

# Rudy, Maria

---

## Badania nad utwardzaniem żywicy epoksydowej epidian 5 przy pomocy metylenodwuaniliny

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 7 (91), 129-143

---

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](http://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*

BADANIA NAD UTWARDZANIEM ŻYWICY EPOKSYDOWEJ  
EPIDIAN 5  
PRZY POMOCY METYLENODWUANILINY

Zarys treści. Badania nad stosowaniem metylenodwuaniliny jako utwardzacza żywicy epoksydowej Epidian 5 pozwoliły stwierdzić, że uzyskane produkty cechuje duża wytrzymałość mechaniczna, odpowiadająca wymogom konserwatorskim.

Do utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 5 najczęściej stosowany jest utwardzacz Z-1 (trójetylenoczteroamina). Właściwości tego związku oraz żywicy nim utwardzanej zostały dokładnie poznane i opisane. W praktyce konserwatorskiej żywica epoksydowa Epidian 5 utwardzana trójetylenoczteroaminą znalazła szerokie zastosowanie jako materiał wytrzymały pod względem mechanicznym oraz odporny na działanie czynników atmosferycznych, między innymi do wzmacniania porowatych struktur, do klejenia, jako spoiwo do kitów oraz do wytwarzania bezrozpuszczalnych powłok ochronnych<sup>1</sup>.

Oprócz utwardzacza Z-1 znane są inne utwardzacze<sup>2</sup>, jak na przykład utwardzacz aminowy metylenodwuanilina. Badania wstępne wykazały, że powłoki otrzymane z żywicy utwardzanej tym utwardzaczem posiadają wyższą wodoodporność, niż powłoki żywicy utwardzonej trójetylenoczteroaminą<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> W. Domasłowski, *Badania nad technologią materiałów do kitowania i rekonstrukcji kamiennych rzeźb i detali architektonicznych*, Zesz. Nauk. UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo II, 1966, s. 81; tegoż, *Konserwacja kamienia w architekturze*, [w:] *Materiały z konferencji BMiOZ*, Warszawa 1967.

<sup>2</sup> Z. Brojer, Z. Hertz, D. Penczek, *Żywice epoksydowe*, Warszawa 1972, s. 122.

<sup>3</sup> K. Szczepański, *Badania własności powłok żywic epoksydowych*, praca magisterska wykonana w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK pod kierunkiem prof. dr W. Domasłowskiego.

Metylenodwuanilina jest rzadko używana, stąd nie są dokładnie znane właściwości żywic epoksydowych utwardzanych przy jej pomocy oraz możliwości użycia tej aminy do prac konserwatorskich. W związku z tym podjęto badania określając czas żelowania, temperaturę utwardzania oraz właściwości mechaniczne i fizyczne żywicy Epidian 5 utwardzanej omawianą aminą.

Równolegle utwardzano Epidian 5 utwardzaczem Z-1, porównując właściwości obu żywic.

#### KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA METYLENODWUANILINY

Metylenodwuanilina (p,p' — dwuaminodwufenylometan) należy do grupy amin aromatycznych, w których azot jest związany bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniach aromatycznych. Reakcja ich z grupami epoksydowymi przebiega podobnie jak z aminami alifatycznymi<sup>4</sup>. W przeciwieństwie do tych ostatnich aminy aromatyczne reagują dostatecznie szybko dopiero w podwyższonej temperaturze, natomiast utwardzanie w temperaturze normalnej przebiega bardzo powoli. Powodem tego jest ich słabsza zasadowość oraz obecność pierścieni aromatycznych, które zwiększają przeszkody przestrzenne przy całkowitym sieciowaniu. Mniejsza reaktywność aminy aromatycznej powoduje również zmniejszenie efektu cieplnego utwardzania żywic epoksydowych otrzymanych z dianu. Dopiero w temperaturze 85—100°C jest on zbliżony do tego, jaki występuje w reakcjach żywicy z poliaminami alifatycznymi w temperaturze normalnej<sup>5</sup>.

Metylenodwuanilina jest to ciało stałe o zabarwieniu białym, zaś po stopieniu stanowi ciecz przezroczystą, bezbarwną. Do utwardzania stosuje się zwykle stechiometryczną jej ilość w stosunku do żywicy, tzn. powinien przypadać jeden atom wodoru aminowego na jedną grupę epoksydową. W temperaturze normalnej utwardzacz ten tylko częściowo rozpuszcza się w żywicy. Aby nastąpiło całkowite rozpuszczenie, należy mieszać aminę w gorącej żywicy o temperaturze około 90°C lub dodawać stopioną do gorącej żywicy. Aby połączyć „na zimno” metylenodwuanilinę z żywicą należy rozpuścić ją wstępnie z alkoholem alifatycznym (np. metylowym), a następnie zmieszać otrzymany roztwór z żywicą.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### STOSOWANE MATERIAŁY

Do badań zastosowano żywicę Epidian 5 produkcji Zakładów Chemicznych w Sarzynie. Żywicę utwardzano utwardzaczem p,p' — dwuami-

<sup>4</sup> Z. Brojer, Z. Hertz, D. Penczek, op. cit., s. 170.

