

Rudy, Maria / Skibiński, Sławomir

**Wpływ fotostabilizatorów na stabilność
żywicy epoksydowej Epidian 5,
utwardzonej metylenodwuaniliną**

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 8 (99),
65-82

1979

Artykuł został 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.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Maria Rudy, Sławomir Skibiński

WPLYW FOTOSTABILIZATORÓW NA STABILNOŚĆ ŚWIETLNA ŻYWICY EPOKSYDOWEJ EPIDIAN 5 UTWARDZONEJ METYLENODWUANILINĄ

Zarys treści. Artykuł przedstawia rezultaty badań dotyczących zmian barwnych w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5, utwardzonej aminą aromatyczną — metylenodwuaniliną (MDA), fotostabilizowaną związkami chemicznymi, pochłaniającymi promienie nadfioletowe i powstrzymującymi procesy fotooksydacyjnej destrukcji żywicy.

Celem pracy było zbadanie efektywności i przydatności niektórych fotostabilizatorów zastosowanych w procesie utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej metylenodwuaniliną. Możliwość uodpornienia wspomnianej żywicy na zmiany barwne zachodzące pod wpływem procesów starzenia fotochemicznego, pozwoliłaby na szersze zastosowanie tego tworzywa w praktyce konserwatorskiej.

I. WSTĘP

Żywice epoksydowe znajdują powszechne zastosowanie w niektórych pracach konserwatorskich jako kleje, spoiwa mas uzupełniających i rekonstrukcyjnych, odlewów, a także jako substancje wzmacniające zniszczone struktury porowate, m.in. takie jak: kamienne lub drewniane rzeźby i detale architektoniczne, wyroby ceglane, ceramiczne, a także tynki zabytkowe, których zabezpieczenie w masie (spojenie poszczególnych warstw w nich zawartych wraz z podłożem) jest dotychczas mało zbadanym i wymagającym rozwiązania problemem konserwatorskim.

Do utwardzania żywic epoksydowych najczęściej stosowany jest utwardzacz Z-1 (trójetylenoczteroamina). Właściwości tego związku oraz żywicy nie utwardzonej zostały dokładnie poznane i opisane¹. Oprócz

¹ W. Domasłowski, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem kamieni roztworami żywic epoksydowych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 1966, s. 215—232.

niego znane są inne utwardzacze, z których na uwagę zasługuje utwardzacz aminowy — metylenodwuaniolina.

Istnieje możliwość utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 5 za pomocą tego utwardzacza w roztworach w temperaturze pokojowej². Badania powłok oraz kształtek żywicy utwardzonej wymienioną aminą aromatyczną³ wykazały, że powstający produkt posiada dobre właściwości odporności mechanicznej wzrastające w miarę wzrostu czasu utwardzania żywicy i upadabniające je do wytrzymałości żywicy utwardzanej trójetylenoczteroaminą. Powłoki otrzymane z żywic utwardzanych tym utwardzaczem posiadają wyższą wodoodporność niż powłoki żywicy utwardzanej TECZA. Dużą zaletą wymienionego utwardzacza jest fakt, iż mógłby on być stosowany w roztworach Epidianu 5 do wzmacniania strukturalnego materiałów porowatych posiadających polichromię. W tym wypadku jego chemicznie obojętny charakter w stosunku do pigmentów oraz spoiw organicznych zawartych w warstwie malarskiej, nie wpływa na ich jakiegokolwiek zmiany barwne co obserwujemy w przypadku stosowania utwardzacza TECZA, który jest substancją o charakterze zasadowym. Poważną wadą żywicy utwardzanej za pomocą metylenodwuanioliny jest jej mała odporność na działanie światła w szczególności zaś na działanie promieni nadfioletowych zawartych w promieniowaniu słonecznym. Objawia się ona zmianami barwnymi żywicy, która żółknie w znacznie większym stopniu niż żywica utwardzana trójetylenoczteroaminą.

W wyniku długotrwałego działania promieni UV następuje fotooksydacja związków wielocząsteczkowych, co wiąże się z ich procesami niszczenia (ciemnienie powłok, utrata połysku, pogorszenie właściwości fizyko-chemicznych, takich jak przyczepność, twardość oraz zmniejszenie wodoodporności). Istnieją handlowe preparaty skutecznie zapobiegające fotooksydacji. Są to fotostabilizatory — związki odznaczające się silną absorpcją promieni nadfioletowych. Możliwość fotostabilizacji żywic epoksydowych za pomocą tych związków przyczyniłaby się do zwiększenia ich odporności na proces starzenia się; przede wszystkim zaś w przypadku utwardzania żywicy epoksydowej utwardzanej metylenodwuanioliną wyeliminowałyby, ewentualnie osłabiły, zjawisko zmiany barwy i ciemnienia powłok żywiczych, które jest bardzo istotną przeszkodą w praktycznym stosowaniu żywic do konserwacji porowatych materiałów zabytkowych, głównie do wzmacniania strukturalnego tynków polichromowanych wraz z podłożem.

² K. Szczepański, *Badania właściwości powłok żywic epoksydowych*. Praca magisterska wykonana w Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych pod kierunkiem prof. dr. hab. W. Domasłowskiego.

³ M. Rudy, *Badania nad utwardzaniem żywicy epoksydowej Epidian 5 przy pomocy 4,4-dwuaminodwufenylometanu*, [w:] AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo V, Toruń 1974.

II. KILKA UWAG O STARZENIU SIĘ POWŁOK TWORZYW SZTUCZNYCH W WARUNKACH ATMOSFERYCZNYCH POD WPLYWEM ŚWIATŁA

Powłoki polimerowe poddawane działaniu światła i tlenu z powietrza ulegają różnym przemianom chemicznym i fizycznym, ogólnie zwanym terminem „starzenie polimerów”. Podczas procesów fotostarzenia polimerów na powietrzu przebiegają równocześnie współzależne od siebie procesy fotodegradacji i fotoutlenienia. Rozpatrując zagadnienie fotostarzenia się polimerów należy uwzględnić następujące procesy podstawowe⁴:

1. Reakcje fotochemiczne właściwego polimeru związane z absorpcją kwantu promieniowania i dysocjacją wiązania chemicznego w łańcuchu głównym lub poza nim.

