

## Metody imitatorskie uzupełniania dekoracji emalierskiej. Zastosowanie kompozytów polimerowych na bazie żywic epoksydowych

### **ARLETTA PIASECKA**

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu  
e-mail: arlettapiasecka@umk.pl

### **ANDRZEJ PODGÓRSKI**

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu  
e-mail: andi@umk.pl

### **ALINA TOMASZEWSKA-SZEWCZYK**

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu  
e-mail: alina.tomaszewska-szewczyk@umk.pl

**Keywords:** enamel, conservation, filling losses, polymer composites.

**Słowa kluczowe:** emalie, konserwacja, uzupełnianie ubytków, kompozyty polimerowe.

### **Abstract**

Imitative methods to the fill the losses of the enamel decoration. Application of polymer composites based on epoxy resins

Masses based on synthetic resins are used by conservators to the fill losses of damaged enamel layer. It is the first stage of reconstruction of the damaged enamel layers, second is retouch of colour over the fill. To the conservation of glass and ceramics commonly epoxy resins are used. This type of resin provides a universal matrix for the preparation of polymer composites, because they can be modified in a wide range by addition of different fillers, in order to obtain masses, which are similar to the original enamel layer; in terms of texture, transparency, mechanical and physical properties.

The aim of work was to verify the suitability of composites based on selected epoxy resins: Eurostac EP-IN 2501 hardener Eurostac Rapido K 2503 (Bresciani Srl, Milan) and Hxtal NYL-1 (Talas, New York), Templum Epo Top (CTS Srl, Altavilla Vicentina) Rompox R 1004 (Romex® MB GmbH, Euskirchen) with the addition of modified silica and the suspension polymerization of poly(methyl methacrylate) as masses to fill enamel losses.

### Abstrakt

Ogólnie przyjętą metodą postępowania konserwatorskiego przy wykonywaniu uzupełnień warstwy emalierskiej jest w pierwszym etapie nakładanie podkładu z masy na bazie żywicy sztucznej, a następnie jego unifikacja kolorystyczna. W konserwacji szkła i ceramiki coraz większą popularność zyskują żywice epoksydowe. Stanowią one uniwersalną podstawę do budowania kompozytów polimerowych, ponieważ przez dodatek napełniaczy można je w szerokim zakresie modyfikować, dążąc do uzyskania mas o fakturze i transparentności zbliżonej do uzupełnianej emalii, a zarazem o odpowiednich właściwościach fizykomechanicznych.

Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie przydatności kompozytów na bazie wytypowanych żywic epoksydowych: Eurostac EP-IN 2501 z utwardzaczem Eurostac Rapido K 2503 (Bresciani Srl, Mediolan) oraz Hxtal NYL-1 (Talas, Nowy Jork), Templum Epo Top (CTS Srl, Altavilla Vicentina), Rompox R 1004 (Romex® MB GmbH, Euskirchen) z napełniaczami w postaci zmodyfikowanej krzemionki oraz suspensyjnego poli(metakrylanu metylu) jako masy do uzupełniania ubytków emalii.

Zakres prac konserwatorskich, w tym stopień restauracji, jest wypadkową stanu zachowania zabytku, jego kontekstu historycznego oraz konieczności przywrócenia mu waloru ekspozycyjnego. Niektórym zabytkom sztuki emalierskiej wystarcza zatem konserwacja zachowawcza, natomiast inne wymagają również odtworzenia formy zbliżonej do pierwotnej. W pierwszym przypadku zakres prac obejmuje usunięcie produktów korozji podłoża i nawarstwień z emalii oraz jej konsolidację, a w drugim także pracochłonne odtwarzanie warstwy dekoracyjnej.