<sup>5</sup> Ibid., s. 172.

nodwufenylometan (MDA) produkcji firmy Schuchardt (RFN) oraz Z-1 (trójetylenoczteroamina) pochodzącym z Zakładów Chemicznych w Sarzynie. Do rozpuszczania utwardzacza MDA użyto alkohol metylowy o czystości technicznej (alkohol ten posiada największą lotność w grupie alkoholi alifatycznych rozpuszczających MDA).

Żywicę utwardzano stechiometryczną ilością TECZA i MDA w stosunku do żywicy; tzn. 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> w przyp. Z-1, oraz 24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> w przyp. MDA. Poza tym stosowano nadmiar wynoszący 17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> i 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, co stanowiło 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> i 36<sup>0</sup>/<sub>0</sub> MDA w stosunku do żywicy. Literatura podaje, że do utwardzania Epidianu 5 stosuje się zwykle 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> utwardzacza MDA w stosunku do żywicy<sup>6</sup>.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono optymalną ilość metanolu (30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) w stosunku do żywicy, w jakiej można rozpuścić badany utwardzacz. Przy mniejszej ilości alkoholu nie zdołano rozpuścić całkowitej ilości maksymalnej dawki utwardzacza.

#### METODYKA BADAŃ

Stosowane oznaczenia:

Ep — żywica epoksydowa,

TECZA — utwardzacz Z-1, trójetylenoczteroamina,

MDA — p,p'-dwuaminodwufenylometan

M — metanol,

Am — amina.

Przeprowadzono następujące badania:

1. Badania wytrzymałości na zginanie (Rzg). Przeprowadzono je w aparacie „DYNSTADT” produkcji NRD. Wymiary próbek były znormalizowane: 15×10×5 mm. Wyniki podano jako średnią z trzech pomiarów w kG/cm<sup>2</sup>.

2. Badania odporności cieplnej. Oznaczono temperaturę ugięcia metodą Martensa na kształtkach o wymiarach 120×15×10 mm przy obciążeniu zginającym 50 kG/cm<sup>2</sup> i podnoszeniu temperatury próbki ze stałą prędkością 50°C/h.

3. Badania światłotrwałości. Oznaczano naświetlając próbki promieniami UV przy pomocy analitycznej lampy kwarcowej.

#### ZAKRES BADAŃ

Prace doświadczalne obejmowały następujące badania:

1. Wpływ stężenia MDA na szybkość żelowania żywicy epoksydowej w temperaturze pokojowej.

<sup>6</sup> Ibid., s. 175.

2. Wpływ dodatku metanolu na wytrzymałość na zginanie żywicy Epidian 5 utwardzanej MDA.

3. Wpływ rodzaju utwardzacza na wytrzymałość żywicy Epidian 5 na zginanie.

4. Wpływ czasu utwardzania w temperaturze pokojowej i podwyższonej na wytrzymałość mechaniczną żywicy epoksydowej.

5. Wpływ MDA na wytrzymałość cieplną żywicy epoksydowej Epidian 5.

6. Wpływ rodzaju i stężenia utwardzaczy na światłotrwałość żywicy Epidian 5.

#### WPLYW STĘŻENIA MDA NA SZYBKOŚĆ ŻELOWANIA ŻYWICY EPIDIAN 5 W TEMPERATURZE POKOJOWEJ

Z dotychczasowych badań wiadomo, że żywotność żywicy Epidian 5 utwardzanej w temperaturze pokojowej przy pomocy TECZA jest stosunkowo krótka i zależy od ilości żywicy oraz od stężenia aminy. Przy większej od stechiometrycznej ilości aminy czas utwardzania w temperaturze pokojowej jest krótszy. Na podstawie przeprowadzonych badań wiadomo, że żywica Epidian 5 utwardzana w 10-gramowych naważkach, w temperaturze pokojowej z 10<sup>0</sup>/o dodatkiem TECZA osiąga w granicach 1 godziny szczyt temperaturowy, który wynosi około 70°C, podczas gdy 15<sup>0</sup>/o dodatek TECZA skraca ten czas do około 40 minut przy szczycie temperaturowym 125°C. Przy dalszym zwiększaniu ilości TECZA, np. 20<sup>0</sup>/o, żywica osiąga szczyt temperaturowy ponad 130°C w czasie około 30 minut<sup>7</sup>.

