

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie poliglikoli etylenowych

Ochrona Zabytków 36/3-4 (142-143), 223-226

1983

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.

HISTORIC PAPER BLEACHING WITH CHLORAMINE T

Basing on own studies a comparison has been made between the effect of bleaching base paper with chloramine T in room temperature, in higher temperature (50°C) in methanol — water solution (1:1) with acetic acid (5 g/l) and citric acid (0.25 and 5 g/l) added. Changes in test paper (Whatman 3 paper) were studied, caused by the action of the above mentioned variants in the conditions ensuring the attainment of a similar effect of brightening. After treatments, the samples were subjected to an artificial ageing by their exposure to a quartz lamp and heating in temperature of 105°C.

The evaluation of changes in properties of test paper has been made by an examination of whiteness, pH of water extract, copper no, breaking load, self-breaking and number of double bending.

JERZY CIABACH

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE POLIGLIKOLI ETYLENOWYCH

Niniejszy artykuł omawia właściwości fizykochemiczne poliglikoli etylenowych, przedstawia ich gatunki handlowe oraz daje przegląd ważniejszych zastosowań z powołaniem się na literaturę konserwatorską.

Poliglikole etylenowe są specjalnego rodzaju żywicami. Rozpuszczają się nie tylko w cieczach organicznych, ale także w wodzie. Nie mają większego znaczenia w przemyśle farb i lakierów, nie są powszechnie stosowane w przemyśle klejowym. Stosowanie ich w charakterze materiałów konstrukcyjnych wyklucza podobieństwo do wosków (miękość, kruchość i topliwość w temperaturach niewiele większych od temperatury pokojowej). Znalazły one jednak duże zastosowanie w konserwacji znalezisk archeologicznych — drewna przesyconego wodą i kruchej, łamliwej skóry. Wielu konserwatorów próbowało zastosować je także w innych celach, np. do wytwarzania mas dublażowych lub środków do impregnacji wapieni.

Mianem poliglikoli etylenowych¹ określa się produkty polimeryzacji tlenu etylenu posiadające masę cząsteczkową nie wyższą niż 25—30 tys. i odpowiadające wzorowi ogólnemu: $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Mają one budowę eterową $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, dzięki której wykazują dużą odporność na działanie roztworów kwasów, zasad i soli, z wyjątkiem stężonych roztworów kwasów utleniających (HNO_3) i mocnych zasad (NaOH , KOH). Eterowa budowa cząsteczek powoduje także ich rozpuszczalność w cieczach organicznych, takich jak alkohole, estry, ketony, węglowodory aromatyczne i chlorowane węglowodory alifatyczne².

Duży wpływ na właściwości poliglikoli etylenowych mają grupy wodorotlenowe, obustronnie kończące łańcuch. Podstawowym przejawem ich obecności jest dobra rozpuszczalność w wodzie, tym lepsza, im mniejsza jest masa cząsteczkowa poliglikolu³. Rozpuszczalność w wodzie jest jedną z podstawowych zalet poliglikoli etylenowych, jednakże warunkujące ją grupy wodorotlenowe są przyczyną ich nietrwałości w roztworach wodnych i w stanie stopniowym. Grupy te, pod wpływem tlenu z

The following statements have been made in conclusion:

1. Changes in the paper base caused by solutions of chloramine T in room temperature should be regarded as insignificant
2. Bleaching with solutions of chloramine T in higher temperature seems to be the best form of accelerating the proces of paper bleaching
3. Bleaching with chloramine T in acid medium may be employed only in exceptional cases and only when working with a strong base paper. Acetic acid seems to be better than citric acid as an acidifier
4. Alcohol — water solutions of chloramine T have been found very useful in paper bleaching. Although the bleaching is then slower, still there is no bigger destructive effect on textiles.

powietrza, utleniają się stopniowo do grup aldehydowych, a następnie do grup karboksylowych. Pojawienie się grup aldehydowych sprawia, że żywica zyskuje właściwości redukujące, niekorzystne w wypadku zetknięcia się ze związkami srebra, miedzi, rtęci itp. metali. Obecność grup karboksylowych przejawia się przede wszystkim obniżeniem pH roztworu, do $\text{pH} = 4$ włącznie. W wypadku poliglikoli etylenowych o małej masie cząsteczkowej (do 1000—1500) obecność grup wodorotlenowych objawia się w zdolności do pochłaniania wilgoci z powietrza (higroskopijność).

