

# Bożena Soldenhoff

---

## Badania nad uelastycznieniem żywicy Epidian 5

---

Ochrona Zabytków 29/2 (113), 110-113

---

1976

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## BADANIA NAD UELASTYCZNIENIEM ŻYWICY EPIDIAN 5

Roztwory żywic epoksydowych są coraz szerzej stosowane do strukturalnego wzmacniania zniszczonego drewna wielu przedmiotów zabytkowych. Żywice te, dzięki swej niskiej lepkości, bardzo dobrej transpiracji w głąb materiałów porowatych, wysokim własnościom mechanicznym, odporności na działanie czynników chemicznych i biologicznych, pełnią funkcję dobrego impregnatu. Poza tym stosunkowo łatwy proces ich utwardzania w strukturze drewna eliminuje niekorzystne dla stanu zachowania obiektów zjawisko migracji żywicy ku powierzchni — tak charakterystyczne dla większości żywic stosowanych w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych.

Niestety, żywice epoksydowe mają również cechy ujemne, do których zaliczyć należy przede wszystkim ich kruchość. Właściwość ta nie ma zbyt istotnego znaczenia w wypadku wzmacniania rzeźb czy innych przedmiotów o stosunkowo dobrze zachowanej powierzchni; nawet w bardzo cienkiej warstwie, np. takiej, jaka zazwyczaj pozostaje po działalności owadów. Wiele zakonserwowanych rzeźb o wspomnianym typie zniszczeń nie wykazuje po paru latach żadnych zmian. W wypadku jednak bardziej zniszczonej powierzchni drewna, najczęściej w wyniku daleko posuniętego rozkładu grzybowego, kiedy występują pęknięcia i odspojenia drewna, wzmacnianie za pomocą roztworów żywic epoksydowych jest niedostateczne. Powierzchnia drewna pozostaje nadal krucha, a spękane i częściowo odspojone kawałki drewna mogą odpaść pod działaniem niewielkiej siły. W związku z tym żywice epoksydowe stosowane jako impregnaty wzmacniające zniszczone drewno powinny być poddane procesom uelastycznienia.

Utwardzone żywice epoksydowe w temperaturze normalnej znajdują się w stanie szklistym<sup>1</sup>. Są mało elastyczne i sztywne, w związku z czym łatwo powstają w nich naprężenia wewnętrzne, będące często przyczyną pęknięć. Przyczyn powstawania naprężeń wewnętrznych jest kilka, a między innymi:

- tzw. chemiczny skurcz utwardzania powstający w wyniku reakcji chemicznych podczas procesu utwardzania;
- skurcz termiczny spowodowany oziębieniem od temperatury utwardzania do normalnej;
- zmiany temperatury otoczenia — rozszerzanie się lub kurczenie żywicy wraz ze wzro-

stem lub spadkiem temperatury. Powstające tutaj naprężenia są szczególnie niebezpieczne w wypadku pokrycia żywicą materiału o innym współczynniku rozszerzalności cieplnej; — w połączeniach żywica epoksydowa-drewno mogą powstać dodatkowe — poza termicznymi — naprężenia w wyniku reakcji objętościowych drewna pod wpływem zmian wilgotnościowych. Zmniejszenie naprężeń wewnętrznych uzyskuje się przez obniżenie temperatury zeszklenia drogą odpowiedniej modyfikacji, tzw. uelastycznienia lub plastyfikacji.

Uelastycznienie żywicy można przeprowadzać przez tzw. plastyfikację wewnętrzną lub zewnętrzną. Plastyfikacja wewnętrzna polega na wbudowaniu w czasie procesu utwardzania w siatkę przestrzenną żywicy odpowiednich związków chemicznych, zawierających grupy funkcyjne zdolne do reakcji z żywicą. Do szeroko stosowanych tego typu plastyfikatorów żywic epoksydowych należą ciekłe polisiarczki, poli-aminoamidy, poliestry, bezwodniki kwasowe. W plastyfikacji tzw. zewnętrznej dodaje się do układu żywica—utwardzacz substancje, które nie są związane chemicznie z żywicą. Spełniają one niejako funkcję „smaru” w strukturze utwardzonej żywicy. Do najczęściej używanych plastyfikatorów w tej grupie należy ftalan dwubutyłowy. Wchodzi on w skład licznych gotowych kompozycji, wytwarzanych przez wielu producentów, m. in. w skład wyrobu polskiego pod nazwą Epidian 5. Stosowany jest również w pracach konserwatorskich. Ponieważ w literaturze znajdujemy bardzo różne oceny tego środka jako plastyfikatora żywic epoksydowych — od skrajnie negatywnych do przyznających tym kompozycjom wiele zalet — postanowiono poddać go badaniom nad możliwością zastosowania do prac konserwatorskich przy wzmacnianiu drewna. Ftalan dwubutyłowy jest estrem kwasu ftalowego  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ . Posiada dwie grupy polarne  $-COO-$  i dwie niepolarne  $(CH_2)_3CH_3$ . Stała dielektryczna wynosi 6,40. Cechy te predysponują ftalan dwubutyłowy do roli dobrego plastyfikatora żywic sztucznych<sup>2</sup>. Jest to bezbarwna ciecz, trudnolotna — prężność pary w temp. 25°C wynosi  $10^{-4}$ ; temp. topnienia —35°C, temp. wrzenia +335°C. Rozpuszcza się w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych, olejach roślinnych i mineralnych. Jest nietoksyczny, odporny na działanie mikroorganizmów, stosunkowo tani i łatwo dostępny.