Czy zmiana stężenia MDA wpływa na szybkość żelowania Epidianu 5 podobnie jak w przypadku TECZA? Aby dać odpowiedź na to pytanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej wstępną obserwację kompozycji Epidianu 5 z tym utwardzaczem. Dla porównania stosowano także TECZA. W tygielkach porcelanowych z 10-gramowymi naważkami żywicy mieszano określone utwardzacze. Stosowano je w ilości stechiometrycznej oraz 50<sup>0</sup>/o nadmiar MDA. Aminę aromatyczną mieszano z Epidianem 5 dwoma sposobami:

a) na zimno: rozpuszczano MDA w 3 ml metanolu, a następnie dodawano do żywicy,

b) na gorąco: rozpuszczono MDA bezpośrednio w gorącej żywicy w temperaturze około 100°C.

Utwardzanie przeprowadzono w cieplarni w stałej temperaturze 22°C. Obserwacje opisane są w tab. 1.

Wstępne obserwacje wykazały, że istnieje ogromna różnica czasowa utwardzania Epidianu 5 aminami TECZA i MDA w temperaturze poko-

<sup>7</sup> W. Domaśłowski, *Badania nad technologią...*, s. 167.



niu i ułatwia jego rozerwanie. Badacze angielscy zaproponowali trójcząsteczkowy mechanizm tej reakcji, według którego otwarciu pierścienia towarzyszy w etapie pośrednim powstawanie wiązań wodorowych.

Do przyspieszaczy reakcji amin z grupami epoksydowymi należą między innymi: metanol, fenol, woda itp. Jednym z najaktywniejszych jest fenol działający silniej od alkoholi. Związki te nie wbudowują się do struktury usieciowanej żywicy Epidian 5, a jedynie uaktywniają przebieg reakcji.

Metanol przyspiesza proces utwardzania Epidianu 5 także dzięki zmniejszeniu lepkości żywicy. Kompozycje bez M początkowo podgrzewane (w celu rozpuszczenia utwardzacza), a w dalszym etapie utwardzane na zimno, posiadają bardzo dużą lepkość, co jest przyczyną małej ruchliwości czynnych grup żywicy, a tym samym powoduje niecałkowite lub bardzo wolne jej utwardzenie. Metanol zaś, który sam nie przeszkadza w procesie utwardzania, tworzy układ bardziej płynny, w którym ruchliwość cząsteczek jest duża, co ułatwia proces sieciowania.

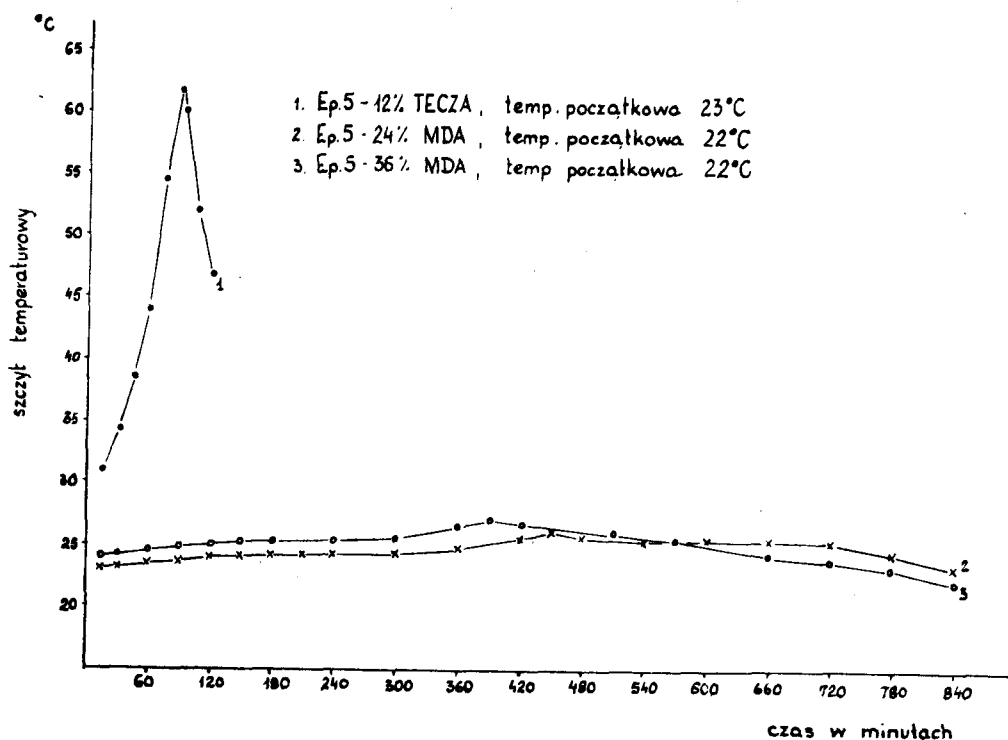
Ponieważ badania powyższe nie pozwalały na dokładne określenie szybkości utwardzania żywicy, celem bliższego jej oznaczenia badano efekt egzotermiczny reakcji żywicy z utwardzaczami, oznaczając szczyty temperaturowe w poszczególnych próbkach. Doświadczenie przeprowadzono sposobem podanym w pracy W. Domaśłowskiego<sup>9</sup>. Obserwowano wzrost temperatury, przy czym jako zakończenie reakcji przyjmowano czas, w którym badane kompozycje osiągały najwyższy szczyt temperaturowy. Próby powtarzano trzy razy, stąd wyniki są wartością średnią.

