



A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN RESTAURAREA OPERELOR DE ARTĂ

Oana-Mara GUI, Violeta POPESCU

POLYMERIC MATERIALS EMPLOYED IN ARTWORK RESTORATION

The paper presents a review of some of the most common polymeric materials that have been employed in artwork restoration on a large scale. Such materials have been primarily introduced in the field of cultural heritage conservation and restoration as consolidates but proved to drastically alter their initial properties due to natural ageing and interactions with external factors and/or the consolidated substrate. The main alterations observed in over 20 years of use, with possible causes and mechanisms of deterioration are outlined in this literature study.

Keywords: polymers, natural aging, photo oxidation, surface morphology changes

Cuvinte cheie: polimeri, îmbătrânire naturală, foto-oxidare, modificarea morfologiei suprafeței

1. Introducere

Diverse clase de polimeri au fost intens utilizate în restaurarea operelor de artă, în special a monumentelor de piatră, începând cu anii '70. Materialele polimerice ar fi trebuit să aibă rolul de consolidant, iar în momentul aplicării pe suprafața unui obiect/monument deteriorat, ar fi trebuit să-i încetinească sau chiar să-i stopeze deteriorarea, oferindu-i protecție împotriva factorilor externi [1, 2].

De la începuturile restaurării moderne (anii '80) consolidarea operelor de artă cu polimeri sintetici a vizat aplicarea diverselor produse comerciale pe bază de rășini acrilice, vinilice sau policetone [3] (produse precum Paraloid B-72¹, Paraloid B-67, Acriloid AC33², MS2A³). Ulterior, produse pe bază de polisiloxani au fost introduse atât pentru consolidarea monumentelor, cât și pentru protecția suprafețelor împotriva umidității excesive. Inițial pentru acestea s-au efectuat diverse teste pentru a le evalua proprietățile fizico-chimice, în vederea aplicării lor în tratamentele de conservare-restaurare, cum ar fi determinarea volumului porilor deschiși înainte și după aplicarea polimerilor, determinarea cantității de apă absorbite înainte și după tratament [4].

Literatura de specialitate documentează și aplicarea, pentru protecția monumentelor, a unor amestecuri de polimeri acrilici cu polisiloxani (diverse produse comerciale ca Dri Film 104) încă din anii '70 [5], considerându-se la vremea respectivă că un asemenea tratament ar asigura în același timp o consolidare a stratului extern, de culoare, dar și o protecție împotriva apei și umidității excesive (cauze principale ale degradării [6, 7]). În toate cazurile, dezideratul era obținerea unei consolidări de durată, polimerii aplicați trebuind să nu-și modifice proprietățile în timp.

Inițial, evaluarea tratamentului cu aceste produse s-a bazat pe proprietățile fizice și chimice ale polimerilor din compoziție, principala condiție în alegerea unui anumit consolidant fiind o mare stabilitate a acestuia în timp și o bună solubilitate în solvenții organici folosiți uzual în restaurare [8].

2. Aspecte generale privind îmbătrânirea și deteriorarea polimerilor utilizați în restaurare

În cazul majorității polimerilor, îmbătrânirea este accelerată de factorii de mediu (acțiunea apei, variațiile periodice de temperatură, acțiunea radiațiilor (ultraviolete, în special)). Fenomenul se concretizează prin pierderea proprietăților mecanice și fizice, cu precădere a celor optice: polimerii îngălbenesc, își pierd transparența.

¹ În general metacrilat de etil (EMA) și acrilat de metil (MA) în diverse proporții, poate apărea în unele produse și *i*-butil-metacrilat (*i*BMA); produsele sunt distribuite de Rohm&Haaas, Germania. Paraloid B-72 este un copolimer pe bază de EMA: MA= 70:30, iar Paraloid B-67 are în compoziție doar *i*BMA.

² Copolimer pe bază de *n*-butil-metacrilat: *i*-butil-metacrilat= 50: 50.

³ Rășină obținută în urma reacției de policondensare a metil-ciclohexanonei, dezvoltată și comercializată de BASF Germania și Howards, Marea Britanie [3].

