

**Domasłowski, Wiesław /
Kęsy-Lewandowska, Maria / Lisek,
Krzysztof**

Badanie światłotrwałości żywic epoksydowych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12 (164),
89-106

1987

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*

*Wiesław Domasłowski, Maria Kęsy-Lewandowska,
Krzysztof Lisek*

BADANIE ŚWIATŁOTRWAŁOŚCI ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Zarys treści. Stosując żywice epoksydowe produkcji polskiej (Epidian 1 i 5) oraz szwajcarskie wytwarzane przez firmę Ciba-Geigy przeprowadzono badania nad wpływem temperatury utwardzania, dodatków zmiękczaczy, rodzaju i ilości utwardzaczy na światłotrwałość tych żywic. Stwierdzono, że powłoki o dużej światłotrwałości można otrzymać stosując żywice Epidian 1 i Epidian 5, utwardzając je w atmosferze suchej i w możliwie wysokiej temperaturze pokojowej (20—30°C) za pomocą adduktów żywic z etylenodwuaminą. Pracę zrealizowano w ramach badań międzyresortowych koordynowanych przez Politechnikę Krakowską (koordynator I stopnia) i Akademię Sztuk Pięknych w Krakowie (koordynator II stopnia).

1. WSTĘP

Żywice epoksydowe znalazły powszechne wielorakie zastosowanie w praktyce konserwatorskiej, niemniej należą do materiałów kontrowersyjnych. U źródeł ich kontrowersyjności leży przede wszystkim ich mała odporność na działanie światła, pod wpływem którego ciemnieją, przybierając barwę od żółtej do brunatnej. Poza tym do wad należy zaliczyć konieczność ich utwardzania w warunkach suchych i w temperaturze nie niższej od 18°C. Podczas utwardzania w atmosferze wilgotnej następuje dezaktywacja utwardzaczy aminowych (stosowana zwykle trójetylenoczeroamina) wskutek ich reagowania z dwutlenkiem węgla¹, a niska temperatura zwalnia proces utwardzania, co prowadzi do otrzymania polimerów słabo usieciowanych, mało odpornych na czynniki atmosferyczne i kruchych.

Biorąc jednak pod uwagę fakt, że omawiane żywice mają także szereg cennych zalet, jak bardzo duża wytrzymałość mechaniczna, doskonała adhezja do wielu materiałów, duża odporność cieplna, chemiczna oraz na

¹ W. Domasłowski, *Badania nad technologią materiałów do kitowania i rekonstrukcji kamiennych rzeźb i detali architektonicznych*, Zeszyty Naukowe UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo II, Toruń 1966, s. 81.

działanie wody, stały się one materiałami niezastąpionymi w pracach konserwatorskich.

Trzeba jednak zawsze mieć na uwadze, że zarówno ich zalety, jak wady wytyczają możliwości i kierunki ich stosowania praktycznego. Przestrzegając tych wskazań, jak też podstawowych warunków użycia żywic, można uzyskać odpowiednie rezultaty. Przykładem tego są liczne kamienne obiekty zabytkowe oraz obiekty z metali, drewna, cegły, ceramiki, porcelany i szkła, które zostały w Polsce uratowane dzięki omawianym żywicom. Stosują je także konserwatorzy z ZSRR², NRD³, Czechosłowacji⁴, Austrii⁵, Włoch⁶, Francji⁷, Anglii⁸, Holandii⁹ i USA¹⁰.

Należy podkreślić, że najczęściej stosuje się żywice epoksydowe otrzymane z tzw. bisfenolu A (dianu) oraz z epichlorohydryny gliceryny. Poza nimi stosowane są różne żywice epoksydowe uzyskiwane na podstawie reakcji epichlorohydryny z różnymi fenolami dwu- i wielowodorotlenowymi, z alifatycznymi kwasami dwukarboksyłowymi (estry glicydowe), z alkoholami wielowodorotlenowymi (etry glicydowe), z tlenkiem etylenu (żywice poliepichlorohydrynowe) oraz z aminami aromatycznymi.

Oprócz wymienionych żywic, których głównym składnikiem jest epichlorohydryna, bardzo dużą i ważną grupę stanowią tzw. żywice alifatyczne i cykloalifatyczne otrzymywane przez utlenienie związków nienasyco-

² M. N. Lebel, *Konservacija antičnoj skulptury iz kamnja*, Chudožestvennoe Nasledie 1977, nr 3, s. 138.

³ W NRD stosuje się do wzmacniania i uzupełniania ubytków żywicę Epikor EGK 19 prod. Leuna Werke.

⁴ P. Kotlík, J. Pícková, J. Zelinger, *Sitovani epoxidových pryskyřic v přítomnosti rozpouštědel*, Konservace a Restaurování Kulturních Památek, nr 6, Praha 1981, s. 87.

⁵ W. P. Bauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, Wien 1973, s. 126.

⁶ G. Torracca, *Treatment of stone in monuments: a review of principles and processes*, [w:] *The Conservation of Stone*, Bologna 1975, s. 297; R. Rossi-Manaresi, C. Ghezzi, *The biocalcarene of the Agrigento Greek Temples: causes of the alteration and effectiveness of conservation treatments*, RILEM '78, nr 7.9, Paris 1978, s. 28; G. Alessandrini, R. Peruzzi, G. Giambelli, M. Bassi, *Conservative treatments on archaeological „Stones”*, RILEM '78, nr 7.1, Paris 1978, s. 4; G. Alessandrini, R. Peruzzi, P. Rossi-Doria, M. Tabasso, *Control of the behaviour of the two epoxy resins for „stone” treatments*, RILEM '78, nr 6.1, Paris 1978, s. 13.

⁷ Pod kierunkiem M. Mamillana przeprowadzono w CEBTP pod Paryżem badania wg tzw. polskiej metody, a następnie żywice epoksydowe zaczęto stosować w praktyce.

⁸ W. A. Oddy, *The conservation of pyritic stone antiquities*, Studies in Conservation 1977, nr 2, s. 68.

⁹ R. A. Munnikendam, *The combination of low viscosity epoxy resins and siliconesters for the consolidation of stone* [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972, s. 197.

¹⁰ K. Lal Gauri, *Cleaning and impregnation of marble*, [w:] *The Treatment...*, s. 231.

nych, jak np. butadienu, przez nadkwasy organiczne (np. kwas nadoctowy), co prowadzi do powstania grup epoksydowych. Oprócz związków polimerycznych zastosowanie w pracach konserwatorskich znalazły monomeryczne związki epoksydowe, jak np. glicydowe etery glikolu etylenowego, butanodiolu i pentaerytrylu ¹¹.