W doświadczeniu stosowano 10-gramowe nadwyżki Epidian 5, TECZA w ilości 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> oraz MDA w ilości 24 i 36<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ponieważ badanie prowadzono w temperaturze pokojowej, aminę aromatyczną rozpuszczano wstępnie w metanolu, a następnie mieszano z żywicą. Metanol dodawano także do kompozycji Epidian 5 + TECZA. Wyniki ilustruje wykres.

Jak wynika z wykresu, szczyt temperaturowy badanych próbek uzależniony jest od rodzaju utwardzacza i stężenia MDA.

Zaobserwowana we wcześniejszych badaniach duża różnica czasowa w utwardzaniu Epidianu 5 aminą TECZA i MDA znajduje potwierdzenie w tym doświadczeniu. Próbki zawierające utwardzacz TECZA osiągnęły szczyt temperaturowy 62,2°C w czasie 45 min, podczas gdy próbki zawierające utwardzacz aromatyczny szczyt temperaturowy znacznie niższy — 26—27°C osiągnęły dopiero po około 7 godzinach. Tak długi okres „życia” kompozycji epoksydowych z aminą aromatyczną jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia konserwatorskiego. Natomiast dużo niższy efekt egzotermiczny reakcji żywicy z tym utwardzaczem w porównaniu z mieszaniną Epidian 5 + TECZA może być wykorzystany

<sup>9</sup> W. Domaśłowski, *Badania nad technologią...*, s. 167.



Wykres 1. Wpływ MDA na szczyt temperatury żywicy Epidian 5

w przypadku stosowania dużych odlewów czystej żywicy bez wypełniacza (eliminuje się wszelkie wewnętrzne naprężenia, występujące przy egzotermicznych reakcjach utwardzania).

Z pomiarów temperatur szczytowych próbek zawierających różne ilości MDA wynika, że stężenie aminy wywiera niewielki wpływ na efekt egzotermiczny reakcji utwardzania badanych kompozycji. Po 6,5 godzinowym utwardzaniu próbki zawierające 36% utwardzacza osiągnęły najwyższą temperaturę: 27°C, zaś próbki z 24% dodatkiem MDA: 26°C w czasie o godzinę dłuższym. Należy zaznaczyć, że pomiar szczytu temperaturowego próbek jest przybliżoną wskazówką dotyczącą przebiegu utwardzania żywicy, ponieważ spadek temperatury nie świadczy o zakończeniu reakcji (próbki osiągnęły całkowitą twardość dopiero po okresie 1 doby).

#### WPLYW STĘŻENIA MDA NA SZYBKOŚĆ UTWARDZANIA EPIDIANU 5 NA PODSTAWIE BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ

W ramach badań wpływu stężenia MDA na szybkość utwardzania Epidianu 5 przeprowadzono dodatkowe pomiary wytrzymałości próbek na zginanie. Kształtki żywicy utwardzone w odpowiednich formach przez 114 godzin w temperaturze pokojowej, poddano zginaniu w aparacie „Dynstadt”. Stosowano trzy rodzaje stężeń aminy aromatycznej: ilość



stechiometryczną, 17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nadmiar oraz 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nadmiar. MDA rozpuszczano w żywicy na gorąco oraz na zimno w metanolu (30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> w stosunku do Ep). Wyniki badań zebrano w tab. 2.

Tabela 2

Wpływ stężenia MDA na szybkość utwardzania żywicy Epidian 5

Sposób wprowadzania MDA do żywicy	Stężenie Am %	Rzg w kG/cm <sup>2</sup>	Wzrost Rzg w %
w metanolu na zimno	24	677	—
	28	828	22,3
	36	986	45,6
w temp. 100°C	24	7,5	—
	28	16	—
	36	16	—

Temperatura utwardzania: 20—22°C

Czas utwardzania: 114 h

Wyniki badań wpływu stężenia MDA na szybkość utwardzania Epidianu 5 można omówić jedynie w przypadku próbek utwardzonych przez aminę rozpuszczoną „na zimno” w metanolu, bowiem próbki z utwardzaczem rozpuszczonym w żywicy w temperaturze około 100°C wykazują tak małą odporność na zginanie, że należy przypuszczać, że proces pełnego ich usieciowania nie zaszedł do końca. Otrzymany produkt jest twardy, lecz bardzo kruchy (próbki łamią się przy ręcznym szlifowaniu). Wyjaśnienie tego stanu znajdujemy w opracowaniu monograficznym<sup>10</sup> dotyczącym żywic epoksydowych, gdzie autor powołuje się na badania Schreibera nad ich utwardzaniem przy pomocy różnych amin aromatycznych. Zbadał on, że aminy aromatyczne reagują z żywicami epoksydowymi dostatecznie szybko dopiero w podwyższonej temperaturze. Podczas utwardzania żywic epoksydowych (ciekłych) w temperaturze pokojowej już w początkowym etapie reakcji tworzą się produkty stałe o wysokiej temperaturze topnienia (tzw. prezele), co wpływa na powolniejszy przebieg reakcji. Na przedwczesne zestalenie się mieszaniny żywicy z aminą aromatyczną wpływa nie tylko wzrost ciężaru cząsteczkowego, ale także tworzenie się wiązań wodorowych. Powstają stałe addukty rozpuszczalne, topliwe i dość stabilne w temperaturze normalnej, które ulegają pełnemu usieciowaniu dopiero w temperaturze podwyższonej.

