

## Rozpustnost polymerů – podstatné kritérium pro výběr konsolidačních prostředků

Anna Fialová | VŠCHT Praha

**Abstrakt** | Výběr vhodné polymerní látky pro konsolidaci uměleckých děl závisí na mnoha faktorech jako jsou materiál a stav daného předmětu nebo klimatické podmínky. Jedním z důležitých kritérií výběru je rozpustnost polymerní látky a její případná změna v důsledku stárnutí, která ovlivňuje možnosti případného odstranění látky, a tím i určuje míru reversibility zásahu.

Pro odhadnutí, bude-li daný polymer rozpustný ve vybraném rozpouštědle, lze použít srovnání parametrů rozpustnosti. V této práci byly použity tzv. Hansenovy parametry rozpustnosti, u kterých je celkový parametr rozpustnosti stanoven na základě tří dílčích parametrů vycházejících ze tří různých typů interakcí pozorovatelných u organických látek. Dílčí parametry je možné převést na tzv. redukované parametry rozpustnosti, s jejichž pomocí lze sestavit ternární diagram (Teasův diagram). V tomto diagramu lze na základě experimentálních dat určit limitní hodnoty dílčích parametrů rozpustnosti, které musí rozpouštědlo splňovat, aby bylo schopné rozpustit danou látku. Takto sestavené Teasovy diagramy mohou být užitečnou pomůckou při výběru vhodného rozpouštědla.

Tato práce porovnává výsledky dvou experimentálních postupů, které byly použity k sestavení Teasových diagramů. Jedná se o vizuální sledování interakce vybraných akrylátových systémů s různými rozpouštědly a dále o měření tvrdosti akrylátových tablet před aplikací rozpouštědel a po ní. Na vzniklých diagramech bude předvedeno jejich možné využití v restaurátorské praxi.

## Solubility of Polymers – Essential Criteria for Selection of Consolidants

**Abstract** | Materials used for consolidation of works of art belong mainly to the synthetic organic materials nowadays. The choice of a right polymeric material for consolidation depends on many factors such as material and condition of the object and climatic conditions. There are many requirements which have to be met by the selected material. One of these requirements is the solubility of polymeric material and its eventual change caused by ageing of the polymer, as it affects the possibility of potential polymers removal.

Solubility parameters comparison can be used to estimate solubility of the polymer in the selected solvent. Hansen solubility parameters used in this research consist of three partial parameters, which can be converted into the reduced solubility parameters. These reduced parameters are necessary for the creation of a planar ternary diagrams – Teas diagrams. Teas diagrams with marked substance solubility region are an effective tool for the selection of an appropriate solvent for polymer removal and for assessing the suitability of the selected consolidation material with regard to their removability.

The results of two experimental methods used for the creation of Teas diagrams are compared in this paper. The first method is based on visual observation of interaction between the selected acrylic polymers and twenty solvents while the second method is based on hardness measurement of acrylic samples before and after the application of solvents. The diagrams created in this way will demonstrate their prospective use in the restoration practice.

## 1. Úvod

Konsolidační prostředky používané v průběhu let zahrnují širokou škálu organických i anorganických materiálů. V dnešní době převažuje aplikace organických, synteticky připravených látek, jejichž různé složení a odlišné vlastnosti umožňují vybrat vhodný konsolidační prostředek vzhledem k materiálu a stavu konsolidovaného předmětu a v závislosti na klimatických podmínkách a na možnostech aplikace vybrané látky. Vybraný konsolidační prostředek musí splňovat řadu požadavků od dostatečného zlepšení fyzikálních vlastností ošetřovaného předmětu, přes neškodnost vůči materiálům konsolidovaného objektu, dobrou penetrační schopnost a odolnost vůči povětrnostním podmínkám, až po minimální změnu vzhledu předmětu po aplikaci konsolidantu. V neposlední řadě je také důležitým kritériem míra reversibility konzervátorského zásahu, která závisí na rozpustnosti aplikované polymerní látky a její případné změně v důsledku stárnutí polymeru.<sup>1</sup> Pokud jsou známy možnosti odstranitelnosti zvažovaných konsolidačních přípravků, lze při výběru konsolidantu zohlednit škodlivost použitelných rozpouštědel vůči materiálu konsolidovaného předmětu.