<sup>1</sup> Z. Bojer, Z. Hertz, P. Penczek, *Żywice epoksydowe*, Warszawa 1972, ss. 224—227. Temperatura zeszklenia w zależności od rodzaju żywicy i rodzaju utwardzacza wynosi 70—280°C — jest tym większa,

im większa jest gęstość usieciowania i im więcej posiada sztywnych struktur pierścieniowych.

<sup>2</sup> D. Kalińska, K. Płochocka, *Zmiękczacze tworzyw sztucznych*, Warszawa 1965, ss. 16—34 i 113.

Poza spełnianiem funkcji plastyfikatora ftalan dwubutyłowy należy do grupy nieaktywnych rozcieńczalników żywicy epoksydowych. Obniża w niewielkim stopniu lepkość żywicy i szczyty temperaturowe, a także przedłuża czas życia kompozycji — dla Epidianu 5 wynosi on 30 min., a dla Epidianu 5 z dodatkiem 15—20% ftalanu dwubutyłowego od 60 do 90 min.<sup>3</sup>

Ftalan dwubutyłowy jako rozcieńczalnik nieaktywny nie powinien wpływać na obniżenie gęstości usieciowania żywicy.

Przeprowadzone badania nad własnościami żywicy epoksydowej modyfikowanej ftalanem dwubutyłowym obejmowały:

— określenie wpływu dodatków ftalanu dwubutyłowego na czas żelowania roztworów żywicy,

— elastyczności powłok,

— odporności powłok na działanie promieni UV,

— higroskopijności,

— odporności na zmienne temperatury,

— migracji plastyfikatora z błon żywicy.

Badania prowadzono na błonach uzyskanych z 40% roztworu żywicy Epidian 5 w ksylenie z dodatkiem terpentyny jako rozcieńczalnika i 12% utwardzacza — trójetylenoczteroaminy (TECZA)<sup>4</sup>. Do poszczególnych roztworów dodawano ftalan dwubutyłowy w ilościach 10, 20, 30 i 40% w stosunku wagowym do masy żywicy. Naniesione na szkiełka i paski blachy aluminiowej roztwory utwardzono przez 10 dni w temperaturze pokojowej w atmosferze terpentyny. Starano się stworzyć warunki utwardzania zbliżone do tych, jakie istnieją podczas impregnacji przedmiotów drewnianych. Po 10 dniach próbki suszono w temperaturze pokojowej pod próżnią przez 10 dób, a następnie wyprzewano przez 1,5 godz. w temp. 100°C. Tak przygotowane błony poddano następującym badaniom:

#### 1. Określenie czasu żelowania roztworów Epidianu 5

40% roztwory Epidianu 5 w toluenie z dodatkiem terpentyny i 12% TECZA w temp. 20°C żelowały po upływie:

bez dodatku f.d.b. — 7 godz.  
z 10% dodatkiem f.d.b. — 7 godz. 15 min.  
z 20% dodatkiem f.d.b. — 7 godz. 30 min.

z 30% dodatkiem f.d.b. — 8 godz.  
z 40% dodatkiem f.d.b. — 8 godz.

Czas żelowania żywicy określono od momentu dodania utwardzacza do momentu zmętnienia roztworu. Jak z przytoczonych wyżej danych

<sup>3</sup> Z. Bojer, Z. Hertz, P. Penczek, o.c., s. 213.