2. Reakcje fotochemiczne właściwego polimeru zawierającego grupy tlenowe (np. grupę karbonylową); te ostatnie absorbują światło, ulegają wzbudzeniu i tworzą wolny rodnik. Reakcja pierwotna zachodzi bezpośrednio w wyniku pochłonięcia kwantu światła, reakcja wtórna — wytwarzająca produkty degradacji — przebiega bez udziału światła, jednak zapoczątkowana jest przez reakcję pierwotną.

3. Reakcje degradacji polimeru wywołane przez wolne rodniki powstałe wskutek fotolizy związków małowcząsteczkowych, znajdujących się w polimerze (zanieczyszczenia, sensybilizatory itp.).

4. Reakcje degradacji wywołanej przez rodniki tworzące się przy współudziale tlenu.

5. Reakcje utleniania i degradacji wywołane przez tlen singletowy, który tworzy się w pierwotnej sensybilizowanej reakcji fotochemicznej.

W pracy J. F. Rabeka dokładnie przedstawiono teoretyczne podstawy fizyczne i fizykochemiczne procesu wzbudzania związków chemicznych i polimerów pod wpływem światła. Zestawiono mechanizmy, biorące udział w starzeniu się polimerów pod wpływem światła, a więc procesy fotodegradacji i fotoutleniania.

Jedną z głównych przyczyn niszczenia związków wielkocząsteczkowych w procesie fotoutleniania przypisuje się promieniowaniu nadfioletowemu. Światło jako składnik promieniowania widzialnego i podczerwonego może powodować daleko idące zmiany chemiczne i fizyczne, mimo iż w świetle padającym na ziemię znajduje się tylko 5% promieni UV, 45% promieni widzialnych i 50% promieni podczerwonych. W procesie degradacji polimerów najbardziej szkodliwa część widma słonecznego leży w bliskim nadfiolecie przy długości fali $\lambda = 3000 \text{ \AA}$.

⁴ J. F. Rabek, *Teoretyczne podstawy fotodegradacji i fotoutleniania polimerów*, Polimery — Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 1971, nr 5, s. 257.

Światło o krótszych długościach fal ulega niemal całkowitej absorpcji przez atmosferę⁵.

Reakcje fotochemiczne i związane z tym starzenie się powłok polimerowych w głównej mierze zależą od energii przenośników promieniowania — fotonów. W miarę zmniejszania się długości fal wzrasta energia fotonów i ich zdolność wywoływania zmian chemicznych w powłoce. Tym tłumaczy się szybkie starzenie się powłok polimerowych pod wpływem promieniowania nadfioletowego. W polimerach podstawowymi wiązaniami są wiązania homeopolarne — wiązania atomowe, bogate w energię (80—180 kcal/mol — energia wiązania). Degradacja wymaga dużego wkładu energii. Energia promieniowania UV jest mimo to dostateczna, aby tego rodzaju wiązania rozzerwać, np. dla światła o dł. fali $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ energia kwantu światła UV $E = 92 \text{ kcal/mol}$, czyli wystarcza do rozzerwania wiązania -c-c-, którego energia wiązania w polimerach wynosi 80—85 kcal/mol⁶.

Mechanizmy procesów starzeniowych szeregu polimerów kondensacyjnych (do których należą również żywice epoksydowe), określono dokładnie jedynie w zakresie badań procesów destrukcji termicznej i termooksydacyjnej, które zachodzą w temperaturze powyżej 200°C. Natomiast procesy związane z fotoutlenianiem żywic epoksydowych, które są przedmiotem niniejszej pracy, nie zostały dotychczas w pełni jednoznacznie określone⁷. Ogólnie stwierdza się, że stopień rozkładu związków wielkocząsteczkowych (a więc i żywic epoksydowych) pod wpływem światła, zależy od rodzaju związku, długości fal świetlnych i natężenia promieniowania⁸. Jak już wspomniano, promieniowanie to jest bezpośrednim powodem ciemnienia powłok polimerowych, utraty połysku, pogorszenia właściwości fizycznych i mechanicznych takich jak: przyczepność, elastyczność, twardość. Zmniejsza się również wodoodporność powłok oraz zmienia się przewodność elektryczna.

III. WŁAŚCIWOŚCI STOSOWANYCH W PRAKTYCE FOTOSTABILIZATORÓW PROMIENIOWANIA UV

W celu przeciwdziałania procesom starzeniowym polimerów stosuje się różne stabilizatory. Termin „stabilizator” oznacza domieszkę związku,

⁵ *Materiały uszlachetniające tworzywa sztuczne*, praca zbiorowa pod redakcją E. S. Sterna, Warszawa 1967.

⁶ W. Wiczorek, *Przyspieszone badanie starzenia powłok polimerowych z kopolimerów chlorku winylu i chlorku winylidenu pod wpływem promieniowania świetlnego*. Praca magisterska wykonana w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem prof. dr. inż. Z. Jedlińskiego w 1964 r.

⁷ M. B. Nejman, *Starzenie i stabilizacja polimerów*, Warszawa 1966.

