

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie estrów celulozy

Ochrona Zabytków 43/1 (168), 50-52

1990

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.

In the „Belorestauratsya” Chemical Laboratory in Minsk (Belorussian SSR) the luminescent analysis was tried out as a relatively sensitive and simple method of analyzing protein compounds of paint vehicles.

Studies were carried out on numerous samples taken, among

others from the coloured layers of icons, wall paintings, frescoes.

The obtained results confirmed the possibility of defining gluten glues by the luminescent method. Identification of other proteins present in paint vehicles requires further study.

JERZY CIABACH

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ESTRÓW CELULOZY

Celuloza jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych wielocukrów, stanowiącym prawie połowę materiału, z którego zbudowane są komórki roślin. Ma budowę włóknistą, częściowo krystaliczną. Jej masa cząsteczkowa, zależnie od pochodzenia i obróbki surowca, wynosi od kilkuset tysięcy do kilku milionów. Nie rozpuszcza się w pospolitych rozpuszczalnikach i mimo budowy liniowej w niczym nie przypomina polimerów termoplastycznych. Każde ogniwo łańcucha celulozy ma trzy grupy wodorotlenowe zdolne do reakcji z kwasami, alkoholami i innymi substancjami chemicznymi. Pozwala to na modyfikację właściwości celulozy przez przeprowadzenie jej w odpowiednie estry, etery, hydroksyetry itp. Najcenniejszą cechą pochodnych celulozy jest ich rozpuszczalność w cieczach organicznych lub w wodzie, pozwalająca używać je do wyrobu farb, lakierów, klejów itp. Właściwości pochodnych celulozy zależą od rodzaju i ilości podstawników oraz średniej masy cząsteczkowej. O tym ostatnim decyduje pochodzenie i sposób przygotowania celulozy. W zależności od rodzaju podstawników, pochodne celulozy można podzielić na estry i etery. Do tych pierwszych należą azotany, octany, ksantogeniany oraz estry mieszane, np. octanomaślan celulozy. Azotany określa się zwyczajowo mianem nitrocelulozy, natomiast octany mianem acetylcelulozy. Ksantogeniany są solami niepełnego estru kwasu dwutlenowego, ważnymi półproduktami powstającymi w trakcie wytwarzania celulozy regenerowanej, znanej w postaci włókien (jedwab wiskozowy) lub folii (celofan). Spośród eterów celulozy największe znaczenie mają etery alkoholu metylowego (metyloceluloza), etylowego (etyloceluloza) oraz benzylowego (benzylceluloza). Niemniej ważne są hydroksyetry: hydroksymetylowy, hydroksyetylowy, hydroksypropylowy czy też eter mieszany: hydroksypropylometylowy. Do eterów celulozy zalicza się także sól sodową karboksymetylocelulozy, zwaną potocznie karboksymetylocelulozą¹.

Azotany celulozy (nitroceluloza)

Azotany celulozy, nazywane zwyczajowo nitrocelulozą powstają w wyniku działania na celulozę mieszaniny stężonego kwasu azotowego ze stężonym kwasem siarkowym² lub innym środkiem wiążącym powstającą w reakcji wodę, np. kwasem o-fosforowym. Produkty handlowe są mieszaniną związków o różnym stopniu podstawienia — od nieprzereagowanej celulozy aż po produkt całkowitego podstawienia grup wodorotlenowych:

trójazotan. Średni stopień podstawienia w gatunkach handlowych określa się po dzień dzisiejszy procentową zawartością azotu. Rozróżnia się dwa zasadnicze gatunki handlowe: nitrocelulozę niskoazotową (11–12% azotu), odpowiadającą w przybliżeniu dwuazotanowi oraz nitrocelulozę wysokoazotową (13–14% azotu), odpowiadającą w przybliżeniu trójazotanowi. Nitroceluloza niskoazotowa (koloksylin, bawełna kolodionowa) rozpuszcza się w wielu cieczach organicznych, takich jak aceton, cykloheksanon, metanol, pirydyna, estry kwasu octowego, nitrobenzen i kwas octowy. Miesza się także z wieloma zmiękczacami tworzyw sztucznych, np. ftalaniem butylu, fosforanem fenylu, kamforą i olejem rycynowym. Kamfora była pierwszym zmiękczacem pierwszego w historii tworzywa sztucznego. Właśnie bowiem w tej postaci dwuazotan celulozy znany jest od 1867 r. pod nazwą handlową celoid. Tworzywo to odegrało ważną rolę w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym (pierwsze nietłukące się szyby), było powszechnie używane do produkcji wyrobów galanteryjnych i zabawek oraz zrewolucjonizowało technikę fotograficzną. Miękkie, elastyczne i nietłukące się podłoża fotograficzne z celoidu zostały wprowadzone przez Eastmana Kodaka w sierpniu 1889 r. i były produkowane aż do roku 1951³. Obecnie z dwuazotanu celulozy produkuje się przede wszystkim kleje oraz lakiery, farby i emalie. Kleje nitrocelulozowe były pierwszymi klejami syntetycznymi i w stosunkowo krótkim czasie wyparły z wielu zastosowań kleje roślinne i zwierzęce. Klejono nimi papier, drewno, skórę, specjalnie w tym celu preparowaną gumę, szkło, porcelanę i metale. Pierwotnie były to roztwory celoidu w acetonie, później zaczęto stosować wiele innych zmiękczaczy i rozpuszczalników oraz mieszać nitrocelulozę z innymi żywicami syntetycznymi. Głównym odbior-

¹ *Technologia tworzyw sztucznych*. Warszawa 1981; *Związki wielocząsteczkowe w przemyśle skórzanym*. Warszawa 1970.

² Jest to mieszanina stosowana do otrzymywania nitro związków, takich jak nitrobenzen lub trójnitrotoluen (trotyl). Jej działanie estyfikujące w 1883 r. nie było znane i tylko z tego powodu produkt oddziaływania celulozy z mieszaniną nitrującą nazwano nitrocelulozą. Omyłka ta została szybko dostrzeżona, ale pierwsze tworzywo sztuczne tak się rozprzestrzeniło i upowszechniło, że żadne sprostowania nie przyniosły i nie przynoszą rezultatów. Dla wielu nadal mało istotne jest to, że w nitrozwiązkach azot wiąże się z węglem bezpośrednio, a w azotanach zawsze za pośrednictwem tlenu.

³ S. Puglia, *A short guide to nitrate negatives: history, care, and duplication*. Technical Report. Northeast Document Conservation Center, Andover [USA] 1986.

ca ą klejów nitrocelulozowych był przemysł obuwniczy, toteż straciły one na znaczeniu z chwilą wprowadzenia klejów z syntetycznego kauczuku — tzw. Neoprenu⁴. Obecnie klejów nitrocelulozowych używa się w niedużej ilości, głównie do łączenia między sobą skóry naturalnej twardej i miękkiej, tkanin wełnianych i bawełnianych, filcu i tektury. Mimo częściowego zastąpienia acetonu mniej lotnymi rozpuszczalnikami (toluen, octan butylu) są to nadal kleje łatwo palne (palą się także spoiny klejowe) i toksyczne. Warto o tym pamiętać, gdyż dla wielu z nas są to „kleje pierwszego kontaktu”, łatwo dostępne kleje „uniwersalne”⁵. Do wyrobu lakierów, farb i emalii stosuje się nitrocelulozę określaną mianem lakierniczej. W porównaniu z nitrocelulozą stosowaną do wyrobu klejów ma ona mniejszy stopień polimeryzacji, dzięki czemu tworzy roztwory o znacznie mniejszej lepkości. Umożliwia to stosowanie roztworów o większym stężeniu, a tym samym zmniejszenie liczby warstw, które trzeba nanieść, aby uzyskać powłokę o danej grubości. Lakiery nitrocelulozowe stosuje się do wytwarzania powłok dekoracyjno-ochronnych na metalach, drewnie, skórze, gumie, tkaninach i tworzywach sztucznych. Najbardziej znanymi lakierami nitrocelulozowymi są lakiery caponowe. Są to roztwory nitrocelulozy, do których dodaje się czasami niewielkie ilości zmiękczaczy oraz — czego przykładem są lakierowe bejce do drewna — odpowiednio dobranych barwników. W celu zmniejszenia połysku tych lakierów dodaje się niewielkie ilości terpentyny lub innych, źle mieszających się z nitrocelulozą substancji. Lakiery caponowe mają dobrą przyczepność do drewna i stopów żelaza, złą zaś do metali nieżelaznych. Ich przyczepność do skóry jest zadowalająca, ale znacznie lepsze efekty daje lakierowanie skóry lakierami specjalnie w tym celu produkowanymi (nitroceluloza o stosunkowo dużym stopniu polimeryzacji zmięczona olejem rycynowym). Współczesne lakiery nitrocelulozowe modyfikowane są dodatkami innych żywic sztucznych, najczęściej alkidowych, fenolowo-formaldehydowych i aminowo-formaldehydowych. Ilość modyfikatora zależy od przeznaczenia lakieru (lakiery do drewna zawierają go znacznie więcej niż lakiery do metali). Lakiery nitrocelulozowe są tanie, łatwo dostępne i dzięki szerokiemu asortymentowi gatunków handlowych mogą być stosowane do pokrywania znacznej liczby materiałów naturalnych i sztucznych. Mają jednak wiele istotnych wad: są łatwo palne, toksyczne, ich powłoki wykazują dużą przepuszczalność pary wodnej i łatwo ulegają starzeniu⁶. Trójazotan celulozy (nitroceluloza wysokoazotowa, bawełna strzelnicza) jest jak dawniej stosowany przede wszystkim jako materiał wybuchowy. W czasie I wojny światowej zapotrzebowanie na ten materiał było bardzo duże. Można nawet zaryzykować twierdzenie, że szukając coraz to bardziej efektywnie w procesie niszczenia nitrocelulozy chemicy opracowali niejako przy okazji metody otrzymywania nitrocelulozy tak dobrej, że znajduje zastosowanie po dzień dzisiejszy, nie tylko jako materiał wybuchowy, ale przede wszystkim jako spoiwo emalii używanych m.in. do zabezpieczania karoserii samochodowych. Historia stosowania nitrocelulozy w konserwacji zabytków sięga XIX w. Już wtedy bowiem połamane, kruszące się pieczęcie na starych dokumentach zabezpieczano lakierem caponowym⁷. Znacznie później, bo w 1932 r. zaczęto używać Deckositu, zaprawy do uzupełniania ubytków opracowanej przez H. Ruska. Spoiwem w tych zaprawach była najprawdopodobniej mieszanina nitrocelulozy i acetylocelulozy z dodatkami estrów kwasu