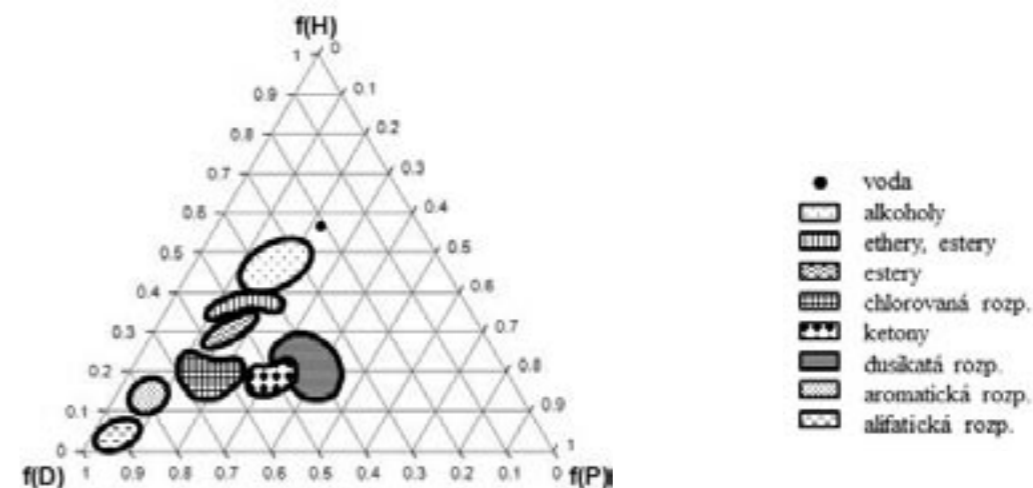
Rozpustnost polymerních látek lze určit experimentálně pomocí vzorku polymeru a sady rozpouštědel, ale lze ji i odhadnout teoreticky pomocí parametrů rozpustnosti, pokud jsou pro daný polymer známy. Parametr rozpustnosti byl prvně definován pány Hildebrandem a Scottem jakožto odmocnina z hustoty kohezní energie, tj. odmocnina z výparné vnitřní energie objemové jednotky kapaliny.<sup>2,3</sup> Následně bylo vypracováno množství systémů, které skládají celkový parametr rozpustnosti z jednotlivých dílčích parametrů odvíjejících se od různých interakcí molekul. V této práci byl

použit systém navržený panem Hansenem, který vychází z předpokladu, že celková kohezní energie molekuly se skládá z několika příspěvků daných různými typy interakcí probíhajících v organických materiálech. Celkový parametr rozpustnosti je pak funkcí tří dílčích parametrů – disperzního ( $\delta_D$ ), polárního ( $\delta_P$ ) a parametru vodíkových vazeb ( $\delta_H$ ). Výhodou Hansenových parametrů rozpustnosti je existence souboru dat pro více než tisíc látek a dále možnost stanovení Hansenových parametrů rozpustnosti i v případě směsí, kdy jsou dílčí parametry směsi lineární funkcí objemového zlomku a dílčích parametrů jednotlivých složek. Předpokladem pro platnost tohoto vztahu je nulová změna objemu při směšování složek.<sup>3,4</sup>

Přes nepopiratelné výhody numerických dat je pro rychlé srovnání rozpustnosti dvou a více látek lepší grafické znázornění Hansenových parametrů rozpustnosti pomocí Teasových diagramů. Aby bylo možno tyto ternární diagramy sestavit, je nejprve nutné převést jednotlivé Hansenovy parametry na redukované (Teasovy) parametry rozpustnosti podle vztahu

$$f_x = \delta_x / (\delta_D + \delta_P + \delta_H),$$

kde  $f_x$  je redukovaný parametr zvoleného dílčího parametru rozpustnosti  $\delta_x$  a  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  a  $\delta_H$  jsou dílčí parametry rozpustnosti. Vrcholy Teasova diagramu pak odpovídají jednotlivým redukovaným parametrům, jednotlivé strany diagramu udávají poměr mezi dvěma redukovanými parametry a vnitřní body diagramu vyjadřují vzájemný poměr všech tří redukovaných parametrů. Na základě znalosti Hansenových parametrů tak lze v Teasově diagramu vyznačit pozici libovolných látek nebo určit oblast hodnot parametrů rozpustnosti určité skupiny látek, jako jsou například různé skupiny rozpouštědel (Obr. 1).<sup>5,6</sup>



Obr. 1 Teasův diagram s vyznačenými oblastmi parametrů rozpustnosti různých skupin rozpouštědel

V tomto příspěvku jsou porovnány dvě experimentální metody použité k sestavení Teasových diagramů s vyznačenými oblastmi rozpustnosti čtyř různých akrylátových systémů. První metoda spočívá ve vizuálním sledování interakce polymerních filmů s dvaceti různými rozpouštědly v uzavřených vialkách, v rámci druhé metody byla měřena tvrdost připravených polymerních tablet před aplikací rozpouštědla a po ní. Na sestavených diagramech bude demonstrována možnost jejich využití v restaurátorské praxi.

