

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie żywic cykloheksanonowych

Ochrona Zabytków 44/3 (174), 209-212

1991

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.

JERZY CIABACH

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ŻYWIC CYKLOHEKSANONOWYCH

Do grupy żywic cykloheksanonowych należą produkty homopolikondensacji cykloheksanonu, produkty heteropolikondensacji cykloheksanonu i metylocykloheksanonu oraz produkty heteropolikondensacji cykloheksanonu i/lub metylocykloheksanonu z aldehydami. W tym ostatnim wypadku najczęściej stosowany jest aldehyd mrówkowy, rzadziej octowy i wyższe homologi. Dla odróżnienia produkty polikondensacji cykloheksanonu i jego pochodnych z aldehydami nazywa się zazwyczaj żywicami cykloheksanonowo-aldehydowymi i rozpatruje jako grupę żywic ketonowo-aldehydowych.

Do wyrobu werniksów malarskich od początku lat pięćdziesiątych używa się policykloheksanonu znanego pod nazwami handlowymi Ketonhartz N (obecnie Laropal K 80, firma BASF) oraz kopolimerów cykloheksanonu i metylocykloheksanonu o nazwach handlowych AW2 (BASF) i MS2 (Howards of Ilford, obecnie Laporte Ind.). Do niedawna w handlu dostępna była także zredukowana forma żywicy MS2 o nazwie handlowej MS2A, bardziej stabilna ze względu na mniejszą zawartość grup karbonylowych, gorzej jednak rozpuszczalna w benzynie lakowej, oleju terpentynowym i węglowodorach aromatycznych. Policykloheksanon jest żywicą twardą, o temperaturze topnienia ok. 120°C. Metylocykloheksanon jest komonomerem zmniejszającym twardość i kruchość oraz obniżającym temperaturę topnienia. Żywic cykloheksanonowo-aldehydowych nie używa się do wyrobu werniksów, gdyż źle rozpuszczają się w cieczach o małej polarności, np. w benzynie lakowej¹. Żywice cykloheksanonowe są oligomerami o niedużej masie cząsteczkowej. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa obecnie produkowanej żywicy cykloheksanonowej Laropal K 80 wynosi zaledwie ok. 400, natomiast wagowo średnia masa cząsteczkowa ok. 700². Według danych producenta (BASF, RFN), można uzyskać nawet 50% roztwory tej żywicy w takich cieczach jak etanol (nie rozpuszcza się w metanolu), propanol, octan etylu, aceton, toluen, ksylen, benzyna lakowa, terpentyna, czterohydrofuran (tzw. THF), dziesięciowodronaftalen (tzw. dekalina). Laropal K 80 miesza się także bardzo dobrze z pochodnymi celulozy (azotany, octany), polistyrenem, polioctanem winylu, poliakrylanami, poliamidami, żywicami mocznikowo- i melaminowo-formaldehydowymi, żywicami alkidowymi i naturalnymi oraz olejami schnącymi: lnianym i tungowym. Jej gęstość wynosi ok. 1,1 g/cm³, a tem-

peratura mięknięcia 75-85°C³. Pierwsze patenty na produkcję żywic cykloheksanonowych zostały udzielone już na początku lat trzydziestych, ale ich budowa chemiczna nie jest jeszcze dokładnie znana. Widmo IR Laropalu K 80 (rys.1) wykazuje charakterystyczne pasma absorpcji grup karbonylowych (1710cm⁻¹) i grup wodorotlenowych (3450cm⁻¹). Brak w nim natomiast pasm charakterystycznych dla wiązań nienasyconych oraz pasma absorpcji grup metyloowych (1380cm⁻¹), występującego w kopolimerach cykloheksanonu i metylocykloheksanonu. Budowę chemiczną policykloheksanonu przedstawia rys. 2. Statystyczna cząsteczka żywicy składa się zaledwie z czterech pierścieni i ma jedną grupę ketonową. Uwidocznione w jej wzorze grupy -CH₂OH i -CH₂OCH₃ występują tylko w niektórych cząsteczkach i są wynikiem reakcji ubocznych. Zastosowanie żywic cykloheksanonowych do wyrobu werniksów malarskich opisał Werner (werniksy końcowe)⁴ i Straub (werniksy retuszarskie)⁵. Typowy werniks końcowy przeznaczony do nakładania przez natrysk otrzymuje się w wyniku rozpuszczenia ok. 100 g żywicy cykloheksanonowej w 220 cm³ benzyny lakowej. Jeśli werniks ma być używany do nakładania pędzlem, można dodać niewielką ilość n-butanolu w celu poprawienia zwilżalności warstwy malarskiej⁶. Połysk tych werniksów daje się regulować albo przez zmianę warunków natrysku, albo przez zdyspersowanie niewielkiej ilości wosku mikrokrystalicznego⁷. Innym ważnym zastosowaniem żywic cykloheksanonowych są masy dublażowe (np. BEVA), w których występują one obok parafiny (wosku) i kopolimerów etylenu z octanem winylu⁸.