Rodzaje półproduktów, jakie powyżej wymieniono, nie wyczerpują możliwości wyboru odpowiedniego materiału do konserwacji, gdyż oprócz nich o właściwościach utwardzonej żywicy decyduje także stosowany utwardzacz oraz warunki, w jakich proces utwardzania jest prowadzony.

Najczęściej do utwardzania w temperaturze pokojowej stosuje się trójetylenoczteroaminę (TECZA). Oprócz niej produkowane są takie utwardzacze, jak poliaminoamidy, metafenylenodwuamina, dwuaminodwufenylometan, addukty poliamin alifatycznych z żywicami epoksydowymi oraz addukty amin aromatycznych (głównie dwuaminodwufenylometanu). Przydatność wymienionych utwardzaczy do celów konserwatorskich nie została dotychczas sprawdzona.

Oprócz wymienionych utwardzaczy produkowane są i stosowane aminy cykloalifatyczne, trzeciorzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne oraz addukty fluorku boru.

Omawiając półprodukty do otrzymywania żywic epoksydowych należy stwierdzić, że nie tylko rodzaj żywicy i utwardzacza decyduje o właściwościach utwardzonego polimeru, a więc i o jego światłotrwałości. Bardzo duże znaczenie mają wspomniane już warunki utwardzania (wilgotność i temperatura), ilość stosowanego utwardzacza, naczynia i przyrządy używane do mieszania żywic z utwardzaczem, zmiękczacze, przyspieszacze, barwniki i pigmenty, kruszywa, rozpuszczalniki, rozcieńczalniki oraz zanieczyszczenia występujące w nie utwardzonych żywicach i utwardzaczach.

Wymienione czynniki mają nie tylko wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne żywic, lecz także na ich odporność na procesy starzeniowe. Zagadnienie to, aczkolwiek niezmiernie ważne, nie było dotychczas przedmiotem szerszych badań. Przyczyną tego jest prawdopodobnie małe zainteresowanie przemysłu, którego celem jest wytworzenie produktu użytkowego o określonych normą właściwościach, a nie jego bardzo duża trwałość.

Z tej też przyczyny wiemy, że żywice epoksydowe nie są całkowicie światłotrwałe, a nie znamy procesów ich destrukcji, która zachodzi pod wpływem światła. Zbadane zostały jedynie procesy destrukcji termicznej i termooksydacyjnej żywic ¹².

¹¹ R. Rossi-Manaresi, *Treatments for sandstone consolidation*, [w:] *The Conservation of Stone...*, s. 547; G. Marinelli, *Use of an epoxy aliphatic resin in the consolidation of porous building materials having poor mechanical properties*, [w:] *The Conservation of Stone...*, s. 573.

¹² *Starzenie i stabilizacja polimerów*, Warszawa 1966, s. 218.

Rozpatrując zagadnienie odporności żywic epoksydowych na działanie światła należy brać pod uwagę rodzaj ich zastosowania oraz warunki, w jakich będą one eksploatowane. Tak więc inaczej będą się zachowywały żywice użyte jako kleje, powłoki czy substancje wzmacniające, oraz inaczej we wnętrzu i na zewnątrz, w atmosferze suchej, wilgotnej, w niskiej i wysokiej temperaturze.

Uznając powyższe tezy za słuszne, celowe wydaje się badanie określonych produktów fabrycznych pod kątem ich światłoodporności, przy czym warunki badań powinny być dostosowywane do warunków eksploatacyjnych. Na tej drodze można wyeliminować produkty nie nadające się do określonych zabiegów konserwatorskich. Badania produktów handlowych pod kątem ich światłoodporności nie są dotychczas rozwinięte. H. Lee i F. T. Watson przebadali odporność na UV kilku układów żywic epoksydowych¹³, a także P. Fiorentino i L. V. Borelli uwzględniali proces żółknięcia żywic stosowanych do konserwacji szkła i innych materiałów¹⁴.

Obszerne, systematyczne badania dotyczące światłotrwałości żywic epoksydowych stosowanych do klejenia szkła witrażowego i uzupełniania w nim ubytków barwionymi żywicami przeprowadził Norman H. Tennet¹⁵. Do badań zastosował on 6 preparatów handlowych różnych firm. Podstawowym składnikiem był eter dwuglicydowy Bisfenolu A. Cztery spośród nich utwardzone były prostymi poliaminami alifatycznymi, a pozostałe polieterem hydroksy-izo-propanoloaminy, izoforonodwuaminą i aminą polioksypropylenową. Poza tym w skład dwóch preparatów wchodził ftalan dwubutyli i jednego glikol polipropylenowy. Jeden z preparatów zawierał także nonylofenol jako przyspieszcz.

Żywice do badań przygotowano w postaci „czystych” i barwionych w masie odlewów oraz w postaci powłok.

Odlewy i błony poddano działaniu ultrafioletu w komorze o stałej temperaturze (poniżej 40°C i 50°C) i wilgotności względnej (45%/o) oraz wystawiono je na działanie światła słonecznego. Napromienianie prowadzono tak długo, aż nastąpiło wypłowienie wzorca 8 JSO Blue Wool Standards, stosowanego do określenia stabilności fotochemicznej barwionych tkanin.

Po napromienianiu badano stopień zażółcenia za pomocą aparatu Pretema Spectromat FS 3A oraz zmiany strukturalne w żywicach za pomocą spektroskopii w podczerwieni (ap. Perkin Elmer PE 297) i ultrafiolecie

¹³ H. Lee, F. T. Watson, *Ultra violet resistance of epoxy resins*, 20th Annual Conference, Society of Plastics Engineers 1964, nr 21, s. 1.

¹⁴ P. Fiorentino, L. V. Borelli, *A preliminary note on the use of adhesives and fillers in the restoration of ancient materials with special reference to glass*, Studies in Conservation 1975, nr 20, s. 201.

¹⁵ N. H. Tennet, *Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: light ageing studies*, Studies in Conservation 1979, nr 24, s. 153.

(spectrofotometr Pye Unicam SP8-100). W wyniku przeprowadzonych badań N. H. Tennet stwierdził, co następuje:

Na podstawie widma UV nie wykryto żadnej termicznej degradacji w żywicach, a jedynie przesunięcie widma w kierunku widzialnej części, co było wynikiem zwiększenia absorpcji w zakresie błękitu w miarę postępu napromieniania.