⁸ J. Jedliński, Z. Kokot, *Starzenie polimerów pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, Przemysł chemiczny, 1962, R. 41, nr 5, s. 125.

która zapobiega lub opóźnia pogorszenie się jakości powłok tworzyw sztucznych. Związki fotostabilizujące posiadają zdolność absorbowania promieniowania nadfioletowego. Aby móc je efektywnie stosować muszą odpowiadać określonym warunkom. Powinny mieć dobre właściwości absorpcyjne promieniowania nadfioletowego ze zdolnością łatwego wymieniania zaabsorbowanej energii świetlnej. Pochłaniając promieniowanie nadfioletowe przekształcać powinny jego energię świetlną na energię cieplną⁹ lub zamieniać zaabsorbowane promieniowanie UV na promieniowanie luminescencyjne (np. salicylany). Przykładem tego typu fotostabilizatorów są m.in. o-hydroksykwasy, ich estry i amidy, o-hydroksybenzofeny, pochodne fenylobenzotriazdu z grupą hydroksylową lub aminową w pozycji orto nie zagrażającą rozerwaniem wiązań łańcuchów polimerowych. Idealny pochłaniacz powinien wykazywać jak największą przepuszczalność światła widzialnego o długości fali powyżej 4000 Å i jak najmniejszą przepuszczalność w zakresie fal krótszych. Nie powinien zabarwiać tworzyw sztucznych, co jest szczególnie ważne w przypadku bezbarwnych powłok lakierowych i co oczywiście jest jednym z podstawowych warunków zastosowania tych związków w pracach konserwatorskich. Powinien dobrze rozpuszczać się w ogólnie używanych rozpuszczalnikach organicznych, żywicach sztucznych oraz w ich roztworach; być chemicznie obojętny (nie wchodzić w reakcje chemiczne ze składnikami kompozycji powłokowej).

Skutecznie działające pochłaniacze UV opracowane zostały po raz pierwszy przez firmę American Cyanamid Co, USA¹⁰. Związki te odznaczają się silną absorpcją promieni UV, przy czym same rozkładają się bardzo powoli i nieznacznie. Dla potrzeb przemysłu tworzyw sztucznych produkuje się w skali światowej różne związki o zróżnicowanej budowie chemicznej, działające według różnych mechanizmów.

Stabilizuje się wiele różnych żywic, z czego największe zapotrzebowanie na fotostabilizatory obserwuje się w produkcji lakierów ochronnych żywic sztucznych, takich jak: żywice poliestrowe, celulozopochodne, na bazie polichlorku winylu, polistyrenu, polietylenowe oraz poliuretanowe. Najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi fotostabilizatorami są związki należące do następujących klas¹¹:

- pochodne benzofenonu,
- pochodne benzotriazolu,
- pochodne estrów kwasu salicylowego.

⁹ E. A. Bożewolnow, *Analiza fluorymetryczna substancji nieorganicznych*, Warszawa 1968, s. 13.

¹⁰ J. F. Rabek, op. cit., s. 264; Z. Jedliński, Z. Kokot, op. cit.

¹¹ J. Tjenczin, E. Burmistrov i in., *Isledovanije effektivnosti sveto-stabilizatorov polimerov uskorennymi metodami*, Wyssokomoliekuliarnyje Sojeginijnija, 5, 1973, s. 1038.

Z grupy tej najbardziej efektywnymi fotostabilizatorami okazały się pochodne benzofenonu i benzotriazolu.

Charakterystyczną cechą tych pierwszych (pochodnych benzofenonu) jest obecność w cząsteczce nie mniej niż jednej grupy wodorotlenowej w położeniu orto wobec grupy karbonylowej. Do najskuteczniejszych i najtrwalszych pochłaniaczy tej grupy należą badane w niniejszej pracy:

1. 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon $C_6H_5COC_6H_3(OH)OCH_3$ produkowany pod nazwą ADVASTAB 45 (prod. RFN), CYASORB UV-9 (prod. USA).

2. 2,4-dwuhydroksybenzofenon $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$.

Cechą charakterystyczną pochodnych benzotriazolu jest obecność w cząsteczce wolnej grupy OH w położeniu orto wobec azotu. Szeroko reklamowanymi związkami tej grupy są stabilizatory pod nazwą handlową TINUVIN (prod. Geigy).

3. 2/2 — hydroksy-5-metylofenylo benzotriazol — TINUVIN-P.

4. Pochodna hydroksyfenylobenzotriazoli — TINUVIN-326.

Wymienione wyżej pochłaniacze dobrze rozpuszczają się w roztworach żywicy epoksydowej stosowanych do wzmacniania strukturalnego materiałów porowatych. Dwa z czterech wyżej wymienionych związków opisanych w punktach 2 i 4 są proszkami o dość wyraźnym żółtym zabarwieniu. Pozostałe dwa, występujące także w formie proszku, stanowią lekko żółtawą substancję. Skutecznie działające fotostabilizatory stosowane są w przemyśle w ilościach średnio od 0,01%—1%¹².

IV. CZĘŚĆ BADAWCZA

1. Stosowane materiały

Do badań zastosowano żywicę Epidian 5 prod. Zakładów Chemicznych w Sarzynie, którą utwardzono p-p-dwuaminodwufenylometanem (metylenodwuamilina) prod. RFN, firmy Schuchardt oraz utwardzaczem Z-1 (trójetylenoczteroamina) pochodzącym z Zakładów Chemicznych w Szarzynie. Badano cztery związki fotostabilizujące:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Tinuvin P-2/2-hydroksy-5-metylofenylobenzotriazol | } prod.
GEIGY |
| 2. Tinuvin 326 — pochodna hydroksyfenylobenzotriazoli | |
| 3. Advastab 45 — dwuhydroksy-4metoksy-benzofenon | } prod.
RFN |
| 4. 2,4 dwuhydroksybenzofenon | |

W badaniach zastosowano 30% roztwory żywicy epoksydowej Epidian 5 w układzie rozpuszczalników — toluen: metanol = 1 : 2 z dodat-

¹² V. Masarik, B. Doležal, *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Alterung von Polystyrol durch natürliche Bewitterung in Abhängigkeit von Stabilisierungsgrad*, *Plaste und Kautschuk*, 1973, nr 10, s. 780.

kiem określonych pochłaniaczy dobrze rozpuszczających się w podanych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej. Żywicę Epidian 5 utwardzono stechiometryczną ilością utwardzacza Z-1 (12⁰/o) oraz metylenodwuaniliny (24⁰/o) w stosunku do żywicy. Utwardzacz aromatyczny (MDA) rozpuszczano w rozpuszczalnikach roztworów żywicy epoksydowej.