Pomiary wytrzymałości na zginanie próbek utwardzonych aminą rozpuszczaną w metanolu wykazały, że stopień usieciowania żywicy (a więc i szybkość utwardzenia) wzrasta wraz ze stężeniem aminy. Uzyskane wyniki porównać można z wartościami otrzymanymi w badaniach wcze-

<sup>10</sup> Z. Brojer, Z. Hertz, D. Penczek, op. cit., s. 156.

śniej prowadzonych dotyczących wpływu stężenia TECZA na szybkość reakcji utwardzania Epidianu 5<sup>11</sup>. Prowadzono tam pomiary wytrzymałości (Rzg) próbek o różnych stężeniach aminy, utwardzanych w temperaturze pokojowej. Okazało się, że wzrost wytrzymałości na zginanie w miarę zwiększenia ilości TECZA jest znacznie wyższy, niż w przypadku zastosowania różnych stężeń MDA (wyraźniejsza różnica występuje tu jedynie przy stosowaniu nadmiaru 50<sup>0</sup>/o). Tak więc zwiększanie stężenia TECZA (powyżej ilości stechiometrycznej) znacznie skraca żywotność Epidianu 5, podczas gdy zwiększanie ilości MDA ma mniejszy wpływ na szybkość utwardzania żywicy.

#### WPLYW DODATKU METANOLU NA WYTRZYMAŁOŚĆ EPIDIANU 5 NA ZGINANIE

Użycie metanolu jako rozpuszczalnika aminy aromatycznej stosowanej do utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 5 pozwoliło stwierdzić, że dodatek tego rozpuszczalnika w ilości 30<sup>0</sup>/o w stosunku do żywicy wpływa na pełniejsze jej usieciowanie, a tym samym na wzrost wytrzymałości na zginanie próbek utwardzonych w temperaturze pokojowej. Natomiast kompozycje bez metanolu (MDA rozpuszczona na gorąco) utwardzane także w temperaturze pokojowej są niecałkowicie usieciowane i wykazują bardzo niską wytrzymałość (patrz tab. 2).

Postanowiono więc prześledzić właściwości żywicy utwardzonej w podwyższonej temperaturze stosując MDA w metanolu oraz bez alkoholu i poddać całkowicie utwardzone produkty próbie wytrzymałości na zginanie (Rzg). Badane kompozycje utwardzono przez 4 doby w temp. 25°C, a następnie wygrzewano w 150°C przez 4 godziny. Wyniki tych oznaczeń ilustruje tab. 3.

Tabela 3

Wpływ dodatku metanolu na wytrzymałość żywicy Epidian 5 na zginanie

Stężenie MDA w %	Ep. 5 + M + MDA	Ep. 5 + MDA	Wzrost Rzg w stos. do próbek z M w %
	Rzg w KG/cm <sup>2</sup>		
24	965	1 218	20,7
28	985	1 226	19,6
36	1 235	1 352	8,6

Uzyskane wyniki wskazują, że wytrzymałość na zginanie próbek bez metanolu jest większa niż próbek zawierających alkohol i to zależnie od stężenia aminy. Dodatek metanolu spowodował spadek wytrzymałości średnio o około 20<sup>0</sup>/o w przypadku próbek zawierających 24<sup>0</sup>/o i 28<sup>0</sup>/o aminy oraz o około 8<sup>0</sup>/o w próbkach z 50<sup>0</sup>/o nadmiarem.

<sup>11</sup> W. D o m a s ł o w s k i, *Badania nad technologią...*, s. 168.

Różnica ta wynika z obecności alkoholu w utwardzonej żywicy, który podczas wygrzewania odparowuje z głębszych warstw, a jednocześnie zwiększa porowatość badanych próbek przez co osłabia ich właściwości mechaniczne. Żywica taka wykazuje mniejszą elastyczność w porównaniu z próbkami nie zawierającymi metanolu. Jest to widoczne przy badaniu momentu ugięcia (próba statyczna) w aparacie „Dynstadt”. Dodatkowe spostrzeżenie dotyczy wpływu MDA na wytrzymałość na zginanie utwardzonej żywicy, a mianowicie w miarę zwiększania stężenia aminy wzrost Rzg jest niewielki dla ilości 28<sup>0</sup>/o w stosunku do ilości stechiometrycznej. Większa różnica występuje przy zastosowaniu 36<sup>0</sup>/o aminy. Mieści się ona w granicach 11<sup>0</sup>/o dla próbek z aminą rozpuszczoną na gorąco oraz 28<sup>0</sup>/o dla próbek z aminą rozpuszczoną w metanolu. Jednakże wartości te są względnie niskie i w zasadzie nie mają dużego wpływu na polepszenie właściwości mechanicznych żywicy. W dalszych badaniach stosowano MDA jedynie w ilości 28<sup>0</sup>/o w stosunku do żywicy, to jest takiej, jaką stosuje się w praktyce.