În funcție de structura lor, și de tipul merilor constituenți, polimerii pot să fie mai susceptibili la acțiunea unor anumiți factori [9]: umiditate, efectul combinat al oxigenului și a radiațiilor ultraviolete, acțiunea diferiții oxizi și radicali din noxele provenite de la arderea combustibililor (în special SO_2 [10,11], NO_2).

Îmbătrânirea polimerilor utilizați drept consolidanți sau ca vernis protector se manifestă nu doar prin efecte optice de nedorit (opacizare, îngălbenire), dar pierderea proprietăților mecanice duce la fragilizarea substratului pe care au fost aplicați, și implicit la pierderea de material (pictură).

3. Procese de oxidare

M. Favaro și colaboratorii săi descriu pe larg fenomenele observate în cazul degradării monumentelor de piatră consolidate cu diverși polimeri acrilici și rășini siloxanice [12, 13]. Astfel, analizând fragmente prelevate din fațada bazilicii San Marco din Veneția, consolidată în anii '80 cu amestecul BC (Bologna Cocktail, amestec de Paraloid B72 cu polisiloxani), dar și din statuile ce încadrau poarta centrală a Palatului Ducal din Veneția, grupul de cercetare a observat în primul rând o separare a compușilor din amestecul inițial, cu o localizare a polisiloxanului în stratul inferior, distribuit între porii materialului de consolidat, pe când rășina acrilică migrează spre

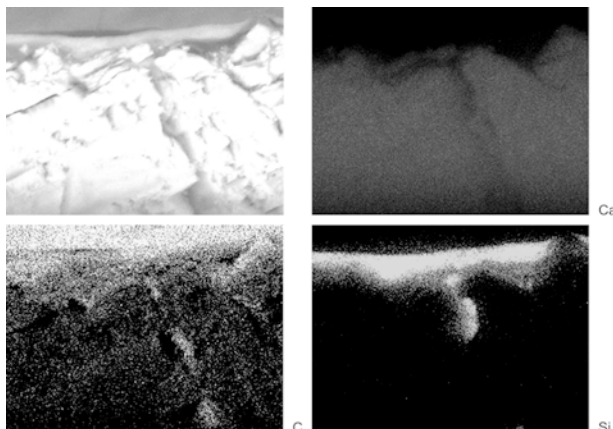


Fig. 1 Secțiune într-un fragment de marmură consolidat cu BC (mărire 500x), respectiv distribuția Ca, C (corespunzător componente acrilice) și Si (corespunzător siloxanului) pe același fragment, după analiza SEM-EDX, după Caretti [12]

suprafață, formând un film compact.

În același timp se remarcă o scădere pronunțată a solubilității polimerilor. Aceasta se explică, în cazul componentei acrilice a amestecului, prin reticularea extinsă indusă de formarea, într-o primă etapă, a radicalilor în urma proceselor de foto-oxidare, iar într-o etapă succesivă, a inițierii reacțiilor de polimerizare de către acești radicali. Componenta siloxanică reticulează și ea în timp, formând un strat compact. Doar în zona intermediară se observă înglobarea selectivă, în rețeaua formată de polisiloxan, a macromoleculilor de poli-acrilat. Reticularea este atât de extinsă încât în spectrul IR al fracțiilor solubile extrase nu mai apare niciun maxim de absorbție specific legăturii Si-C, din grupările Si-CH₃ ale compusului siloxanic, demonstrând că reticularea se extinde în aproape toată masa polisiloxanului.

Pentru componenta acrilică, spectrele IR înregistrate prezentau o creștere a benzilor din regiunea 3600-3100 cm⁻¹ (specifice grupărilor hidroxil), și lărgirea maximului de absorbție de la circa 1730 cm⁻¹, corespunzător absorbției în domeniul IR a grupării carbonil. S-a făcut presupunerea (confirmată și de analize complementare) că îmbătrânirea duce la apariția unor acizi carboxilici și hidroxiperoxizi, precum și la apariția grupărilor hidroxil, rezultate în urma unor reacții radicalice. Analizele au confirmat și prezența de γ -lactone, formate prin ciclizarea dintre atomii de carbon terțiari ai catenei principale a poli-acrilatilor și grupările esterice din catenele laterale (reacție în general catalizată de procese de foto-oxidare, mecanismul de reacție fiind și în acest caz unul radicalic).