2. Stosowane oznaczenia

- Ep. 5: żywica epoksydowa Epidian 5
Tecza: trójetylenoczteroamina (Z-1)
MDA: metylenodwuaniolina (p,p-dwuaminodwufenylometan)
A-45: Advastab 45 — fotostabilizator
Tp: Tinuvin P — fotostabilizator
T-326: Tinuvin 326 — fotostabilizator
2,4 d: 2,4 — dwuhydroksybenzofenon
T: Transmisja (przepuszczalność światła w ⁰/o)
λ: długość fali świetlnej

3. Zakres badań

Prace doświadczalne obejmowały następujące badania:

1. Charakterystyka widmowa w podczerwieni użytych do badań fotostabilizatorów i utwardzacza MDA.
2. Badania stopnia przepuszczalności światła widzialnego w powłokach epoksydowych w zależności od:
 - rodzaju pochłaniacza UV,
 - stężenia pochłaniacza UV,
 - czasu starzenia powłok pod wpływem promieni UV,
 - rodzaju utwardzacza żywicy epoksydowej.
3. Badania zmian masy powłok stabilizowanych i niestabilizowanych po 100 i 200 godzin starzenia w promieniach UV.
4. Badanie efektu fotostabilizacji w materiałach porowatych (wapień pińczowski) wzmocnionych strukturalnie roztworami żywic epoksydowych z fotostabilizatorami wybranymi w wyniku przeprowadzonych wyżej badań.

4. Metodyka badań

Charakterystyka widmowa w podczerwieni użytych do badań fotostabilizatorów i utwardzacza MDA

Dla pełnej charakterystyki używanych w badaniach fotostabilizatorów UV i utwardzacza MDA wykonano widma w podczerwieni¹³. Ogól-

¹³ Widmo w podczerwieni wykonała B. Niewiarowska z Pracowni Aparatury Unikalnej Instytutu Chemii UMK.

nie o związkach tych można powiedzieć na podstawie widm IR, że są to związki stosunkowo czyste, bez większych ilości substancji wtórnych (por. wykresy widm — wkładka na końcu artykułu).

Badania przepuszczalności światła

W celu określenia wpływu naświetlania promieniami UV i działania ochronnego fotostabilizatorów, mierzono przepuszczalność światła przez poszczególne powłoki po określonym czasie ich starzenia oraz przed starzeniem. Pomiar miał na celu określenie stopnia ściemnienia (zażółcenia) powłok, będącego wynikiem i miarą procesów destrukcyjnych.

Badania przepuszczalności światła wykonano w aparacie SPEKOL ze wzmacniaczem „ZV” i przystawką EK-5, prod. NRD, firmy Carl Zeiss stosowano firmowe kuwety grubości warstwy 0,1 cm (odnośnik — powietrze, pracowano na długości fali — 4000 Å).

Wybór długości fali poprzedzały badania transmisji w pełnym zakresie światła widzialnego (4000 Å — 8000 Å). Wybrano długość fali = 4000 Å, ponieważ jest to dolna granica widzenia barwy światła przez ludzkie oko. Jednocześnie przy tej długości fali występowała najmniejsza transmisja światła widzialnego, co dokładniej różnicowało badania porównawcze powłok z różnymi fotostabilizatorami. Wartości transmisji (przepuszczalności) podawano dla jednej grubości powłok, tj. 1 mm po przeliczeniu transmisji powłok o różnych grubościach na transmisję powłok 1-milimetrowych. Pomocą w wykonaniu tego rodzaju przeliczeń jest znana zależność prawa Lamberta-Beera¹⁴.

Badania zmian masy powłok stabilizowanych i niestabilizowanych

Jednym z objawów procesów destrukcji powłok polimerowych zachodzących pod wpływem promieni UV może być ubytek masy powłok. Przeprowadzono badania określające zmiany masy powłok żywicy Epidian 5 utwardzanej MDA, stabilizowanej i niestabilizowanej, po 50, 100 i 200 godz. naświetlania promieniami UV. W celu określenia stopnia zmian zachodzących w procesie destrukcji świetlnej powłok. Powłoki przygotowane jak w punkcie 5, ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Kolejne ważenia starzonych po określonym czasie powłok dokonywano w naczyniu o stałej masie i niezmiennych się warunkach temperaturowo-wilgotnościowych, po wyjęciu ich z szafy klimatycznej¹⁵.

¹⁴ J. Sokołowski, G. Kupryszewski, *Teoretyczne podstawy chemii organicznej*, Warszawa 1972, s. 111.

¹⁵ E. Szyszko, *Instrumentalne metody analityczne*, Warszawa 1975, s. 97—101. Przeprowadzono badania zmian masy powłok żywicy Ep. 5 stabilizowanej i niesta-

Starzenie powłok

Powłoki żywicy epoksydowej Epidian 5 naświetlano w atmosferze powietrza w szafie klimatycznej wyposażonej w palnik rtęciowy wysokiego ciśnienia, który był źródłem światła nadfioletowego. Odległość źródła światła od powłok wynosiła 26 cm. Temp. +40°C, wilgotność względna 60%, czas naświetlania 50, 100 i 200 godzin.

Badanie efektu fotostabilizacji w materiałach porowatych

Jak już wspomniano we wstępie, ostatecznym celem podjętych badań miało być określenie przydatności związków fotostabilizujących żywicę epoksydową Epidian 5 utwardzaną MDA w przypadku użycia jej do wzmacniania strukturalnego materiałów porowatych. Aby znaleźć potwierdzenie uzyskanych wyników badań prowadzonych z powłokami, podjęto dodatkowe badania pozwalające rozwiązać problem z punktu widzenia konserwatorskiego. W tym celu próbki materiału porowatego (wapień pińczowski) wzmacniano strukturalnie roztworami żywicy Epidian 5 utwardzanej MDA z dodatkiem fotostabilizatorów wybranych w wyniku przeprowadzonych badań. Stężenie roztworu żywicy w układzie rozpuszczalników: toluen: metanol = 1 : 2 — wynosiło 15%. Całkowicie nasączone (wskutek podciągania kapilarnego) próbki o wymiarach 4,5×4,5×2 cm pozostawiono w oparach benzyny lakowej w temp. pokojowej przez okres 15 dni w celu pełnego usieciowania żywicy, a następnie odparowano rozpuszczalniki zawarte w porach kamienia (doprowadzając go do stałej masy) i połówki kolejnych próbek naświetlano promieniami UV. Źródłem promieni UV była lampa kwarcowa analityczna (bez filtra) odległość od próbek — 18 cm. Naświetlanie prowadzono do momentu występowania widocznych zmian optycznych powierzchni naświetlanego kamienia (czas ten wyniósł dla wszystkich próbek — 2 godziny). Stopień zaciemnienia (zażółcenia kolejnych próbek) przed i po starzeniu przedstawiono na zdjęciach.