**WPLYW TEMPERATURY NA WYTRZYMAŁOŚĆ ŻYWICY EPIDIAN 5  
NA ZGINANIE**

Celem poznania właściwości żywicy utwardzonej MDA i TECZA w różnych podwyższonych temperaturach, przygotowano odpowiednie próbki stosując stechiometryczną ilość TECZA oraz 17<sup>0</sup>/o nadmiar MDA. Aminę aromatyczną rozpuszczano w gorącej żywicy (około 100°C) bez dodatku metanolu, a TECZA w temperaturze normalnej. Przygotowane kompozycje utwardzono wstępnie przez 1 dobę w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewano je przez 3 godziny w podanych niżej tem-

Tabela 4

Wpływ temperatury na wytrzymałość Epidlanu 5 na zginanie

Lp.	Temp. utwardz. w °C	TECZA	MDA	Wzrost Rzg MDA w stos. do Rzg TECZA %
		Rzg w KG/cm <sup>2</sup>		
1	20—25 przez 2 doby	434	20	—
2	40	545	20	—
3	50	655	63	—
4	80	963	1 437	40
5	100	1 066	1 571	32
6	160	963	1 168	17,5

Czas ogrzewania: 3 h  
Stężenie TECZA: 12%  
Stężenie MDA: 28%

peraturach (oprócz próbek nr 1, które utwardzone były w temperaturze pokojowej przez 2 doby). Wyniki badań przedstawiono w tab. 4.

Jak wynika z podanej tabeli, stopniowe podwyższanie temperatury utwardzania miało różny wpływ na stopień sieciowania Epidianu 5. Próbkki utwardzone TECZA wykazują pewną określoną wytrzymałość na zginanie już w temperaturze pokojowej (po 2 dobach utwardzania) i odporność ta rośnie stopniowo wraz z podwyższaniem temperatury. Żywica utwardzona MDA posiada bardzo niską wytrzymałość na zginanie do 50°C; gwałtowny wzrost wytrzymałości notuje się od 80°C wzwyż. Otrzymane w podwyższonych temperaturach wartości są wyższe od tych, jakie uzyskano badając próbki utwardzone TECZA. Optymalną wytrzymałość mechaniczną miała żywica w temperaturze 100°C, przy czym kompozycje utwardzone MDA osiągnęły średnią Rzg o 32% wyższą niż kompozycje utwardzone TECZA.

WPLYW CZASU UTWARDZANIA ŻYWICY EPOKSYDOWEJ PRZY POMOCY MDA  
NA JEJ WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNĄ (RZG)  
W TEMPERATURZE POKOJOWEJ I PODWYŻSZONEJ

Na wstępie postanowiono ustalić zależność między temperaturą a czasem utwardzania Epidianu 5. Przebieg reakcji kontrolowano pomiarami wytrzymałości żywicy na zginanie. Próbkki utwardzono początkowo przez dwie doby w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano w temperaturach wyższych. Aminę rozpuszczano w żywicy na gorąco bez M. Wyniki badań ilustruje tab. 5.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że czas utwardzania w zakresie temperatur 70—100°C w okresie od 1—3 godz. nie wywiera zasadniczo wpływu na zmianę wytrzymałości żywicy na zginanie, a tym samym na proces jej utwardzenia. Tak więc do całkowitego utwardzenia wystarczy jedna godzina ogrzewania w podanym zakresie temperatur. Optymalne rezultaty otrzymano wygrzewając próbki w temperaturze 100°C.

Ciekawie przedstawiają się wyniki wytrzymałości mechanicznej w zależności od czasu utwardzania Epidianu 5 w temperaturze pokojowej, co ilustruje tab. 6. W badaniu tym chciano dociec, czy wytrzymałość mechaniczna, a tym samym stopień utwardzenia żywicy aminą aromatyczną będzie wzrastał w miarę upływu czasu, podobnie jak w przypadku żywicy utwardzanej TECZA <sup>12</sup>.

Próbki przygotowano w następujący sposób:

a) utwardzacz MDA mieszano z żywicą na gorąco oraz na zimno po rozpuszczeniu w alkoholu;

b) przygotowane kompozycje utwardzono w cieplarni, w której temperatura wynosiła średnio 20°C—25°C.

<sup>12</sup> Ibid., s. 174.