Concomitent, apare și scindarea catenelor principale, confirmată de înregistrarea unor compuși cu masă moleculară relativ mică, procesul fiind în competiție cu reacția de reticulare descrisă anterior. La interfața substrat istoric/aer umed, sistemul CaCO₃- H₂O-CO₂ favorizează inclusiv hidroliza grupărilor esterice din catenele laterale. Investigațiile au demonstrat și o dependență a gradului de degradare al polimerilor atât față de compoziția substratului pe care amestecul a fost aplicat (studiile efectuate ulterior de către Pinna și colaboratorii săi confirmă accelerarea degradării polisiloxanilor în prezența unei concentrații ridicate de NaCl în substrat [15]), cât și față de grosimea stratului de consolidant.

Mai mult, măsurând porozitatea fragmentelor pe care fusese aplicat consolidantul, s-a remarcat pierderea totală a eficienței acestuia după circa 30 de ani: porozitatea fragmentelor neconsolidate și degradate în urma proceselor naturale de îmbătrânire era mai mică decât porozitatea fragmentelor pe care fuseseră aplicați polimerii.

S-a dedus că prin pierderea elasticității consolidanților în urma reticulării se introduc tensiuni suplimentare în substratul pe care aceștia sunt aplicați, tensiuni care în timp conduc la apariția unor micro-fisuri (ipoteza fiind confirmată și de alte studii de specialitate [16-18]).

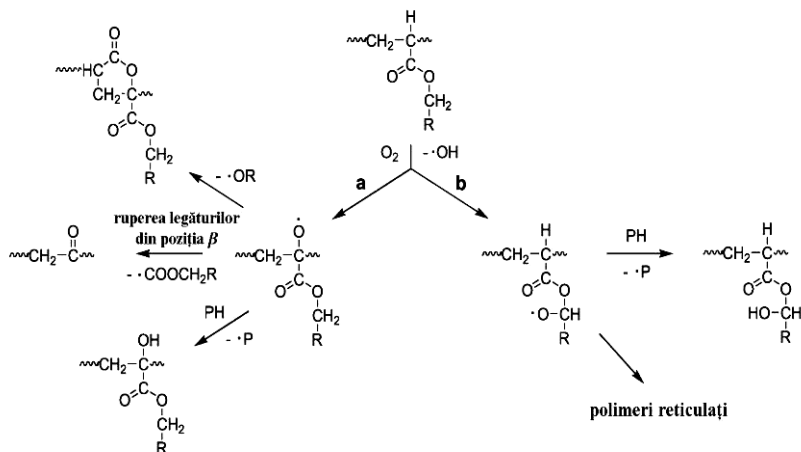


Fig. 2 Schema proceselor de oxidare ale polimerilor acrilici utilizați în restaurare, după Lazzari și Scalarone [14]

4. Modificarea morfologiei suprafeței în urma îmbătrânirii

O altă problemă semnalată de cercetători este modificarea morfologiei suprafeței pe care acești polimeri sunt aplicați, atât în momentul realizării consolidării cât și după îmbătrânirea lor. Carretti și Dei au observat în urma analizelor de microscopie electronică de baleiaj (SEM) o modificare a rugozității suprafeței substratului original la aplicarea diverselor rășini acrilice testate [19]. Copolimerii dizolvați în solvenți organici (xilen) precum Paraloid B-72 sau Elvacite 2046 (având la bază acrilat de etil: metacrilat de metil = 60:40) au format un film omogen pe suprafața aplicată și au redus rugozitatea acestuia, modificând prin aceasta dispersia și reflexia radiației vizibile incidente și implicit, alterând percepția culorilor. Copolimerii aplicați sub formă de emulsie apoasă, ca de exemplu Primal AC33 au dus în schimb la o creștere a rugozității, prin formarea de insule de polimer pe suprafața materialului pe care a fost aplicat. Ropret și colaboratorii săi au observat, cu ajutorul microscopului electronic, și apariția de micro-fisuri