Na podstawie spektroskopii w podczerwieni stwierdzono, że zmiany chemiczne towarzyszące żółknięciu polegały na tworzeniu się grupy karbonylowej, której odpowiadały nowe pasma przy 1725 cm^{-1} i 1660 cm^{-1} . Podobne zmiany obserwowano we wszystkich żywicach i nie obrazowały one ilościowego związku ze stopniem ich żółknięcia.

Biorąc pod uwagę wyniki badań spektroskopowych autor stwierdza, że mechanizm fotodegradacji nie został określony i wydaje mu się, że oprócz chemicznego charakteru żywic i utwardzaczy na proces żółknięcia wywierają wpływ inne czynniki.

Głównymi składnikami obniżającymi światłotrwałość żywic okazały się na podstawie doświadczeń ftalan dwubutylo i nonylofenol.

Wpływ na światłotrwałość miała ilość stosowanego utwardzacza. W przypadku stosowania aminy polioksypropylenowej, jej nadmiar i mniejsza ilość (25%) wywoływały większe zażółcenie niż odlewy z ilością zalecaną przez producenta, przy czym większe zażółcenie powstawało w próbkach z niedomiarem utwardzacza. W przeciwieństwie do wyżej wymienionego utwardzacza 25-procentowy nadmiar trójetylenoczweroaminy powodował mniejsze żółknięcie żywicy niż przy ilości stechiometrycznej.

Wszystkie badane żywice uległy zażółceniu, jednak największym stopniem zażółcenia charakteryzowały się żywice, które już przed badaniem miały największe zabarwienie.

Bardzo ważnym stwierdzeniem autora jest możliwość porównania wyników napromieniania próbek żywic lampami ultrafioletowymi z eksponowanymi na świetle słonecznym.

Przytaczając wyniki badań N. H. Tenneta należy stwierdzić, że rzucają pewne światło na proces żółknięcia żywic epoksydowych nie rozwiązując jednak problemu. Wynika z nich to, co właściwie jest już znane, a mianowicie negatywny wpływ estrów kwasu ftalowego i fenoli. Poza tym badania nie rozstrzygnęły wpływu rodzaju utwardzacza, a wnioski dotyczące jego ilości wydają się kontrowersyjne. Do interesujących natomiast należy stwierdzenie możliwości wnioskowania o odporności żywic na działanie światła dziennego na podstawie napromieniania lampami ultrafioletowymi oraz o stabilności na działanie światła glikolu polipropylenowego użytego jako zmiękczac.

2. ZAKRES BADAŃ

Zbadano wpływ ilości utwardzacza, temperatury utwardzania, zmiękczaczy, rodzaju żywicy i utwardzacza na światłotrwałość żywic epoksydowych.

3. MATERIAŁY

Badano przede wszystkim żywice produkcji polskiej (Zakłady Chemiczne w Sarzynie) Epidian 1 (Ep 1) i Epidian 5 (Ep 5) różniące się zawartością grup epoksydowych (Ep 1: 0,16—0,18, Ep 5: 0,48—0,52). Oprócz nich stosowano produkty firmy Ciba-Geigy, Araldite: AY 103, CY 219, DY 026, AW 2101, AV 138M, AZ 102, LY 556, AW 106.

Żywice Epidian 1 i 5 oraz AY 103 są eterami dwuglicydowymi dianu (AY 103 jest zmiękczoney ftalanem dwubutylovym¹⁶), a DY 026 jest eterem dwuglicydowym 1,4 butanodiolu. Skład pozostałych żywic nie jest autorom znany. Użyto je do badań z uwagi na ich powszechne stosowanie do prac konserwatorskich.

Jako utwardzacze zastosowano poliaminy alifatyczne: etylenodwuaminę (EDA), trójetylenoczteroaminę (TECZA), aminę cykloalifatyczną — piperdyne (pip.), aminy cykloalifatyczne o nieznanym składzie otrzymane z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie: nr 167, 174 i 115 K, dwuetanoloaminę (DEA), utwardzacze firmy Ciba-Geigy Araldite HY2996 i HY956 (skład nieznan), oraz addukty EDA, TECZA, HY2996, cykloheksyloaminy z Ep 1, Ep 5 i eterem fenyloglicydowym (EFG), jak też addukt izoforonodwuaminy (IPD — blend SE).

Addukty z wyjątkiem izoforonodwuaminowego otrzymywano metodą laboratoryjną stosując dwa mole poliaminy na jeden mol żywicy epoksydowej.

4. METODA BADAŃ

Światłotrwałość powłok badano na mlecznych płytkach szklanych o wymiarach 2,6 cm×7,6 cm. Żywicę наносzono w postaci roztworów w takiej ilości, aby masa żywicy z utwardzaczem wynosiła 0,2 g. Pozwoliło to na otrzymanie powłok o zbliżonej grubości.

Powłoki napromieniano lampą UV S375 firmy PSH Elektro-Medicin zainstalowaną w szafie klimatycznej Feutron 3001 produkcji VEB Feutron Klimattechnik (NRD). Lampa ta zaopatrzona w filtr stanowi źródło promieniowania nadfioletowego o długości fal 290—400 nm, przy czym dominują fale o długości 366 nm. Badając wpływ utwardzaczy na światłotrwałość powłok napromieniano je także lampą bakteriobójczą produkcji polskiej

¹⁶ Ibid., s. 155.

VS-310. Jest ona źródłem promieniowania UV o długości fal od 253,7 nm, przy czym 90% promieniowania UV zawiera się poniżej 290 nm.

Zmiany barwne napromienionych powłok określano bądź wizualnie (5 obserwatorów ustalało kolejność intensywności zabarwienia), bądź na drodze pomiarów spektrofotometrycznych w spektrofotometrze Specol-Refraktometr firmy Carl Zeiss Jena. Badania przeprowadzono w normalnym układzie kolorymetrycznym przy polu obserwacji o rozmiarze kątowym 1—4°, stosując wzorcowe źródło światła C (zgodnie z polską normą PN-65/N-01253). Zażółcenie powłok (w %) wyznaczano przed napromienianiem oraz po 3 i 6 dobach ekspozycji.

Pole obserwacji podzielono na trzy części, z tych dwie zakrywano folią aluminiową i całą powierzchnię napromieniowywano. Po 3 dobach odkrywano następną część, pozostawiając trzecią przykrytą folią w celu uzyskania odpowiedniego kontrastu.

Część badań (wpływ ilości utwardzaczy na światłotrwałość) prowadzono na płytkach wapienia pińczowskiego. Pomiar zmiany barwy wykonano po napromienieniu w komorze klimatycznej Feutron.