Tabela 5

Wpływ czasu utwardzania w temperaturach podwyższonych na wytrzymałość mechaniczną żywicy Epidian 5 utwardzonej MDA

Lp.	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardz. w min	Rzg w KG/cm <sup>2</sup>	Średnia Rzg %
1	50	60	28,5	43,3
		120	43,0	
		180	58,4	
2	60	60	62,0	68,3
		120	67,1	
		180	75,8	
3	70	60	1 125	1 325
		120	1 523	
		180	1 326	
4	80	60	1 216	1 328
		120	1 322	
		180	1 445	
5	100	80	1 579	1 513
		120	1 500	
		180	1 460	
6	120	60	1 275	1 124
		120	936	
		180	1 160	

Wyniki badań ilustruje tab. 6.

Analiza wyników wykazała, że w temperaturze normalnej następuje stały wzrost wytrzymałości żywicy utwardzanej MDA z M oraz żywicy z TECZA. Po 130 dobach wytrzymałość Epidianu 5 z MDA wzrosła o 50% w porównaniu z żywicą utwardzaną w ciągu 2 dni, natomiast w przypadku żywicy utwardzonej TECZA maksymalny wzrost wytrzymałości obserwujemy już po 22 dobach utwardzania. W ciągu następnych

Tabela 6

Wpływ czasu utwardzania w temperaturze pokojowej na wytrzymałość mechaniczną żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej MDA

Lp.	Rodzaj utwardzacza	Stężenie utwardzacza w %	Czas utwardzania w dobach				
			2	12	22	35	130
1	MDA rozp. na gorąco	28	26	27	próbki rozpadły się przy szlifowaniu	wynik z jednej próbki 20,2	średnia z dwóch próbek 48,6
2	MDA rozp. na zimno	28	571	714	782	697	1 021
3	TECZA	12	315	369	704	722	713

dni wytrzymałość żywicy nie wykazywała wyraźnych tendencji wzrostowych. W przypadku kompozycji Epidian 5 + MDA mieszanych na gorąco, czas utwardzania nie ma praktycznie żadnego wpływu na wzrost wytrzymałości badanych próbek. Stopień usieciowania żywicy jest niepełny (jest to produkt termoplastyczny, topliwy, o słabych właściwościach mechanicznych) i pozostaje niezmienny niezależnie od czasu utwardzania w temperaturze pokojowej. Dopiero wygrzanie próbek w temperaturze 70—100°C (patrz tab. 7) daje w rezultacie tworzywo w pełni utwardzone i odporne mechanicznie.

#### WPLYW MDA NA ODPORNOŚĆ CIEPLNĄ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ EPIDIAN 5

Przygotowane do badań próbki utwardzono przez 1 dobę w temperaturze pokojowej (w uszczelnionych formach celem uniknięcia strat aminy), a następnie przez 4 godziny w temp. 150°C. Wyniki z przeprowadzonych badań zebrano w tab. 7.

Uzyskane wyniki wykazują, że najwyższą odporność cieplną posiada żywica utwardzona MDA rozpuszczaną na gorąco. Spadek odporności kształtek zawierających metanol potwierdza wcześniejsze uwagi dotyczące osłabienia właściwości mechanicznych żywicy wygrzewanej w 150°C po odparowaniu z niej alkoholu (tab. 3). Porównując właściwości cieplne próbek utwardzanych TECZA z próbkami utwardzanymi MDA (bez M) stwierdzić należy, że te ostatnie odznaczają się większą odpornością na podwyższoną temperaturę.

#### WPLYW RODZAJU I STEŻENIA UTWARDZACZA NA ŚWIATŁOTRWAŁOŚĆ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ EPIDIAN 5

Badania porównawcze właściwości mechaniczno-fizycznych żywicy Epidian 5 utwardzanej TECZA i MDA dotyczyły również odporności na działanie promieni UV. Próbki o wymiarach 5×10×20 mm zawierające TECZA w ilości 12% oraz MDA w ilości 24% i 28% utwardzono wstęp-

Tabela 7

Wpływ MDA na odporność cieplną Epidianu 5

Lp.	Rodzaj aminy	Stężenie Am w %	Odporność cieplna wg Martensa w °C
1	TECZA	12	113
2	MDA rozp. na gorąco	28	133
3	MDA rozp. w metanolu	28	85

nie przez jedną dobę w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 100°C. Aminę aromatyczną rozpuszczono „na zimno” w metanolu. Nie stosowano żywicy zawierającej 50% nadmiar aminy, ponieważ silnie żółkła pod wpływem wysokiej temperatury.

Badania polegały na tym, że utwardzone próbki zakrywano częściowo paskami czarnego papieru i całość naświetlano (po 6 godzin dziennie) przy pomocy lampy kwarcowej oddalanej od próbek o 25 cm.