Dużą zaletą żywic cykloheksanonowych jako surowca do wyrobu werniksów końcowych jest rozpuszczalność w cieczach mało polarnych oraz wysoki współczynnik załamania światła związany z obecnością sześciocząłowego pierścienia. Wadą tych żywic jest natomiast mała odporność na procesy autooksydacji wynikająca przede wszystkim z obecności grup karbonylowych oraz atomów wodoru związanych z trzeciorzędowymi atomami węgla.

³ Technical information on Laropal K 80, TI/ED 1038 e., BASF AG, D-6700 Ludwigshafen, RFN.

⁴ A. E. A. Werner, *Plastic aid in conservation of old paintings*. „British Plastics” 1952, vol. 25, s.363.

⁵ R. E. Straub, *Retouching with synthetic resin paint*. „Museums Journal”, vol.62, s.113.

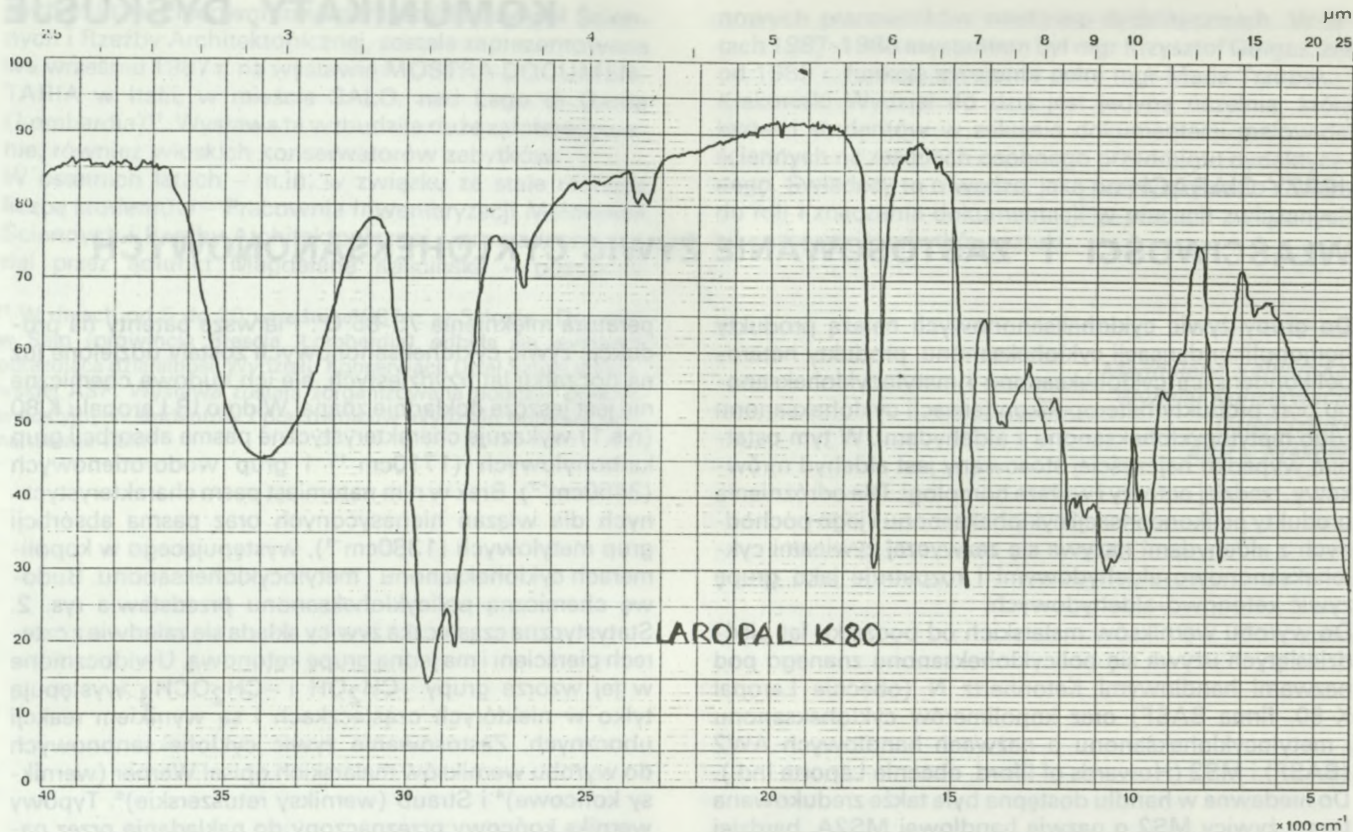
⁶ H. Lank, *Picture varnishes formulated with resin MS2A*, W: N. S. Brommelle, P. Smith (ed.). *Conservation and Restoration of Pictorial Art*. Butterworths 1976, s.148; C. V. Horie, *Materials for Conservation*. Butterworths 1987.

