

Jerzy Ciabach

Właściwości i zastosowanie eterów celulozy

Ochrona Zabytków 43/4 (171), 222-224

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.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ETERÓW CELULOZY

Celuloza jest polimerem, który w każdej podstawowej jednostce strukturalnej posiada trzy grupy wodorotlenowe. Dzięki temu może ona z kwasami tworzyć estry, a z alkoholami etery. Najważniejsze estry celulozy to azotany (tzw. nitroceluloza) oraz octany (tzw. acetyloceluloza). Są one stosowane w wielu dziedzinach, w tym także w konserwacji zabytków¹. Etery celulozy można podzielić na etery proste, etery mieszane, hydroksyetry oraz etery karboksylowane. Do najważniejszych eterów prostych należy metyloceluloza, etyloceluloza oraz benzyloceluloza. Z eterów mieszanych warto wymienić etylobutylocelulozę, bardziej odporną na działanie wody niż etyloceluloza. Spośród hydroksyeterów największe znaczenie ma hydroksymetyloceluloza, hydroksyetyloceluloza oraz hydroksypropyloceluloza. Na skalę przemysłową produkowane są także hydroksyetry mieszane, np. hydroksypropylometyloceluloza. Eterem karboksylowanym o znaczeniu praktycznym jest sól sodowa karboksymetylocelulozy zwana karboksymetylocelulozą².

Metyloceluloza

Metyloceluloza jest eterem metylowym celulozy. Zależnie od stopnia zetyfikowania grup wodorotlenowych różni się trzy zasadnicze gatunki metylocelulozy: niskometylowaną, średniometylowaną oraz wysokometylowaną. Metyloceluloza niskometylowana rozpuszcza się tylko w roztworach silnych zasad, średniometylowana w wodzie, a wysokometylowana w wodzie i niektórych rozpuszczalnikach organicznych. W konserwacji zabytków stosowana jest metyloceluloza średniometylowana, taka w której 24 do 33% grup wodorotlenowych zostało przeprowadzonych w grupy metoksylowe. Poza wodą rozpuszcza się ona także w pirydynie, mieszaninie metanolu i chlorku metylenu oraz w kwasie mrówkowym i octowym. W czasie ogrzewania nie mięknie, nie uplastycznia się. Rozkład termiczny zaczyna się w temp. ok. 360°C. Metyloceluloza rozpuszcza się w wodzie powoli, silnie pęczniąc i tworząc roztwory o bardzo dużej lepkości już przy stężeniach 2-5% wag. Jest substancją obniżającą napięcie powierzchniowe wody; jej roztwory wodne silnie się pienią. W czasie przygotowywania roztworów zalecany jest następujący tok postępowania: zalanie metylocelulozy niedużą ilością gorącej wody (80-85°C), pozostawienie do spęcznienia i rozprowadzenie zimną wodą w ilości niezbędnej do uzyskaniażądanego stężenia. Unikatuwą cechą metylocelulozy jest lepsza rozpuszczalność w temperaturze pokojowej niż w wyższej od niej. Do zmiekczenia metylocelulozy (jej błony są twarde, kruche i łamliwe) stosuje się te same substancje co do zmiekczenia polialkoholu winylowego: glicerynę, glikol etylenowy, glikol propylenowy oraz poliglikole etylenowe o niewielkim stopniu polimeryzacji (ciekle). Można ją też mieszać z polimerami naturalnymi i sztucznymi rozpuszczalnymi