<sup>4</sup> Kompozycja używana do wzmacniania zniszczonych rzeźb drewnianych podana w pracy B. Chabera, maszynopis w bibliotece Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu.

wynika, dodatek ftalanu dwubutyłowego wpływa na przedłużenie czasu żelowania roztworów żywicy. Zjawisko to może mieć znaczenie praktyczne w czasie impregnacji obiektów zabytkowych, szczególnie w wypadkach, kiedy zależy nam na przedłużeniu procesu nasycania z racji np. dużych wymiarów obiektu czy trudności w szybkim przenikaniu roztworu wynikających ze stanu zachowania drewna.

#### 2. Badania elastyczności błon

Badania te przeprowadzono w aparacie Wolffa, zginając blaszki z żywicą na sworzniach o różnej średnicy i obserwując zachowanie się błon. Wyniki obserwacji zamieszczone w tabeli wskazują, że wraz ze wzrostem ilości dodanego ftalanu dwubutyłowego zwiększa się elastyczność błon żywicy epoksydowej. W warunkach przeprowadzonego doświadczenia — mającego raczej charakter orientacyjny i porównawczy, a nie dostarczający ściśle wymiernych danych — można stwierdzić, że właściwie już dodatek 20% ftalanu dwubutyłowego powoduje znaczne uelastycznienie żywicy epoksydowej, które powinno być wystarczające dla kompozycji utwardzających zniszczone drewno.

#### 3. Badanie odporności błon na działanie promieni UV

Błony żywicy naświetlano lampą w odległości około 25 cm od źródła promieniowania przez 100 godzin, obserwując co 5—6 godzin zmiany barwne. Po upływie 30—40 godzin zaobserwowano nieznaczne żółknięcia wszystkich błon, łącznie z żywicą bez dodatku ftalanu. Błony samej żywicy i żywicy z dodatkiem 10 i 20% ftalanu żółkły minimalnie, nieco silniej natomiast błony z 30 i 40% dodatkiem ftalanu. Należy zaznaczyć, że różnice te były niewielkie i że przy dłuższym naświetlaniu promieniami UV zmiany barwne nie pogłębiały się. Można więc przyjąć, że odporność badanych błon na działanie promieni UV jest duża i że dodatek ftalanu dwubutyłowego nie ma tu praktycznego znaczenia. Niewielkie zmiany barwne są wynikiem ściemnienia samej żywicy epoksydowej, a raczej znajdujących się w niej pewnych ilości nieprzereagowanego utwardzacza.

#### 4. Badanie higroskopijności błon

Błony żywicy umieszczono w eksykatorze w wilgotności bliskiej 100%. Po miesiącu (ciężar żywicy ustalił się na jednakowym poziomie) higroskopijność błon wynosiła:

— dla błon samej żywicy epoksydowej — 6,2%  
— dla błon z dodatkiem 10% f.d.b. — 5,6%  
— dla błon z dodatkiem 20% f.d.b. — 5,5%  
— dla błon z dodatkiem 30% f.d.b. — 4,8%  
— dla błon z dodatkiem 40% f.d.b. — 4,4%

Lp.	Rodzaj żywicy Ep. 5	Średnica sworzni w mm				
		20	15	10	8	5
1	bez dodatku f.d.b.	—	blona pęka i odchodzi od podłoża			
2	z dodatkiem 10% f.d.b.	—	—	bardzo drobne spękania	wyraźne spękania	
3	z dodatkiem 20% f.d.b.	—	—	—	—	bardzo drobne spękania
4	z dodatkiem 30% f.d.b.	—	—	—	—	nie pęka
5	z dodatkiem 40% f.d.b.	—	—	—	—	nie pęka

Tabela 1. Badania elastyczności błon żywicy Epidian 5 w aparacie Wolffa

Table 1. Research concerning the elasticity of the resin Epidian 5 films in Wolff's apparatus

Dodatek ftalanu dwubutyłowego wpływa na obniżenie higroskopijności błon żywicy epoksydowej. W procesie impregnacji drewna obniżenie higroskopijności substancji utwardzającej może w pewnym stopniu ograniczyć pracę drewna pod wpływem wilgoci.

#### 5. Badanie odporności błon na zmiany temperatury

Próbki poddano działaniu na przemian niskich i podwyższonych temperatur. Po 20 cyklach zamrażań w temp.  $-14^{\circ}\text{C}$  i ogrzewaniu w  $+50^{\circ}\text{C}$  nie zaobserwowano w błonach żywicy żadnych zmian. Należy dodać, że próbki przed włożeniem do zamrażarki nawilżano przez rozpylenie na powierzchni cienkiej warstewki wody.