⁷ E. De Witte, *The influence of light on the gloss of matt varnishes*. W: ICOM Committee for Conservation, Venice 1975, 75/22/6.

⁸ G. A. Berger, *Formulating adhesives for the conservation of paintings*. W: N. S. Brommelle, op.cit. poz.7, s.169.

¹ R. L. Feller, N. Stolow, E. H. Jones, *On picture varnishes and their solvents* IVth ed., Washington D.C. 1985; J. S. White, R. White, *The organic chemistry of museum objects*. London 1987.

² E. R. de la Rie, *The influence of varnishes on the appearance of paintings*. „Studies in Conservation” 1987, vol.32, s.1; J. Ciabach, *Wpływ werniksu końcowego na pogłębienie barwy warstwy malarskiej jako funkcja masy cząsteczkowej i współczynnika załamania światła substancji blonotwórczej*. „Ochrona Zabytków” 1991, nr 1, s. .



1. Widmo IR żywicy cykloheksanonowej Laropal K 80

1. Phantom of the Laropal K 80 cyclohexane resin.

Podobnie jak damara polimery i kopolimery cykloheksanonu żółkną pod wpływem światła oraz tracą rozpuszczalność w olejku terpentynowym, benzynie lakowej, toluenie, ksylenie itp. cieczach⁹. Elementem najbardziej podatnym na działanie promieniowania nadfioletowego jest w żywicach cykloheksanowych grupa karbonylowa. Absorbuje ona promieniowanie nadfioletowe, a następnie ulega dysocjacji otwierającej drogę do dalszych przemian prowadzących do powstania wolnych rodników, grup aldehydowych, karboksylowych i wiązań podwójnych. Izomeryzacja tych ostatnich stwarza możliwość pojawienia się szeregu wiązań sprzężonych ze sobą i z grupami karbonyłowymi. W ten sposób powstają układy absorbujące promieniowanie w zakresie widzialnym.

Drugim słabym punktem są wspomniane już atomy wodoru przy trzeciorzędowych atomach węgla, stosunkowo łatwe do odszczepienia dającego początek wolnym rodnikom alkilowym. Schemat fotooksydacyjnego starzenia się żywicy ketonowych nie odbiega zasadniczo od schematu starzenia się damary. Próby stabilizacji tej ostatniej za pomocą antyutleniaczy i/lub fotostabilizatorów dały,

jak dotąd, połowiczne rezultaty. Ich efektywność w obecności promieniowania nadfioletowego jest niewielka, choć odnotowano dość efektywne układy synergistyczne¹⁰. Biorąc pod uwagę nieco większą stabilność żywicy MS2A (produkt polikondensacji cykloheksanonu z metylocykloheksanonem, w którym grupy karbonylowe zostały częściowo zredukowane do grup wodorotlenowych) niż pozostałych żywic cykloheksanowych, E.R. de la Rie i A. Shedrinsky poddali żywicę Laropal K 80 (policykloheksanon) redukcji, a następnie estryfikacji. Najbardziej obiecujące okazały się estry kwasu octowego, bardziej elastyczne i – jak wynika ze wstępnych badań – bardziej odporne na działanie promieniowania nadfioletowego. Ich rozpuszczalność w benzynie lakowej jest nieco gorsza od wyjściowej żywicy (wymagana jest większa zawartość węglowodorów aromatycznych), a współczynnik załamania światła jest nieco mniejszy (1,515 wobec 1,529 dla produktu wyjściowego). Konserwatorzy pracujący w The Metropolitan Museum of Art w Nowym Jorku stwierdzili, że pod względem użytkowym