Przykładem obiektu wymagającego bardziej złożonego procesu konserwacji jest misa do wody należąca do zbiorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie (nr inw. Wil. 258). Reprezentuje ona chińską sztukę emalierską XVIII wieku. Korpus naczynia, wykonany z blachy miedzianej repusowaniem kształtującym, jest zdobiony techniką emalii malarskiej. Dekoracja powstawała wieloetapowo i jednocześnie obustronnie. Najpierw na całość założono grubą warstwę wysokotopliwej, opakowej emalii białej, a następnie

nakładano kolejne powłoki transparentnego szkliwa o szerokiej palecie barw, tworząc bogatą dekorację ornamentalną. Uszkodzenia zabytku powstały pod wpływem czynników mechanicznych i długotrwałego działania wody, co ma bezpośredni związek z pierwotnie użytkowym charakterem przedmiotu (**fot. 1–2**). Przy tak poważnych uszkodzeniach zarówno miedzianego podłoża, jak i dekoracji, przygotowanie obiektu do ekspozycji muzealnej wymagało usunięcia deformacji korpusu i uzupełnienia powłoki emalierskiej.



Fot. 1. Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, misa do wody, nr inw. Wil. 258. Stan przed konserwacją. Fot. A. Tomaszewska-Szewczyk

Dawnym sposobem uzupełniania zabytkowych emalii było miejscowe reemaliowanie<sup>1</sup> bądź wymiana uszkodzonego elementu na nowy<sup>2</sup>. Są to jednak metody inwazyjne i niespełniające wymogów współczesnej konserwacji.

<sup>1</sup> Władysław Ślesieński, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 3 *Rzemiosło artystyczne* (Warszawa: Wydawnictwo Arkady, 1995), 138.

<sup>2</sup> Arthur Chu, Grace Chu, *Oriental Cloisonné and Other Enamels. A Guide to Collecting and Repairing* (New York: Crown Publishers, 1975), 162–163.



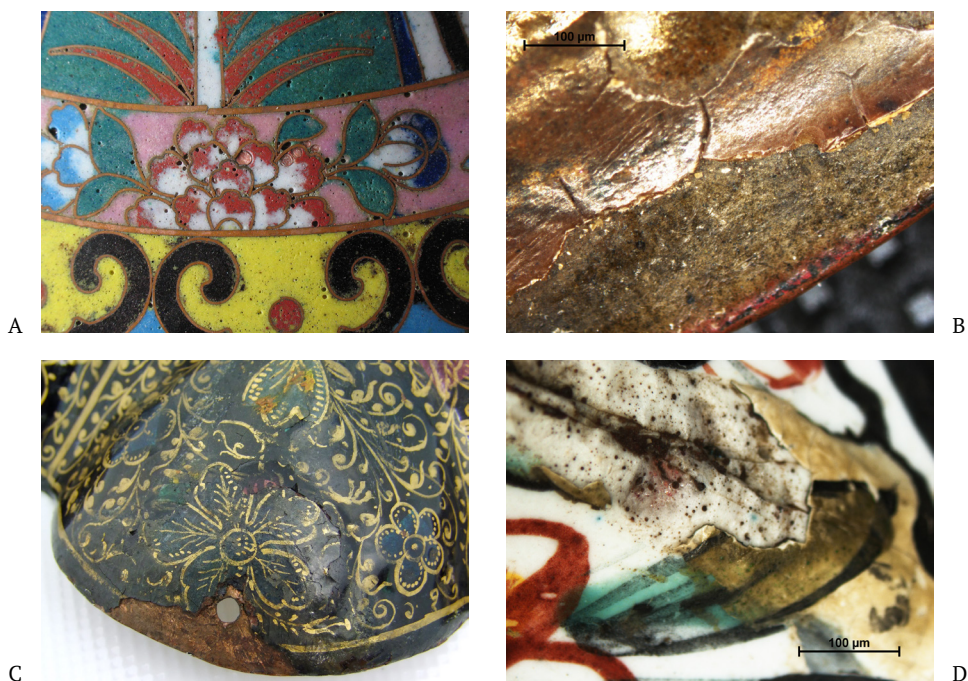
Fot. 2. Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, misa do wody, nr inw. Wil. 258. Odwrocie; stan przed konserwacją. Fot. A. Tomaszewska-Szewczyk

