też tendencję polimeru do fotodegradacji.

Mechanizm fotodegradacji, przebieg reakcji elementarnych zależy od typu polimeru. Fotodegradacja poli-metakrylanu metylu biegnie według reakcji (1) – Norrish'a I:



Jednak nieznaczna zmiana charakteru grupy chromoforowej, np. z estrowej na metyloketonową, powoduje, że w poliwinylketonach fotodegradacja może iść także według innego mechanizmu z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem atomu wodoru według reakcji Norrish'a II. Nie zawsze wzbudzona makrocząsteczka musi ulec degradacji, w niektórych wypadkach, np. dla polistyrenu, poliakrylanu etylu, obserwuje się też sieciowanie polimeru³.

Konsekwencją rozerwania łańcucha polimeru i związanego z tym zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego jest utrata przez polimer jego walorów i własności użytkowych. Polimer żółknie, szybko traci własności mechaniczne, staje się kruchy, powierzchnia traci połysk, staje się chropowata i tworzą się na niej liczne pęknięcia. Polimer staje się bardziej „drożny” dla innych czynników destrukcyjnych – wody, SO₂, H₂S, czynników biologicznych. Po dostatecznie długim czasie ekspozycji w ultrafiolecie polimer ulega praktycznie całkowitemu zniszczeniu.

Fotostabilizacja polimerów

Pojęcie polimer fotostabilny jest pojęciem względnym i zmieniającym się w czasie. To, co 30–40 lat temu określano mianem polimeru światłotrwałego, nie jest w obecnych warunkach, przy dzisiaj stawianych wymaganiach polimerem światłotrwałym.

Światłotrwałość szeregu polimerów takich jak akrylany, poliwinylacetale jest dostateczna i dla niektórych zastosowań całkowicie wystarczająca, np. przy ekspozycji wewnątrz pomieszczeń. Jednak tam, gdzie polimer narażony jest na długotrwałe, ciągłe i intensywne działanie promieniowania UV, a dodatkowo i na

¹ *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, T. 14, Red. H. Mark, N. G. Gaylord, New York 1971, s. 125–148.

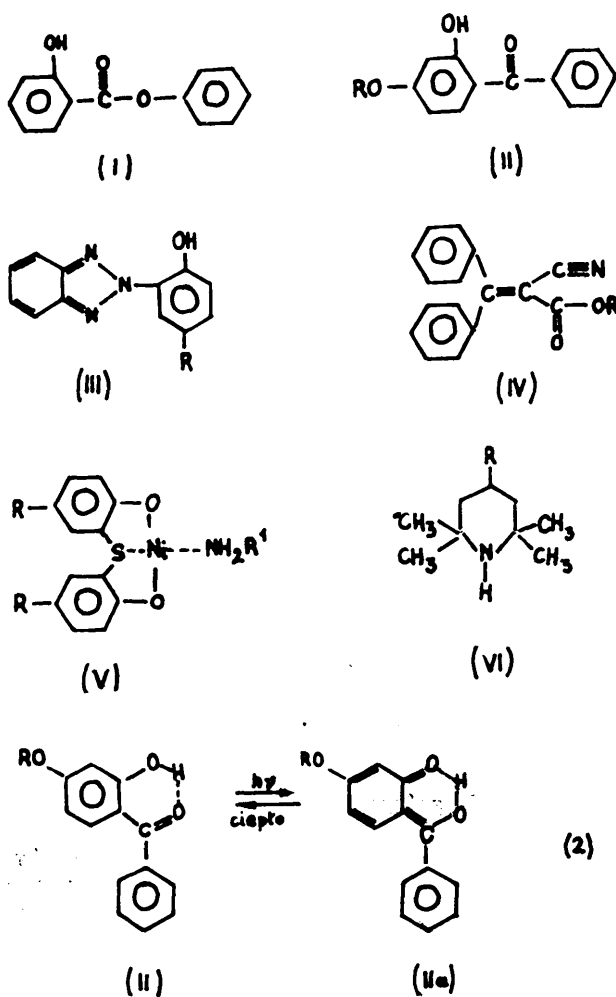
² S. Panszyc, *Podstawy fotochemii*, Warszawa 1983.