#### 6. Badanie odporności błon na wysokie temperatury

Celem tego doświadczenia było zbadanie migracji plastyfikatora z błony żywicy. Próbki poddano działaniu temp.  $100^{\circ}$  przez 6 godzin. Po oziębieniu dokładnie czyszczono powierzchnię błon watą z toluenem. Stwierdzono, że wszystkie próbki wykazały ubytek ciężaru. Ciężar próbki żywicy bez dodatku ftalanu zmniejszył się średnio o 2%, co było prawdopodobnie wynikiem niepełnego przereagowania żywicy w czasie utwardzania i migracji części nie związanych (w tym również i części TECZA) w czasie działania wysokiej temperatury. Natomiast ubytki ciężaru błon żywicy z dodatkiem ftalanu dwubutyłowego były większe i rosły wraz ze zwiększeniem procentowego udziału plastyfikatora w błonie i wynosiły:

- dla błon z 10% dodatkiem f.d.b. — 3,8%
- dla błon z 20% dodatkiem f.d.b. — 4,2%
- dla błon z 30% dodatkiem f.d.b. — 4,9%
- dla błon z 40% dodatkiem f.d.b. — 5,7%

Jeżeli odejmiemy od powyższych danych 2% ubytku ciężaru charakterystycznego dla błon czystej żywicy, to okaże się, że ubytek plastyfikatora bez względu na jego ilość w żywicy wynosi około 10%.

Poza stwierdzeniem migracji plastyfikatora w podanych wyżej warunkach, badano również

ubytek ciężaru błon po przeprowadzeniu innych badań, np. higroskopijności i zamrażania.

Okazało się, że ubytek ten jest minimalny, bo w granicach 0,1—0,2% i występuje wyłącznie w błonach z dodatkiem ftalanu.

Powyższe badania wskazują na to, że migracja ftalanu dwubutyłowego z utwardzonych błon zachodzi dość gwałtownie jedynie w wysokich temperaturach, natomiast w normalnych warunkach jest nieznaczna.

#### Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że ftalan dwubutyłowy jako plastyfikator żywicy epoksydowej może być stosowany w konserwacji zniszczonych obiektów drewnianych. Nie powoduje on bowiem widocznych zmian destrukcyjnych w błonach utwardzonej żywicy pod wpływem działania różnych czynników, uelastycznia żywicę i dzięki niskiej stałej dielektrycznej (6,40) nie powoduje zbyt silnego pęcznienia drewna (0,6% w kierunku stycznym dla drewna sosnowego). Wydaje się, iż najwłaściwszy jest dodatek 20% ftalanu w stosunku do żywicy, gdyż powoduje jej dostateczne uelastycznienie a powstałe błony nie wykazują zmian pod wpływem działania różnych czynników w porównaniu z błonami samej żywicy.

Wadą tego plastyfikatora jest jednak możliwość jego migracji, co może z biegiem czasu doprowadzić do stopniowego zmniejszania się elastyczności. Migrujący na zewnątrz ftalan może stwarzać lepka powierzchnię drewna, umożliwiającą osiadanie wszelkich zanieczyszczeń z powietrza, co często — poza pogorszeniem wyglądu estetycznego obiektu — jest zaczątkiem zmian destrukcyjnych. Dlatego, między innymi — zwiększenie dodatku ftalanu powyżej 20% nie jest wskazane.

Za pomocą roztworów żywicy Epidian 5 1:0-dyfkowanej 20% dodatkiem ftalanu dwubutyłowego zakonserwowano z pozytywnym rezultatem wiele zabytkowych rzeźb drewnianych o bardzo zniszczonej powierzchni. Po upływie 4—5 lat nie zaobserwowano żadnych zmian.

dr Bożena Soldenhoff  
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa  
UMK Toruń

The present report deals with the properties of solutions of the epoxy resins when they are used to reinforcement of the damaged historical objects. Besides the advantageous qualities such as low viscosity and chemical and biological resistance, they have also negative features, especially crispness, which has essential meaning in case of reinforcement of a very damaged wooden surface. Before they are used epoxy resins must undergo the process of making elastic. It consists of the so-called internal and external plasticization. In the first case we add to the resin chemical compounds capable of reacting with it, like: polysulphides, polyesters, acid anhydrides. In the latter case, however, we add substances not reacting with it,

e.g. dibutyl phthalate, which is one of the constituents of the composition called in Poland Epidian 5. Epidian 5, modified by dibutyl phthalate, underwent narrow tests in view of being used in restoration works consisting of the reinforcement of wood.