Chińscy emalierzy tuszowali powstałe wady technologiczne powłoki, takie jak pory lub niedolania, wcierając w te miejsca podbarwiony воск<sup>3</sup> (fot. 3A). Podczas dziewiętnastowiecznej konserwacji niektórych emalii limuzyjskich z kolekcji wilanowskiej do uzupełniania ubytków użyto mas woskowożywicznych (fot. 3B). Władysław Ślesięński proponuje stosowanie w tym celu kitów woskowych lub epoksydowych z odpowiednimi barwnikami<sup>4</sup>. Powołując się na Koraba podaje przepis na tzw. emalię zimną, czyli roztwór żywic naturalnych: kopalowej, mastyksu i szelaku w etanolu z dodatkiem kwasu borowego i fluorku amonu, który barwi się tlenkami metali<sup>5</sup>. Już w latach siedemdziesiątych XX wieku naturalne woski i żywice zastąpione zostały sztucznymi, charakteryzującymi się znacznie lepszymi właściwościami. Według

<sup>3</sup> Chu, Chu, *Oriental Cloisonné*, 55.

<sup>4</sup> Ślesięński, *Konserwacja*, 138–139.

<sup>5</sup> Ślesięński, *Konserwacja*, 139.



Fot. 3. Przykłady uzupełnień powłoki emalierskiej podbarwianym woskiem (A) przez rzemieślników chińskich oraz emalii limuzyjskich z kolekcji wilanowskiej uzupełnianych masą woskowożywiczną (B) i na bazie sandaraku z dodatkiem kredy scalonej w technice olejnej (C–D).  
Fot. A. Tomaszewska-Szewczyk

Sandry Davison do uzupełniania ubytków w szkłe<sup>6</sup>, a także w emalii<sup>7</sup>, może być używana pigmentowana żywica epoksydowa. Zastąpić ją można żywicą poliestrową, tańszą i bardziej podatną na obróbkę<sup>8</sup>. Do barwienia należy używać pigmentów światłotrwałych<sup>9</sup>. W porządku chronologicznym do klejenia i uzupełniania ubytków w szkłe używano następujących żywic epoksydowych: Araldite AY103 / HY956, Ablebond 342-1 (dostępna od 1979 r.), HXTAL NYL-1 (produkowany do celów konserwatorskich od 1984 r.), EPO-Tek 301 oraz 301-2, Fynebond i Araldite 2020<sup>10</sup>.

<sup>6</sup> Sandra Davison, *Conservation and Restoration of Glass* (Oxford: Published by Butterworth-Heinemann, 2003), 223.

<sup>7</sup> Davison, *Conservation*, 322.

<sup>8</sup> Davison, *Conservation*, 223.

<sup>9</sup> Davison, *Conservation*, 223.

<sup>10</sup> Davison, *Conservation*, 210; Sandra Davison, "Reversible Fills for Transparent and Translucent Materials", *Journal of the American Institute for Conservation* 37 (1998) 1: 42. <http://dx.doi.org/10.1179/019713698806082994>, Dostęp 29 marca 2016.

Jako uzupełnienie szkła można zastosować również folie odlane z 30-procentowego roztworu Paraloidu B-72 w acetonie z dodatkiem krzemionki koloidalnej oraz suchych pigmentów, które wkleja się po delikatnym ogrzaniu ich w celu uplastycznienia i zwilżeniu krawędzi rozpuszczalnikiem. Zamiennikami podanej żywicy mogą być inne z tej rodziny, mające podobną temperaturę zeszklenia (około 40°C), np. Paraloid B-48N lub B-67<sup>11</sup>.

Ogólnie przyjętą metodą postępowania konserwatorskiego przy wykonywaniu uzupełnień emalii jest w pierwszym etapie nakładanie podkładu z masy na bazie żywicy, a następnie jego unifikacja kolorystyczna. Emalie z kolekcji wilanowskiej uzupełniane były masą na bazie sandaraku z dodatkiem kredy, którą scalono kolorystycznie farbami olejnymi<sup>12</sup> (**fol. 3C, fot. 3D**). Te dziewiętnastowieczne uzupełnienia wykazały dobrą przyczepność do szkliwa, natomiast słabą do metalu, dlatego w większości nie zachowały się do naszych czasów. O tym sposobie wykonywania uzupełnień emalii wspomina także Davison, która na podkład z żywicy sztucznej stosowanej do uzupełniania szkła proponuje użycie farb wykorzystywanych w konserwacji ceramiki<sup>13</sup>. Dwuetapowa metoda imitatorskiego odtwarzania emalii ma wiele zalet praktycznych. Pozwala między innymi na rozmalowywanie dekoracji i na proste korekty nietrafionego retuszu.