## 2. Sestavení Teasových diagramů

Teasovy diagramy s vyznačenou oblastí rozpustnosti byly připraveny pro tři akrylátové disperze Disapol M 1-40, Dispersion K9 a Sokrat 2403 LX a roztok Paraloidu B72 v toluenu. Přesné složení testovaných systémů je uvedené v tabulce 1.

	složení	výrobce
Disapol M 1-40	vodná disperze polymethylmetakrylátu a alkalického polymetakrylanu změkčeného dibutylftalátem	Lučební závody Draslovka Kolín
Dispersion K9	akrylátová disperze, přesné složení výrobcem neuvedeno	Kremer Pigmente
Sokrat 2403 LX	vodná disperze styrenakrylátového kopolymeru	Chemické závody Sokolov
Paraloid B72	kopolymer methylakrylát/ethylmethakrylát (30:70 hm. %)	Rohm&Haas

Tab. 1 Složení testovaných polymerních systémů

rozpuštěný polymer	Po 24 h polymerní film zcela rozpuštěný, na dně vialky žádné zbytky.	●
zbotnalý polymer	Po 24 h okem viditelný nárůst objemu polymerního filmu.	●
změna optických vlastností filmu	Po 24 h patrný zákal polymerního filmu bez viditelné změny objemu.	●
beze změny	Po 24 h film bez pozorovatelné změny.	●

Tab. 2 Jednotlivé kategorie vlivu rozpouštědel na polymerní filmy, jejich charakterizace a značky použité v Teasových diagramech.

### 2.1. Vizuální hodnocení interakce polymer-rozpouštědlo

Pro vizuální hodnocení interakce byly připraveny polymerní vzorky v podobě tenkých filmů, polovina z nich byla podrobena umělému stárnutí po dobu 21 dnů při teplotě 40 °C, 100 % RV a osvětlení UV záření o intenzitě 1 W.m<sup>-2</sup>. K připraveným vzorkům bylo přidáno konstantní množství rozpouštědla a po 24 h byl zhodnocen stav polymerního filmu. Vliv rozpouštědla na polymer byl zařazen do jedné ze čtyř vizuálně rozlišitelných kategorií (Tab. 2).

U nestárnutých vzorků Disapolu M 1-40 lze v Teasově diagramu vyznačovat oblast botnání a oblast změny optických vlastností polymerního filmu (Obr. 2a). Tyto oblasti nejsou striktně oddělené, naopak se prolínají. Z použitých rozpouštědel pouze toluen a p-xylen nevykazovaly žádný vizuálně pozorovatelný vliv na polymerní filmy. Po umělém stárnutí je patrná výrazná změna diagramu, zcela mizí oblast botnání polymeru a rozšiřuje se oblast

změny vzhledu (Obr. 2b). Kromě toluenu a p-xylynu nemají na stárnuté vzorky žádný vizuálně pozorovatelný vliv také hexan a cyklohexan.

Nestárnutý polymerní systém Dispersion K9 má Teasův diagram velmi podobný nestárnutému Disapolu M 1-40, pouze oblast botnání polymeru je jednoznačně ohraničená (Obr. 3a). Všechna rozpouštědla, která nestárnutý polymer nebotnají, vyvolávají změnu jeho optických vlastností. Vzorky podrobené umělému stárnutí vykazují až na jednu výjimku stejné chování jako před stárnutím (Obr. 3b). Touto výjimkou je interakce s hexan-1-olem, který u stárnutého polymeru vyvolá pouze změnu vzhledu filmu.

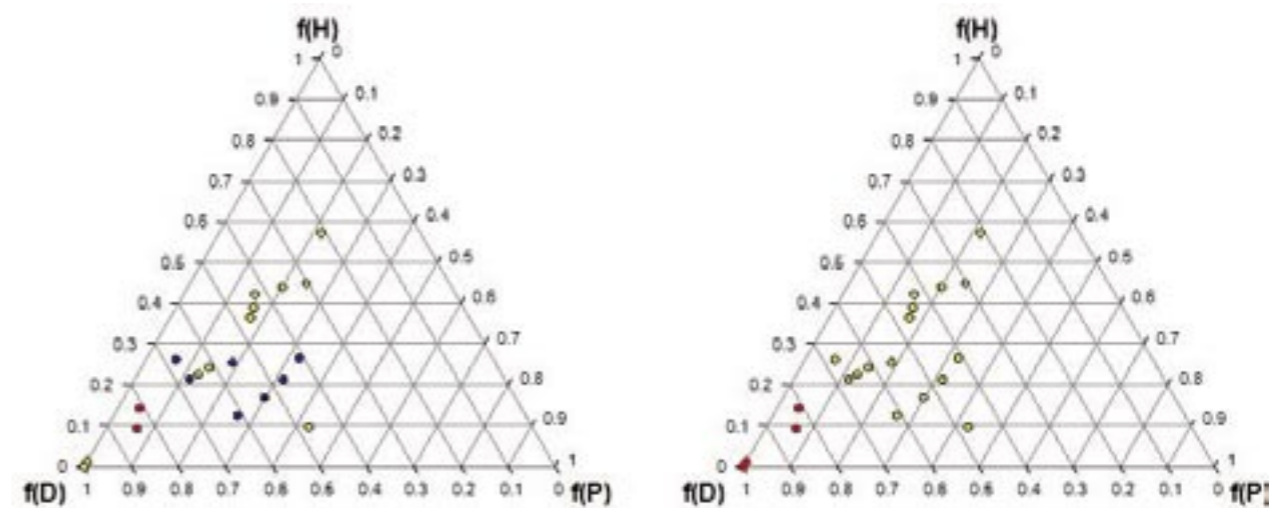
Teasův diagram sestavený pro nestárnutý Sokrat 2403 LX vykazuje obdobnou oblast botnání jako předchozí dva polymerní systémy (Obr. 4a). Odlišný je vliv zbylých rozpouštědel, která nevyvolávají ani změnu optických vlastností polymerního filmu. Po umělém stárnutí prokazovaly vzorky téměř totožné chování (Obr. 4b), změna byla patrná

pouze u methanolu, který vyvolal změnu optických vlastností filmu, a cyklohexanu, který byl schopen stárnutý polymerní film nabobtnat.

