

Medida del amarilleamiento de algunas resinas sintéticas utilizadas en procesos de conservación-restauración

M. San Andrés, O. Conejo,
A. Sánchez y J.M. de la Roja

RESUMEN

Se presentan los resultados correspondientes a la medida del índice de amarilleamiento de algunas resinas sintéticas utilizadas en procesos de conservación-restauración. Los materiales estudiados han sido sometidos a procesos de envejecimiento térmico (50°C y 80°C) y lumínico-térmico (UV-55°C), con el fin de establecer su comportamiento a largo plazo, en lo que se refiere a su amarilleamiento. También se aportan datos relativos a la viscosidad de sus disoluciones y elasticidad de sus películas. Las resinas estudiadas han sido: Paraloid B-72, Paraloid B-67, Plexigum P-24, Gelvatol 40-20, Mowilith 30 y Synocril 9122X.

1.- INTRODUCCION

Puede decirse que una resina quedará perfectamente caracterizada si, además del polímero constituyente, se conocen los siguientes parámetros: grado de viscosidad, dureza, elasticidad, solubilidad, propiedades ópticas y resistencia a la degradación (1-3).

La dureza y la elasticidad son propiedades mecánicas relacionadas entre sí, en el sentido de que las resinas muy duras son poco elásticas; asimismo, la elasticidad está relacionada con el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) y con la temperatura de transición vítrea (T_g). Cuanto mayor sea la T_g , mayor será E y menor la elasticidad de la resina (4).

Dentro de los parámetros ópti-

cos hay que considerar el color y el brillo. Respecto a la primera característica, la mayor parte de las resinas sintéticas presentan, inicialmente, una transparencia acromática, si bien dependiendo de su composición y de las condiciones ambientales a las que están sometidas en el transcurso de su vida útil, pueden experimentar una variación de esta propiedad, que normalmente se traduce en un amarilleamiento de sus películas.

Esta alteración aparece como consecuencia de una degradación de tipo químico, que a su vez puede influir en la solubilidad de la resina, así como en sus características iniciales de dureza y elasticidad.

Por último, el brillo de una película de protección (barniz o fijativo) estará determinado por varios factores: rugosidad de la superficie sobre la que es aplicada (5), grado de viscosidad de la disolución de resina (5), volatilidad del disolvente (6), e índice de refracción de la resina (7). A partir de esta situación, los autores de este trabajo han planteado como una de las etapas de su investigación, la determinación del amarilleamiento que ciertas resinas sintéticas, frecuentemente utilizadas en procesos de conservación-restauración, puedan experimentar con el envejecimiento.

Existen publicaciones relacionadas con la determinación del amarilleamiento de barnices artísticos. En estos trabajos, este índice ha sido medido a partir de los espectros de transmisión de

luz visible- ultravioleta en el intervalo 200-600 nm, correspondientes a la película de barniz (8-10). En el presente trabajo se emplea un analizador de color triestímulo; se ha comprobado que los resultados obtenidos con ambos sistemas son comparables (11).

Para este estudio, han sido seleccionadas resinas poliacrílicas comercializadas bajo la denominación de: Paraloid B-72 (Rohm and Haas), Paraloid B-67 (Rohm and Haas), Plexigum P24 (Rohm and Haas), Synocril 9122X (Cray Ralley); y resinas polivinílicas: Gelvatol 40-20 (Monsanto), Mowilith 30 (Hoechst). Antes de proceder a la medida de su amarilleamiento, se ha realizado la caracterización de sus respectivas disoluciones y películas.

2.- CARACTERIZACION DE LAS RESINAS. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Los datos relacionados con la caracterización de las resinas estudiadas se recogen en la Tabla I. Se ha medido la viscosidad de sus disoluciones y la elasticidad de sus películas.

En una publicación anterior (12), se explica detalladamente la metodología a seguir en la determinación de cada una de estas propiedades, por lo que en este caso, únicamente nombraremos el sistema de medida utilizado, y en su caso, la norma de ensayo correspondiente.