5. Przygotowanie powłok

Badania stabilności świetlnej powłok z dodatkiem fotostabilizatorów prowadzono na powłokach otrzymanych przez wylewanie roztworów badanych żywic na rtęć. Utwardzały się one wstępnie przez 7 dni w temperaturze pokojowej w oparach benzyny lakowej w przypadku powłok utwardzanych MDA.

bilizowanej po 50, 100 i 200 godzinach naświetlania promieniami UV. Zmiany masy powłok były tak niewielkie, iż mieściły się w granicach błędów pomiaru wagi analitycznej. W związku z powyższym postanowiono nie uwzględniać tych badań w ogólnej analizie wyników.

Obecność benzyny lakowej konieczna była dla uzyskania przejrzystych, klarownych powłok utwardzanych utwardzaczem Z-1, natomiast jej obecność przy utwardzaniu żywicy z MDA powodowała powstawanie zabieleń i zmatowień w strukturze powłoki. Dalsze utwardzanie przebiegało w temp. 80°C przez 1 godzinę oraz podczas naświetlania promieniami UV w szafie klimatycznej (temperatura w szafie wynosiła +40°C).

6. Badanie stopnia przepuszczalności światła widzialnego w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5

Badania wpływu rodzaju pochłaniacza UV na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej

Przeprowadzono badania porównawcze przepuszczalności światła w powłokach z czterema fotostabilizatorami dodawanymi do roztworów żywicy Epidian 5 z utwardzaczem MDA oraz w powłokach niestabilizowanych. Badano transmisję powłok niestarzonych i starzonych po 100 i 200 godzinach naświetlania promieniami UV. Wyniki badań ilustruje tab. 1.

Tabela 1

Wpływ rodzaju fotostabilizatorów UV na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5

Rodzaj fotostabilizatora	T%			Spadek T powłok naświetlonych po 200 h w stosunku do powłok mienasświetlonych
	nienasświetlone	po 100 h naświetl.	po 200 h naświetl.	
A-45	29,5	2,5	0,9	96,9
2,4 d	21,4	1,5	0,7	96,7
Tp	16,3	2,5	1,2	92,6
T 326	20,0	2,2	1,2	94,0
niestabilizowane	33,5	1,4	0,5	98,5

Objaśnienia: T — transmisja światła
 przepuszczalność światła λ — 4000 Å
 stężenie fotostabilizatora — 0,5%
 grubość powłoki — 1 mm
 utwardzacz — MDA

W tabelach omawiających wyniki badań dotyczące przepuszczalności światła zamieszczono jedynie liczbowe wartości odpowiadające zmianom, jakie zachodzą w powłokach pod wpływem działania promieni UV. Nie omawiano natomiast zjawiska zażółcenia powłok (związanego ściśle ze spadkiem przepuszczalności światła) intensywniejącego systematycznie w miarę wzrostu czasu naświetlania, ponieważ optycznie zachodziło ono prawie identycznie we wszystkich badanych próbkach.

Wnioski z tab. 1. Najniższy spadek transmisji (przepuszczalności promieni świetlnych w zakresie światła widzialnego), a tym samym najmniejsza zmiana w stopniu zażółcenia powłok występuje w przypadku użycia pochłaniaczy z grupy benzotriazoli (Tp i T-326). Jednakże różnice zmian zestawione w procentowej zależności transmisji powłok naświetlonych po 200 godzinach w stosunku do nienaświetlonych są praktycznie tak małe, że można stwierdzić brak zdolności stabilizujących żywicę przez użyte fotostabilizatory. Znaczny spadek transmisji obserwuje się już po pierwszej stu godzinnej serii starzenia promieniami UV. Tak duży spadek przepuszczalności światła, z którym związane jest równoczesne zażółcenie powłok (z zachowaniem przezroczystości), spowodowany może być zarówno fotooksydacją zachodzącą pod wpływem promieni UV, jak i częściową degradacją termiczną wynikłą ze wstępnego wygrzewania powłok, koniecznego dla ustalenia stałej ich masy. Kolejna stu godzinna seria naświetlania nie powoduje tak gwałtownych zmian w procesie starzeniowym powłok.

Badania wpływu stężenia fotostabilizatorów UV
na stopień przepuszczalności światła w powłokach epoksydowych

Znając efekt fotostabilizujący poszczególnych pochłaniaczy (przy jednakowym ich stężeniu), podjęto próbę zastosowania różnych ilości fotostabilizatorów w celu wyznaczenia optymalnych ich ilości dających najlepszy efekt stabilizacji świetlnej po 200 godz. starzenia promieniami UV. Wyniki zamieszczono w tab. 2 i 3.

Wnioski. Różnice w wartościach liczbowych transmisji, w powłokach nienaświetlonych i po 200 godz. naświetlania promieniami UV nie dają pełnego obrazu zmian odporności świetlnej poszczególnych próbek z racji

Tabela 2

Wpływ stężenia fotostabilizatorów UV na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5

Stężenie pochłaniaczy %	Transmisja %									
	rodzaj fotostabilizatora									
	A-45		2,4		Tp		T 326		Niestabilizowane	
	nienaświetl.	po 200 h	nienaświetl.	po 200 h	nienaświetl.	200 h	nienaświetl.	200 h	nienaświetl.	200 h
1	18,2	0,6	17,8	0,9	8,7	0,15	20,6	0,8		
0,5	29,5	0,9	21,4	0,6	16,3	1,2	20,0	1,2	33,5	0,5
0,1	47,9	7,1	25,2	1,0	30,9	1,7	17,3	1,5		
0,01	—	—	—	—	30,2	1,1	27,5	0,7		