ftalowego⁸. Recepturę na spoiwo do takich zapraw podaje także R. Plenderleith⁹. Najczęściej jednak nitroceluloza była stosowana w postaci klejów oraz lakierów do zabezpieczania przedmiotów znajdujących się w kolekcjach muzealnych i amatorskich. Przede wszystkim dotyczyło to przedmiotów wykonanych z żelaza, do którego nitroceluloza ma szczególnie dobrą przyczepność¹⁰, ale klejami nitrocelulozowymi łączono także drewno, skórę, tkaniny, a także ceramikę, natomiast lakierami otrzymanymi z nitrocelulozy zabezpieczano przedmioty z miedzi, brązu i mosiądzu, drewna, ceramiki i szkła¹¹. Nitroceluloza jest tworzywem o bardzo małej stabilności. Wiadomo o tym od dawna (choćby dlatego, że całkowitej destrukcji uległa większość materiałów fotograficznych z przełomu XIX i XX w.), ale powszechnie zaczęto na ten fakt zwracać uwagę dopiero w ostatnich dwóch dziesięcioleciach. Nitroceluloza ulega łatwo fotooksydacji, ale nawet bez dostępu światła i w temperaturze pokojowej utlenianie się tego polimeru jest łatwe do wykrycia. Następstwem utleniania się jest silne żółknięcie oraz pogorszenie się rozpuszczalności i elastyczności wskutek sieciowania. Podobnie jak większość estrów, azotany celulozy ulegają hydrolizie. Wydzielający się kwas azotowy przyspiesza procesy starzenia się i działa destrukcyjnie na znajdujące się w sąsiedztwie materiały¹². W wypadku negatywów nitrocelulozowych kolejnymi objawami starzenia się są:

- bursztynowe zabarwienie,
- lekkokwaśny zapach i kleistość powierzchni,
- wydzielanie się pęcherzyków gazu i silnego, kwaśnego zapachu,

⁴ P. Penczek, R. Pyrko, *Kleje nitrocelulozowe*. „Polimery” 1961, nr 12, s. 388.