5. BADANIA WSTĘPNE

5.1. WPŁYW ROZPUSZCZALNIKÓW I WARUNKÓW UTWARDZANIA ŻYWIC NA JAKOŚĆ POWŁOK

Celem było ustalenie warunków przygotowania próbek do badań. Przygotowane w warunkach laboratoryjnych powłoki na szkle miały wady, z których najważniejszymi były: niejednorodność, zmętnienia oraz nierównomierna grubość, jak też mniejsza odporność na UV. Zakładano, że przyczyną tych wad może być woda zawarta w żywicy (Epidian 5) i w utwardzacz (TECZA), jak też zbyt wysoka wilgotność względna w laboratorium (70—80%). Jak wiadomo, kwas węglowy zawarty w wodzie powoduje dezaktywację poliamin. Aby usunąć wodę z żywicy, wygrzewano ją w 40°C pod próżnią, a utwardzacz przedestylowano pod próżnią. Odwodnione substraty tworzyły nadal mętne, niejednorodne powłoki, czego powodem mogła być wyłącznie woda zawarta w powietrzu, adsorbowana przez nie w trakcie mieszania.

Nie mogąc zmniejszyć wilgotności w pomieszczeniu z uwagi na brak klimatyzacji oraz licząc się z tym, że w praktyce konserwatorskiej nie można zabezpieczyć idealnych warunków, podjęto próby uzyskiwania jednorodnych powłok stosując żywicę w postaci 50-procentowych roztworów.

Stosując roztwory w toluenie, jego mieszaninie z metanolem (1 : 1) i butanolem (1 : 1) oraz mieszaniny toluenu z butanolem i octanem amylu lub alkoholu amyłowego nie uzyskano w normalnych warunkach powłok jednorodnych. Wszystkie wykazywały zmętnienia. Podobnie negatywne

rezultaty uzyskano utwardzając powłoki w eksykatorze nad żelem krzemionkowym oraz susząc je przez 5 min. pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozytywne natomiast wyniki otrzymano susząc powłoki uzyskane z roztworów w toluenie i butanolu w temperaturze 50°C. Były one całkowicie klarowne, błyszczące i równej grubości.

Powłoki z roztworów w toluenie i metanolu (1 : 1) suszone w powyższej temperaturze wykazywały lekkie zmętnienie.

Biorąc pod uwagę rezultaty doświadczeń postanowiono stosować roztwory żywicy w mieszaninie toluenu i butanolu. W zależności od wilgotności względnej pomieszczenia stosowano od 0,2 do 1,0 części butanolu na 1 część toluenu.

5.2. WPŁYW TEMPERATURY UTWARDZANIA POWŁOK NA ICH ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ

Powłoki uzyskiwano nanosząc na szkiełka 50-procentowy roztwór żywicy Epidian 5 w mieszaninie toluenu i butanolu (1 : 1). Do utwardzania stosowano 12% TECZA.

Powłoki utwardzano w normalnych warunkach (10 dob) oraz w temperaturach: 50°C, 75°C, 100°C, 125°C i 150°C przez 2 godz.

Po utwardzeniu stwierdzono, że jedynie powłoki wygrzewane w temperaturze 150°C uległy dużym zmianom kolorystycznym (zżółkły). Powłoki utwardzone w temperaturze normalnej były lekko zmętniałe i mało odporne na zarysowanie. Pozostałe próbki wygrzewane w temperaturach 50°C—125°C po poddaniu ich działaniu promieniowania UV w komorze Feutron (6 dob) zmieniły w zbliżonym stopniu swoje zabarwienie. W bardzo znacznym natomiast powłoki utwardzone w temperaturze pokojowej.

Biorąc powyższe pod uwagę, w zależności od temperatury otoczenia, powłoki żywicy utwardzano w normalnych warunkach lub w podwyższonej temperaturze (50°C).

6. WPŁYW RODZAJU ŻYWICY NA ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ POWŁOK

Do badań zastosowano powłoki żywicy wymienionych w p. 3. Stosując zalecane przez producentów ilości trójetylenoczteroaminy utwardzano je przez 3 doby w temperaturze pokojowej. Wyjątek stanowił Araldite DY 026, do utwardzania którego użyto utwardzacza HY 2926 i powłoki utwardzano przez 3 godz. w temperaturze 50°C (w normalnej temperaturze nie uzyskano powłok o odpowiednich właściwościach).

Po napromienianiu przez 3 doby w komorze Feutron stwierdzono, że największą światłotrwałością odznacza się żywica DY 026 (jej zmiana zabarwienia nie była widoczna), a w następnej kolejności żywice: 1) CY 219, 2) Ep 1, 3) AY 103 i 4) Ep 5, przy czym pierwsza i druga żywica oraz trzecia i czwarta wykazywały po napromienianiu zbliżone zabarwienie.

Pozostałe żywice zmieniły w większym stopniu swe zabarwienie od wyżej wymienionych i uszeregowano je następująco: 1) LY 956, 2) AW 2101, 3) AZ 102, 4) AW 138M, 5) AW 106.

Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty oraz dostępność żywic na rynku krajowym do dalszych badań postanowiono zastosować Epidian 1 i 5, a jako wzorzec Araldite DY 026.

7. WPLYW ILOŚCI UTWARDZACZA NA ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ POWŁOK

Kostki wapienia o boku 5 cm nasycano na drodze kapilarnego podciągania 10-procentowymi roztworami żywicy Ep 1 i Ep 5. Do rozpuszczenia użyto mieszaniny toluenu z metanolem¹⁷ (Ep 5=1:4, Ep 1=1:2). Do utwardzania żywic stosowano stechiometryczną oraz mniejszą o 25% i większą o 50% ilość utwardzacza.

Tabela 1

Wpływ ilości utwardzaczy na światłotrwałość żywic

Żywica	Utwardzacz	Ilość utwardzacza	Wz ₀ (%)	Wz ₁₄ (%)	Δ Wz _{0/14} (%)
Ep 1	EDA	-25%	19,0	30,9	11,9
		stech.	26,2	33,6	7,4
		+50%	21,6	33,2	11,6
	TECZA	-25%	16,3	28,2	11,9
		stech.	26,0	33,7	7,7
		+50%	22,7	37,5	14,8
Ep 5	EDA	-25%	12,3	23,2	10,9
		stech.	21,5	26,2	4,7
		+50%	26,4	42,2	15,8
	TECZA	-25%	15,6	25,3	9,7
		stech.	29,9	41,3	11,4
		+50%	26,6	40,1	13,5

Próbki klimatyzowano przez 2 tygodnie w parach benzyny lakowej, a następnie suszono przez 2 tygodnie w warunkach laboratoryjnych, przez 1 dobę w 70°C i 3 godz. pod próżnią. Z wysuszonych kostek odcinano płytki grubości 2—3 mm, które poddawano (powierzchnia zewnętrzna) napromienianiu przez 14 dób.