Objaśnienia: przepuszczalność światła $\lambda = 4000 \text{ \AA}$
grubość powłoki — 1 mm
utwardzacz — M

Tabela 3

Procentowy spadek transmisji po 200 h starzenia w powłokach stabilizowanych i niestabilizowanych

Ilość fotostabilizatora %	A-45 %	2,4d %	Tp %	T-326 %	Niestabilizowane %
1	96,7	94,9	98,2	96	98,5
0,5	96,9	97,2	92,6	94	
0,1	85,1	96,0	94,5	91	
0,01	—	—	96,3	97,4	

różnych wartości początkowych transmisji w powłokach nienaświetlonych. Różnice te czyni wyraźniejszymi zależność procentowa spadku transmisji po 200 godz. starzenia w powłokach stabilizowanych i niestabilizowanych, przedstawiona w tab. 3. Porównując wyniki widzimy, że im mniejszy jest procentowy spadek transmisji, tym przy danej ilości pochłaniacza większy będzie efekt stabilności świetlnej powłok. Stabilizatory użyte w określonych stężeniach pełnią nikłą rolę fotostabilizującą ograniczając pochłaniacze światła (po 200 godz. starzenia) zależnie od stężenia i rodzaju pochłaniacza. Potwierdza się ogólny wniosek, że spadek przepuszczalności światła w powłokach po 200 godz. naświetlania jest bardzo znaczny w porównaniu z powłokami nienaświetlonymi. Zależność procentowa przedstawiona w tab. 3 wykazuje, że najmniejszy spadek transmisji po 200 godz. starzenia występuje w powłoce zawierającej fotostabilizator A-45 w ilości 0,1%, gdzie wzrost przepuszczalności światła w porównaniu z próbką niestabilizowaną wynosi około 14%. Jest to jednakże mała różnica nie dająca pozytywnej odpowiedzi co do stabilizacji świetlnej badanej żywicy.

Badania wpływu czasu starzenia powłok promieniami UV na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej

W celu dokładniejszego uchwycenia zależności między czasem starzenia a przepuszczalnością światła w powłokach żywicy epoksydowej, przeprowadzono badania określające transmisję w próbkach naświetlonych kolejno przez 50, 100 i 200 godz. promieniami UV.

Do badań tych wybrano jedynie jeden rodzaj fotostabilizatora UV, Tp i stosowano w różnych stężeniach zakładając (na podstawie wyników badań wcześniejszych), że nie należy oczekiwać wyraźniejszych zmian w przypadku zastosowania pozostałych fotostabilizatorów. Wyniki badań ilustruje tab. 4.

Wnioski. Obserwuje się stopniowy spadek przepuszczalności światła w badanych powłokach po 50, 100 i 200 godz. naświetlania promieniami UV w porównaniu z powłokami nienaświetlanymi. Zauważa się jednakże, że po pierwszych 50 godz. naświetlania nie jest on tak znaczny, jak

Tabela 4

Wpływ czasu starzenia promieniami UV na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5

Rodzaj foto- stabilizatora	Ilość foto- stabil.	T %		Spadek T po 50 h w stos. do powłok nie- maszwielt. %	T %		Spadek T po 100 h w stos. do powłok nie- maszwielt. %	T %		Spadek T po 200 h w stos. do powłok nie- maszwielt. %
		miana- szwielt.	po 50 h		miana- szwielt.	po 100 h		miana- szwielt.	po 200 h	
Tp	0,5	15,9	10,9	31,4	15,9	2,6	83,6	15,9	1,2	92,4
	0,1	30,9	16,2	47,6	30,9	4,5	85,4	30,9	1,7	94,5
	0,01	30,2	13,2	56,3	30,2	3,8	97,4	30,2	1,1	96,3
Niestabilizowane	—	32,4	8,9	72,5	32,4	1,5	95,4	32,4	0,5	98,5

Objaśnienia: T — transmisja światła; przepuszczalność światła λ — 4000 Å; grubość powłoki — 1 mm; utwardzacz — MDA.

w przypadku kolejnych 100 i 200 godz. naświetlania, co jest szczególnie widoczne w przypadku zastosowania największej ilości fotostabilizatora, tj. 0,5%. Oznacza to, że zasadnicze procesy starzeniowe żywicy epoksydowej zaszły w przedziale pierwszych 100 godzin naświetlania. Potwierdzają to także badania wcześniejsze. Wyrównanie różnic w stopniu przepuszczalności światła przez powłoki z jednoczesnym wykazaniem ich braku stabilizacji żywicy następuje po 200 godzinach starzenia. W związku z uzyskanymi wynikami nie przedłużono czasu naświetlania.

Badania wpływu rodzaju utwardzacza żywicy epoksydowej Epidian 5 na stopień przepuszczalności światła w powłokach

Nawiązując do problemu zwiększonej wrażliwości na promienie UV żywicy Epidian 5 utwardzanej aminą aromatyczną MDA w porównaniu z żywicą utwardzaną aminą alifatyczną Z-1, przeprowadzono badania porównawcze powłok żywicznych o wyżej wymienionym składzie z dodatkiem i bez dodatków fotostabilizatora. Do żywicy utwardzanej MDA dodano najskuteczniej działający pochłaniacz wybrany na podstawie analizy badań wyżej opisanych.

W prowadzonych badaniach nie uwzględniono odporności świetlnej stabilizowanych powłok z utwardzaczem Z-1, ponieważ dodatek fotostabilizatora do mieszaniny żywicy z aminą powodował natychmiastowe silne jej żółknięcie utrzymujące się także i po utwardzeniu powłok. Wyniki badań przedstawiono w tab. 5.