⁵ Zgodnie ze swą nazwą kleje „uniwersalne” kleją wszystko i... nic dobrze. Część jednak winy ciąży zazwyczaj na użytkownikach. Stosując kleje nitrocelulozowe do klejenia materiałów nieporowatych (szkło, metal), należy zastosować specjalną technikę klejenia. Polega ona na dokładnym naniesieniu kleju, wysuszeniu i aktywowaniu niewielką ilością rozpuszczalnika tuż przed złączeniem klejonych elementów. Z uwagi na to, że powierzchnia parowania jest dużo mniejsza od powierzchni sklejenia, odparowywanie rozpuszczalnika jest bardzo wolne. Złączone elementy muszą być dobrze dociśnięte i to przez dłuższy czas. Powyższy sposób klejenia materiałów nieporowatych można stosować w wypadku wszystkich klejów rozpuszczalnikowych. Dużo lepsze rezultaty daje jednak stosowanie klejów bezrozpuszczalnikowych, utwardzalnych lub topliwych.

⁶ I. S. Ochrimienko, W. W. Wierchołanecw, *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*. Warszawa 1982.

⁷ W. Feindt, *Kunststoffe in Schriftgutrestaurierung*. „Zeitschrift für Bibliotheks-wesen und Bibliographien” 1980, nr 31, s. 100.

⁸ C. K. Visser, *Poufne informacije Komisiji Rządowej do Pieczy nad Zabytkami*. 1937, nr 837, s. 5.

⁹ R. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*. London 1957.

¹⁰ S. G. Rees-Jones, *Some Aspects of Conservation of Iron Objects from the Sea*. „Studies in Conservation”, 1972, nr 2, s. 83.

¹¹ *Conserva-tips. How to identify celluloid in your collection?* „History News” 1981, nr 6, s. 40.

¹² M. Johnson, *Nitrocellulose as a Conservation Hazard*. W: *Preprints of Papers Presented at the Fourth Annual Meeting of American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*. Washington 1976, s. 66; H. D. Jach, *Lassen sich historische Möbel mit Nitrocellulose-Politur Restaurieren? Eine Kritische Betrachtung*. „Arbeitsblaetter für Restauratoren” 1980, nr 12, s. 93; S. Koob, *The instability of cellulose nitrate adhesives*. „The Conservator” 1982, nr 6, s. 31; C. Selwitz, *Cellulose nitrate in conservation*. „Research in Conservation” 1988, nr 2, s. 69.

— sklepanie się sąsiadujących ze sobą powierzchni,
— lepka piana i pojawienie się „wysepek” kwaśnego proszku.

Negatywy z powyższymi objawami działają destrukcyjnie na pozostałe, także na te, które wykonane są na podłożu z acetylocelulozy¹³. Większość konserwatorów zrezygnowała już ze stosowania klejów i lakierów nitrocelulozowych, zastępując je wyrobami z innych, bardziej stabilnych żywic termoplastycznych, takich jak polioctan winylu, polibutyral winylowy i żywice akrylowe. Lakierzy i kleje nitrocelulozowe są bardzo często stosowane przez kolekcjonerów-amatorów. Jest to wynik niskiej ceny, powszechnej dostępności i rad udzielanych przez osoby prowadzące w czasopismach „skrzynki porad dla kolekcjonerów”. Zdarzają się też wypadki stosowania nitrocelulozy do konserwacji zabytków, np. konserwacji malowideł ściennych¹⁴.

C. Selwitz twierdzi, że bezpośrednią przyczyną bardzo małej trwałości dawnych wyrobów z nitrocelulozy (np. błon negatywowych) było stosowanie w trakcie przetwórstwa związków aminowych i uważa, że w wypadku lakierów ochronnych do metali łatwość stosowania, możliwość zmycia rozpuszczalnikiem i pożądany wygląd zewnętrzny czyni nitrocelulozę materiałem atrakcyjnym, mogącym konkurować z wieloma innymi¹⁵.