¹⁷ Badania prowadzono na próbkach wapienia, które wykorzystywano następnie do badań nad możliwością ekstrakcji nadmiaru utwardzacza. Ponieważ stosując wapień można było nie brać pod uwagę zmętnienia powłok żywicy, do jej rozpuszczania użyto mieszaniny toluenu z metanolem, która jest powszechnie stosowana w praktyce konserwatorskiej.

Badania stopnia zażółcenia przeprowadzano w spektrofotometrze stosując jako wzorzec luminacji płytkę siarczanu barowego. Wyniki zestawiono w tab. 1.

Na podstawie wzrostu stopnia zażółcenia próbek po 14 dobach napromieniania (ΔW_z) można przypuszczać, że najkorzystniejszym stosunkiem jest stechiometryczna ilość utwardzacza do żywicy, aczkolwiek w przypadku Ep 5/TECZA najkorzystniejszy był układ z niedomiarem utwardzacza. Biorąc z kolei pod uwagę W_{z14} , można stwierdzić, że światłotrwałość maleje wraz ze wzrostem ilości utwardzaczy.

8. WPŁYW RODZAJU UTWARDZACZA NA ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ POWŁOK ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

8.1. WIZUALNA OCENA POWŁOK

Do doświadczenia zastosowano żywicę Epidian 5. Powłoki utwardzone na płytkach szklanych, w temperaturze pokojowej, zakrywano częściowo folią aluminiową i napromieniano przez 6 dób lampą bakteriologiczną oraz w szafie klimatycznej Feutron 3001. Ściemnienie próbek określano wizualnie.

Tabela 2

Wpływ utwardzaczy na światłotrwałość powłok Epidianu 5.
Powłoki napromieniane lampą bakteriologiczną przez 6 dób

Światłotrwałość 1 — najodporniejsza	Utwardzacz	Stężenie (%)
1	HY 2996	10
2	HY 2996	15
3	DEA	20
4	Pip.	7
5	DEA	30
6	EDA : Pip. = 1 : 3	7,13
7	EDA	7,5
8	add. EFG/TECZA	29
9	EDA : Pip. = 3 : 1	7,4
10	TECZA	12
11	HY 956	10
12	HY 956	15
13	HY 956	20

8.1.1. Powłoki napromieniane lampą bakteriodójącą

Po 6 dobach stwierdzono, że wszystkie błony żółkły, niemniej w różnicowanym stopniu. Największym zmianom uległy utwardzane za pomocą HY 956 i TECZA, a najmniejszym z utwardzaczem HY 2996. Ilustruje to tab. 2.

Pośrednią odpornością odznaczały się powłoki z dwuetanoloaminą (DEA), piperydyną (pip.) i jej mieszaniną z etylenodwuaminą oraz samą etylenodwuaminą (EDA). Addukt eteru fenyłowoglicydowego (EFG) z TFCZA spowodował zbliżone zmiany barwne do TECZA.

8.1.2. Powłoki napromieniane w komorze Feutron

Podobnie jak w poprzednim przypadku wszystkie powłoki uległy mniejszym lub większym zmianom. Wpływ poszczególnych utwardzaczy na ich światłotrwałość zestawiono w tab. 3.

Z tabeli wynika, że najbardziej światłotrwałe powłoki uzyskano z utwardzaczem HY 2996 oraz EDA. Mniejszą odporność uzyskały powłoki z adduktem eteru fenyłowoglicydowego, dwuetylenoaminą, piperydyną, TECZA i HY 956. Mieszaniny piperydyny z EDA miały odporność średnią. Porównując uzyskane rezultaty z wynikami napromieniania lampą bakteriologiczną stwierdzamy, że zbliżoną zmianę zabarwienia wykazały jedynie powłoki z utwardzaczem HY 2996, całkowicie odmienną natomiast z piperydyną oraz dwuetanoloaminą i adduktem eteru fenyłowoglicydowego.

Tabela 3

Wpływ utwardzaczy na światłotrwałość powłok żywicy Epidian 5. Powłoki napromieniano w komorze Feutron przez 6 dób

Światłotrwałość 1 — najodporniejsza	Utwardzacz	Stężenie utwardz. (%)
1	HY 2996	15,0
2	HY 2996	10,0
3	EDA	7,5
4	EDA : Pip.=3 : 1	7,4
5	174	40,0
6	add. EFG/TECZA	29,0
7	167	40,0
8	EDA : Pip.=1 : 3	7,13
9	DEA	20,0
10	DEA	30,0
11	HY 956	10,0
12	HY 956	20,0
13	Pip.	7,0
14	HY 956	15,0
15	TECZA	12,0
16	IPD	40,0
17	115 K	40,0

Przyczynę tego można wyjaśnić bardziej intensywnym działaniem promieniowania lampy bakteriologicznej, która jest źródłem promieni o długości fal od 253,7 nm, skutkiem czego wywołuje szybsze zmiany w powłokach. Jak stwierdzono w innych badaniach, powłoki pod jej wpływem szybciej ciemnieją, co świadczy o procesie sieciowania żywic, a następnie szybciej następuje ich odbarwienie, co z kolei związane jest z ich depolimeryzacją. Tak więc duże ściemnienie powłok z piperydyną pod działaniem lampy UV z filtrem w Feutronie, jak też małe zabarwienie tych powłok pod działaniem lampy bakteriologicznej, należy tłumaczyć małą odpornością tej kompozycji na działanie UV. W drugim przypadku po osiągnięciu maksymalnego zabarwienia powłoki uległy prawdopodobnie odbarwieniu (6 dób napromieniania).

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki należy stwierdzić, że stosując lampy bakteriologiczne nie można ocenić wpływu UV na żywice epoksydowe na podstawie zmiany zabarwienia powłok. Do tego celu musi być stosowane źródło promieniowania z filtrem ucinającym promieniowanie dalekiego nadfioletu. Pozwoli to uniknąć fotodegradacji polimerów. Należy nadmienić, że stosując lampy bakteriologiczne nie można uzyskać wyników porównywalnych z działaniem promieni słonecznych. Dalsze badania postanowiono wykonywać posługując się wyłącznie lampą UV S 375.

