

Jerzy Ciabach

Żółknięcie żywic epoksydowych

Ochrona Zabytków 42/1 (164), 36-38

1989

Artykuł został zdigitalizowany i 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.

W dyskusji dotyczącej dalszych losów rzeźby i sposobów jej eksponowania stwierdzono, iż mimo sugestii użytkownika nie należy rekonstruować polichromii, ponieważ zachowana szczerkowo warstwa malarska nie daje wystarczających podstaw do wykonania takiej rekonstrukcji. Każdy wyraz plastyczny uzyskany tą drogą miałby wyłącznie hipotetyczny charakter i w pewnym sensie deformowałby estetyczną percepcję dzieła, które w obecnym kształcie rzeźbiarskim prezentuje bardzo wysoki i niejako „samowystarczalny” poziom.

Obiekt w tej postaci raczej nie powinien być przeznaczony do celów kultowych, a wyłącznie do ekspozycji muzealnej. Ze względu zaś na kultowe znaczenie piety dla parafii wielgomłyńskiej i oo. paulinów realizatorzy prac konserwatorskich zaproponowali wykonanie kopii z całkowitym odtworzeniem polichromii. Kopia ta służyłaby za przedmiot kultu kościelnego, a oryginał można by wtedy eksponować w muzeum, tym bardziej iż w

pełni predystynuje go do udostępnienia szerszej publiczności jego wiek i wielokrotnie podkreślana wysoka ranga artystyczna. Komisja w pełni podzieliła zdanie konserwatorów obiektu i postulat taki został skierowany do właścicieli piety, tj. zakonu oo. paulinów w Częstochowie⁹.

Rzeźba po konserwacji została przekazana parafii w Wielgomłynach, natomiast problem wykonania kopii pozostaje otwarty do chwili obecnej.

*mgr Ilia Iliew, mgr Lucjana Młyńska
PP PKZ – Oddział w Kielcach*

⁹ Protokół z posiedzenia Komisji Konserwatorskiej z dnia 9 marca 1988. Zestaw dokumentów dotyczących konserwacji piety z Wielgomłynów. Pracownia Konserwacji Dzieł Sztuki PP PKZ – Oddział w Kielcach.

THE CONSERVATION OF A GOTHIC PIETÀ IN THE CHURCH IN WIELGOMŁYNY

Pietà, the conservation of which has been described in this article comes from the church under the invocation of Bishop Stanislaus in Wielgomłyn. Unfortunately no documents have survived concerning the time of the creation of the sculpture and the experts have set the date of its origin for 1400–1450. The conservation and the reconstruction of the Pietà were done by Ilia Iliew and Lucjana Młyńska from the Workshop for the Conservation of Art Works in Kielce (a branch office of the State Ateliers for the Conservation of Cultural Property).

The object was in a very bad condition. Wood's structure deteriorated markedly as a result of a natural process of the material ageing, infection with insects and mechanical impairing. Apart from that, some of the details were missing. The whole structure was cracked. Polychromy, poorly preserved, was done on a chalk and gypsum base in a distemper technique. It also scaled and powdered off.

Following detailed studies a conservation programme was put forward and approved then by the Commission for Conservation. According to this programme, the following treatment was carried out:

- technical conservation of the original substance of the object, i.e. the removal of all secondary make-ups and their replacement with new elements in a style close to the original one;
- reconstruction of missing elements based on similar presentations in, i.a., one of the churches in Wrocław;
- colour merger of new details;
- assembling of reconstructed elements in a way which would allow for their removal, if found necessary;
- chemical protection against insects and bacteria.