³ *Encyklopedia polimerów*, Moskwa 1977, T. 3, s. 387–392, 758–764; J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, Toruń 1982.

działanie innych czynników, np. w warunkach ekspozycji zewnętrznej, konieczny staje się dodatek fotostabilizatorów. W obecności fotostabilizatora (odpowiedniego typu i w odpowiednim stężeniu) szybkość fotodegradacji zmniejsza się w stosunku do szybkości fotodegradacji polimeru niestabilizowanego kilkakrotnie, a nawet o rząd i więcej.

Bardzo efektywnymi fotostabilizatorami są pigmenty, takie jak sadza, biel tytanowa (TiO₂), biel cynkowa (ZnO), siarczek cynku (ZnS). Zastosowanie ich jest jednak ograniczone do tych wypadków, gdy od polimeru nie jest wymagana przezroczystość i bezbarwność.

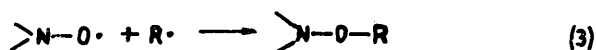
Pierwsze wprowadzone do praktyki organiczne stabilizatory UV – związki I–IV – należą do grupy absorberów promieniowania UV. Mechanizm stabilizującego działania związków I–III obrazuje reakcja (2). Związek II pod wpływem zaabsorbowanego światła, a właściwie energii, przegrupowuje się do fotoenulu IIa, który z prawie 100% wydajnością, oddając energię w postaci ciepła, przegrupowuje się w związek wyjściowy II. Zasada stabilizacji polega więc w tym wypadku na ekranowaniu polimeru – fotoabsorber pochłania promieniowanie UV nie dopuszczając promieniowania do polimeru.



Najbardziej efektywne fotoabsorbery to pochodne 2-hydroksyfenylo-benzotriazolu III (gdy R = CH₃, TINUVIN-P), nieco mniej efektywne są pochodne 2-hy-

droksybenzofenonu II (gdy R = CH₃, ADVASTAB-45). Najmniej efektywne są benzoesyany i salicylany fenylu I (Salol) oraz cyjanoakrylany IV (gdy R = 2-etyloheksyl, UVINUL-N-539)⁴. Również chelaty metali V głównie niklu są efektywnymi fotostabilizatorami, głównie dla poliolefin (gdy R = 1,1,3,3-czterometrylobutyl a R¹=butyl, CYASORB-UV-1084). Należą one do grupy tzw. „Excited-State Quenchers”, których mechanizm stabilizacji polega na likwidacji stanów wzbudzonych makrocząsteczek powstałych w wyniku absorpcji promieniowania UV. „Quencher” przejmując od wzbudzonej makrocząsteczki energię wzbudzenia i rozprasza ją w postaci ciepła. Przyjmuje się też, że ich efekt stabilizacyjny polega także na „zmiataniu” (likwidacji) wolnych rodników i rozkładzie nadtlenuk⁵.

Do najnowszych, najskuteczniejszych fotostabilizatorów należą związki na podstawie amin z przeszkodami sterycznymi zwane HALS (Hindered Amines Light Stabilizers), posiadające strukturę czterometrylopiperidynową VI. Działanie ich polega na tworzeniu rodnika nitrozyłowego >N–O, zdolnego do „zmiatania” wolnych rodników polimeru.



W reakcjach następujących po reakcji (3) z podstawionej hydroksylaminy regeneruje się rodnik nitrozyłowy. W ten sposób pojedynczy rodnik nitrozyłowy może „zmiatać” setki wolnych rodników. Z tego też powodu stabilizatory typu HALS należą do najskuteczniejszych wśród znanych fotostabilizatorów. Już przy dodatku 0,2–0,3% zapewniają 3–4 razy lepszą ochronę niż produkty tradycyjne, również w wypadku wyrobów o małej grubości i dużej powierzchni, jak np. folie i powłoki lakierowe. Do tej grupy stabilizatorów należą np. TINUVIN-770⁶.

Fotooksydacja polimerów

W praktyce nie mamy nigdy do czynienia z „czystą” fotodegradacją – zjawisko to można „wywołać” w próżni względnie w atmosferze obojętnej, np. gazów szlachetnych. W praktyce w warunkach ekspozycji zewnętrznej polimer poddawany jest równocześnie destrukcyjnemu działaniu promieniowania UV oraz tlenu. Przebiegają bowiem równocześnie dwa procesy fotodegradacji i utlenienia (oksydacji) określane wspólnym mianem fotooksydacji.