w wodzie, takimi jak gumy (akacjowa, arabska, traganowa i inne), skrobia i produkty jej eteryfikacji, polialkohol winylowy, polimery kwasów akrylowego i metakrylowego, hydroksypropyloceluloza, sól sodowa karboksymetylocelulozy i inne. Chłonność wody z powietrza jest w wypadku metylocelulozy znacznie większa niż w wypadku wielu innych żywic sztucznych, np. polialkoholu winylowego. Przyrost masy w powietrzu o wilgotności względnej 50, 75, lub 100% wynosi po ustaleniu się stanu równowagi 5, 10, lub 40%. Zmiękczacze takie jak gliceryna lub glikol etylenowy dodatkowo zwiększają chłonność wilgoci. Pod względem odporności na starzenie metyloceluloza przewyższa gumy, skrobię, żelatynę i inne produkty naturalne. Ustępuje jednak bardzo znacznie wielu polimerom syntetycznym. Degradacja metylocelulozy (obniżenie średniej masy cząsteczkowej) zachodzi wyraźnie pod wpływem światła, wilgoci i mikroorganizmów. Szczególnie małą trwałość mają wodne roztwory metylocelulozy. Jeśli pozostają w kontakcie z otoczeniem (np. gdy przechowuje się je w nieszczelnych naczyniach) bardzo szybko, często już po kilku dniach pokrywają się pleśnią. Należy jednak pamiętać, że właściwości metylocelulozy zależą w znacznym stopniu od jej czystości. Decydując się na zakup dla celów konserwatorskich należałoby unikać gatunków technicznych, przeznaczonych wyłącznie do celów przemysłowych, np. wyrobu klejów do tapet lub zagęszczania past usuwających powłoki olejne z metali. Metylocelulozę rozpuszczalną w wodzie stosuje się do wyrobu klejów, do stabilizacji farb i klejów emulsyjnych, jako apreturę włókienniczą oraz jako środek zagęszczający roztwory wodne. Wyroby emulsyjne zawierające metylocelulozę (pełni ona często rolę koloidu ochronnego) to na ogół wyroby tanie, którym nie stawia się zbyt dużych wymagań. Metyloceluloza pogarsza bowiem właściwości błon powstających z dyspersji wodnych polimerów. Dotyczy to głównie odporności na działanie wody i mikroorganizmów. W konserwacji zabytków stosuje się metylocelulozę do wzmocnienia papieru³, konserwacji malowideł klejowych na płótnie⁴, malowideł ściennych (spoiwo farb do punktowania)⁵, jedwabnych tkanin⁶ oraz do zagęszczania past oczyszczających (usu-

³ P. Mucci, *Re-sizing book and document paper with methylcellulose — Methocel A4C*. „Mid-Atlantic” 1976, nr 5, s. 7; M. Froehlich, *Wzmocnianie papieru roztworami metylocelulozy i jej pochodnych*. „Ochrona Zabytków” 1977, nr 1-2, s. 66; R.C. Morrison, *Aqueous adhesives for paper conservation*. „JCCM Bulletin” 1980, nr 1, s. 51.

⁴ E.J. Wołscy, *Zagadnienia konserwacji wielkich płaszczyzn malarstwa klejowego na płótnie (na przykładzie polichromii stropu kościoła w Stegnie)*. „Ochrona Zabytków” 1979, nr 2, s. 121.

⁵ E. Schaffer, *Water soluble plastics in the preservation of artifacts made of cellulose materials*. ICOM Committee for Conservation, Zagreb Meeting 1978, 78/3/7; I. Biały, M. Roznerska, *Badanie możliwości zastosowania metylocelulozy jako spoiwa farb do punktowania malowideł ściennych*. Zeszyty Naukowe UMK, seria Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 1987, nr 12, s. 45.

⁶ L. Hasschelein-Kleiner, F. Bergiers, *Influence of adhesives on the conservation of textiles*. W: *Adhesives and Consolidants*, Paris Congress 1984, IIC Preprints, s. 70.

¹ Patrz: J. Ciabach, *Właściwości i zastosowanie estrów celulozy*. „Ochrona Zabytków” 1990, nr 1.

² *Związki wielkocząsteczkowe w przemyśle skórzanym*. Warszawa 1970; *Technologia tworzyw sztucznych*. Warszawa 1981; I.S. Ochrimienko, W.W. Wiercholanecw, *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*. Warszawa 1982.

wanie farb olejnych, usuwanie produktów korozji metali, usuwanie nawarstwień gipsowych z wapieni i marmurów)⁷.