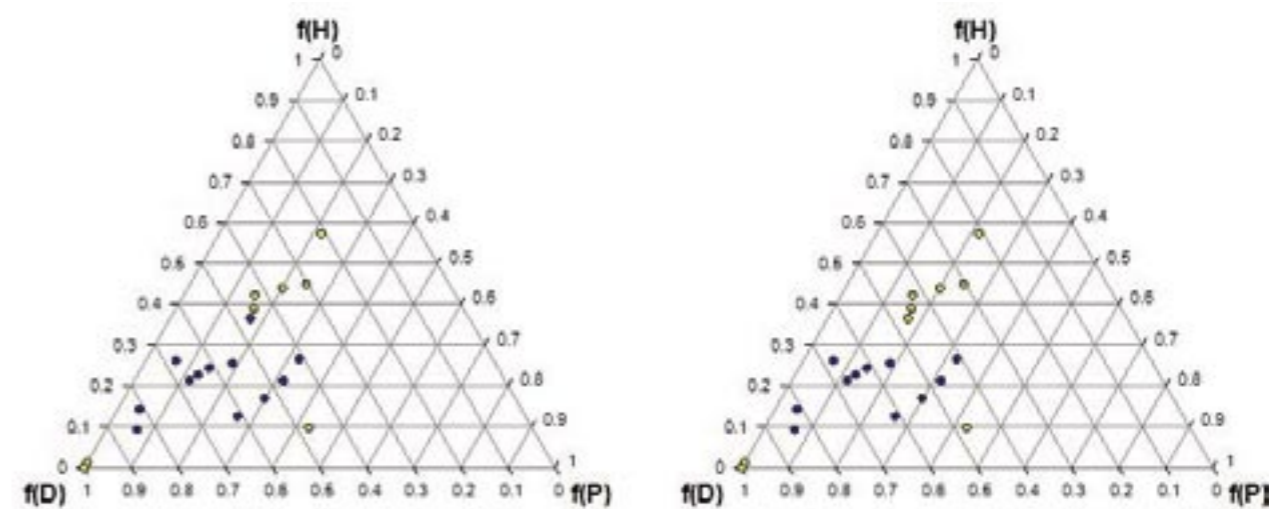
V Teasově diagramu sestaveném pro Paraloid B72 je patrná poměrně široká oblast rozpustnosti polymeru, zároveň lze v oblasti nízkomolekulárních alkoholů pozorovat oblast botnání polymeru (Obr. 5a). U vzorků vystavených umělému stárnutí lze pozorovat rozšíření oblasti rozpustnosti polymeru i do oblasti diagramu, která odpovídá alkoholům, zatímco oblast botnání zcela zmizela (Obr. 5b). Výjimku u stárnutých vzorků tvoří hexanol, který nevykazoval žádný vizuálně rozpoznatelný vliv.

### 2.2. Měření tvrdosti polymerních tablet

Pro tuto metodu byly připraveny polymerní tablety o tloušťce 5 mm, jejichž tvrdost byla změněna tvrdoměrem Shore A. Rozpouštědla byla na tyto tablety aplikována v podobě obkladu z nasycené celulosové drti Arbocel separovaného od povrchu



Obr. 2 Teasův diagram Disapolu M 1-40, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b)



Obr. 3 Teasův diagram Dispersion K9, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b)

tablet netkanou textilií. Aplikační doba byla 15 min, ihned po sejmutí obkladů bylo provedeno měření tvrdosti polymerů. Vliv rozpouštědel byl hodnocen podle toho, jestli došlo nebo nedošlo k prokazatelné změně tvrdosti tablet, označení vlivu rozpouštědel v Teasových diagramech je uvedeno v tabulce 3.