Wracając do analizy tab. 3, należy stwierdzić, że powłoki utwardzane adduktami żywic z poliaminami cykloalifatycznymi (nr 174, 167) wykazały nieco gorszą światłotrwałość niż utwardzone utwardzaczami HY 2996 i EDA. Znacznie gorsze właściwości (duże żółknięcie) wykazały powłoki z IPD (addukt izoforonodwuaminy), a najgorsze (b. duże żółknięcie) z utwardzaczem 115 K, który jest prawdopodobnie adduktem aminy aromatycznej.

Biorąc pod uwagę wyniki omówionych powyżej doświadczeń, do dalszych bardziej precyzyjnych oznaczeń postanowiono zastosować wyłącznie żywice i utwardzacze polskiej produkcji, przy czym główny nacisk położono na wpływ adduktów na właściwości powłok. Dla porównania użyto także utwardzacza HY 2996 oraz preparatu DY 026.

8.2. OCENA ŚWIATŁOTRWAŁOŚCI POWŁOK NA PODSTAWIE POMIARÓW SPEKTROFOTOMETRYCZNYCH

Powłoki przygotowano na mlecznych płytkach szklanych. Jako wzorzec bieli stosowano analogiczną płytkę ze „szkła” mlecznego. Przyjęto dla niej współczynnik luminacji $\beta\lambda_w = 1$.

Stosowano roztwory żywicy Epidian 1 i 5 w mieszaninie toluenu i butanolu. Po dodaniu utwardzaczy w ilościach stechiometrycznych roztwory nanoszono na płytki szklane w takich ilościach, aby uzyskać powłoki o jednakowej grubości (około 0,2 g żywicy z utwardzaczem).

Ponieważ średnia temperatura w laboratorium wynosiła 24°C, a wilgotność względna powietrza około 63%, powłoki utwardzano przez 7 dób

w warunkach normalnych, a następnie wygrzewano je przez 5 godz. w temperaturze 50°C.

Po utwardzeniu określono za pomocą spektrofotometru stopień zażółcenia powłok (Wz_0), a następnie po 3 (Wz_3) i 6 dobach (Wz_6) działania UV. Wyniki zestawiono w tab. 4.

Na podstawie uzyskanych rezultatów możemy stwierdzić, co następuje.

1. Spośród trzech badanych żywic najbardziej odporna na działanie UV jest żywica uzyskana z eteru dwuglicydowego 1,4 butanodiolu (DY 026), której stopień zażółcenia (z HY 2996) wzrósł po 6 dobach działania UV zaledwie o 2,37%. Pozostałe żywice mają znacznie gorszą odporność, gdyż z tym samym utwardzaczem powłoki Epidianu 1 zwiększyły stopień zażółcenia o 14,84%, a z Ep 5 o 26,04%.

2. Biorąc pod uwagę wpływ poliamin na światłotrwałość żywic stwierdzono, że w przypadku żywicy Ep 1 nieco lepsze rezultaty uzyskano z EDA, a zbliżone z HY 2996 i TECZA, podczas gdy Ep 5 wykazywał zbliżoną odporność z EDA i HY 2996, a znacznie gorszą z TECZA.

3. Stosując addukty zdecydowanie najlepsze rezultaty uzyskano z adduktami EDA. Znacznie mniejszą światłotrwałością odznaczały się powłoki z adduktami TECZA i HY 2996 (szczególnie z Ep 5), a najgorsze rezultaty

Tabela 4

Wpływ utwardzaczy na światłotrwałość powłok epoksydowych

	Rodzaj utwardzacza	Wz_0	Wz_3	$\Delta Wz_{0/3}$	Wz_6	$\Delta Wz_{0/6}$	
Addukty poliamin	Ep1 + Ep1/EDA	9,65	12,42	2,77	14,87	5,22	
	Ep1 + Ep5/EDA	10,44	18,04	7,60	16,98	6,54	
	Ep1 + Ep5/TECZA	11,02	15,51	4,49	19,88	8,86	
	Ep1 + Ep1/TECZA	9,30	20,10	10,80	20,30	11,00	
	Ep1 + Ep5/HY 2996	11,27	22,47	11,20	21,59	10,32	
	Ep5 + Ep5/EDA	5,09	10,85	5,76	12,45	7,36	
	Ep5 + Ep1/EDA	7,46	15,50	8,04	16,70	9,24	
	Ep5 + Ep5/TECZA	5,99	18,66	12,67	25,88	19,89	
	Ep5 + Ep1/TECZA	9,20	23,10	13,90	26,33	17,13	
	Ep5 + Ep5/HY 2996	5,35	27,11	21,76	30,97	25,62	
	Ep5 + Ep5/CHA	5,86	30,70	24,84	36,46	30,60	
	Ep5 + EBG/TECZA	8,71	25,25	16,54	36,97	28,26	
	Poliaminy	Ep1 + EDA	13,08	19,51	6,43	23,71	10,63
		Ep1 + HY 2996	13,24	29,25	16,01	28,08	14,84
Ep1 + TECZA		13,98	25,82	11,84	29,38	15,40	
Ep5 + HY 2996		4,68	32,54	27,86	30,72	26,04	
Ep5 + EDA		7,69	26,10	18,41	31,72	24,03	
Ep5 + TECZA		10,51	36,19	25,68	45,38	34,87	
DY 026 + HY 2996		5,97	8,11	2,14	8,34	2,37	

taty uzyskano z adduktami cykloheksyloaminy oraz z eterem butylowo-glicydowym.

4. Porównując wpływ poliamin i adduktów stwierdzamy, że lepszą światłotrwałością odznaczają się powłoki z adduktami. Jedyny wyjątek stanowi utwardzacz HY 2996, który w postaci wolnej i adduktu wpłynął w jednakowy sposób na światłotrwałość powłok.

5. Niektóre błony osiągnęły po 3 dobach napromieniania maksymalny stopień ściemnienia (nr 2, 4, 5, 7, 14, 16, 19), a innych ściemnienie w małym bądź dużym stopniu wzrosło po dalszym napromienianiu (nr 8, 11, 12, 17, 18).

6. Żywica Ep 1 wykazała większą odporność na UV niż Ep 5. Jedyny wyjątek stanowią powłoki nr 2 i 6.

7. O najkorzystniejszych właściwościach poszczególnych kompozycji można wnioskować na podstawie ich uszeregowania w tab. 5.

Z tabeli wynika, że największą światłotrwałością odznaczają się powłoki uzyskane z żywicy Epidian 5 i Epidian 1 utwardzonych adduktami tych żywic z etylenodwuaminą. Gorszą światłotrwałość miały żywice utwardzone adduktami TECZA i HY 2996, a w następnej kolejności poliaminami.