Wnioski. Przy ogólnym spadku przepuszczalności światła po 100 i 200 godzinach starzenia obserwuje się, iż spadek transmisji powłok żywicy utwardzanej Z-1 jest mniejszy o ok. 26% w porównaniu z powłokami

Tabela 5

Wpływ rodzaju utwardzacza żywicy epoksydowej Epidian 5 na stopień przepuszczalności światła w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5

Rodzaj utwardzacza	Rodzaj fotostabilizatora	Ilość fotostabilizatora	T %			Spadek T powłok naświetlonych w stosunku do powłok nienaświetl. %	
			nienaświetl.	po 100 h	po 200 h	po 100 h	po 200 h
Z-1	—	—	18,2	8,7	5,0	52,2	73,0
MDA niestab.	—	—	82,4	1,5	0,5	95,4	98,5
MDA	A-45	0,1	47,9	12,6	7,1	73,7	85,2

Objaśnienia: T — transmisja światła
 przepuszczalność światła λ — 4000 Å
 grubość powłoki — 1 mm

żywicy utwardzanej MDA niestabilizowanej i o 14⁰/₀ w porównaniu z powłokami żywicy utwardzanej MDA — stabilizowanej. Działanie fotostabilizujące badanych pochłaniaczy jest niewystarczające dla utrzymania trwałości świetlnej powłok żywicy epoksydowej utwardzanej MDA, na poziomie trwałości świetlnej żywicy utwardzanej Z-1 po 200 godz. starzenia.

Wnioski końcowe dotyczące fotostabilizacji powłok żywicy Epidian 5

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić w jakim stopniu następują zmiany barwne w powłokach żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej aminą aromatyczną MDA (metylenodwuamiliną) i fotostabilizowaną związkami chemicznymi pochłaniającymi promienie ultrafioletowe, a więc powstrzymującymi procesy fotooksydacyjnej destrukcji żywicy.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Przebadane fotostabilizatory nie powstrzymują procesów starzeniowych żywicy Epidian 5 utwardzonej MDA; potwierdzają to wyniki badań przepuszczalności światła (transmisji) w powłokach epoksydowych, na podstawie których obserwuje się nasilanie procesów destrukcyjnych już po 100 godzinach starzenia promieniami UV w temp. 40°C; wykazują to zbliżone wyniki badań stopnia przepuszczalności światła w powłokach stabilizowanych i niestabilizowanych. Dalsze starzenie nie powoduje zasadniczych zmian w stopniu przepuszczalności światła.

2. Badania porównawcze transmisji powłok między dwoma utwardzaczami Epidianu 5 — metylenodwuamiliną i trójetylenoczteroaminą wykazały lepszą stabilność świetlną tych ostatnich. Jedyne fotostabilizatory UV dający trochę lepsze rezultaty w przypadku powłok żywicy utwardzanej MDA — ADVASTAB 45 o stężeniu 0,1⁰/₀ (w stosunku do żywicy) wykazuje nieco niższą przepuszczalność światła po 200 godz. starzenia promieniami UV w stosunku do niestabilizowanej powłoki żywicy utwardzanej aminą alifatyczną Z-1.

7. Badanie efektu fotostabilizacji w materiałach porowatych (wapień pińczowski)

W związku z negatywnymi wynikami badań dotyczących stabilizacji powłok Epidianu 5 utwardzanego MDA przeprowadzono dodatkowe badania stabilizacji roztworów wzmacniających materiały porowate celem podjęcia rozwiązania problemu w aspekcie konserwatorskim. Metodę przeprowadzonych badań podano w punkcie 4. Nasączono i wzmocniono strukturalnie próbki kamienia roztworami żywicy Epidian 5, utwardzanej MDA w ilości 24⁰/₀ i Z-1 w ilości 12⁰/₀ (w stosunku do żywicy) oraz z dodatkiem najskuteczniejszych fotostabilizatorów (dodawanych do ży-

wicy utwardzanej MDA) z grupy benzofenonów i benzotriazoli o następujących nazwach i stężeniach:

1. ADVASTAB — 45 — 1⁰/₀
2. ADVASTAB — 45 — 0,1⁰/₀
3. TINUVIN P — 0,5⁰/₀
4. TINUVIN P — 0,1⁰/₀

Powierzchnie wzmocnionych strukturalnie próbek kamienia (przed i po starzeniu) przedstawiono na kolejnych zdjęciach. Przeprowadzone próby dotyczyły następujących badań:

1. Badania zmian barwnych powierzchni wapienia pińczowskiego wzmocnionego strukturalnie żywicą Epidian 5 utwardzoną MDA i Z-1 z dodatkiem i bez dodatku fotostabilizatorów — pod wpływem promieni UV.

2. Badania zmian barwnych warstw przypowierzchniowych wapienia pińczowskiego wzmocnionego strukturalnie żywicą Epidian 5 utwardzoną w identycznych warunkach jak w punkcie 1.

3. Badania zmian barwnych powierzchni wapienia pińczowskiego wzmocnionego strukturalnie żywicą Epidian 5 utwardzoną MDA z dodatkiem fotostabilizatora i bez oraz Z-1, po usunięciu cienkiego filmu żywicy z powierzchni kamienia za pomocą rozpuszczalnika.

Ad. 1. Wyniki badania 1 obrazuje fot. 1.

Powierzchnia próbek kamienia impregnowanego Epidianem 5 utwardzanego MDA zarówno z dodatkiem fotostabilizatorów, jak i bez, wykazuje większe ściemnienie i zmiany barwy niż w przypadku kamienia utwardzonego Epidian 5 z Z-1. Kamień nieimpregnowany nie wykazał żadnych oznak ciemnienia po naświetlaniu promieniami UV.

Przeprowadzone doświadczenie wykazało, iż wyraźne zmiany barwne powierzchni kamienia nasyconego roztworem Epidianu 5 utwardzonego MDA zaobserwowano już po 2 godzinach naświetlania. Zmiany te są jednakowo intensywne dla kamienia nasyconego żywicą utwardzoną MDA bez pochłaniaczy jak i dla nasyconego żywicą utwardzoną MDA z dodatkiem pochłaniaczy. Porównując intensywność zmian barwnych powierzchni kamieni wyżej omawianych z kamieniem nasyconym żywicą utwardzoną TECZA (Z-1) stwierdzić należy, iż tak szybkie i widoczne ściemnienie wraz ze zmianą barwy powierzchni całkowicie dyskwalifikuje badany utwardzacz aromatyczny w zastosowaniu do impregnacji polichromowanych materiałów porowatych. Aby określić bliżej przyczynę tak dużych zmian barwnych wykonano dodatkowe badania opisane w punktach 2 i 3.