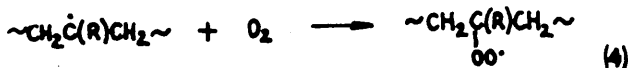
Reakcje fotooksydacyjnej destrukcji polimerów rozpoczyna reakcja (1) inicjująca reakcje fotodegradacji. Powstający w tej reakcji rodnik alkilowy przyłączając tlen tworzy makrorodnik nadtlenukowy. Reakcja (4) rozpoczyna całą serię dalszych przemian makrorodnika nadtlenukowego do wodoronadtlenków, alkoholi, aldehydów, ketonów i do rozerwania łańcucha. Produkty

⁴ *Encyclopedia of Polymer...*, op. cit.

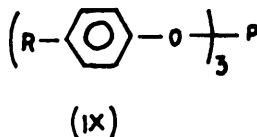
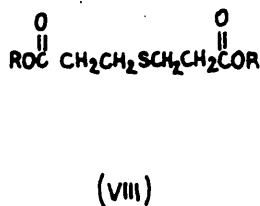
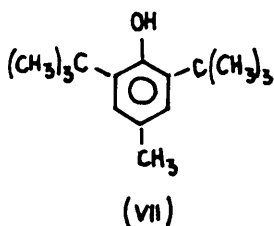
⁵ *Tamże*; P. Vink, *Loss of UV Stabilizers from Polyolefins during Photo-Oxidation*. "Developments in Polymer Stabilization". Red. G. Scott. London 1980, T. 3, s. 117–138.

⁶ P. Vink, op. cit.; *Tinuvin 770*. "Ciba-Geigy Technical Information Bulletin"; R. Fontalli, F. Gratani, *Recenti sviluppi nel settore degli additivi per polimeri*. „La Chimica e l'Industria". Milano 1979, v. 61, nr 11, s. 814–818.

reakcji tego etapu wprowadzają do polimeru grupy chromoforowe, które inicjują procesy fotodegradacji odpowiedzialne za inicjację reakcji (4), a w dalszej kolejności za degradację polimeru. Efektywnym sposobem zabezpieczenia polimerów przed fotooksydacją jest wprowadzenie do polimeru łącznie fotostabilizatorów i antyutleniaczy⁷.



Stosowane do tego celu antyutleniacze są tego samego typu, jak stosowane do zapobieżenia termooksydacji mającej miejsce w czasie przetwórstwa polimerów w podwyższonej temperaturze. Największą grupę wśród antyutleniaczy stanowią zablokowane sterycznie fenole, w tym najpopularniejszy BHT-2,6-dwu-III rz.-butylo-p-hydroksytoluen VII. Dalszą grupę antyutleniaczy stanowią tioestry VIII i fosforyny organiczne IX.



Działanie stabilizujące antyutleniaczy polega na rozkładzie nadtlenków. Obserwuje się synergizm niektórych antyutleniaczy, ale również antagonizm, np. tioestrów VIII z coraz częściej stosowanymi fotostabilizatorami typu HALS VI⁸.

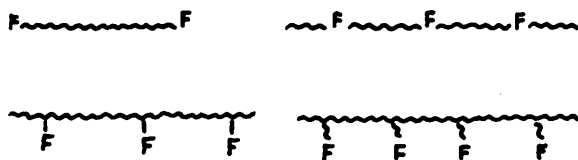
Konsekwencją fotooksydacji jest degradacja polimeru – ma miejsce wzrost udziału tlenu w polimerze i zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, co objawia się podobnie jak w wypadku fotodegradacji utratą przez polimer jego wartości użytkowych.

Polimery funkcyjne

Omówione stabilizatory polimerów – fotostabilizatory i antyutleniacze – to małowartościowe substancje stanowiące dodatek do wielkocząsteczkowego polimeru. Układ taki będący mieszaniną nie jest układem statycznym. Już sama dystrybucja stabilizatorów w polimerze nie musi być równomierna; determinowana ona będzie występowaniem faz w polimerze oraz wzajemnym oddziaływaniem na granicy faz polimer stabilizator. W miarę upływu czasu ekspozycji (starzenia)