la suprafața produselor polimerice comerciale Primal AC33 și Paraloid B-72, odată cu îmbătrânirea acestora [16]. Grupul de cercetare a atribuit fenomenul de degradare mecanică schimbărilor ce se petrec în interiorul macromoleculilor copolimerilor, mai precis au corelat scindarea catenelor principale ale macromoleculilor și formarea de polimeri cu masă moleculară mai mică cu apariția de tensiuni interne și fisurarea observată a filmului.

Îmbătrânirea polimerilor duce și la modificarea proprietăților optice, prin pierderea transparenței și apariția îngălbenirii. Feller și colaboratorii au studiat comportamentul la îmbătrânire a două produse comerciale utilizate în restaurare, Butwar B-79 și Mowital, și au putut corela îngălbenirea acestora cu procesele de foto-oxidare care au loc în macromoleculile polimerilor [20]. Practic, nu s-au înregistrat schimbări majore de culoare înainte de scindarea, sub influența radiației electromagnetice incidente pe suprafață, a catenelor principale pentru cel puțin 20 % dintre macromolecule.

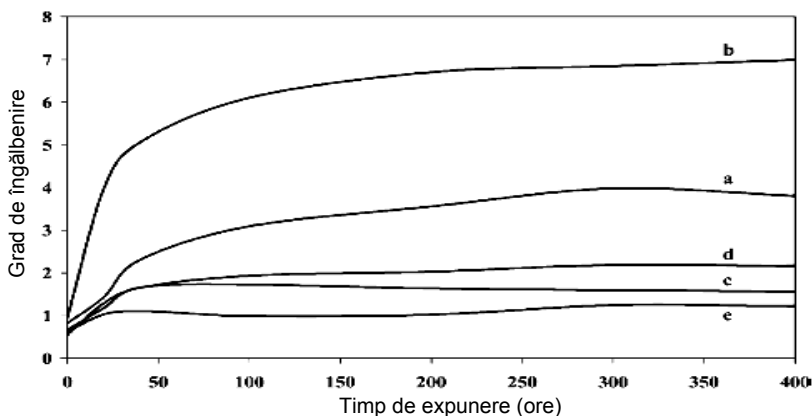


Fig. 3 Reprezentarea gradului de îngălbenire a unor polimeri acrilici în funcție de timpul de expunere la radiație UV-Vis la îmbătrânire artificială:
(a) Primal AC33, (b) Primal B-60A, (c) Acrilem IC15, (d) Acrilem IC79, (e) Acrilem IC79-A. Preluat după Cocca și colaboratorii săi [21]

Cercetătorii au mai demonstrat și că procesul de degradare este accelerat de componenta UV a radiației electromagnetice ce ajunge pe suprafața tratată cu polimeri.

Grupul de cercetare condus de M. Cocca a testat mai multe produse comerciale pe bază de poli-etil-acrilat-metilmetacrilat (Acrilem IC15, Acrilem IC79, Primal B-60A, Primal AC33) [22]. Din măsurătorile

de absorbanță, efectuate pe parcursul îmbătrânirii probelor, s-a putut calcula efectiv gradul de îngălbenire al filmelor polimerice testate și s-a putut demonstra că toate produsele manifestă îngălbenire în timp, iar fenomenul este strâns legat de gradul de scindare foto-oxidativă a catenelor principale ale macromoleculilor.

5. Concluzii

■ Îmbătrânirea polimerilor utilizați în trecut în restaurare este un proces complex, ce depinde de factorii de mediu dar și de substratul pe care aceștia sunt aplicați.

■ Mecanismul de degradare al consolidanților pe bază de rășini acrilice este de cele mai multe ori radicalic, inițierea fiind fotocatalitică.

■ În cazul amestecurilor de polimeri acrilici cu polisiloxani, apare o separare a componentelor în timp și o pierdere pronunțată a proprietăților mecanice, ce duce la scăderea eficienței consolidării.