Stwierdzono, że na próbkach z MDA wystąpiło lekkie żółknięcie już po 4,5 godz. naświetlania, podczas gdy próbki utwardzone TECZA wykazały bardzo nikłe zmiany kolorystyczne po 28 godzinach. Nie zaobserwowano większych różnic tonalnych w próbkach zawierających różne ilości MDA, stopień żółknięcia był prawie taki sam w obu przypadkach. W dalszym etapie badań wykonano jeszcze jedną próbę naświetlania promieniami UV żywicy Epidian 5 utwardzanej TECZA i MDA+M, ale już bez wygrzewania w podwyższonej temperaturze. Można było w ten sposób zbadać stopień żółknięcia żywicy zawierającej MDA w trzech stężeniach: 24, 28, 36% bez eliminacji aminy z 50% nadmiarem. W tym celu utwardzano wszystkie próbki przez 4 doby w temperaturze 25–30°C, a następnie naświetlano w sposób opisany wyżej. Czas, w jakim próbki zawierające MDA uległy żółknięciu (lekkemu) nie różni się zasadniczo od czasu podanego w poprzednim badaniu. Wynosił on 5 godzin. Zaobserwowano tu jednakże wyraźniejsze różnice tonalne. I tak w miarę wzrostu stężenia aminy rośnie stopień żółknięcia żywicy.

Próbki zawierające żywicę utwardzaną TECZA w temperaturze 25–30°C przez 4 doby, wykazały większą odporność na UV niż wygrzane w temperaturze podwyższonej. Pierwsze lekkie zażółcenie zaobserwowano dopiero po 47 godzinach naświetlania.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, jakie czynniki decydują o przebiegu utwardzania i właściwościach żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej p,p'-dwuaminodwufenylometanem oraz porównać je z właściwościami żywicy utwardzonej aminą alifatyczną TECZA. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

— nie ma możliwości utwardzania Epidianu 5 przy pomocy MDA bez stosowania rozpuszczalników lub bez wygrzewania (tab. 4 i 5);

— istnieje możliwość utwardzania Epidianu 5 przy pomocy MDA w temperaturze pokojowej w obecności alkoholu metylowego (przypuszczać można, że te same rezultaty uzyskamy stosując inne alkohole alifatyczne);

— stosowanie nadmiaru MDA ma niewielki wpływ na szybkość utwardzania żywicy epoksydowej, a także na wzrost jej wytrzymałości mechanicznej;

— wytrzymałość mechaniczna Epidianu 5 utwardzanego w temperaturze pokojowej z dodatkiem metanolu jest duża i niewiele różni się od żywicy z metanolem, wygrzewanej w temperaturze podwyższonej;

— w miarę wzrostu czasu utwardzania Epidianu 5 z dodatkiem metanolu w temperaturze pokojowej, wzrasta wytrzymałość mechaniczna żywicy, np. po 130 dobach utwardzania Epidian 5—MDA (28<sup>o</sup>/o), Rzg wzrosło o około 50<sup>o</sup>/o w stosunku do próbek utwardzanych przez 2 doby;

— kompozycje żywicy Epidian 5 + MDA utwardzane w warunkach optymalnych (temperatura i czas) wykazują bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną podobną do wytrzymałości żywicy utwardzonej TECZA (tab. 4);

— badając problem światłotrwałości żywicy Epidian 5 utwardzanej aminą aromatyczną i alifatyczną (MDA, TECZA) zaobserwowano znaczne zmiany kolorystyczne występujące pod wpływem działania promieni UV na próbkach utwardzonych MDA. Stopień żółknięcia żywicy utwardzonej tą aminą uintensywnia się w miarę wzrostu stężenia aminy. Zmiany barwne są znacznie większe niż w przypadku żywicy utwardzanej TECZA.

Reasumując stwierdza się, że żywica epoksydowa Epidian 5 może być utwardzana metylenodwaniliną w temperaturze pokojowej i uzyskane produkty cechuje duża wytrzymałość mechaniczna. Poważną wadą żywicy utwardzanej przy pomocy badanej aminy jest jej mała odporność na działanie światła. Istnieją możliwości wyeliminowania tej wady przy użyciu odpowiednich fotostabilizatorów. Badania nad fotostabilizacją będą przedmiotem następnej pracy.

*Maria Rudy*

#### STUDIES ON SETTING OF EPIDIAN 5 EPOXY RESIN WITH METHYLENEDIANILINE

(Summary)

The aim of the investigations was to determine factors deciding properties and run of setting of Epidian 5 epoxy resin using methylenedianiline as the hardener and also to compare properties of the resin with those of the same resin being set with triethylenetetramine.

On the ground of the carried out experiments it has been stated the resin Epidian 5, after setting with the examined aromatic amine, has very good mechanic properties similar to those of the resin hardened with triethylenetetramine. Methylenedianiline shows, however, great sensitivity to ultraviolet light what is the important fault from the conservator's point of view. Possibility of photostabilization of this amine would allow some conservation interventions to be carried out using Epidian 5 epoxy resin with methylenedianiline as the hardener.