stabilizatora ubywa z polimeru; główne straty stabilizatorów mają miejsce na powierzchni polimeru, czyli tam, gdzie jest on najbardziej potrzebny. Straty następują w wyniku ulatniania się (wyparowania, sublimacji), wymywania i mechanicznego usunięcia stabilizatora. Wewnątrz polimeru natomiast zachodzą procesy dyfuzji, migracji stabilizatora do powierzchni polimeru, wzbogacające warstwy powierzchniowe w stabilizator. Te ostatnie procesy są zazwyczaj znacznie wolniejsze niż ubytek powierzchniowy stabilizatorów. Stąd często przy niewłaściwym doborze stabilizatorów obserwuje się powierzchniową degradację polimeru. Istotne dla całego procesu stabilizacji jest właściwe pod względem ich zgodności i znoszenia się dobranie układu polimer – stabilizator (y). Lepsze znoszenie się składników w układzie polimer – stabilizator (y) uzyskuje się przez stosowanie stabilizatorów z podstawnikami o dłuższych łańcuchach, np. zamiast Advastab 45 (II z podstawnikiem R=CH₃) stosuje się, np. Unistat 247 (II z podstawnikiem R = heptyl), lub oligomerów, np. zamiast BHT VII o ciężarze cząsteczkowym 204 stosuje się jego oligomer Irganox 1010, tj. /cztero-3-/3,5-dwu-III rz.-butylo-4-hydroksyfenyl-/propionian/pentaerytrytu o ciężarze cząsteczkowym 1178⁹. Zaproponowano również stabilizatory o charakterze polimerowym, np. Tinuvin 622 i A-3¹⁰. Nawet w wypadku użycia kopolimerów stabilizatora z monomerem wchodzącym w skład chronionego polimeru nie uzyskano właściwego znoszenia się składników układu polimer – stabilizator i całkowitej eliminacji ubytku stabilizatorów w trakcie starzenia¹¹.

Całkowitą eliminację zjawiska ubytku stabilizatora z chronionego polimeru osiągnąć można jedynie poprzez chemiczne wbudowanie go w strukturę polimeru, czyli przez zastosowanie polimeru funkcyjnego. Polimery z grupami funkcyjnymi są obiektem zainteresowania ostatnich lat – coraz więcej bowiem polimerów stosowanych jest raczej ze względu na właściwości wynikające z obecności grup funkcyjnych w polimerze, niż na własności samego polimeru. Grupy funkcyjne (F), działające np. jako fotostabilizatory, antyutleniacze, fotouczulacze, antypireny, substancje biologicznie



aktywne, mogą być ulokowane w łańcuchu głównym polimeru, na jego końcach albo wewnątrz, bądź połączone bezpośrednio lub poprzez mostek z łańcuchem głównym¹².

⁷ Encyklopedia polimerow..., op. cit.

⁸ R. Fontalli, F. Gratani, op. cit.; Anon., Turnaround ahead for antioxidants use. "Chemical Engineering News". 1983, v. 61, nr 43, s. 18.

⁹ Encyclopedia of Polymer..., op. cit.; P. Vink, Loss of UV Stabilizers..., op. cit.; J. Lustoń, Physical Loss of Stabilizers from Polymers. "Developments in Polymer Stabilization". Red. G. Scott. London 1980, T. 2, s. 185-240; Irganox 1010. Ciba-Geigy – prospekt.

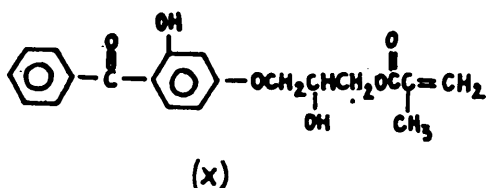
¹⁰ Tinuvin 770..., op. cit.

¹¹ J. Lustoń, Physical Loss of Stabilizers..., op. cit.

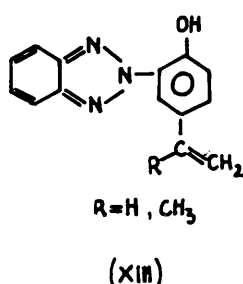
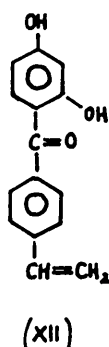
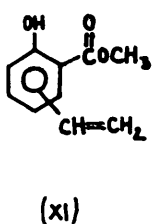
¹² O. Vogl, Polimery z grupami funkcyjnymi. „Polimery” 1984, v. 29, nr 9, s. 337-340.

Wprowadzenie grup funkcyjnych może nastąpić albo poprzez kopolimeryzację, bądź w reakcji na polimerze, np. poprzez szczepienie.