JERZY CIABACH

ŻÓŁKNIĘCIE ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Żywice epoksydowe to duża grupa związków chemicznych posiadających co najmniej dwie grupy funkcyjne w postaci pierścieni oksacyklopropanowych, potocznie nazywanych grupami epoksydowymi. Ok. 90% globalnej produkcji tych żywic stanowią produkty polikondensacji dianu i epichlorohydryny. Nazywa się je żywicami dianowymi, a ich genezę wyraźnie oddaje polska nazwa handlowa Epidian. Pozostałą część żywic epoksydowych stanowią bardzo różne związki chemiczne, których charakter można określić następująco:

- żywice aromatyczne otrzymywane z innych niż dian fenoli i polifenoli (np. z naftoli lub nowolaków),
- żywice alifatyczne otrzymywane przez utlenianie nienasyconych związków alifatycznych (np. butadienu),
- żywice cykloalifatyczne otrzymywane w wyniku utleniania cyklicznych związków nienasyconych (np. dwucyklopentadienu),
- alifatyczne i cykloalifatyczne estry i etery wielofunkcyjnych kwasów i alkoholi powstające w wyniku re-

akcji z epichlorohydryną (gliceryna, kwasy tłuszczowe, kwas sześciowodoroftalowy, uwodorniony dian),

- pochodne amin (np. produkty reakcji aniliny z epichlorohydryną).

Cechą wspólną żywic epoksydowych jest to, że właściwości użytkowe uzyskują w wyniku procesu utwardzania, polegającym na reakcji z substancjami noszącymi nazwę utwardzaczy. Substancje te trwale wbudowują się w powstające tworzywo i mają ogromny wpływ na jego właściwości. Dotyczy to rodzaju utwardzacza, jego ilości oraz warunków utwardzania (temperatura i wilgotność powietrza i/lub materiału mają wpływ zasadniczy). W przetwórstwie żywic epoksydowych (przy wyrobie klejów, kitów, szpachlówek, mas zalewowych, impregnatów, farb i lakierów) używa się bardzo dużej liczby środków pomocniczych, takich jak rozcieńczalniki, zmiękczacze, przyspieszacze, wypełniacze, pigmenty itp. Ich rodzaj, ilość i jakość ma także niebagatelny wpływ na właściwości utwardzonych

żywic epoksydowych¹. Znaczenie żywic epoksydowych dla konserwacji zabytków trudno przecenić. Stosuje się je w takich zabiegach jak wzmacnianie, uzupełnianie ubytków i klejenie w odniesieniu do obiektów, których tworzywem może być materiał skalny, drewno, ceramika, szkło, metal i inne. Najczęściej stosowane są żywice dianowe, których najistotniejszą wadą jest duża skłonność do żółknięcia. Pod tym względem dianowe żywice epoksydowe przypominają damarę i żywice cykloheksanonowe. Dużą odporność na żółknięcie mają cykloalifatyczne estry i etery wieloglicydylowe, (przez niektórych – niesłusznie – określane jako żywice cykloalifatyczne). Nie mają one jednak tak dużej jak żywice dianowe wytrzymałości mechanicznej, odporności na działanie wody i chemikaliów. Cechy te są bardzo ważne przy wzmacnianiu materiałów porowatych, przy łączeniu fragmentów dużych detali architektonicznych, a także przy uzupełnianiu większych ubytków. W wypadku konserwacji szkła i witraży bardzo ważne jest także to, że w handlu dostępne są kompozycje epoksydowe o współczynniku załamania światła w granicach od 1,55 do 1,59. Pokrywa się to prawie dokładnie z wartościami współczynników załamania światła szkieł wytwarzanych w średniowieczu. Współczynniki załamania światła późniejszych wyrobów szklanych są wprawdzie mniejsze (1,50–1,53), ale i tak są to wartości wyższe od wartości charakterystycznych dla azotanów celulozy (1,50–1,51), żywic akrylowych (1,47–1,50), polimerów i kopolimerów octanu (1,46–1,48) lub też żywic krzemooorganicznych (1,41–1,46). Współczynnik załamania światła poliwinylbutyrali wynosi ok. 1,525, natomiast współczynnik załamania światła żywic poliestrowo-styrenowych od 1,55 do 1,56. Wynika z tego, że żywice epoksydowe bardziej niż jakiegokolwiek inne nadają się do klejenia starych szkieł w sposób najmniej widoczny². Jednak jeśli spoiny nie mają się zbyt szybko uwidocznic, żywica użyta do klejenia musi wykazywać dostatecznie dużą odporność na żółknięcie. Niestety, powszechnie wiadomo, że żywice epoksydowe z dianu i epichlorohydryny (żywice dianowe) ciemnieją, zabarwiają się na żółto lub nawet brunatno. Fakt ten ogranicza także i inne zastosowania i budzi wiele kontrowersyjnych opinii i polemik. Mechanizm żółknięcia żywic dianowych nie został jeszcze wyjaśniony, niemniej panuje zgodność co do tego, że:

- zjawisko to zachodzi nie tylko pod wpływem światła, ale także ciepła, w temperaturze pokojowej bez dostępu światła,
- przyczyna żółknięcia żywic dianowych ma charakter wewnętrzny, jest związana z chemiczną naturą fenoli i ich pochodnych,
- szybkość żółknięcia zwiększają zanieczyszczenia (np. nieprzereagowany dian, związki żelaza), niektóre utwardzacze (np. aminy aromatyczne), niektóre przyspieszacze (zwłaszcza pochodne fenoli) oraz niektóre zmiękczacze (np. ftalany)³.

W wypadku utwardzania żywic epoksydowych wieloaminami alifatycznymi (etylenodwuaminą, trójetylenoczeroaminą) bardzo ważne są warunki utwardzania. Niska temperatura i duża wilgotność powietrza lub materiału sprzyjają w sposób bardzo wyraźny późniejszemu żółknięciu żywic dianowych. Wyrzewanie utwardzonych żywic w podwyższonej temperaturze zmniejsza ich podatność na żółknięcie.

Ten sam efekt zaobserwowano w wypadku dodawania toluenu i n-butanolu do Epidianu 5 utwardzanego trój-

etylenoczeroaminą w atmosferze wilgotnego powietrza. Najlepsze jednak wyniki daje utwardzanie żywic dianowych adduktami otrzymanymi w wyniku reakcji nadmiaru utwardzacza aminowego z żywicą i oddestylowanie nieprzereagowanej aminy pod zmniejszonym ciśnieniem⁴. Obecny stan teorii starzenia się żywic epoksydowych oraz wielka różnorodność spotykanych w handlu kompozycji epoksydowych nie pozwala na sformułowanie prognoz odpornościowych o charakterze ilościowym. Tego typu prognozy wymagają badań dotyczących konkretnych produktów handlowych w warunkach symulujących przyszłe warunki eksploatacji. Bardzo dokładne badania 47 kompozycji epoksydowych pochodzących od 24 producentów wykonane zostały przez J. L. Down. Autorka badała przebieg żółknięcia utwardzonych żywic w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, w warunkach idealnego muzeum, w warunkach odpowiadających oświetleniu pomieszczeń nieprzefiltrowanym światłem lampy fluorescencyjnej oraz w warunkach symulujących światło tzw. nieba północnego lub południowego po przefiltrowaniu przez szybę okienną. Znaczna liczba żywic była zauważalnie żółta już przed rozpoczęciem eksperymentów, inne żółtkły bez dostępu światła przed upływem jednego roku⁵. Według prognoz sformułowanych przez autorkę cytowanej pracy spośród 47 badanych kompozycji epoksydowych, utwardzonych i przechowywanych bez dostępu światła w temperaturze pokojowej, tylko dziesięć nie żółknie zauważalnie w ciągu dziesięciu lat. Dla pięciu (Hxtal NYL-1, Epoweld 3672, Araldite AY 103/HY956, Ablebond 342-1 oraz Tra-Cast 3012) prognozy są bardzo korzystne⁶. W warunkach idealnego muzeum (75 W/lm; 300 lx; 22°C) żywice te nie powinny żółknąć przed upływem ponad 100 lat, 33, 27, 26 i 19 lat odpowiednio. Jak ważne jest odpowiednie oświetlenie muzeum mogą świadczyć prognozy dotyczące różnych warunków ekspozycji. Dla szczególnie odpornej na żółknięcie żywicy Hxtal NYL-1 są one następujące: w warunkach pomie-

¹ Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek, *Żywice epoksydowe*. Warszawa 1982; J. Ciabach, *Właściwości i zastosowanie żywic sztucznych w konserwacji zabytków*. Skrypt UMK w Toruniu, w druku.