Biorąc pod uwagę przyrosty zabarwienia żywic z poliaminami EDA i TECZA oraz z ich adduktami z Ep 1 i Ep 5, za najbardziej odporną moż-

Tabela 5

Uszeregowana światłotrwałość powłok

Lp.	Kompozycja	Wz _s	Δ Wz _{o/s}
1	DY 026+HY 2996	8,34	2,37
2	Ep5+add. Ep5/EDA	12,45	7,36
3	Ep1+add. Ep1/EDA	14,87	5,22
4	Ep5+add. Ep1/EDA	16,70	9,24
5	Ep1+add. Ep5/EDA	16,98	6,54
6	Ep1+add. Ep5/TECZA	19,88	8,86
7	Ep1+add. Ep1/TECZA	20,30	11,00
8	Ep1+add. Ep5/HY 2996	21,59	10,32
9	Ep1+EDA	23,71	10,63
10	Ep5+add. Ep5/TECZA	25,88	19,89
11	Ep5+add. Ep1/TECZA	26,33	17,13
12	Ep1+HY 2996	28,08	14,84
13	Ep1+TECZA	29,38	15,40
14	Ep5+HY 2996	30,72	26,04
15	Ep5+add. Ep5/HY 2996	30,97	25,62
16	Ep5+EDA	31,72	24,03
17	Ep5+add. Ep5/CHA	36,46	30,60
18	Ep5+add. EBG/TECZA	36,97	28,26
19	Ep5+TECZA	45,38	34,87

na uznać żywicę Ep 5 z adduktem Ep 5/EDA oraz Ep 1 z EDA i adduktem Ep 1/EDA. Nieco mniejszą odpornością odznaczały się powłoki Ep 1 z TECZA i adduktem Ep 1/TECZA, a najmniej odporne są powłoki Ep 5 z adduktem Ep 5/TECZA oraz poliaminą EDA i TECZA.

9. WPŁYW ZMIĘKZACZY NA ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ ŻYVIC EPOKSYDOWYCH

Do badań zastosowano żywice Epidian 1 i Epidian 5 w postaci 50-procentowych roztworów w mieszaninie toluenu-butanolu (5 : 1). Do utwardzania żywic użyto adduktów wymienionych żywic z etylenodwuaminą. Do roztworów dodano 10% zmiękczaczy w stosunku do żywicy. Po wylaniu roztworów na płytki szklane suszono powłoki przez 24 godz. w temperaturze 50°C. Po tym okresie napromieniano powłoki lampą UV w komorze Feutron przez 6 dób (aż do uzyskania widocznych zmian). Zmianę barwy mierzono w aparacie Specol. Wyniki podano w tab. 6.

Jak wynika z tabeli, dodatki fosforanu trójkrezyłowego i trójbutyloвого oraz sebacynianu dwuoktyłowego miały mały wpływ na światło-

Tabela 6

Wpływ zmiękczaczy na światłotrwałość powłok żywic epoksydowych

Zmiękczacze	Epidian 1			Epidian 5		
	Wz ₀	Wz _t	Δ Wz _{0/t}	Wz ₀	Wz _t	Δ Wz _{0/t}
Fosforan trójkrezyłowy	7,3	17,97	10,67	9,1	22,7	13,6
Fosforan dwubutyłowy	9,5	22,2	12,7	7,9	20,3	12,4
Ftalan dwumetylu	9,0	43,5	34,5	10,4	44,1	33,7
Ftalan dwuetylu	9,2	37,1	27,9	8,8	37,1	28,3
Ftalan dwubutyłu	9,0	35,3	26,3	8,7	33,2	24,5
Ftalan butylowo- -benzylowy	9,6	28,3	18,7	8,2	31,0	22,8
Sebacynian dwuoktyłowy	—	21,8	—	8,5	25,6	17,1
Bez zmiękczaczy	7,8	19,7	11,9	10,02	około 21	11,0
Bez zmiękczaczy 50°C	6,5	15,5	9,0	9,7	18,1	8,4

trwałość powłok. Ftalany wyraźnie ją obniżają, przy czym ich wpływ jest uzależniony od ciężaru cząsteczkowego rodnika alkilowego. Wraz z jego wzrostem spadek światłotrwałości był mniejszy.

Poszczególne zmiękczacze wywierały zbliżony wpływ na obie zastosowane do badań żywice.

10. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły ustalić szereg prawidłowości decydujących o odporności żywic epoksydowych na działanie światła.

Do najważniejszych należy niewątpliwie stopień usieciowania żywic. Powłoki utwardzane w niekorzystnych warunkach, jak na przykład w atmosferze o dużej wilgotności i w niskiej temperaturze, wykazywały szczególną podatność na działanie ultrafioletu. Ich odporność wzrastała w przypadku stosowania roztworów zawierających mieszaninę toluenu z butanolem, a przede wszystkim wskutek utwardzania w podwyższonej temperaturze (50°C—125°C). Stąd do praktycznego stosowania nadają się utwardzacze aktywne w normalnej temperaturze i niewrażliwe na działanie kwasu węglowego.

Niekorzystnie wpływają na światłotrwałość powłok niektóre zmiękczacze. Największe zmiany stwierdzono z ftalanami, przy czym ich negatywny wpływ maleje ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego rodnika alkilowego. Stosunkowo mały wpływ miały fosforany i sebacynian dwuoktylowy.

Porównując żywice produkcji polskiej i kilka produkcji Ciba-Geigy nie stwierdzono zasadniczych różnic przemawiających za koniecznością importu. Wyższa światłotrwałość powłok z DY 026 nad pozostałymi powłokami nie świadczy o ich większej przydatności, gdyż, jak wiadomo, odznaczają się one niską wodoodpornością. Należy oczywiście nadmienić, że firmy zagraniczne produkują bardzo duży asortyment żywic i być może o bardziej interesujących właściwościach, ale na przeszkodzie podjęcia badań stoi nieznany skład wyrobów, co nie pozwala na dokonanie świadomego celowego wyboru.

Badania pozwoliły także stwierdzić, że najistotniejszy wpływ na światłotrwałość powłok Ep 1 i Ep 5 mają utwardzacze i, jak już wspomniano, warunki, w jakich są stosowane. Najlepszym okazał się addukt etylenodwuaminy. Wymieniona amina nie nadaje się jednak jako samodzielny utwardzacz do utwardzania Ep 5. Prawdopodobnie z uwagi na dużą higroskopijność i lotność źle sieciuje tę żywicę, skutkiem czego powłoki nie uzyskują maksymalnej światłotrwałości.