Ad. 2. Powierzchnię próbek kamieni nasyconych Epidian 5 utwardzanego Z-1 oraz MDA (z fotostabilizatorami i bez) przetarto w cienkiej ok. 1 mm warstwie papierem ściernym, a następnie naświetlano promieniami UV pochodzącymi z tego samego źródła i w tym samym cza-

sie co w badaniach poprzednich. Jednocześnie naświetlano kamień niewzmocniony o nieprzetartej powierzchni.

Wyniki badania 2 obrazuje fot. 2.

Próbki impregnowane Epidian 5 z dodatkiem MDA (stabilizowane i niestabilizowane) oraz Z-1 uległy znacznemu rozjaśnieniu po przetarciu powierzchni. Naświetlenie tych powierzchni nie wywołało tak dużych zmian barwnych jak w przypadku omawianym w punkcie 1. Powierzchnie kamienia z MDA (z fotostabilizatorami i bez) wykazują lekkie zazielenienie niewidoczne w próbce z Z-1.

Ad. 3. Powierzchnię próbek kamieni nasycanych Epidian 5 utwardzającego MDA (z fotostabilizatorem i bez) przetarto silnym rozpuszczalnikiem organicznym — dwumetyloformamidem, pozostawiając na kilka godzin okład z ligniny na powierzchni kamienia. Po wysuszeniu próbek poddano ich powierzchnię działaniu promieni UV — podobnie jak powyżej (ten sam czas i źródło naświetlania). Wyniki badania 3 obrazuje fot. 3.

Powierzchnie próbek po przetarciu rozpuszczalnikiem i po naświetleniu promieniami UV nie wykazują tendencji do szybkich zmian barwnych i ciemnienia jak w przypadku badań początkowych.

Porównując rezultaty obu prób (fot. 2 i 3) z próbkami naświetlonymi w pierwszej fazie badań wnioskować można, iż zjawisko zmian barwnych zachodzi na powierzchni kamienia, nie zaś w jego warstwach podpowierzchniowych i głębszych. Przyczyny tego zjawiska szukać należy w niecałkowitym utwardzaniu żywicy epoksydowej wytrąconej z roztworu, po wprowadzeniu jej w głąb kamienia. Niewielka ilość rozpuszczalnych frakcji żywicy absorbując rozpuszczalnik migruje wraz z nim do powierzchni, gdzie zostaje utwardzona po jego odparowaniu, tworząc grubszą powłokę, bardziej podatną na ściemnienie.

Trzeba nadmienić, że powstająca po odparowaniu rozpuszczalników żywica nie jest całkowicie usieciowana i stanowi prawdopodobnie małą cząsteczkowy produkt rozpuszczalny w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, a tym samym łatwo usuwalny z warstw powierzchniowych materiałów porowatych. Usunięcie tej cienkiej powierzchni warstewki (patrz fot. 2 i 3) znacznie zmniejsza tendencję do zmian barwy i ciemnienia kamienia, które utrzymują się na tym samym poziomie zarówno dla żywicy utwardzonej MDA z pochłaniaczem, jak i utwardzanej Z-1.

Wydaje się jednakże, iż tendencja ta, choć znacznie mniejsza, może z biegiem czasu pogłębić się (w szczególności po wyczerpaniu się fotostabilizatorów) i być przyczyną nieodwracalnych zmian barwnych powierzchni kamienia lub innych materiałów porowatych. Wniosek ten jest jednakże nie potwierdzony doświadczalnie i jedynie bardzo długa ekspozycja omawianych próbek w naturalnych warunkach atmosferycznych, mogłaby dać w pełni uzasadnioną odpowiedź. Ponadto, z punktu

widzenia konserwatorskiego ścieranie powierzchni materiałów porowatych polichromowanych — rozpuszczalnikiem organicznym po ich wzmocnieniu strukturalnym może być zabiegiem zbyt drastycznym i nie w pełni skutecznym.

Podsumowując badania zawarte w punkcie 7 stwierdzono, iż badania zmian barwnych powierzchni kamienia (wapień pińczowski) wzmocnionego Epidianem 5 utwardzanym metylenodwuaniliną wykazały, że obecność badanych fotostabilizatorów UV w powłoce nie stanowi radykalnej ochrony przed destrukcją świetlną dla żywicy epoksydowej.

V. WNIOSKI KOŃCOWE

Reasumując stwierdza się, że powłoki żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej metylenodwuaniliną w temperaturze pokojowej, a także jej roztwory wzmacniające struktury porowate, nie uległy w przeprowadzonych badaniach stabilizacji świetlnej wskutek zastosowania czterech fotostabilizatorów — związków pochodnych benzofenonu i benzotriazolu — dodawanych do poszczególnych prób w różnych ilościach celem zahamowania destrukcji świetlnej wywoływanej działaniem promieniowania nadfioletu. Tak więc zastosowanie badanych związków do prac konserwatorskich związanych ze wzmacnianiem strukturalnym materiałów porowatych zarówno polichromowanych, jak i niepolichromowanych nie pozwoli skutecznie ochronić powłoki żywicznej przed bezpośrednim działaniem światła, a w szczególności zaś promieni nadfioletowych.

Maria Rudy, Sławomir Skibiński

INFLUENCE OF PHOTOSTABILIZERS ON LIGHT STABILITY OF EPOXY RESIN EPIDIAN 5 SETTED WITH METHYLENEDIANILINE

(Summary)

Presented investigations have allowed to determine the extent of colour changes in coatings made of Epidian 5 epoxy resin setted with aromatic amine — methylenedianiline (MDA) and photostabilized with compounds absorbing UV light and hindering the process of photooxidizing destruction of resins.

As it results from the experiments, the examined photostabilizers used for conservation works intending deep consolidation of porous materials both those polychromed and those not coloured give no effective protection of the resin coatings against the direct light action and particularly UV radiation.