Las medidas de viscosidad se han efectuado con un viscosímetro digital Brook-

Margarita San Andrés Moya, Olvido Conejo Sastre, Alicia Sánchez Ortiz y José Manuel de la Roja de la Roja pertenecen al Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

field.modelo RVTDV-1. La elasticidad de las películas se ha calculado mediante el ensayo de flexión alrededor de un mandril cilíndrico, según la norma DIN 53152 (13).

En esta misma Tabla I se muestra información relacionada con la composición y la T_g de estas resinas; estos datos han sido obtenidos de la bibliografía publicada sobre estos materiales (14,15).

Tabla I.- Características de las resinas estudiadas

(1) EMA: metacrilato de etilo; MA: acrilato de metilo; iBMA: metacrilato de isobutilo; nBMA: metacrilato de n-butilo; PVAL: alcohol polivinílico; PVA: poliacetato de vinilo.

(2) Grado de viscosidad: viscosidad de una disolución preparada al 20% en tolueno.

(3) Los valores entre paréntesis, son valores aproximados que se han deducido a partir de los datos bibliográficos (16,17).

Todas las resinas han sido disueltas en tolueno, excepto el Gelvatol 40-20, ya que al tratarse de un alcohol polivinílico, (su grado de hidrólisis es del 75%), es únicamente soluble en agua (18). Las disoluciones han sido preparadas al 20%.

En el caso del Synocril 9122X, que se presenta en forma de disolución (40% en xileno), se ha medido directamente su viscosidad, y a partir de la misma se han preparado las correspondientes películas.

Para cualquiera de los ensayos y medidas realizados, el espesor de las películas ha sido de 30 μ , y el tiempo de secado de una semana.

A partir de los datos recogidos en la Tabla I, se observa una diferencia significativa de comportamientos; así, un grupo de resinas resultan muy elásticas (diámetro del mandril <2), mientras que otras originan películas mucho más rígidas (>32); éstas últimas presentan valores de T_g

más elevados y el grado de viscosidad de sus disoluciones es inferior.

3.- MEDIDA DEL ÍNDICE DE AMARILLEAMIENTO

El sistema de medida utilizado ha sido un colorímetro marca LANGE, Mod. Micro-color LMC- 1/DIAM.5. Se trata de un colorímetro de tres campos; dispone de tres filtros que corresponden a los componentes tricromáticos espectrales CIE, y dan por lectura directa los valores triestímulo X, Y, Z.

Siguiendo las normas DIN 5033 (19) y DIN 6174 (20) utiliza el iluminante D₆₅, mediante lámpara de Xenon, y el observador 10°. La iluminación de la muestra es difusa (8°) y se lleva a cabo mediante la esfera de Ulbricht; la superficie de medida es de 5 mm. de diámetro.

A partir de los correspondientes valores triestímulo es posible calcular el índice de amaril-

leamiento de la muestra estudiada (21). En este caso, la ecuación aplicada ha sido:

$$Y (\%) = \frac{125 X - 103,8 Z}{Y}$$

que viene establecida por la norma UNE 48-071-82 (22).

El Micro-color está diseñado para medir el color de superficies opacas, por lo que todas las medidas han sido realizadas sobre un blanco normalizado (WS-0500), según las normas de color NCS (23). Las películas de barniz han sido aplicadas sobre planchas de vidrio de 15x10 cm. y 1 mm. de espesor, mediante un aplicador cilíndrico de 50 mm. de ancho útil y utilizando la ranura de 30 μ . El conjunto de estas dos superficies (blanco normalizado y plancha de vidrio) constituyen el soporte de la película de protección, sobre el que se realizaron las medidas de color.

En todas las muestras, antes y después del correspondiente proceso de envejecimiento, se han hecho tres medidas, y a partir de los datos obtenidos se ha efectuado el correspondiente estudio estadístico. El rango de valores de las desviaciones estándar ha sido, X = 0-0,50; Y = 0-0,45; Z = 0-0,45.

3.1.- Condiciones de envejecimiento artificial

Las muestras han sido sometidas a dos tipos de envejecimiento: térmico y lumínico-térmico. En el primer caso, las temperaturas han sido de 50°C y 80°C, y los tiempos de tratamiento de una y dos semanas, en ambos casos.