měřitelná změna tvrdosti polymerních tablet	●
neměřitelná změna tvrdosti	X

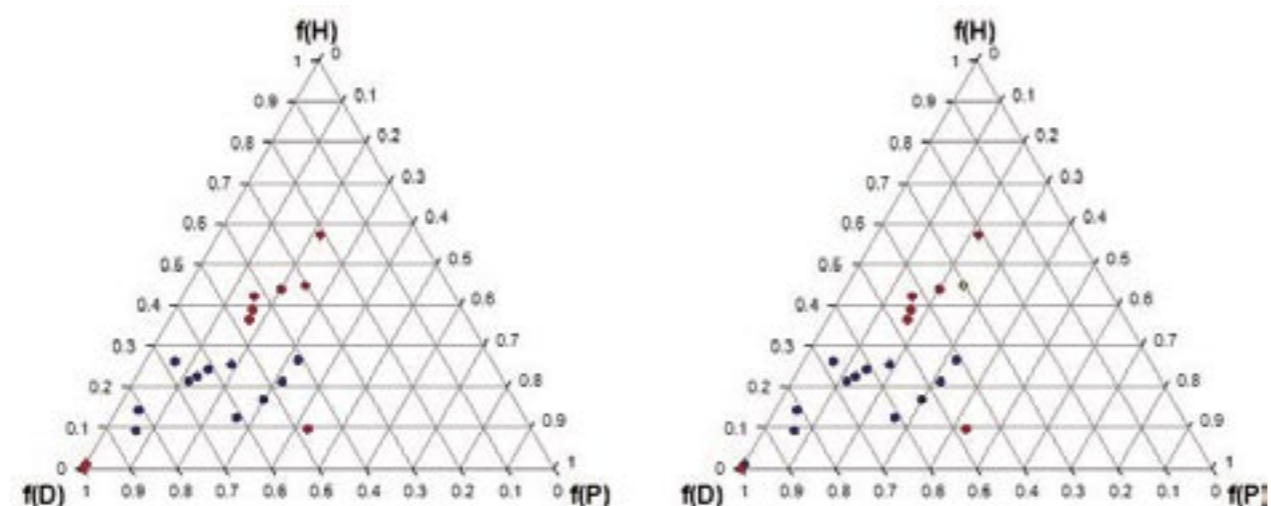
Tab. 3 Označení vlivu rozpouštědel na tvrdost polymerních tablet v Teasových diagramech.

Měření změny tvrdosti polymerních tablet Disapolu M 1-40 umožnilo sestavit Teasův diagram se dvěma oblastmi poklesu tvrdosti (Obr. 6). První pokrývá oblast botnání polymeru získanou pomocí

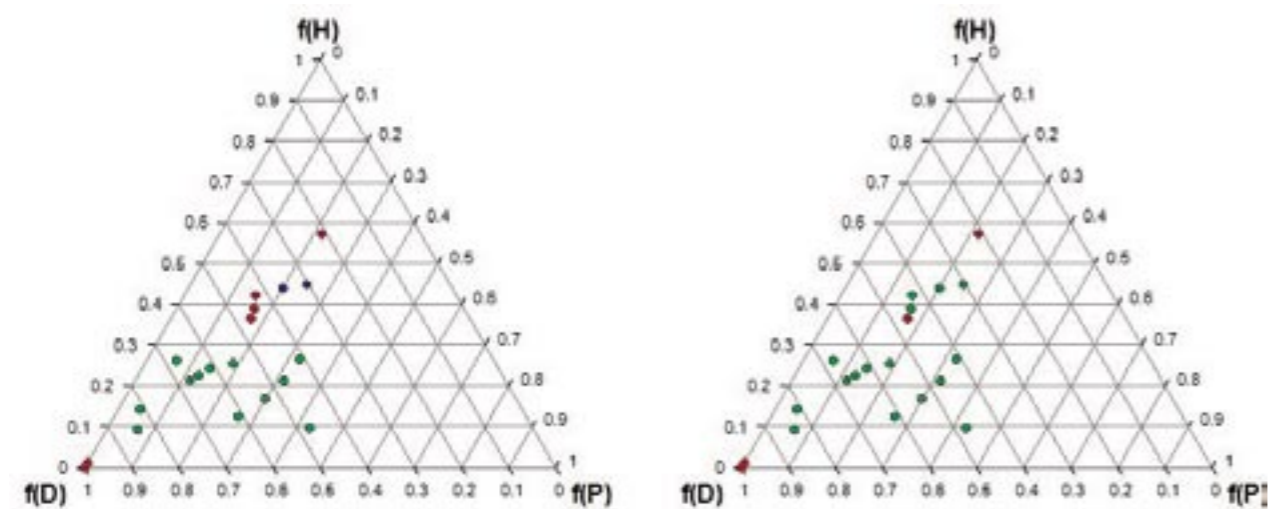
vizuálního hodnocení vzorků, druhá se vyskytuje v oblasti nízkomolekulárních alkoholů, což může být způsobeno přítomností aditiv přidávaných do polymerní disperze pro její stabilizaci.

Pro Dispersion K9 se pomocí měření změny tvrdosti dal sestavit Teasův diagram, který prakticky odpovídá diagramu získanému metodou vizuálního hodnocení polymerů, oblast poklesu tvrdosti polymerních tablet je téměř totožná s oblastí botnání polymeru (Obr. 7). Jedinou výjimku tvoří methanol, který způsobuje měřitelný pokles tvrdosti polymeru, ale ne vizuálně pozorovatelné botnání. Příčinou opět mohou být aditiva v disperzi.

Obdobného výsledku bylo dosaženo i v případě poslední polymerní disperze Sokratu 2403 LX, oblast botnání polymeru stanovená vizuálně splývá s oblastí poklesu tvrdosti polymerních tablet (Obr. 8). Pokles tvrdosti způsobují navíc i nebotnající butan-1-ol a cyklohexan, příčinu lze opět hledat v přítomnosti aditiv.