Bardziej złożoną metodykę proponują Chu<sup>14</sup>. Według ich procedury najpierw uzupełnia się warstwę emalii żywicą epoksydową, nadaje się uzupełnieniu odpowiedni kształt i szlifuje powierzchnię. Następnie farbami akwarelowymi nanosi się kolor oraz jedną lub dwie powłoki przezroczystej i bezbarwnej żywicy epoksydowej. Uzyskanie dobrego scalenia kolorystycznego przy stosowaniu tej metody jest niełatwe i wymaga znacznego doświadczenia. Kolejną trudność stanowi dobranie odpowiedniego połysku.

Przez pojęcie masy do uzupełniania ubytków należy rozumieć układy spoinotwórcze bądź powłokotwórcze, które oprócz lepiszcza, na ogół w postaci ży-

<sup>11</sup> Stephen P. Koob et al., "An Old Material, a New Technique: Casting Paraloid B-72 for Filling Losses in Glass", w *Proceedings of Symposium 2011: Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications, October 17–21* (Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2011) [www.cci-icc.gc.ca/discovercci-decouvriricc/PDFs/Paper%2035%20-%20Koob%20et%20al.%20-%2](http://www.cci-icc.gc.ca/discovercci-decouvriricc/PDFs/Paper%2035%20-%20Koob%20et%20al.%20-%2) (dostęp 29 marca 2016).

<sup>12</sup> Andrzej Podgórski, Alina Tomaszewska-Szewczyk, „Emalie limuzyjskie z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie – zastosowanie metod analitycznych w pracach konserwatorskich”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 45 (2014): 365–366, doi: [http://dx.doi.org/10.12775/AUNC\\_ZiK.2014.014](http://dx.doi.org/10.12775/AUNC_ZiK.2014.014).

<sup>13</sup> Davison, *Conservation*, 224.

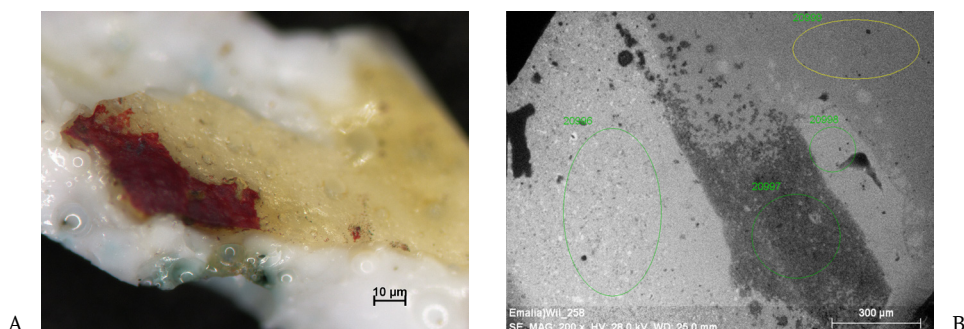
<sup>14</sup> Chu, Chu, *Oriental cloisonné*, 159–160.