² N. H. Tennent, J. H. Townsend, *The significance of the refractive index of adhesives for glass repair*. Preprints of the 10th Int. Congress organized by IIC, Paris 1984, s. 205.

³ H. Lee, F. T. Watson, *Ultraviolet resistance of epoxy resins*. 20th Annual Conference of the Society of Plastics Engineers, 1964, Paper XX-1, s. 1.; P. G. Kelleher, B. D. Gesner, *Photo-oxidation of phenoxy resin*, J. Applied Polymer Science, 13 [1969], s. 9; A. M. Noskov, *Fotochimija epoksidnych smol*. „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopii”. [1975], nr 23, s. 1067; N. H. Tennent, *Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: light ageing studies*. „Studies in Conservation” [1979], nr 24, s. 153.

⁴ W. Domasłowski, M. Kęsy-Lewandowska, K. Lisiek, *Badanie światłotwałości żywic epoksydowych*. Acta Universitatis N. Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo. T. XII (164). Toruń 1987, s. 89.

⁵ J. L. Down, *The yellowing of epoxy resin adhesives: report on natural dark aging*. „Studies in Conservation” 1984, nr 29, s. 63; J. L. Down, *The yellowing of epoxy resin adhesives: report on high-intensity light aging*. „Studies in Conservation” 1986, nr 31, s. 159.

⁶ Hxtal NYL-1: Conservation Materials Ltd., Box 2884, 340 Freeport Blvd, Sparks, NV 89431, USA; Epoweld 3672: Hardman Inc., Belleville, NJ 07109, USA; Araldite AY103/HY956: Ciba-Geigy Ltd. Plastic Division, Duxford, Cambridge CB2 4QA, W. Brytania; Ablebond 342-1: vide Hxtal NYL-1; Tra-Cast 3012: Tra-Con Inc., 55 North Street, Medford, MA 02155, USA.

szczenia oświetlonego nieprzefiltrowanym światłem lampy fluorescencyjnej (150 W/lm; 1000 lx; 22°C) – 59 lat, w warunkach oświetlenia przefiltrowanym światłem nieba północnego (350 W/lm; 5000 lx; 22°C) – 26 lat oraz w warunkach oświetlenia przefiltrowanym światłem nieba południowego – 9 lat. Żywica Hxtal NYL-1 jest pod względem chemicznym eterem dwuglicydylowym uwodornionego dianu, a więc nie ma charakteru aromatycznego, nie występują w niej elementy charakterystyczne dla fenoli. Do jej utwardzania nie użyto wieloamin alifatycznej, lecz jej adduktu z polioksypropylenem (poliglikolem propylenowym). Tym właśnie należy tłumaczyć jej szczególną odporność na żółknięcie. Pozostałe z pięciu najbardziej odpornych żywic epoksydowych to żywice o charakterze aromatycznym (dianowe) utwardzone adduktami wieloamin alifatycznych. Zapobieganie fotooksydacyjnemu starzeniu się żywic epoksydowych otrzymywanych z dianu i epichlorohydryny nie jest łatwe. Nie uzyskano dotąd znaczących osiągnięć przy zastosowaniu antyutleniaaczy, a próby hamowania procesu starzenia za pomocą fotostabilizatorów działających na zasadzie absorpcji bliskiego nadfioletu i oddawania pozyskanej energii w mniej szkodliwej postaci (jako promieniowanie widzialne lub jako energię ciepłą) były z góry skazane na niepowodzenie, gdyż dianowe żywice epoksydowe wykazują szczególnie dużą adsorpcję tego promieniowania⁷. Żywicom epoksydowym innym niż żywice dianowe nie poświęcono zbyt dużo uwagi. Panuje jednak powszechna opinia, że żywice alifatyczne i cykloalifatyczne oraz cykloalifatyczne estry i etery wieloglicydylowe są znacznie mniej podatne na proces żółknięcia. Niestety, nie są one zbyt atrakcyjne ani w wypadku klejenia szkła ani też w wypadku wzmacniania wglębnego materiałów porowatych⁸. Mają one mniejszy współczynnik załamania światła i dużo mniejszą wytrzymałość mechaniczną. Są też droższe i trudniej osiągalne. W związku z tym bardzo ważne staje się dokonanie właściwego wyboru kompozycji epoksydowej do danego celu. Wielu producentów oferuje co najmniej kilka kompozycji o zbliżonej cenie i bardzo różnej odporności na żółknięcie (np. Ciba-Geigy). Wie-