⁹ K. Welthe, *Werkstoffe und Techniken der Malerei*. O.Meier Verlag 1967; R.L. Feller, C.W. Baily, *Solubility of aged coatings based on dammar, mastic and resin AW-2*. „Bulletin of the American Group IIC” 1972, nr 12, s.72; R.L. Feller, M. Curran, *Changes in solubility and removability of varnish resins with age*. „Bulletin of American Institute for Conservation” 1975, nr 15, s.17; R.L. Feller, *Study on the photochemical stability of thermoplastic resins*. ICOM Committee for Conservation, 4th Meeting, Venice 1975, 75/22/4.

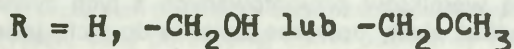
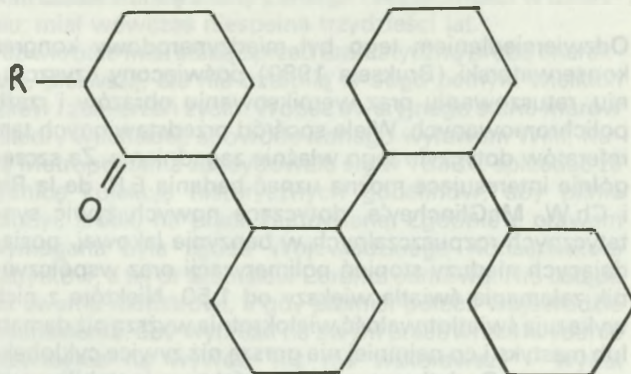
¹⁰ R. H. Lafontaine, *Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants*. „Studies in Conservation” 1979, vol.24, s.14; R. H. Lafontaine, *Effect of Irganox 565 on the removability of dammar films*. „Studies in Conservation” 1979, vol.24, s.179; R. H. Lafontaine, *Use of stabilizers in varnish formulations*. W: ICOM Committee for Conservation, 6th Meeting, Ottawa 1981, 81/16/15; E. R. de la Rie, *Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin*. „Studies of Conservation” 1988 vol.33, s.53; E. R. de la Rie, *An evaluation of Irganox 565 as a stabilizer for dammar picture varnishes*. „Studies in Conservation” 1988, vol 33, s.109.

jest estetycznym werniks przygotowany na bazie estru jest co najmniej nie gorszy niż werniksy cykloheksanonowe dostępne w handlu¹¹.

Autor tego artykułu dokonał modyfikacji właściwości powłok Laropalu K 80 przez dodanie niewielkiej ilości Plexizolu P 550 oraz fotostabilizatora Sanduvor 3050, uzyskując w ten sposób werniks bardziej elastyczny i bardziej odporny na procesy starzeniowe, zachowujący cechy optyczne werniksu cykloheksanonowego¹². Rysunek 3 ilustruje wpływ fotostabilizatora na szybkość zanikania rozpuszczalności powłok naświetlanych promieniowaniem nadfioletowym. Zwiększenie elastyczności żywicy cykloheksanonowej przez dodanie innego, bardziej elastycznego polimeru jest tylko pozornie łatwe. Pierwszą przeszkodą jest bardzo często występujący brak kompatybilności polimerów. Oznacza to, że mieszanina dwóch lub więcej polimerów jest heterogeniczna i trudno wyróżnić w niej dwie lub więcej osobnych faz. Brak kompatybilności może wystąpić w roztworach polimerów, ich stopach oraz układach zestalonych, np. w powłokach lakierowych, spoinach klejowych, odlewach itp. Bardzo często polimery kompatybilne w stanie ciekłym (stop, roztwór) nie wykazują kompatybilności po zestaleniu się w postaci powłok. Najbardziej spektakularnym efektem tego zjawiska jest zmętnienie polimeru, które w wypadku powłok pojawia się w postaci niejednorodnych plam¹³.