Tabla I.- Características de las resinas estudiadas

Resina (Nombre Comercial)	Composición ⁽¹⁾	Grado de viscosidad ⁽²⁾ (cp)	Elasticidad (in)	T _g ⁽³⁾ (°C)
Paraloid B-72	EMA/MA (70/30)	114,1	< 2	40
Paraloid B-67	iBMA	15,6	> 32	50
Plexigum P-24	iBMA	41,0	> 32	(50-53)
Gelvatol 40-20	PVAL	47,1	> 32	(75)
Mowilith 30	PVA	60,7	< 2	(19)
Synocril 9122X	nBMA	194,1	< 2	(20)

⁽¹⁾ EMA: metacrilato de etilo; MA: acrilato de metilo; iBMA: metacrilato de isobutilo; nBMA: metacrilato de n-butilo; PVAL: alcohol polivinílico; PVA: poliacetato de vinilo.

⁽²⁾ Grado de viscosidad: viscosidad de una disolución preparada al 20% en tolueno.

⁽³⁾ Los valores entre paréntesis, son valores aproximados que se han deducido a partir de los datos bibliográficos (16,17).

El envejecimiento bajo la acción simultánea de la luz y la temperatura ha sido realizado en una cámara definida según la norma UNE 53-104-86 (24). Está equipada con ocho lámparas fluorescentes Philips TL 40W/12, y la temperatura en su interior ha sido de 55°C.

El nivel de iluminación en el interior de la cámara tiene un valor medio de 1300 lux, medido con un luxómetro digital LT Lutron LX-101. Las lámparas presentan una distribución espectral de energía dentro de un intervalo de 260-390 nm, con un máximo de emisión de energía (0,80W) a 317 nm, medido para un ancho de banda de 5 nm.

Los tiempos de exposición de las muestras han sido de 100, 200 y 300 horas, resultando una exposición acumulativa de 126,9.10³, 259,2.10³ y 388,8.10³ lux.horas, respectivamente.

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Figuras 1 y 2 se muestra la variación del índice de amarilleamiento, experimentado por cada una de las resinas sometidas a estudio. Cada figura corresponde a una determinada resina, y en ellas queda reflejado el comportamiento desarrollado para cada una de las condiciones de envejecimiento.

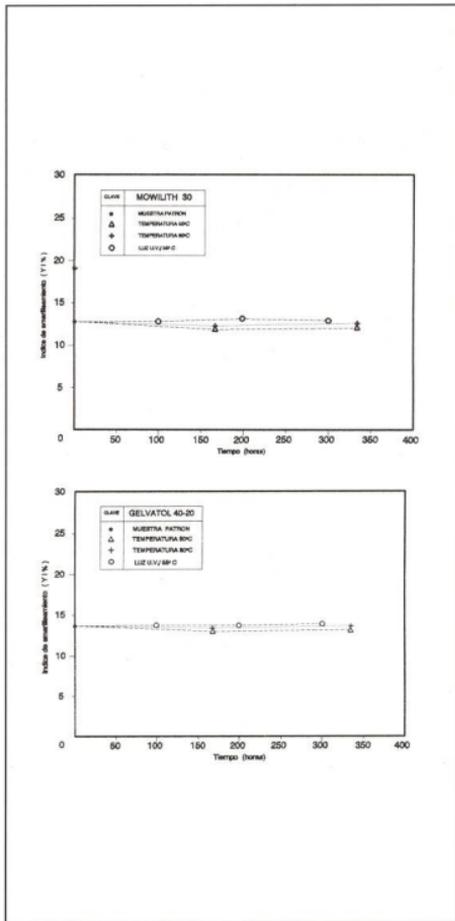
Hay que señalar que este estudio se ha llevado a cabo a partir de disoluciones preparadas al 20% y 40% de resina, y aplicadas con diferentes espesores de película (30, 60 y 90 μ). En este trabajo se exponen únicamente los re-