Tabela 1

Nazwy handlowe i producenci eterów celulozy

Nazwa handlowa	Rodzaj eteru	Producent
Celacol M	metyloceluloza	Courtaulds Acetate (W. Brytania)
Celacol MM	metyloceluloza wysokozmetylowana	jak wyżej
Celacol HPM	hydroksypropylo-metyloceluloza	jak wyżej
Celacol HEC	hydroksyetyloceluloza	jak wyżej
Cellofas B	karboksymetyloceluloza	ICI Ltd. (W. Brytania)
Courlose	jak wyżej	Courtaulds Acetate (W. Brytania)
Culminal	metyloceluloza	Henckel (RFN)
Glutofix	jak wyżej	Kalle AG (RFN)
Metylan	jak wyżej	Henkel (RFN)
Methocel	jak wyżej	Dow Chemical Co (USA)

Karboksymetyloceluloza

Pod nazwą karboksymetylocelulozy występują w handlu sole sodowe kwasu celulozoglikolowego, otrzymywanego z celulozy w wyniku działania kwasu chlorooctowego w środowisku zasadowym. Stopień podstawienia grup wodorotlenowych wynosi od 0,2 do 1,4 licząc na jedno ogniwo strukturalne celulozy. Z roztworów wodnych tego polimeru otrzymuje się błony mało elastyczne i silnie higroskopijne. Ich chłonność wody z powietrza o wilgotności względnej 50% dochodzi w temperaturze pokojowej do ok. 18%. Karboksymetyloceluloza rozpuszcza się zarówno w zimnej jak i ciepłej wodzie oraz wodnych roztworach niektórych cieczy organicznych (np. 50% roztworze etanolu, 40% roztworze acetonu). Można ją mieszać (w celu uplastycznienia) z glikolami i gliceryną. Wprowadzenie kwasów lub soli hydrolizujących kwaśno powoduje wytrącenie się kwasu celulozoglikolowego, nierozpuszczalnego w wodzie. Karboksymetyloceluloza jest stosowana w przemyśle górniczym (np. jako czynnik flotacyjny przy wzbogacaniu rud), chemicznym (produkcja syntetycznych środków piorących) i włókienniczym (apretura do tkanin, zagęszczanie farb drukarskich). Stawia też podstawę wielu klejów do tapet. W konserwacji zabytków karboksymetyloceluloza stosowana jest do konserwacji papieru⁸ i tkanin⁹. Jako najważniejsze zalety karboksymetylocelulozy wymienia się stabilność barwy (brak wybiyszczeń) i rozpuszczalność po długotrwałym działaniu promieniowania nadfioletowego oraz brak negatywnego oddziaływania na farby drukarskie i atramenty.

⁷ J. Krause, *Zastosowanie past oczyszczających do usuwania produktów korozji z powierzchni żelaznych obiektów zabytkowych*. Zeszyty Naukowe UMK, seria Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 1974, nr 5, s. 135.

⁸ E. Schaffer, op. cit.; K. McInnis, *Two studies in paper conservation practice*. „ICCM Bulletin” 1980, nr 2; C. Baker, *Ethyl cellulose and sodium carboxymethylcellulose: an evaluation for use in paper conservation through accelerated aging*. W: *Adhesives and Consolidants*. Paris Congres 1984, IIC Preprints, s. 55.

⁹ G.M. Lewis, N. Muir, N.S. Yates, *The link between the treatments for painting and treatments for painted textiles*. IVth International Restoration Seminar Veszprem 1983, vol. 2, s. 169.

Etyloceluloza

Etyloceluloza rozpuszcza się w acetonie, benzenie i toluenie, chlorku metylenu i innych, polarnych rozpuszczalnikach. Nie rozpuszcza się w wodzie i benzynach, silnie pęcznieje (rozpuszcza się częściowo) w alkoholach. Jest odporna na działanie roztworów kwasów i zasad, nie pleśnieje i nie gnije. W temperaturze 165-185°C (zależnie od gatunku) uplastycznia się, a powyżej 220°C ulega rozkładowi. Dobrze miesza się ze zmiękczacami, a uzyskane z niej folie posiadają dobrą wytrzymałość mechaniczną. Etylocelulozę stosuje się do wyrobu kabli, folii, farb i lakierów. W konserwacji zabytków etylocelulozę stosuje się do konserwacji papieru, jednakże na skalę dużo mniejszą niż metylocelulozę i karboksymetylocelulozę¹⁰.

Tabela 2

Lepkość wodnych roztworów różnych gatunków handlowych metylocelulozy (Celacol firmy Courtaulds Acetate Ltd)

Typ Celacolu	Lepkość (stęż. 2%, temp. 20°C), mPas
M20	17-23
M50	40-60
M100	85-115
M1000	850-1150
M5000	4000-6000
M10000	8000-12000
M30000	25000-35000 (roztwór 1 %)
M100000	50000-100000 (roztwór 1 %)

Według: *Celacol, Courlose, water-soluble cellulose ethers*.