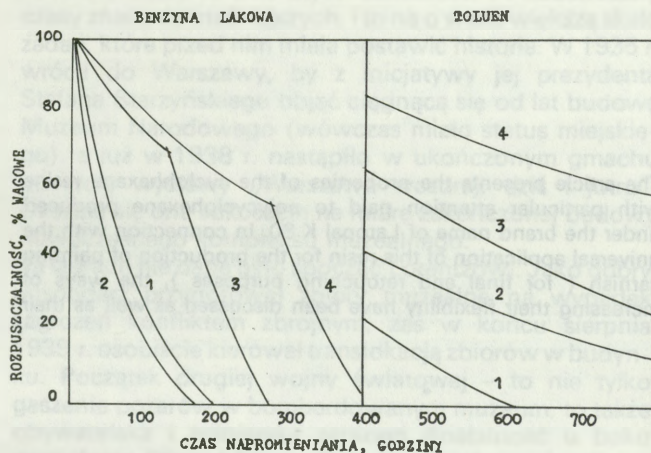
Drugi problem modyfikacji żywic cykloheksanonowych innymi polimerami związany jest z wpływem tych ostatek na lepkość ciekłego i współczynnik załamania światła zestalonego werniksu. Dotyczy to szczególnie świetlistości i głębi (luminacji i nasycenia) barw malowideł wykonanych w technice olejnej¹⁴. W przeciwieństwie do żywic cykloheksanonowych, których stopień polimeryzacji i współczynnik załamania światła są zbliżone do damary i mastyksu, polimery termoplastyczne takie, jak poliocetan winylu, poliakrylan lub poliwinylacetale mają dużo niższy współczynnik załamania światła oraz dużo większy stopień polimeryzacji i związaną z tym lepkość roztworu. Jak już wspomniano niełatwy także jest problem stabilizacji żywic cykloheksanonowych. Większość dostępnych w handlu antyutleniaaczy i fotostabilizatorów jest albo nieefektywna albo ulega ubocznym przemianom z wytworzeniem silnie zabarwionych substancji. Najodpowiedniejsze wydają się być fotostabilizatory typu HALS. Są to pochodne 2,2,6,6-tetrametylopirydyny lub innych amin z zawadą przestrzenną (skrót HALS wywodzi się z angielskiego wyrażenia *hindered amine light stabilizers*). Związki te są akceptorami wolnych rodników. Reagują łatwo z rodnikami nadtlenkowymi typu ROO* tworząc rodniki nitroksylowe R₂NO*. Te z kolei reagują z rodnikami alkilowymi R*, w wyniku czego odtwarza się wyjściowa

postać fotostabilizatora. Ten katalityczny charakter działania fotostabilizatora grupy „HALS” czyni je szczególnie przydatnymi do hamowania procesów termo- i fotooksydacji żywic naturalnych oraz mało stabilnych żywic



2. Budowa chemiczna policykloheksanonu

2. Chemical construction of polycyclohexane.



3. Wpływ żywicy akrylowej Plexizol P 550 i fotostabilizatora Sanduvor 3050 na zmiany rozpuszczalności żywicy cykloheksanonowej Laropal K 80 poddanej działaniu promieniowania nadfioletowego: 1 – Laropal K 80, 2 – Laropal K 80 (90 części wagowych) + Plexizol P 550 (10 części wagowych), 3 – tak jak 6 + 0,9% wag. Sanduvoru 3050, 4 – tak jak b + 1,9% wag. Sanduvoru 3050.

3. The impact of acrylic Plexizol P 550 resin and the Sanduvor 3050 photo-stabilizer on changes in the solubility of the Laropal K 80 resin, subject to the influence of ultraviolet rays: 1 – P Laropal K 80, 2 – Laropal K 80 (90 weight parts) + Plexizol P 550 (10 weight parts), 3 – 6 + 0,9 per cent of the weight of Sanduvor 3050, 4 – b + 1,9 per cent of the weight of Sanduvor 3050.

¹¹ E. R. de la Rie, A. M. Shedrinsky, *The chemistry of ketone resins and the synthesis of a derivative with increased stability and flexibility*. „Studies in Conservation” 1989, vol. 34, s.1.

¹² Plexol B 500 jest polimetakrylanem butylu o małym stopniu polimeryzacji (patrz przypis 3), natomiast Sanduvor 3050 jest fotostabilizatorem z grupy HALS (aminy z zawadą przestrzenną) produkowanym przez firmę Sandoz (Szwajcaria). Badania zostały wykonane przez autora tego artykułu w ramach Resorcowego Programu Badań Podstawowych RPBP I.11 *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji zabytków* (maszynopis w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu).

¹³ E. Schroeder, G. Mueller, K. F. Arndt, *Polymer Characterization*. Berlin 1989.

¹⁴ Patrz przypis 2.

syntetycznych. Ich skuteczność została wielokrotnie wykazana w odniesieniu do poliolefin (polietylen, polipropylen itp.)¹⁵. Bardzo obiecujące wyniki uzyskano także w wypadku werniksów damarowych i mastyksowych¹⁶.