Unikatową cechą poliglikoli etylenowych jest topliwość. W przeciwieństwie do wielu innych żywic sztucznych zachowują się one podobnie do parafiny i wosku, przechodząc w ciecz o małej lepkości w temperaturach nie przekraczających 60—65°C. Małocząsteczkowe produkty, o masie cząsteczkowej 200—800, są w temperaturze pokojowej substancjami ciekłymi lub półciekłymi (o konsystencji pasty).

Masę cząsteczkową poliglikoli etylenowych charakteryzuje się zazwyczaj za pomocą liczby hydroksylowej, definiowanej jako ilość mg KOH potrzebną do zobojętnienia grup wodorotlenowych w 1 g substancji. Wielkości te związane są ze sobą równaniem:

$$\text{LOH} = \frac{11220}{M}, \text{ w którym LOH oznacza}$$

¹ W literaturze chemicznej omawiane żywice mogą występować pod bardziej poprawną nazwą „glikole polioksyetylenowe”. W wyniku polimeryzacji tlenu etylenu otrzymuje się także produkty o znacznie większej masie cząsteczkowej dochodzącej do kilku milionów. Są one nazywane politlenkami etylenu (polioksyetylenami) i mają właściwości odmienne od poliglikoli etylenowych (dotyczy to szczególnie właściwości termicznych i rozpuszczalności).

² Poliglikole etylenowe nie rozpuszczają się w cieczach o małej polarności, takich jak heksan, cykloheksan, benzyna ekstrakcyjna i lakowa. Nie mieszają się także z olejami roślinnymi i mineralnymi.

³ Wpływ grup końcowych maleje w miarę wzrostu długości łańcucha. Dla produktów wysokopolimeryzacyjnych rodzaj grup końcowych jest praktycznie obojętny.

liczbę hydroksylową poliglikolu etylenowego, a *M* jego masę cząsteczkową.

Ogólnie, wzrost masy cząsteczkowej (obniżenie liczby hydroksylowej) wiąże się ze wzrostem temperatury topnienia, pogorszeniem rozpuszczalności (wzrasta lepkość roztworu, obniża się maksymalnie możliwe stężenie) i obniżeniem podatności na działanie wilgoci (spadek higroskopijności).

W praktyce, obok poliglikoli „podstawowych”, stosowane są często ich mieszaniny, zwłaszcza zaś mieszaniny gatunków nisko- i średniospolimeryzowanych. W mieszaninach tych składnik o małej masie cząsteczkowej (ciekły lub półciekły) pełni funkcję rozpuszczalnika, a składnik o średniej lub dużej masie cząsteczkowej — rolę rozpuszczonej żywicy. Mieszanie poliglikoli etylenowych podlega regule mieszania roztworów, z tą tylko różnicą, że w wypadku poliglikoli etylenowych nie operuje się stężeniami, a liczbami hydroksylowymi. Udział składników mieszaniny, wyrażony w częściach wagowych, oblicza się następująco:

— dla składnika o mniejszej masie cząsteczkowej — liczba hydroksylowa składnika minus liczba hydroksylowa mieszaniny;

— dla składnika o większej masie cząsteczkowej — liczba hydroksylowa mieszaniny minus liczba hydroksylowa składnika.

W tabeli 1 podano nazwy handlowe i producentów poliglikoli etylenowych, natomiast w tabeli 2 podstawowe właściwości poliglikoli produkowanych przez firmę Hoechst AG⁴. Tabela 3 charakteryzuje rozpuszczalność najczęściej stosowanego poliglikolu o masie cząsteczkowej 4000.