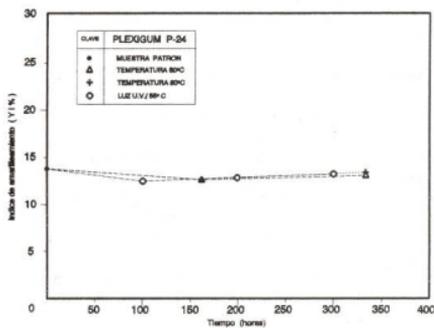
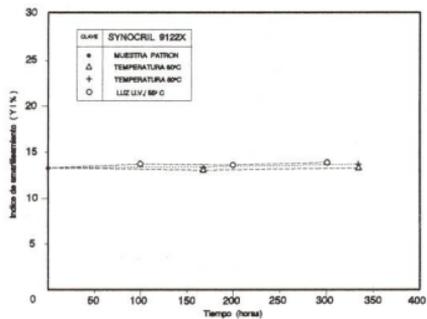
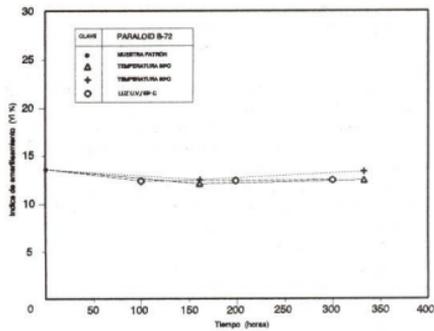
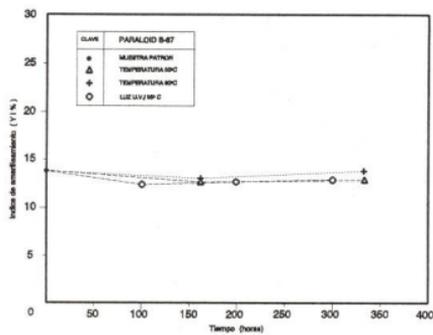
sultados correspondientes a la concentración del 20% y espesor de 30 μ ; si bien hay que destacar que para cualquiera de sus materiales, el comportamiento observado en las restantes condiciones de preparación de las muestras, ha sido similar al que se describe a continuación.

A partir de los resultados obtenidos, se pone de manifiesto que ninguno de los materiales estudiados presenta una variación importante en el valor inicial de su índice de amarilleamiento; no obstante, cabría señalar ciertas diferencias en sus respectivos comportamientos.

Así, las resinas polivinílicas (Gelvatol 40-20) y Mowilith 30) (Fig. 1) prácticamente no experimentan variación de su (Y)_i% con el tratamiento lumínico-térmico; mientras que con el envejecimiento térmico a 50°C presentan una ligera disminución de esta propiedad, siendo este efecto menos acusado con el envejecimiento a 80°C.

Respecto a las resinas poli-acrílicas (Fig.2), su comportamiento presenta diferencias, dependiendo de la naturaleza de su monómero unidad. Así, tanto el Paraloid B-67 como el Plexigum P24, inicialmente experimentan una disminución de su (Y)_i% con el tratamiento térmico; este efecto es más acusado a 50°C, ya que a 80°C a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, la película va recuperando su índice de amarilleamiento inicial. Con el tratamiento lumínico-térmico esta





propiedad también disminuye, y si bien su valor experimenta un ligero aumento con el tiempo de envejecimiento, no llega a alcanzar el valor correspondiente a la muestra patrón.

El índice de amarilleamiento del Synocril 9122X experimenta unas variaciones muy pequeñas para cualquiera de los tratamientos de envejecimiento.

Por último, el Paraloid B-72 experimenta una disminución de su índice de amarilleamiento para cualquiera de los procesos de envejecimiento, excepto para el tratamiento a 80°C durante dos semanas; en este caso, el valor de esta propiedad es similar al correspondiente a la muestra patrón.

5.- INTERPRETACION Y DISCUSION

Como cabía esperar a partir de consideraciones relativas a la composición química de los materiales estudiados, ninguno de ellos ha experimentado variaciones apreciables en el valor de su índice de amarilleamiento. No obstante, hay que señalar que estos resultados no implican, necesariamente, que el polímero correspondiente no haya experimentado ningún tipo de alteración química.

Así, en el caso del alcohol polivinílico (Gelvatol 40-20) la presencia de grupos -OH en su estructura puede dar lugar al desarrollo de reacciones de deshidratación. Estas reacciones pueden tener lugar entre cadenas adyacentes, con la formación de uniones éter y el consiguiente proceso de entrecruzamiento. Este proceso se puede producir bajo la acción de la luz o el calor (25).