Jeśli chodzi o addukt TECZA, to nadaje się on głównie do utwardzania Epidianu 1. Należy przypuszczać, że korzystny wpływ adduktów jest wynikiem mniejszej ich wrażliwości na wilgoć oraz zdolności do lepszego sieciowania żywic w normalnej temperaturze niż poliamin nie związanych.

Poliaminy alifatyczne stosowane do utwardzania w normalnych warunkach, jak też w podwyższonej temperaturze, wykazały gorsze właściwości. Szczególnie wrażliwe na działanie UV okazały się powłoki Ep 5 z TECZA utwardzone w warunkach normalnych.

Stwierdzono także, że takie związki aminowe, jak piperydyna, dwuetyloamina, cykloheksyloamina i utwardzacz 115 K produkcji Instytutu Chemii Przemysłowej, nie nadają się do praktycznego stosowania.

Powłoki uzyskane z innymi utwardzaczami otrzymanymi z wymienionego Instytutu: 167, 174 i stanowiące addukty amin cykloalifatycznych,

i IPD będący adduktem izoforonodwuaminy, nie wykazały wyższej światłotrwałości od powłok uzyskanych z etylenodwuamina.

Na koniec należy stwierdzić, iż doświadczenia pozwoliły ustalić, że lampa bakteriobójcza jako źródło promieniowania UV nie nadaje się do oceny zmian zabarwienia żywic, a stosowanie jej może prowadzić do mylnej oceny jakości powłok.

11. WNIOSKI

Aby otrzymać najbardziej światłotrwałe powłoki z żywic epoksydowych polskiej produkcji należy:

1. Do utwardzania stosować addukty amin alifatycznych z żywicami. Do utwardzania żywicy Epidian 1 najlepiej nadaje się EDA i jej addukt z tą żywicą, a do Epidianu 5 także addukt Epidianu 5 z EDA.

2. Powłoki powinny być utwardzane w warunkach suchych i możliwie najwyższej temperaturze pokojowej. Jeśli istnieje możliwość, powłoki powinny być utwardzone w podwyższonej temperaturze.

3. W przypadku atmosfery wilgotnej (powyżej 65% ww.) zaleca się stosować roztwory lub dodatki do żywic toluenu i butanolu.

4. Należy unikać tworzenia się grubszych powłok na powierzchni obiektów zabytkowych.

Wiesław Domasłowski, Maria Kęsy-Lewandowska, Krzysztof Lisek

UNTERSUCHUNGEN ZUR LICHTBESTÄNDIGKEIT DER EPOXYHARZE

(Zusammenfassung)

Man hat Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß gewählter Epoxyharze, Härtungsmittel und ihrer Menge, der Härtungsbedingungen der Überzüge auf die Lichtbeständigkeit zu bestimmen. Verwendet wurden Harze polnischer Produktion, die sich durch Molgewicht und Gehalt der Epoxygruppen (Epidian 1 und 5) unterscheiden, sowie schweizerische Harze der F-ma Ciba-Geigy. Zu ihrer Härtung wurden aliphatische Polyamine, zykloliphatische Amine, Äthanolamine und Harzaddukte mit aliphatischen Polyaminen, Zyklohexylamin und isophoronodiamin verwendet.

Aufgrund der durchgeführten Experimente wurde festgestellt, daß der Hauptfaktor, der die Lichtbeständigkeit der Epoxyharzüberzüge bedingt, ihr Vernetzungsgrad ist. Die in ungünstigen Verhältnissen gehärteten Überzüge, z.B. in einer Atmosphäre mit hohem Feuchtigkeitsgrad und zu niedriger Temperatur zeigten eine besonders hohe Suszeptibilität auf die Einwirkung der UV-Strahlung. Ihre Beständigkeit stieg an im Falle der Anwendung von Harzlösungen in Toluol-Butanol-Mischung, und vor allem infolge der Härtung bei erhöhter Temperatur (minimum 50°C). Die Überzüge, die in einer Atmosphäre von niedriger Feuchtigkeit und hoher Zimmertemperatur (20—25°C) gehärtet werden, bedürfen keine Lösemittel und Kühlung.

Von den bei den Untersuchungen verwendeten Weichmachern übten einen deutlich negativen Einfluß Phthalate aus, wogegen Phosphate und Bioktylsebazat einen

geringen Einfluß aufwiesen. Beim Vergleich der Lichtbeständigkeit von Harzen polnischer Herstellung mit einigen Produkten der F-ma Ciba-Geigy hat man keine wesentlichen Unterschiede beobachtet. Alle wiesen im kleineren oder größeren Grad Farbänderungen auf. Die meist lichtbeständigen Überzüge bildeten die Harze Araldite CY 219, Epidian 1, Araldite AY 103 und Epidian 5. Schlechtere Eigenschaften besitzen Araldite: LY 956, AW 2101, AZ 102, AW 138 M, AW 106. Es fällt auf, daß sich lichtbeständiger Epidian 1 als Epidian 5, also Harz mit niedrigerer Epoxyzahl, erwies. Außer den Härtingsbedingungen üben den wesentlichsten Einfluß auf die Lichtbeständigkeit der Überzüge die Härtungsmittel aus. Die lichtbeständigsten Überzüge erzielte man, indem man zur Harzhärtung Epidian 1 und Epidian 5, Addukte dieser Harze mit Äthyldiamin verwendet hatte. Äthyldiamin bildete auch lichtbeständige Überzüge mit Harz Epidian 1 und bedeutend schlechtere mit Epidian 5.

Überzüge mit niedrigerer Lichtbeständigkeit erlangte man, indem man zur Härtung Araldite HY 2996, Triäthyltetramin, Addukt von Epidian 5 mit Zyklohexylamin und Addukt von Butylglysidäther mit Triäthyltetramin verwendete.

Die Untersuchungen erlaubten auch festzulegen, daß die Härtungsmittelmenge auf die Lichtbeständigkeit der Überzüge deutlichen Einfluß ausübt. Die besten Resultate wurden bei stöchiometrischer Härtungsmittelmenge erreicht.

Interessant ist auch die Feststellung, daß die bakterietötenden Lampen (ohne Filter) sich zur Untersuchung der Lichtbeständigkeit der Überzüge nicht eignen. Ihre Anwendung erlaubt keine vergleichenden Schlüsse über die Einwirkung der Sonnenstrahlen zu ziehen. Das wird durch die Fotodegradation der Polymere unter Einfluß der Kurzwellen (ab 253,7 nm) verursacht, was das Dunkelwerden und die Entfärbung der Überzüge nach sich ziehen kann.