Notă: Această lucrare a beneficiat de suport financiar prin proiectul "Creșterea calității studiilor doctorale în științe inginerești pentru sprijinirea dezvoltării societății bazate pe cunoaștere", contract: POSDRU/107/1.5/S/78534, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Amoroso, G.G., *Trattato della Conservazione dei Monumenti*, Alinea Editrice, Firenze, 2002.
- [2] Horie, C.V., *Materials for conservation, organic consolidants, adhesives and coatings*, Butterworths, London, 1987.
- [3] Routledge, V., WAAC Newsletter, nr. 2 (22), 2000.
- [4] Price, C.A., *Stone Conservation*, The Getty Conservation Institute, Santa Monica, California, 1996.
- [5] * * * Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, National Materials Advisory Board, National Research Council, Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, 1982, The National Academies Press, Washington DC, SUA.
- [6] * * * *The Getty Conservation Institute and the Courtauld Institute of Art*, The conservation of Wall Paintings- Proceedings of a Symposium organised by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, 13-16 July 1987, Library of Congress, Washington DC, Ed. 2, 1996.

- [7] Torraca, G., *Lectures on Materials' Science for Architectural Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2009
- [8] * * * AIC, *Code of ethics and guidelines for practice, approved 1994*, in: Directory of the American Institute for conservation of historic and artistic works, Washington D.C., SUA.
- [9] * * * ASM International (The Materials' Information Society), *Characterisation and Failure Analysis of Plastics*, Library of Congress, Washington, 2003.
- [10] Bakaoukas, N., Kapolos, J., Koliadima, A., Karaiskakis, G., *Journal of Chromatography A*, nr 1087, 2005, pag. 169-176.
- [11] Kapolos, J., Bakaoukas, N., Koliadima, A., Karaiskakis, G., *Progress in Organic Coatings*, nr. 59, 2007, pag. 152-159.
- [12] Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Russo, U., Simon, S., Tomasi, P., Vigato, P.A., *Polymer Degradation and Stability*, nr 91, 2006, pag. 3083-3096.
- [13] Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Russo, U., Simon, S., Tomasi, P., Vigato, P.A., *Polymer Degradation and Stability*, nr 92, 2007, pag. 335-351.
- [14] Lazzari, M., Scaroni, D., Malucelli, G., Chiantore, O., *Progress in Organic Coatings*, nr. 70, 2011, pag. 116-121.
- [15] Pinna, D., Salvadori, B., Porcinai, S., *Construction and Building Materials*, nr 25, 2011, pag. 2723-2732.
- [16] Ropret, P., Zoubek, R., Skapin, A.S., Bukovec, P., *Materials Characterization*, nr 58, 2007, pag. 1148-1159.
- [17] Toniolo, L., Paradisi, A., Goidanich, S., Pennati, G., *Construction and Building Materials*, nr 25, 2011, pag. 1553-1559.
- [18] Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Agioutantis, Z., Maurigiannakis, S., Korakaki, D., *Progress in Organic Coatings*, nr. 62, 2008, pag. 49-60.
- [19] Carretti, E., Dei L., *Progress in Organic Coatings*, nr 49, 2004, pag. 82-89.
- [20] Feller, R.L., Curran, M., Colaluca, V., Bogaard, J., Bailie, C., *Polymer Degradation and Stability*, nr 92, 2007, pag. 920-931.
- [21] Cocca, M., D'Arienzo, L., D'Orazio, L., Gentile, G., Martuscelli, E., *Polymer Testing*, nr 23, 2004, pag. 333-342.
- [22] Cocca, M., D'Arienzo, L., D'Orazio, L., Gentile, G., Mancarella, C., Martuscelli, E., Polcaro, C., *Journal of Cultural Heritage*, nr 7, 2006, pag. 236-243.

Drd.Ing. Oana-Mara GUI
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
 email: mara_o_gui@yahoo.com
 Prof.Dr.Ing. Violeta POPESCU
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
 email: violeta.popescu@chem.utcluj.ro