Biuletyn firmy Courtaulds Acetate Ltd. (W. Brytania)

Hydroksyetyloceluloza

Hydroksyetylocelulozę produkuje się w dwóch odmianach: rozpuszczalnej w wodzie oraz rozpuszczalnej w lugach i rozpuszczalnikach organicznych (nierozpuszczalnej w wodzie). Polimer rozpuszczalny w wodzie stosowany jest do zagęszczania farb emulsyjnych, w procesach polimeryzacji emulsyjnej, w przemyśle włókienniczym, szklarskim i ceramicznym. Jej zastosowanie, podobnie jak etylocelulozy jest w konserwacji zabytków niewielkie¹¹.

Hydroksypropyloceluloza

Hydroksypropyloceluloza jest polimerem termoplastycznym, rozpuszczalnym w wodzie i polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Jej podstawową wadą jest wrażliwość na działanie wilgoci. Znalazła zastosowanie jako spoiwo do konsolidacji warstw malarskich na podłożu papierowym oraz tkaninach z włókien naturalnych¹².

Benzyloceluloza

Benzyloceluloza należy do eterów celulozy nierozpuszczalnych w wodzie. Rozpuszcza się jedynie w cieczach organicznych, takich jak aceton, octan etylu, dwuchloroetan, mieszanina etanolu z toluenem i inne. Posiada mierne właściwości mechaniczne (np. małą odporność na uderzenia), natomiast dobrą odporność na działanie wilgoci oraz dobre właściwości dielektryczne. Stosuje się ją do wyrobu izolacji elektrycznych, tapet zmywalnych i dających się myć papierów dekoracyjnych. Brak danych o zastosowaniu w konserwacji zabytków.

¹⁰ C. Baker, op. cit.

¹¹ E. Schaffer, op. cit.

¹² J. Hofenk de Graaff, *Hydroksypropyl cellulose, a multi-purpose conservation material*. ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981, 81/4/9.

THE PROPERTIES AND APPLICATION OF CELLULOSE ETHERS

The article discusses the features and use of artificial resins obtained by etherification of cellulose. Apart from the two generally known and frequently used ethers: methyl cellulose and carboxymethyl cellulose, other ethers were pointed out, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose

and benzyl cellulose. The commercial names and names of producers of the more important cellulose ethers were given, with literature concerning their use in the conservation of paper, natural fibre fabrics and paintings done in distemper.

Cellulose Ether	Commercial Name	Manufacturer
Methyl Cellulose	Cellulose M	ICI (Imperial Chemical Industries)
Ethyl Cellulose	Cellulose E	ICI (Imperial Chemical Industries)
Hydroxyethyl Cellulose	Cellulose HE	ICI (Imperial Chemical Industries)
Hydroxypropyl Cellulose	Cellulose HP	ICI (Imperial Chemical Industries)
Benzyl Cellulose	Cellulose B	ICI (Imperial Chemical Industries)

Cellulose Ether	Commercial Name	Manufacturer
Methyl Cellulose	Cellulose M	ICI (Imperial Chemical Industries)
Ethyl Cellulose	Cellulose E	ICI (Imperial Chemical Industries)
Hydroxyethyl Cellulose	Cellulose HE	ICI (Imperial Chemical Industries)
Hydroxypropyl Cellulose	Cellulose HP	ICI (Imperial Chemical Industries)
Benzyl Cellulose	Cellulose B	ICI (Imperial Chemical Industries)

The article discusses the features and use of artificial resins obtained by etherification of cellulose. Apart from the two generally known and frequently used ethers: methyl cellulose and carboxymethyl cellulose, other ethers were pointed out, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and benzyl cellulose. The commercial names and names of producers of the more important cellulose ethers were given, with literature concerning their use in the conservation of paper, natural fibre fabrics and paintings done in distemper.

The article discusses the features and use of artificial resins obtained by etherification of cellulose. Apart from the two generally known and frequently used ethers: methyl cellulose and carboxymethyl cellulose, other ethers were pointed out, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and benzyl cellulose. The commercial names and names of producers of the more important cellulose ethers were given, with literature concerning their use in the conservation of paper, natural fibre fabrics and paintings done in distemper.