Poliglikole etylenowe stosowane są powszechnie w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, tekstylnym, skórzanym i drzewnym. W konserwacji zabytków stosuje się je do impregnacji drewna⁵, skóry⁶, wapienia⁷ i łupków⁸. Proponowano je także jako składniki mas dublażowych i kitów używanych w konserwacji malowideł i rzeźb polichromowanych⁹. Najczęstszym zastosowaniem tych żywic jest wzmacnianie drewna wydobywanego z dna zbiorników wodnych, bagien, torfowisk itp. Z reguły jest to drewno mocno przesycone wodą, nie nadające się do wysuszenia z uwagi na bardzo małą

Tabela 1. Nazwy handlowe i producenci poliglikoli etylenowych

Table 1. Trade names and manufacturers of ethylene polyglycols

Nazwa handlowa	Producent
PEG (Polyäthylenglykol)	Hoechst AG, Frankfurt (M), RFN
HM 50	j.w.
HM 100	j.w.
Lanogen 1500	j.w.
Carbovax	Union Carbide Corp., New York, N.Y., USA
Apretar RV	Zakłady Chemiczne W. Piecka, Novaky, CSSR
Polyvax (Polydiol)	Hüls AG, Marl, RFN
Oxydwachs	VEB Chemischewerke, Buna, Schopau, NRD
Modopeg	Mo Do Kemi Ltd., Londyn, W. Brytania

wytrzymałość mechaniczną (spoiistość). Metody jego konserwacji zakładają albo odwadnianie (np. sublimację zamrożonej wody pod zmniejszonym ciśnieniem), albo użycie substancji rozpuszczalnych w wodzie¹⁰. Najczęstszym sposobem wprowadzania poliglikoli do drewna jest stosowanie kąpieli w roztworach o coraz to większym stężeniu, od stężenia 5—15% aż do 100% stopionej żywicy. Zgodnie z prawami dyfuzji żywica migruje do wnętrza, a woda na zewnątrz. Dzięki temu można jednocześnie usunąć wodę i nasycić drewno żywicą¹¹. Zabiegi te wykonuje się często seryjnie, w urządzeniach półautomatycznych, redukujących ilość niezbędnych operacji do minimum i pozwalających na zachowanie standardowych warunków przez cały czas trwania zabiegu¹². Z reguły stosuje się poliglikole o masie cząsteczkowej 4—5 tys. (PEG 4000, Carbovax 4000, Apretar RV)¹³ rzadziej 1—2 tys. (np. PEG 1000)¹⁴. Poliglikole etylenowe o masie cząsteczkowej ok. 4 tys. polecane są także do konserwacji suchego drewna (rzeźby, meble, konstrukcje drewnia-

⁴ Wartości liczbowe podane w tabeli 2 i 3 pochodzą z biuletynu firmy Hoechst AG *Polyglykole Hoechst — Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polyäthylenglykole*, B 1118 (574).

⁵ A. M. Rosenqvist, „Studies in Conservation”, 4, 1959, s. 62; R. M. Organ, ibidem, s. 96; H. Zoll-Adamikowa, „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków”, tom 3, seria B, 1961; F. Kordač, „Památková péče”, 7, 1965, s. 214; R. M. Seborg, R. B. Inverarity, „Studies in Conservation”, 7, 1962, s. 111; R. Lefevre, J. Vynckier, „Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique”, 12, 1970, s. 280; B. Mühlethaler, L. Barkman, D. Noack, *Conservation of Waterlogged Wood and Leather*, edd. ICCROM 1973; B. L. Stark, „Studies in Conservation”, 4, 1976, s. 161; L. D. Murdock, „Studies in Conservation”, 1, 1978, s. 69.

⁶ F. J. Kordač, op. cit.; A. E. Werner, (w:) *The Conservation of Cultural Property with Special Reference to Tropical Conditions*, UNESCO, Paris 1960, s. 265; B. Mühlethaler, L. Barkman, D. Noack, op. cit.; L. Barkman, (w:) *Papers from the First Hemisphere Conference on Maritime Archaeology*, 1978, s. 1220.

⁷ W. A. Oddy, B. M. Blackshaw, S. Baker, (w:) *Conservation of Stone*, I, Bologna 1976, s. 485.