Asimismo, este proceso de deshidratación podría ocurrir dentro de la propia cadena de alcohol polivinílico, dando lugar a la formación de dobles enlaces conjugados responsables de la coloración de la resina. Esta reacción tiene lugar a temperaturas superiores a 150°C (26). Además, a partir de los dobles enlaces de cadenas adyacentes, se puede desarrollar un proceso de entrecruzamiento (27).

En las investigaciones realizadas por Ciabach sobre el efecto que la radiación ultravioleta ejerce en algunas resinas termoplásticas, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el alcohol polivinílico experimenta reacciones de entrecruzamiento bajo la acción de este tipo de

radiación; si bien, este proceso es menos importante que el observado en otras resinas estudiadas por este mismo investigador (polivinil butiral, y diferentes copolímeros de metacrilato de butilo) (28).

Respecto al poliacetato de vinilo (Mowilith 30), se ha demostrado que es una de las resinas más estables al envejecimiento bajo la acción de la luz (25), aunque hay que señalar que a temperaturas superiores a 150°C experimenta importantes transformaciones que pueden llevar incluso a la descomposición del polímero (29).

En cuanto a las resinas poliacrílicas, la bibliografía consultada hace referencia a que tanto los poliacrílicos como los polimetacrilatos experimentan una cierta degradación por efecto de la radiación UV (por debajo de 290 nm). Bajo su acción pueden tener lugar simultáneamente reacciones de escisión de la cadena y reacciones de entrecruzamiento. Los polimetacrilatos experimentan más fácilmente las reacciones de ruptura que los poliacrílicos, pero a medida que aumenta la longitud de los grupos laterales, las reacciones de entrecruzamiento se hacen más

importantes en ambos tipos de polímeros (30).

Asimismo, cuando la radiación se encuentra por debajo de los 254 nm de longitud de onda, se pueden formar dobles enlaces conjugados en el interior de la cadena del polímero (poliacrilatos y polimetacrilatos) responsables de su amarilleamiento (31).

6.- CONCLUSIONES

Mediante el empleo de un analizador de color triestímulo ha sido posible determinar el amarilleamiento de algunas resinas sintéticas utilizadas en procesos de conservación-restauración.