Zagadnienie stabilności werniksów malarskich cieszy się rosnącym zainteresowaniem ze strony różnych badaczy.

Odzwierciedleniem tego był międzynarodowy kongres konserwatorski (Bruksela 1990) poświęcony czyszczeniu, retuszowaniu oraz werniksowaniu obrazów i rzeźb polichromowanych. Wiele spośród przedstawionych tam referatów dotyczyło tego właśnie zagadnienia. Za szczególnie interesujące można uznać badania E.R. de la Rie i Ch.W. McGlinchey'a, dotyczące nowych żywic syntetycznych rozpuszczalnych w benzynie lakowej, posiadających nieduży stopień polimeryzacji oraz współczynnik załamania światła większy od 1,50. Niektóre z nich wykazują światłotrwałość wielokrotnie wyższą niż damara lub mastyks i co najmniej nie gorszą niż żywice cykloheksanonowe. Dodatkowo można je efektywnie stabilizować fotostabilizatorami z grupy HALS¹⁷. Według M. Leonarda, za pomocą werniksów przygotowanych z tych żywic można uzyskać efekty optyczne zbliżone do tych, jakie uzyskuje się przy użyciu werniksów damarowych lub cykloheksanonowych, ale tok postępowania przy werniksowaniu powinien być nieco inny.

dr Jerzy Ciabach
UMK – Toruń

The article presents the properties of the cyclohexane resins with particular attention paid to polycyclohexane produced under the brand name of Laropal K 80. In connection with the universal application of this resin for the production of painting varnish (for final and retouching purposes), the ways of increasing their flexibility have been discussed as well as their

¹⁵ J. B. Shilow, R. M. Battalova, E. T. Denisow, DAN SSSR 1972, nr 207, s. 388. Według: E. T. Denisow, *Okislenie i destrukcja karbociepnych polimierow*. Leningrad 1990; E. G. Rozantsew, E. Sh. Sholle, W. W. Iwanow, W. A. Smirnow, *Discovery, chemistry, and application of hindered amines W: Polymer Stabilization and Degradation*. ACS Symp. Ser. 280, American Chemical Society, Washington D. C. 1985; E. R. de la Rie, *Polymer stabilizers. A survey with reference to possible applications in the conservation field*. „Studies in Conservation” 1988, vol. 33, s. 9; D. J. Carlson, K. H. Chan, D. M. Wiles, *Polypropylene photostabilization by tetramethylpiperidine species*. W: S. S. Pappas, F. H. Winslow (ed.), *Photodegradation and Photostabilization of Coatings*, ACS Sym. Ser. 151, Washington D. C. 1981; W. W. J. Szliapintoch, W. B. Iwanow, *Antioxidant action of sterically hindered amines and related compounds*. W: G. Scott (ed.), *Developments in Polymer Stabilization-5*, London 1982.

¹⁶ E. R. de la Rie, Ch. W. McGlinchey, *Stabilized dammar picture varnish*. „Studies in Conservation” 1989, vol. 34, s. 137; E. R. de la Rie, Ch. W. McGlinchey, *The effect of hindered amine light stabilizer on the aging of dammar and mastic varnish in an environment free of ultraviolet light*. W: Proc. of Int. Congress *Cleaning retouching and coating: technology and practice for easel painting and polychrome sculpture*. Brussels 1990; J. Bourdeau, *A further examination of the barrier properties of Tinuvin 327 ultraviolet absorber in the protection of dammar films*, tamże, s. 165.

¹⁷ E. R. de la Rie, Ch. W. McGlinchey, *New synthetic resins for picture varnishes*. W: Proc. of the Int. Congress *Cleaning, retouching and coating: technology and practice for easel paintings and polychrome sculpture*. Brussels 1990, s. 168.

¹⁸ M. Leonard, *Some observations on the use and appearance of two new synthetic resins for picture varnishes*. W: Proc. of the Int. Congress *Cleaning, retouching and coating: technology and practice for easel paintings and polychrome sculpture*. Brussels 1990, s. 174.

resistance to the processes of thermo- and photo-oxidation which result in yellowing, increased fragility, and loss of solubility in liquids of little polarity (for example, in purified gasoline). The article stresses the optical merits of the cyclohexane varnishes, similar to those which are possessed by dammar and mastic varnishes in relation to the layer of oil point.