⁸ W. A. Oddy, H. Lane, „Studies in Conservation”, 1, 1976, s. 63.

⁹ H. Althöfer, „Studies in Conservation”, 4, 1959, s. 31.

¹⁰ E. Šimunková, Z. Šmejkalová, J. Zelinger, „Sbornik Vysoké školy chemicko-technologické v Praze”, 6, 1981, s. 59.

¹¹ R. M. Organ, op. cit.; F. J. Kordač, op. cit.; L. Barkman, op. cit.; R. B. Hoadley, „Fine Woodworking”, 19, 1979, s. 68.

¹² L. D. Murdock, op. cit.

¹³ A. M. Rosenqvist, op. cit.; R. M. Organ, op. cit.; F. J. Kordač, op. cit.; R. Lefevre, J. Vynckier op. cit.

¹⁴ R. M. Seborg, op. cit.

¹⁵ F. J. Kordač, op. cit.

¹⁶ Ibidem.

¹⁷ A. E. Werner, op. cit.

¹⁸ W. A. Oddy, S. M. Blackshaw, op. cit.

¹⁹ W. A. Oddy, H. Lane, op. cit.

²⁰ H. Althöfer, op. cit.

²¹ M. Hey, „Studies in Conservation”, 4, 1960, s. 68.

Tabela 2. Właściwości poliglikoli etylenowych firmy Hoechst AG
Table 2. Properties of ethylene polyglycols made by Hoechst AG

Nazwa poliglikolu etylenowego	Średnia masa cząsteczkowa	Temperatura topnienia °C	Lepkość 50% roztw. wodnego 25°C, mPas	Liczba hydroksylowa mg KOH/g
PEG 200	190—210	ok. — 50	—	534—591
PEG 300	285—315	ok. — 12	—	356—394
PEG 400	380—420	4—6	—	267—295
PEG 600	570—630	17—22	13—15	178—197
PEG 1000	950—1050	35—40	19—23	107—118
PEG 1500	1400—1600	44—48	29—34	70—80
PEG 2000	1800—2200	48—52	40—48	51—62
PEG 3000	2700—3300	51—55	60—80	34—42
PEG 4000	3800—4800	53—58	90—120	23—30
PEG 6000	5600—7000	55—60	170—220	16—20
PEG 10000	8500—12000	55—60	450—800	9—13
PEG 20000	ok. 20000	ok. 60	2200—2800	max 6,6
HM 50	ok. 25000	ok. 60	4500—5500	—
HM 100	ok. 35000	ok. 60	9000—11000	—
Lanogen 1500	470—530	ok. 38	15—20	212—239

ne). W tym wypadku stosowane są roztwory w cieczach organicznych, np. w mieszaninie chlorku etylenu i czterochlorku węgla z dodatkiem pięciochlorofenolanu sodowego¹⁵. Równie powszechne zastosowanie poliglikoli etylenowych ma miejsce w konserwacji przedmiotów skórzanych pochodzących z wykopalisk archeologicznych. Do tego celu zalecane są mieszaniny nisko- i średniospolimeryzowanych poliglikoli o wypadkowej masie cząsteczkowej 500—600. Temperatura topnienia tych mieszanin waha się w granicach 40—50°C, co umożliwia ich stosowanie bez dodatku rozpuszczalników (wystarczy lekkie ogrzanie, by je upłynnić). Spośród preparatów handlowych w powszechnym użyciu jest Lanogen 1500 i Carbowax 1500. Ten ostatni jest mieszaniną poliglikolu o masie cząsteczkowej 1500 i poliglikolu o masie cząsteczkowej 300, zmieszanych w stosunku 1:1¹⁶. Do zmiękczenia kruchej, łatwo łamliwej skóry polecane są mieszaniny poliglikoli z rozpuszczalnikami (np. metanol) oraz mieszaniny ciekłych poliglikoli z woskiem¹⁷.
Interesujące wydaje się zastosowanie poliglikoli etylenowych do konserwacji rzeźb wapiennych, przeznaczonych do ekspozycji wewnętrznej; zostało to opisane przez autorów zabiegu¹⁸. W swojej pracy proponują oni (zależnie od stanu zachowania obiektu i jego rozmiarów) wcieranie pasty złożonej z poliglikolu (1 cz.) i metanolu (1 cz.), nasycanie stopionym poliglikolem lub wtapianie poliglikolu. Jako zalety tych zabiegów wymieniają: możliwość wykonywania ich na zawilgoconych obiektach, całkowitą odwracalność i dobry efekt wzmocnienia. Podkreślają też, że stosowany przez nich poliglikol o masie cząsteczkowej 6 tys. nie wykazuje cech materiału higroskopijnego w powietrzu o wilgotności względnej, dochodzącej co najmniej do 70% i jako substancja hydrofilowa nie stanowi przeszkody dla przemieszczania się pary wodnej.