Ninguno de los materiales estudiados muestra variación significativa en el valor inicial de su índice de amarilleamiento. Este comportamiento se mantiene para cualquiera de los tratamientos de envejecimiento artificial. Los resultados obtenidos no implican necesariamente que estas resinas no hayan experimentado ningún tipo de transformación en su estructura química, ya que las condiciones de envejecimiento a las que han estado sometidas podrían favorecer el desarrollo de modificaciones estructurales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación: "Medidas de color y brillo. Aplicación al estudio de películas de protección (barnices y fijativos) utilizados en Conservación-Restauración" (PAT90-0546) y ha podido ser realizado gracias a la financiación de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT). Los autores también expresan su agradecimiento a las siguientes personas: Dr. Javier Peinado Fernández, Director de la Escuela Oficial de Conservación y Restauración de Obras de Arte y Profesor del Departamento de Pintura-Restauración de la Universidad Complutense, por su asesoramiento durante el desarrollo de la investigación y sus valiosos comentarios sobre el manuscrito; y a D^a M^a Isabel Báez Aglio, investigadora de este mismo Departamento, por su valiosa ayuda durante las medidas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FELLER, R.L.: "Dammar and mastic varnishes-Hardness, brittleness and change in weight upon drying", *Studies in Conservation*, 3, (1958), 162-174.
- (2) FELLER, R.L.: "New solvent-type varnishes", *Recent Advances in Conservation*, IIC, Roma, (1963), 171-174.
- (3) FELLER, R.L.; STOLOV, N. and JONES, E.: "On Picture, Varnishes and their Solvents", 3ª ed. The Press of Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, (1985).
- (4) HORIE, C.V.: "Materials for conservation", Ed. Butterworths, (1987), 22-26.
- (5) BRUXELLES, G.N. and MAHLMAN, B.H.: "Glossiness of nitrocellulose lacquer coating", *Oficial Digest of the Federation of Paint and Varnish Production Clubs*, 351, (1954), 299-314.
- (6) FELLER, R.L.: "Factors affecting the appearance of picture varnish", *Science*, 125, (1957), 1143-44.
- (7) DE WITTE, E., GOESSENS-LANDRIE, M., GOETHALS, E.J., VAN LERBERGUE, K. and VAN SPRINGEL, C.: "Synthesis of an acrylic varnish with high refractive index", *ICOM, Ottawa*, (1981), 81/16/4.
- (8) DE LA RIE, E.R.: "Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin", *Studies in Conservation*, 33, (1988), 53-70.
- (9) DE LA RIE, E.R. and McGLINCHY, C.W.: "Stabilized dammar picture varnish", *Studies in Conservation*, 34, (1989), 137-146.
- (10) DE LA RIE, E.R. and SHEDRINSKY, A.M.: "The chemistry of ketone resins and the synthesis of a derivative with increased stability and flexibility", *Studies in Conservation*, 34, (1989), 9-19.
- (11) SAN ANDRES, M., CONEJO, O. and SANCHEZ, A.: "Influence of varnish in the colour change of a surface. Relation with the varnish yellowness", enviado a la revista *Studies in Conservation para su aceptación*.
- (12) SAN ANDRES, M.; CONEJO, O. y SANCHEZ, A.: "Caracterización de barnices", *Actas IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Sevilla, (1992), 677-695.
- (13) DIN 53152: "Ensayo de flexión (alrededor de un mandril) de pinturas y recubrimientos similares", (1971).
- (14) DE WITTE, E.; GOESSENS-LANDRIE, M.; GOETHALS, E.J. and SIMONDS, R.: "The structure of 'old' and 'new' Paraloid B-72", *ICOM, Zagreb*, (1978), 78/16/3.
- (15) HORIE, C.V.: vease cita (4), p. 107
- (16) HORIE, C.V.: vease cita (4), p. 93 y 182
- (17) KIRK, R.E., OTHEMER, D.F. (ed): "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 15, 3ª ed. John Wiley and Sons, New York, (1981).
- (18) DAVIDSON, R.L. (ed.): "Handbook of water soluble gums and resins", Ed. McGraw-Hill, New York, (1980).
- (19) DIN 5033 Teil 6, "Colorimetry; tristimulus method", (1976)
DIN 5033 Teil 7, "Colorimetry; measuring conditions for object colours", (1983).
- (20) DIN 6174, "Colorimetric evaluation of colour differences of surface colours according to the CIELAB formule", (1979).
- (21) BILLMEYER, F.W.: "Yellowness measurement of plastics for lighthing use", *Mater. Res. Stat.*, 6, (1966), 295-301.
- (22) UNE-48-071-82, *Ensayo acelerado de amarilleo*, (1982).
- (23) NCS (Natural Color System), *Normalización del color desarrollada por el Instituto de Color sueco*.
- (24) UNE-53-104-86, *Envejecimiento artificial acelerado de materiales plásticos*, (1986).
- (25) THOMSON, G.: "New picture varnishes", *Recent Advances in Conservation*, IIC, Roma, (1963), 176-184.
- (26) BILLMEYER, : "Ciencia de los polímeros", Versión española de Arca Guerra, R., Ed. Reverté, (1978).
- (27) SKEIST, I. (ed.): "Handbook of adhesives", Cap. 22, 2ª ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1970).
- (28) CIABACH, J.: "Investigation of the cross-linking of thermoplastics resins effected by ultraviolet radiation", *Resins in Conservation*, SSCR, (1982), 5-1/5-8.
- (29) BALLISTERI, A.; FOTI, S.; MONTAUDO, G.; SCAMPORRINO, E.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 18, (1980), 1147.
- (30) MORIMOTO, K. and SUZUKI, S.: "Ultraviolet irradiation of poly(alkylacrilates) and poli(alkylmetacrilates)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, (11), (1972), 2947-2961.
- (31) ALLISON, J.P.: "Photodegradation of Poly(methyl Methacrilate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, Part A-1, 4, (1966), 1209-1221.