Octany celulozy (acetyloceluloza)

Masową produkcję octanów celulozy podjęto znacznie później niż azotanów. Tzw. acetyloceluloza pojawia się w latach dwudziestych i dopiero na początku lat pięćdziesiątych zastępuje całkowicie nitrocelulozę w produkcji błon fotograficznych. Jednocześnie już pod koniec lat trzydziestych nitroceluloza i acetyloceluloza mają bardzo poważnych konkurentów — całkowicie syntetyczne polimery, takie jak polistyren, polioctan winylu oraz polichlorek winylu. Z tego względu produkcja acetylocelulozy ukierunkowuje się głównie na produkcję włókien (jedwabiu octanowego) oraz na produkcję folii i błon fotograficznych¹⁶. Trójocian celulozy rozpuszcza się jedynie w rozpuszczalnikach silnie polarnych (chloroform, metylen, chloroform, kwas mrówkowy, kwas octowy). W przemyśle lakierniczym stosuje się dwuoctan celulozy rozpuszczalny także w estrach i ketonach (octan etylu, aceton, metyloetyloketon). Powłoki acetylocelulozowe ustępują nitrocelulozowym pod względem wytrzymałości mechanicznej, ale górują nad nimi większą odpornością cieplną i odpornością na działanie światła. Acetyloceluloza ustępuje nitrocelulozie pod względem odporności na działanie wody i mikroorganizmów. Ma

ponadto złą przyczepność do metali, co w bardzo istotny sposób ogranicza jej zastosowanie do wyrobu lakierów. Nieco lepsze właściwości mają estry mieszane, takie jak octanomaślan celulozy (tzw. acetylobutyloceluloza) oraz octanopropionian celulozy. Acetylobutyloceluloza w porównaniu z acetylocelulozą jest bardziej elastyczna, ma większą odporność na działanie światła i ciepła, lepiej rozpuszcza się w cieczach organicznych. Używa się jej do wyrobu lakierów stosowanych w przemyśle elektrotechnicznym¹⁷. Acetyloceluloza (trójocian celulozy) jest tworzywem ważnych archiwaliów: błon fotograficznych i kinematograficznych oraz płyt gramofonowych (tzw. acetatów). W muzeach znajdują się wyroby z jedwabiu octanowego, a w archiwach wiele dokumentów na trwałe zespolonych z folią acetylocelulozową (laminowanie papieru tego typu folią ma już ponad 60-letnią historię)¹⁸. Podstawowym przejawem starzenia się tych wyrobów jest zwiększona chłonność wilgoci, obniżenie pH i wydzielanie się kwasu octowego. Ten ostatni przyspiesza proces destrukcji acetylocelulozy, działa też destrukcyjnie na inne materiały. Obecnie estry celulozy nie mają już większego znaczenia jako materiały konserwatorskie służące do impregnacji, klejenia czy też zabezpieczania powłokami ochronnymi i konserwatorzy stosunkowo rzadko po nie sięgają. Poważny natomiast problem stanowi konserwacja wykonanych z nich przedmiotów, zwłaszcza zaś konserwacja błon fotograficznych wykonanych z nitrocelulozy¹⁹.

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa UMK

¹³ S. Puglia, op. cit.

¹⁴ W. Na Songkhla, *Traditional Thai mural painting and its conservation*. W: *Conservation and Restoration of Cultural Property*. Tokyo 1985, s. 125 (wg): „Art and Archaeology Technical Abstracts” 1988, nr 2, s. 144.

¹⁵ C. Selwitz, op. cit.

¹⁶ *Technologia tworzyw sztucznych*, op. cit.

¹⁷ I.S. Ochrimienko, W.W. Wiercholancew, op. cit.

¹⁸ W. Feindt, op. cit.; W. Griebenow, A. Kalman, B. Werthman, *Methoden zur Beurteilung von Folien aus Polyethylen und Celluloseacetat auf ihre Eignung zum Einsiegeln von Archivalien*. W: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980 (materiały IV Międzynarodowej Konferencji Konserwatorów Grafiki, Getynga 1979).

¹⁹ D.G. Horvath, *The acetate negative survey, final report*. Technical Report. University of Louisville, *Photographic Archives, Ekstron Library*. (wg): „Art and Archaeological Abstracts” 1987, nr 1-2; N.S. Allen, M. Edge, J.H. Appleyard, T.S. Jewitt, C.V. Horie, D. Francis, *Degradation of Historic Cellulose Triacetate Cinematographic film: the vinegar syndrome*. „Polymer Degradation and Stability” 1987, vol. 19, s. 379.

THE PROPERTIES AND USE OF CELLULOSE ESTERS

In the article the two most important cellulose esters are discussed: nitrocellulose and acetylcellulose. Their physical and chemical properties are given. Their general use and their use in historical object preservation are described, with a list of

reference works being included. Particular attention is paid to the very small stability of nitrocellulose and the problems connected with the storage and preservation of nitrocellulose photographic film.