THE YELLOWING OF EPOXIDE RESINS

The biggest shortcoming of epoxide resins is their yellowing under the effect of light. The resins which turn yellow easily are mainly the cheapest, universally available and widely applied epoxide resins obtained from dian and epichlorohydrin.

Until now chemists have not been able to establish the mechanism of their yellowing, although it is well-known that this process depends largely on a chemical structure of resins, their kind and quantity of auxiliary substances (dissolvents, softeners, accelerators, hardening agents and condi-

WŁADYSŁAW ŚLESIŃSKI

UWAGI O UDZIALE PRZEDSTAWICIELI NAUK PRZYRODNICZYCH W KONSERWACJI DZIEŁ SZTUKI

Przywracanie wartości użytkowej i ewentualnie pierwotnego wyglądu dziełom sztuki było celem konserwacji w jej pierwszym okresie. Wówczas też różnica między konserwacją a tworzeniem nowego przedmiotu była

le też zależy od przestrzegania ogólnych zasad stosowania żywic epoksydowych, szczególnie tych które dotyczą ilości komponentów i warunków utwardzania.

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa UMK w Toruniu

Żółknięcie kompozycji epoksydowych firmy Ciba-Geigy (prognozy dotyczące próbek utwardzonych i przechowywanych bez dostępu światła w temperaturze pokojowej, według J. L. Down, „Studies in Conservation” 1986, nr 31, s. 159)

Tabela 1

Nazwa handlowa kompozycji żywica/utwardzacz	Liczba lat, po upływie których żółknięcie będzie	
	słabo widoczne	trudne do zaakceptowania
Araldite 502/HY951	1	3
Araldite 502/HY956	3	9
Araldite 6010/HY951	0,5	3
Araldite 6010/HY956	0,5	3
Araldite 6010/HY951+FDB	1	2
Araldite 6010/HY956+FDB	1	3
Araldite AW106/HV953U	0,5	20
Araldite AY103/HY951	1	36

FDB – ftalan dwubutyłowy, dodany przez autorkę badań.

⁷ Tym należy tłumaczyć brak skuteczności działania fotostabilizatorów z grupy benzofenonu i benzotriazolu badanych w układzie Epidian 5 (metylenodwanilina – zob. M. Rudy, S. Skibiński, *Wpływ fotostabilizatorów na stabilność świetlną żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzonej metylenodwaniliną*, Acta Universitatis N. Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, T. VIII (99), Toruń 1979, s. 65.

⁸ Jedyną kompozycję nie bazującą na żywicach dianowych, a stosowaną na większą skalę w konserwacji materiałów kamiennych jest Eurostac Consolidante EP 2101 (Indurente K2102 firmy STAC, Włochy).

tions of hardening). A vast number of such products is offered on the market, some of which show very high resistance to yellowing, whilst the resistance of others is very low. The article mentions products with exceptionally high resistance to yellowing under the effect of temperature and also describes light fastness of some epoxide compounds made by Ciba-Geigy.

Attention has been paid to the fact that improper hardening reduces light fastness of hardened resins.

nieduża. W miarę dostrzegania w dziełach sztuki nowych wartości (np. dokumentalnych) rosły wymagania w stosunku do pracy konserwatora, co m.in. powodowało dokonywanie coraz bardziej skomplikowanych za-