Obr. 4 Teasův diagram Sokratu 2403 LX, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b)



Obr. 5 Teasův diagram Paraloidu B72, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b)

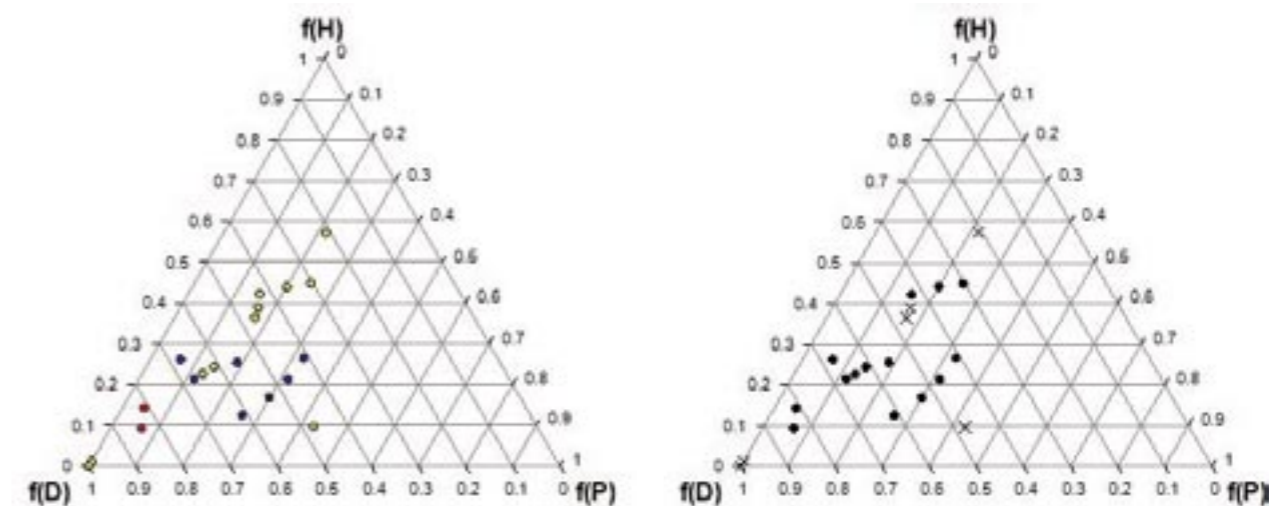
Pro Paraloid B72 se metoda měření změny tvrdosti polymerních tablet ukázala jako nevhodná, z výsledků měření nešlo v Teasově diagramu vyznačit jasnou oblast rozpustnosti polymeru (Obr. 9). Rozpouštědla, která způsobila měřitelný pokles tvrdosti polymeru, nedosahují počtu rozpouštědel, která jsou schopná podle vizuálního hodnocení Paraloid B72 rozpustit. V některých případech se ani nejedná o stejná rozpouštědla.

### 3. Využití Teasových diagramů

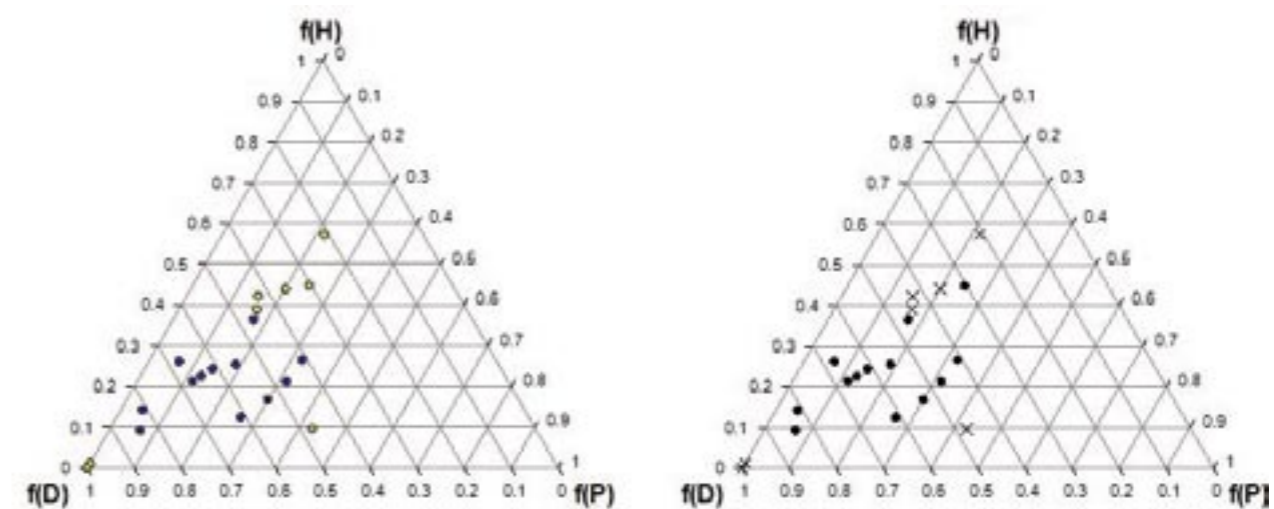
Základním přínosem dobře sestaveného Teasova diagramu pro konkrétní polymer je možnost odhadnutí vhodných rozpouštědel pro jeho odstranění. Pokud jsou dostupné Teasovy diagramy pro různě stárnutý polymer a pokud je na nich patrný posun oblastí rozpustnosti v důsledku degradace polymeru, lze na základě míry degradace odstra-