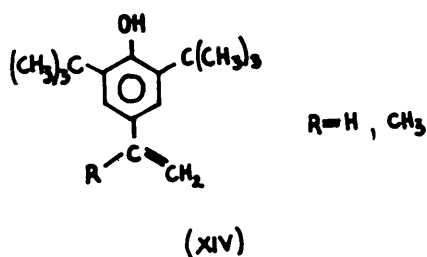
Zaproponowano szereg monomerycznych stabilizatorów zdolnych do homo i kopolimeryzacji¹³. Niektóre z nich produkowane są na skalę techniczną, np. Permasorb MA¹⁴.



Interesującą grupę stanowią winylowe pochodne salicylanów I, 2-hydroksybenzofenonów II oraz 2-hydroksyfenylobenzotriazolu III. Fotostabilizatory monomeryczne tego typu (związki XI–XIII) opracowane zostały przez O. Vogla i współpracowników¹⁵.



Polimery i kopolimery XI–XIII są doskonałymi fotostabilizatorami UV o przedłużonym działaniu, są one na ogół mieszalne z polimerami i nie są usuwane z polimeru przez wymywanie i ulatnianie (parowanie, sublimacja). Komonomery typu XI–XIII pozwalają na umieszczenie, poprzez szczepienie na polimerze, fotostabilizatora tam tylko, gdzie jest potrzebny, tj. na powierzchni¹⁶. Ekstrapolacja wyników starzenia kopolimerów akrylowych z funkcyjnym stabilizatorem XIII do 30 lat eksploatacji wskazuje na lepszy efekt stabilizujący niż przy użyciu stabilizatorów małowcząsteczkowych¹⁷. Opracowano również monomeryczne antyutleniające, np. związek XIV będący pochodną winylową BHT VII.



Związek XIV wkopolimeryzowany w strukturę polimeru, trwale związany z polimerem zachowuje właściwości antyutleniające¹⁸.

Polimery biobójcze

Jak wiadomo, niektóre z polimerów są dość skutecznie niszczone przez organizmy żywe – bakterie, pleśń, grzyby, owady, małże. Niektóre z nich, jak polimery naturalne – pochodne celulozy, skrobi, białek (kazeina, żelatyna, kolagen), czy niektóre polimery syntetyczne – niskie poliaminokwasy, poliestry na bazie alifatycznych hydroksykwasów uważa się wręcz za biodegradowalne. Powszechnie znane jest niszczenie przez organizmy żywe w strefie klimatu tropikalnego niektórych tworzyw sztucznych i powłok lakierniczych, porastanie malowanych kadłubów statków, atakowanie spoiw na obrazach przez grzyby i pleśń czy niszczenie drewna, które z punktu widzenia chemicznego zbudowane jest głównie z polimerów naturalnych. Do ochrony przed destrukcyjnym działaniem czynników biologicznych stosowane są powszechnie środki biobójcze – biocydy organiczne i nieorganiczne. Tak dzieje się również w wypadku drewna. Drewno archeologiczne i muzealne oprócz ochrony biologicznej wymaga bardzo często, dodatkowo, wzmocnienia za pomocą różnych polimerów i żywic, jak np. poliglikoli, żywic akrylowych, epoksydowych, poliestrowych itp. W niektórych wypadkach wystarcza przesylenie lub nasycenie drewna roztworem żywicy lub polimeru, a w wielu innych niezbędny jest dodatek biocydów: środków grzybo-, pleśnio- i owadobójczych¹⁹. Układ polimer z „uwięzionym” biocydem, np. preparat Petrifo prod. CSRS, ma typowe cechy omówionego już układu polimer – substancja małowcząsteczkowa. W miarę upływu czasu, w trakcie eksploatacji ma miejsce ubytek biocydu, będący wynikiem jego ulatniania, wymywania, migracji i rozkładu. Całkowita likwidacja zjawiska ubytku biocydu z matrycy polimerowej jest nie tylko niemożliwa, ale i niecelowa. Problem polega bowiem na utrzymaniu pewnego minimalnego stężenia „wolnego” biocydu w bezpośrednim otoczeniu chronionego materiału, stężenia niezbędnego do hamowania rozwoju organizmów żywych. W miarę upływu czasu i ubytku biocydu maleje skuteczność ochrony biologicznej, by po osiągnięciu pewnego minimalnego stężenia biocydu ustać całkowicie. Z tego powodu dodatek biocydu bywa zazwyczaj znacznie wyższy niż to wynika z początkowych potrzeb. Chodzi bowiem o zapewnienie skutecznej ochrony w dłuższym okresie czasu. Wysokie stężenia biocydów i ich uwalnianie z matrycy polimerowej stwarzają jednak pewne problemy dla człowieka i środowiska – skażenie powietrza, wody i gleby. Problem sprowadza się więc do znalezienia takiej formy środka biobójczego, by był on bezpieczny lub

¹³ Encyclopedia of Polymer..., op. cit.