Tabela 3. Rozpuszczalność PEG 4000 (Hoechst AG) w wodzie i niektórych cieczach organicznych

Table 3. Dissolubility of PEG 4000 (Hoechst AG) in water and some organic fluids

Nazwa cieczy	Maksymalne stężenie roztworu w temp. pokojowej, % wag.
Woda	55
Chlorek metylenu	53
Etanol, 60%	50
Chloroform	47
Chlorek etylenu	46
Metanol	20
Benzen	10
Czterochlorek węgla	10
Dioksan	10

Procedurę stosowaną przy konserwacji mokrego drewna wykorzystano także do wzmocnienia łupków (ozdoby i przedmioty użytkowe z okresu starożytnego)¹⁹. Autorzy zabiegu uzyskali dobre wyniki stosując poliglikole o masie cząsteczkowej 4 i 6 tys. Poza omówionymi, poliglikole etylenowe znalazły zastosowanie również jako składniki mas dublażowych używanych w konserwacji malowideł na płótnie²⁰. W tym jednak wypadku poważne obawy wzbudził fakt, że poliglikole w stanie stopionym oraz mieszaniny nisko- i średniospolimeryzowanych poliglikoli mają właściwości typowe dla rozpuszczalników. Mogą one zmiękczać warstwę malarską w stopniu niebezpiecznym dla obiektu²¹.

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu

PROPERTIES AND USE OF ETHYLENE POLYGLYCOLS

The paper is addressed to conservators and restorers of works of art. It deals with properties and use of ethylene polyglycols. In the part discussing properties a special attention has been paid to the effect of mo-

lecular mass, and in the part devoted to the application to the conservation of archaeological findings. The paper lists major trade products and singles out polyglycols made by Hoechst AG.

JANUSZ KUBIAK

UWAGI DOTYCZĄCE „WYTYCZNYCH DO OPRACOWANIA PROBLEMATYKI OCHRONY WARTOŚCI KULTUROWYCH W PLANACH ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO” *

Przedstawione tu uwagi nie mają charakteru szczegółowej recenzji, są raczej luźnymi refleksjami, które nasunęły się podczas lektury *Wytycznych*. Ponadto pisane są jedynie z pozycji autora studiów historyczno-urbanistycznych, nie wyczerpują więc całości bogatej problematyki zawartej w omawianym opracowaniu.

Jak twierdzi socjolog Janusz Ziółkowski „...*Myśl, że miasto jest czymś więcej niż zespołem domów, ulic i urzędzeń komunalnych jest tak dawna jak sama sztuka budowania miasta...*” Ziółkowski podkreśla jednak, że dopiero sto lat temu wyrażono explicite ideę, „*że planowanie urbanistyczne jest w gruncie rzeczy działaniem o charakterze społecznym...*”¹.

Na stronie 2 *Wytycznych* znajduje się słuszne stwierdzenie, że stare dzielnice „*tworzą też przestrzeń społeczną o walorach humanistycznych i estetycznych...*” Niestety w dalszej ich części nie znalazłem rozwinięcia tej myśli, ani jej konkretnego zastosowania. Wydaje się, że w omawianym tekście, jak w prawie całej naszej działalności konserwatorskiej i urbanistycznej, dominuje myśl, że miasto to jednak tylko zespół domów, ulic i urzędzeń komunalnych. Piszę to śmiało, sam będąc nie bez winy. Trapi mnie myśl, że i w studiach historyczno-urbanistycznych dominuje metoda ewidencjonowania i liczenia samych zabytkowych kamieni i belek, składających się na zabudowania, pomijamy zaś wiążącą te elementy sferę społeczno-kulturową.