ňovaného polymeru odhadnout typ rozpouštědel, který by měl být vyzkoušen v praxi přednostně. Teasovy diagramy lze využít i při odstraňování směsí polymerů, porovnáním oblastí rozpustnosti jednotlivých složek se dá jednoduše zjistit, jestli v některé z oblastí Teasova diagramu dochází k jejich průniku, a tudíž jestli stačí použít jeden typ rozpouštědla nebo více. Stejněho principu se dá využít i v případě, že je potřeba odstranit jeden polymer, ale zároveň je žádoucí jinou polymerní vrstvu co nejméně narušit, v takovém případě se ovšem hledá rozpouštědlo mimo průnik oblastí rozpustnosti.

V některých případech může z Teasova diagramu vyplývat jako nejlepší možnost rozpouštědlo, které z různých praktických důvodů nelze použít. V takové situaci lze využít aditivitu parametrů rozpustnosti, na jejímž základě lze vybrané rozpouštědlo nahradit směsí jiných, kupříkladu méně toxických rozpouštědel tak, aby výsledná směs měla požadované parametry rozpustnosti. Jako příklad



Obr. 6 Srovnání Teasových diagramů sestavených pro Disapol M 1-40 vizuální metodou (vlevo) a metodou měření změny tvrdosti (vpravo).



Obr. 7 Srovnání Teasových diagramů sestavených pro Dispersion K9 vizuální metodou (vlevo) a metodou měření změny tvrdosti (vpravo).

bude uvedena náhrada chloroformu směsí p-xylynu a diethyletheru. Základní vztah pro výpočet parametrů rozpustnosti směsi je

$$\delta = \sum \varphi_i \delta_i \text{ pozn.: }^3,$$

kde  $\delta$  je libovolný dílčí parametr rozpustnosti složky a  $\varphi$  je objemový zlomek složky. Pokud jsou známy požadované parametry rozpustnosti a ne výchozí složení směsi, lze v případě binárních směsí tento vztah upravit do podoby

$$\varphi' = \frac{\delta_D'' - f_D \cdot \sum \delta_i''}{f_D \cdot (\sum \delta_i' - \sum \delta_i'') - \delta_D' + \delta_D''}$$

kde  $\varphi'$  je objemový zlomek první složky směsi,  $\delta_i$  resp.  $\delta_i'$  jsou dílčími parametry rozpustnosti první, resp. druhé složky, a  $f$  je požadovaný redukováný parametr rozpustnosti směsi. Patříčnou úpravou vzorce lze k výpočtu objemového zlomku složky použít

nejen disperzní redukováný parametr, ale i polární a redukováný parametr vodíkových vazeb. Pomocí těchto výpočtů by složení vzorové směsi se stejnými parametry rozpustnosti, jako má chloroform, bylo 15,32 obj. % p-xylynu a 84,68 obj. % diethyletheru.

#### 4. Závěr

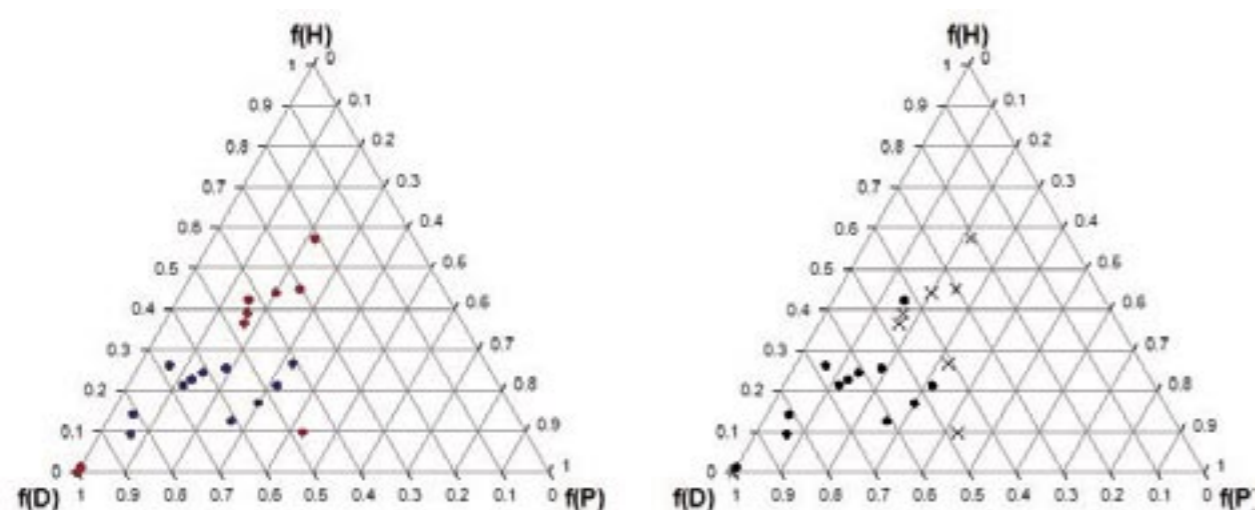
Obě zkoušené metody se ukázaly jako použitelné pro sestavení Teasových diagramů vybraných akrylátových systémů, ale nebylo u všech vzorků dosaženo stejného výsledku. V případě polymerních disperzí nebyla prakticky pozorována změna diagramu v závislosti na umělém stárnutí vzorků a výsledky získané vizuálním hodnocením korespondovaly s výsledky získanými metodou měření změny tvrdosti polymerních tablet. V případě polymeru aplikovaného v roztoku byly pomocí vizuálního hodnocení