¹⁴ Anon., Copolymerisierfähiger UV-Absorber. „Kunststoffe” 1982, v. 72, nr 9, s. 561.

¹⁵ S. Yoshida, O. Vogl, Synthesis and Polymerization of Photoactive monomers. „Revue Roumaine de Chimie” 1980, v. 25, nr 7, s. 1123–8; W. Pradelok, O. Vogl, A. Gupta, Functional polymers XIV. Grafting 2/2-hydroxy-5-vinyl/2H-benzotriazole onto polymers with aliphatic groups. „Journal of Polymer Science” 1981, v. 19, nr 12, s. 3307–14.

¹⁶ W. Pradelok, O. Vogl, A. Gupta, op. cit.

¹⁷ O. Vogl, Polimery..., op. cit.

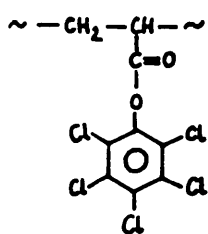
¹⁸ Praca Doktorska. P. Grosso. Uniwersytet Massachusetts. Amherst 1983.

¹⁹ A. Michajłow, Konserwacja suchej i właznoy archeologicznej drewniny. Sofija 1984.

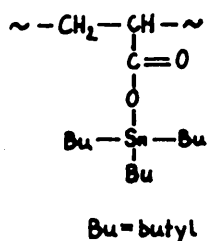
mało toksyczny w stosowaniu. Charakteryzował się dużą trwałością, a uwalnianie środka czynnego było kontrolowane (na stałym poziomie) i przedłużone w czasie. Problem można rozwiązać za pomocą polimerów funkcyjnych; w tym wypadku w przedstawionych schematach polimerów funkcyjnych F oznacza środek biobójczy. O ile w wypadku antyutleniaacza i fotostabilizatora charakter wiązania pomiędzy stabilizatorem a polimerem ma mniejsze znaczenie (choć trwałe wiązanie C-C jak w wypadku związków XI–XIII jest korzystniejsze niż np. estrowe w związku X), w wypadku związku biologicznie czynnego pomiędzy polimerem a środkiem biologicznie czynnym potrzebne jest wiązanie nietrwale. W tym wypadku wiązanie powinno być zdolne do hydrolizy chemicznej czy enzymatycznej, by możliwe było uwolnienie z polimeru formy monomerycznej, tj. aktywnej formy środka biobójczego.

Popularne i od dawna stosowane biocydy to pięciochlorofenol i związki trójalkilo- i trójarylocynowe. Te ostatnie są znanymi biocydami znajdującymi zastosowanie do tzw. farb przeciwpowrostowych, przeciwdziałających porastaniu kadłubów statków oraz do konserwacji drewna, w charakterze pestycydów i środków bakteriobójczych. Związki tego typu są mało toksyczne, niepalne, wiążące się silnie z substancją drewna. Związki cynoorganiczne, które dostają się do środowiska naturalnego, ulegają tam szybkiemu rozkładowi²⁰.

Z wymienionych biocydów – pięciochlorofenolu i chlorotrójbutyllocyny – otrzymano odpowiednie pochodne arkytowe, które homo- i kopolimeryzowane dały biobójcze polimery XV i XVI o charakterze polimerów funkcyjnych²¹.



(XV)



(XVI)

Bu = butyl

Polimery te mają doskonałe własności biobójcze. Pod wpływem czynników hydrolitycznych – wody, alkaliów, kwasów, roztworów soli, a także specyficznego mikrośrodowiska wytwarzanego przez mikroorganizmy „atakujące” polimer – następuje odszczepienie z łańcucha polimeru czynnika biologicznie czynnego, w tym wypadku wolnego pięciochlorofenolu lub związku trójbutyllocynowego, które skutecznie hamują rozwój flory i fauny.