It has been found, as the result of the research, that dibutyl phthalate does not cause any visible destructive changes in hardened resin films but gives it elasticity and, what is more, does not make the wood swell. Optimum proportion is 20 per cent of dibutyl phthalate and 80 per cent of resin. With Epidian 5 a great number of historical wooden carvings has been preserved.

RYSZARD BRYKOWSKI

### ZABYTKOWE CMENTARZE I ELEMENTY ZABYTKOWE NA CMENTARZACH NIEZABYTKOWYCH

Zorganizowane na przełomie 1974/1975 r. przez centralne ogniwa służby konserwatorskiej specjalistyczne narady<sup>1</sup>, poświęcone problemom ochrony zabytkowych parków, ogrodów i cmentarzy oraz architektury z ostatnich stu lat, zapoczątkowały w tych dziedzinach — po raz pierwszy na skalę ogólnokrajową — jednolitą akcję ewidencyjną i dokumentacyjną oraz konkretne działania konserwatorskie w terenie. Po wielu latach stagnacji następuje zatem ponowne uaktywnienie i ukierunkowanie przedsięwzięć prawie we wszystkich dziedzinach zainteresowania konserwatorskiego. Należy mieć nadzieję, że w niedługim już czasie poczynione zostaną również odpowiednie kroki w zakresie ochrony szybko malejących zasobów drewnianej architektury i budownictwa, a także związanych nierozdzielnie z polskim krajobrazem zabytkowych kapliczek, figur i krzyży przydrożnych, nie dostrzeganych dotychczas i zagubionych gdzieś pomiędzy zabytkami nieruchomymi i ruchomymi.

Na konferencji zorganizowanej w grudniu 1974 r. referenci podejmujący problematykę zabytkowych parków i ogrodów przedstawiali ją w

niezwykle szerokim ujęciu, wciągając w orbitę swych zainteresowań zarówno pojedyncze okazy drzew, jak i charakterystyczne z wielu względów skupiska zieleni niezabytkowej i niekształtowanej przez człowieka, natomiast rozważania dotyczące zagadnień nekropoli ograniczały się wyłącznie do cmentarzy zabytkowych<sup>2</sup>. Wśród cmawianych dawnych i starych cmentarzy przykościelnych, wyznaniowych, prywatnych, zakaźnych itp. znalazły się również stosunkowo „młode” miejsca spoczynku, bo pochodzące z okresu pierwszej i drugiej wojny światowej<sup>3</sup>. Są to przede wszystkim cmentarze wojskowe, obce i polskie, które albo dzięki naszemu humanitarnemu podejściu do tych miejsc, albo poprzez emocjonalny do nich stosunek, zasługują na upamiętnienie i objęcie ochroną, a nawet określenie mianem specjalnego rodzaju zabytku.

Wszystkie omawiane przykładowo w referatach i dyskusji cmentarze traktowane były jako obiekty jednorodne, zabytkowe w całości lub w wydzielonej części większego organizmu niezabytkowego. Takie podejście do problematyki ochrony cmentarzy i ich wizualnej zawar-

<sup>1</sup> W dniach 9—10.XII.1974 r. — Konferencja szkoleniowa dla Społecznych Opiekunów Zabytków i Urzędów Konserwatorskich poświęcona problemom ochrony i konserwacji zabytkowych założeń parkowych i cmentarzy, zorganizowana przez Zarząd Muzeów i Ochrony Zabytków; w dniu 23.I.1975 r. — Narada w sprawie ewidencjonowania zabytków architektury 2 połowy XIX i początku XX w. (do 1939 r.), zorganizowana przez Ośrodek Dokumentacji Zabytków; obie w Warszawie.

<sup>2</sup> Były to następujące referaty: E. Baniukiewicz, *Zasady pielęgnacji parków i ogrodów*; tejsze, *Rola konserwatora zabytków w problematyce ochrony par-*

*ków i cmentarzy zabytkowych*; A. Bartosiewicz, *Wartości plastyczno-estetyczne roślin w kompozycjach ogrodowych*; J. Bogdanowski, *Problemy rekonstrukcji zabytkowych parków i ogrodów*; Z. Chachulski, *Praktyczne wskazówki związane z pielęgnacją drzew w parku*; L. Majdecki, *Ogrody historyczne w Polsce*; S. Szymański, J. Olizar, *Rola opiekuna społecznego w zakresie ochrony parków i cmentarzy zabytkowych*; M. Wieczorkowski, *Problemy ochrony i ewidencji zabytkowych cmentarzy w kraju*. Wymienione referaty zostały powielone.

<sup>3</sup> M. Wieczorkowski, o. c.