sestaveny přehledné diagramy, na nichž byla patrná změna rozpustnosti polymeru po umělém stárnutí. Tyto výsledky ale nebyly metodou měření změny tvrdosti potvrzeny.

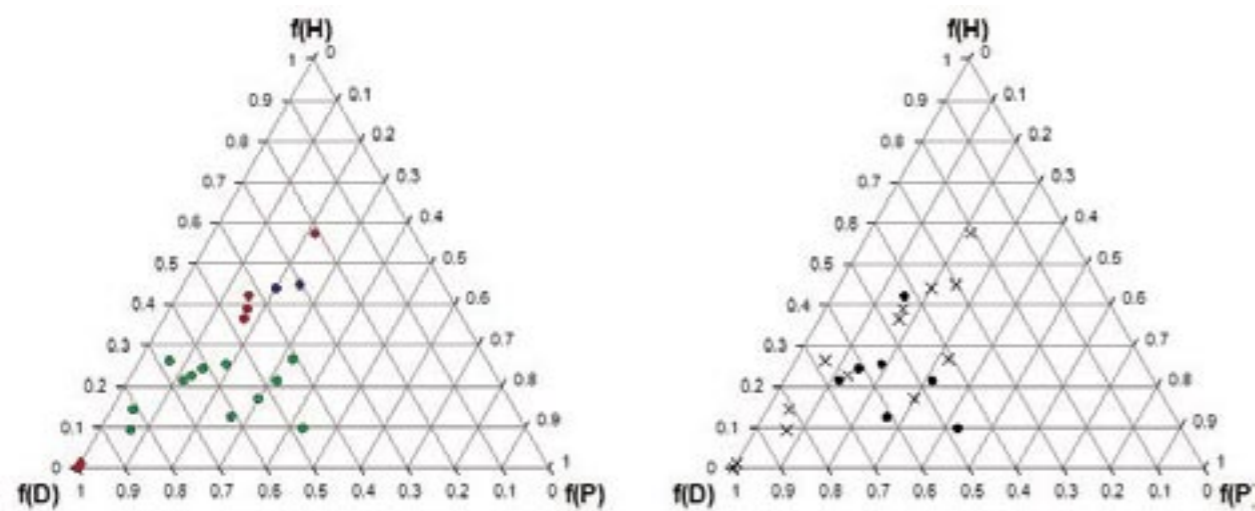
Relativní snadnost sestavení Teasových diagramů a jejich široká škála využití z nich dělají užitečné nástroje použitelné v restaurátorské praxi.

#### PRAMENY

- 1 | Kotlík, P. *Stavební materiály historických objektů*. 1st ed. Praha, 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- 2 | Meissner, B., Zilvar, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha, 1987.
- 3 | Hansen, Ch. *Hansen Solubility Parameters*. CRC Press, 2000. ISBN 978-0-8493-1525-1.
- 4 | Berti, D., Lo Nostro, P. *Cleaning I: Solvents and Solutions*. In Baglioni, P., Chelazzi, D. (ed.). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. 2013, p. 93–123. ISBN 978-1-84973-566-7.
- 5 | Carretti, E., Dei, L. *Cleaning I: Application*. In Baglioni, P., Chelazzi, D. (ed.). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. 2013, p. 124–146. ISBN 978-1-84973-566-7.
- 6 | Fardia, T., Stefanisa, E., Panayiotou, C., Abbott, S., van Loon, S. *Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: A novel methodology towards critical solvent selection*. *Journal of Cultural Heritage*, 2014, vol. 15, no. 6, p. 583–594. DOI: 10.1016/j.culher.2013.11.006.



Obr. 8 Srovnání Teasových diagramů sestavených pro Sokrat 2403 LX vizuální metodou (vlevo) a metodou měření změny tvrdosti (vpravo).



Obr. 9 Srovnání Teasových diagramů sestavených pro Paraloid B72 vizuální metodou (vlevo) a metodou měření změny tvrdosti (vpravo).