Polimery XV i XVI w stosunku do pięciochlorofenolu i związku trójbutyllocynowego są mniej toksyczne, a zawartość związku aktywnego związanego może być mniejsza niż będącego domieszką fizyczną. Uwalnianie jest kontrolowane, tzn. możemy je w pewnym zakresie zmieniać, oraz przedłużone w czasie.

Uwagi końcowe

Przedstawiono najważniejsze chemiczne uwarunkowania procesu starzenia się tworzyw sztucznych związanych z ich foto- i biodegradacją oraz fotooksydacją, które zdaniem autorów są najbardziej istotne dla problematyki stosowania materiałów polimerowych w dziedzinie konserwacji zabytków. Stosowanie tworzyw sztucznych w tej dziedzinie, podobnie jak i tworzyw w ogóle, ma pewne ograniczenia. Ograniczenia te nie muszą być wcale przyczyną niepowodzeń, o ile jest się tylko świadomym ich istnienia. Istniejąca na rynku oferta materiałów polimerowych jest ogromna i istnieje zawsze możliwość doboru najbardziej optymalnego tworzywa dla danego zastosowania, warunków eksploatacji czy ekspozycji. Środki pomocnicze o charakterze stabilizatorów, takie jak fotostabilizatory, antyutleniające i środki biobójcze, pozwalają w sposób istotny przedłużyć żywotność tworzyw sztucznych. Polimery funkcyjne, stanowią w tej dziedzinie nową jakość. Przedstawione rozwiązania stabilizacji tworzyw sztucznych zostały sprawdzone w praktyce i są coraz szerzej stosowane. Większość omówionych stabilizatorów jest dostępna na rynku, a niektóre są do osiągnięcia w kraju.

Celowe wydaje się wykorzystanie osiągnięć z dziedziny stabilizacji polimerów także w konserwacji zabytków. Wykorzystanie dotychczasowych wyników badań nad stabilizacją dla celów konserwatorskich wymagałoby niewątpliwie uruchomienie stosownego programu badawczego.

Witold Pradelok – Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej, Gliwice
Krzysztof Wieczorek – PP PKZ Oddział Badań i Konserwacji – Warszawa

²⁰ H. Plum, *Comportement des composés organo-stanniques vis-à-vis de l'environnement*. „Informations Chemie” 1981, v. 220, s. 135–139.; Anon., *New horizons open*. „Chemistry in Britain” 1982, v. 18, nr 12, s. 850; Anon., *What tin can do*. „The Economist” 1984, v. 292, nr 7357, s. 80.

²¹ L. V. Walke, *Synthesis of fungicidal vinyl and acrylic latices by emulsion polymerization*. Report-Material Research Laboratory. Australia 1981, MRL-R-882. Pod. za: „Chemical Abstract” 1981, 95: 221134 Oz; M. J ac z e w s k i, *Polimery biobójcze w okrętownictwie*. Materiały z I Konferencji pt. „Nośniki polimerowe substancji biologicznie czynnych o kontrolowanym działaniu”. Łódź, 16–17 kwietnia 1985.

THE PROCESS OF POLYMERS' AGEING FROM THE VIEWPOINT OF THEIR USE IN MONUMENTS' CONSERVATION

The most important chemical processes that take place during the ageing of polymer materials have been presented in this article. A particular emphasis has been put on processes of photodegradation, photooxidation and biodegradation.

The author has described photostabilizers, antioxidants and biocides used nowadays to extend life of synthetic materials. The mode of action of such photostabilizers and antioxidants as Tinuvin P, Advastab-45, UVINUL-N-539, CYASOBR-UV-1084, of HALS type, Tinuvin-770, BHT, thioesters

and organic phosphites has been presented. The agents that stabilize synthetic materials used as additives have a limited time of action due to evaporation, sublimation and leaching.

The most effective method of eliminating these phenomena and thus prolonging time of material's utilization is to bond a stabilizing agent to a polymer's chain. Stabilizers which can be bond into a polymer forming the so-called functional polymers have been presented. They include monome-

ric photostabilizers such as Permasorb MA, compounds developed by O. Vogl et al. as well as vinyl derivatives of BHT. At the same time functional polymers formed by attaching into a polymer chain of particles such biocides as pentachlorophenol or tributyltine compounds may be components of conservation preparations with prolonged activity. It has been suggested that detailed studies should be made on the use of such agents to protect historic structures against biological corrosion.