Władysław Tatarkiewicz, wyjaśniając znaczenie terminów „cywilizacja” i „kultura”, pisał: „*Niech cywilizacja oznacza to wszystko, co ludzkość stworzyła, dodała do natury dla ułatwienia i ulepszenia życia, i co wielu ludziom jest wspólne, a kultura — te przeżycia i czynności poszczególnych ludzi, którzy wydali cywilizację i z cywilizacji korzystają. Cywilizacja czyni, że świat dzisiejszy jest różny od pierwotnego, a kultura, że ludzie dzisiejsi są od pierwotnych różni*”².

Niestety, jestem pewien, że w swej pracy ślizgamy się jedynie po powierzchni lodu, po zewnętrznej skorupie zagadnienia. W naszych badaniach i roz-

ważaniach pojęcia „kultura”, a więc i „zasoby kulturowe”, „wartości kulturowe”, dawno już przybrały sens zinstytucjonalizowany, który częścię kojarzy nam się z Ministerstwem Kultury, Wojewódzkim Wydziałem Kultury czy z Domem Kultury — niż z (już nawet staroświecko brzmiącym) pojęciem kultury osobistej człowieka, z jego postawą etyczną. Aleksander Wallis, analizując obszar kulturowy jako jeden z elementów przestrzeni społecznej miasta, pisał: „...*obszar kulturowy miasta nie jest eksponatem muzealnym, zespołem szacownuch i martwych zabytków ani zaprogramowanych instytucji kulturowych. Nie jest też synonimem obszaru o najwyższych wartościach artystycznych. Jest natomiast przestrzenią, z którą związane są niemal organiczne potrzeby kulturowe określonych grup lub społeczności*”. W zakończeniu swych rozważań ponownie stwierdza: „...*przez obszar kulturowy rozumieć określoną funkcjonalnie przestrzeń, która jest przedmiotem intensywnej i długotrwałej interakcji (sprzężenia zwrotnego) między skupionym na niej zespołem materialnych, estetycznych i symbolicznych wartości a konkretną grupą (społecznością), dzięki czemu owa grupa (społeczność) na drodze spontanicznych zachowań może zaspokajać swe różnorodne potrzeby kulturowe osiągając poczucie integracji i możliwości rozwoju...*”³

Czy w naszych dokumentacjach konserwatorskich dotyczących miast pamiętamy, że „*kultura — to przeżycia i czynności poszczególnych ludzi...*”, a nie instytucje mające słowo „kultura” w swym tytule, że obszar kulturowy jest „*przestrzenią, z którą związane są niemal organicznie potrzeby kulturowe określonych grup lub społeczności...*”, i to społeczności, że tak powiem, tubylczych? Rzadko o nich pamiętamy, a już całkowita ich „eksmisja” następuje po przeprowadzeniu procesu rewaloryzacji czy konserwacji zespołu staromiejskiego.

W tym może tkwią źródła naszych niepowodzeń i niemożności znalezienia wspólnego języka z mieszkańcami rewaloryzowanych miast, choć w naszych elaboratach mogą przeczytać, że zespoły staromiejskie tworzą przestrzeń społeczną!

Wyjaśniając termin „rewaloryzacja”, stwierdzono w

* *Wytyczne* zostały opracowane przez Zespół Ekspertów Międzyresortowej Komisji ds. Rewaloryzacji Miast i Zespołów Staromiejskich w październiku 1981 r.

¹ J. Ziółkowski, *Socjologia miasta*, PWN, 1964, s. 29.

² W. Tatarkiewicz, *Parerga*, PWN, 1978.

³ A. Wallis, *Pojęcie obszaru kulturowego*, (w:) *Planowanie społecznego rozwoju miast i społeczności terytorialnych a badania socjologiczne*, 1980, s. 70.