wic chemoutwardzalnych, w swoim składzie zawierają także różnego rodzaju napełniacze<sup>15</sup>. W nomenklaturze chemiczno-technologicznej tego typu układy, zbudowane z dwóch faz, nazywane są kompozytami polimerowymi. Masy stosowane w konserwacji zabytków często mają za zadanie imitować uzupełniany materiał. W zależności od jego charakteru dobierane są odpowiednie napełniacze: nieorganiczne (proszki metali lub szkliva, krzemionka), organiczne (mączka drzewna, ligniny, włókna syntetyczne, polimery – zmielone, utwardzone żywice duroplastyczne bądź termoplasty w postaci granulatu lub proszku) i ich mieszaniny, a także niewielkie ilości pigmentów dla nadania odpowiedniego koloru. Ich dodatek do matrycy polimerowej odgrywa zasadniczą rolę. W porównaniu z klejami, napełniacze podczas tworzenia spoiny znacząco ograniczają jej skurcz, dlatego mogą być z powodzeniem używane zarówno do wypełnienia ubytków w materii zabytkowej, jak i do łączenia odspojonych elementów nieprzylegających ściśle do siebie. Układy polimer/napełniacz, które potencjalnie znalazłyby zastosowanie w konserwacji zniszczonych powłok emalierskich, musiałyby spełnić określone kryteria. Powinny być objęte w stosunku do metalowego podłoża, czyli nie oddziaływać korozyjnie, cechować się dobrą przyczepnością zarówno do metalu, jak i do warstwy emalierskiej, wykazywać właściwości mechaniczne zbliżone do szkliva lub nieco gorsze oraz dobrą stabilność barwy – ograniczone żółknięcie, co jest istotne przy jasnym podkładzie stanowiącym tło dla dalszych opracowań malarskich. W pracach konserwatorskich kluczową zasadą jest odwracalność zabiegu. Zastosowanie kompozytu pozwala na spełnienie wymienionych kryteriów.

## 1. Badania warstwy emalierskiej

W celu określenia budowy technologicznej dekoracji emalierskiej misy i jej stanu oznaczono skład pierwiastkowy luźnego fragmentu emalii. Wykonano to przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego 1430 VP LEO Electron Microscopy Ltd. wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDS Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 Bruker AXS. Technika BSE (detekcja elektronów wstecznie rozproszonych) zarejestrowano obraz próbki (**fort. 4B**) o wyraźnym kontraście kompozycyjnym, wskazującym na zróżnicowanie fazowe powłoki emalierskiej.

<sup>15</sup> Jan F. Rabek, *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie* (Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013), 365–366. Inne spotykane określenia układów żywica/napełniacz to: kit (wyrób spoinotwórczy) lub szpachlówka (wyrób powłokotwórczy).



Fot. 4. Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, misa do wody, nr inw. wil. 258. Powłoka emalierska. Fot. A. Tomaszewska-Szewczyk

A – obrazowanie w świetle widzialnym (Wydział Sztuk Pięknych UMK, Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych),

B – obrazowanie z użyciem mikroskopu skaningowego (detektor elektronów wstecznie rozproszonych) (Wydział Chemii UMK, Pracownia Analiz Instrumentalnych)

Analiza SEM/EDS (**tab. 1**) wykazała, że w emalii są obecne następujące pierwiastki: sód, magnez, glin, potas, wapń, krzem, ołów, kobalt i żelazo o zróżnicowanej koncentracji w zależności od badanego miejsca.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy emalii w procentach masowych oznaczony techniką SEM/EDS.

Nr pomiaru	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Pb	Kolor	Procentowa zawartość dodatku barwiącego*
20996	4,0	44,7	0,9	0,1	1,1	8,4	4,5	0,5	0,6	–	35,2	żółta Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7
20997	2,0	29,9	–	–	2,1	6,8	2,1	–	34,8	–	22,3	brązowa Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,7
20998	5,5	44,3	0,7	0,7	0,8	8,9	2,5	5,5	2,2	–	34,4	żółta Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
20999	3,8	46,3	–	0,8	0,9	12,0	2,6	–	0,8	0,6	32,3	zielona Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,9 CoO 0,7

\* Zastosowano następujące przeliczenie:

$$\% \text{ masowy} = \frac{xM \text{ tlenku}}{yM \text{ oznaczonego pierwiastka}} \cdot \% \text{ masowy oznaczonego pierwiastka}$$

gdzie  $x$  oraz  $y$  są współczynnikami stechiometrycznymi z reakcji syntezy tlenków. Uzyskane wartości są orientacyjne, gdyż poszczególne związki chemiczne występują na różnych stopniach i/lub mogą być ich mieszaniną o zmiennym udziale wagowym.

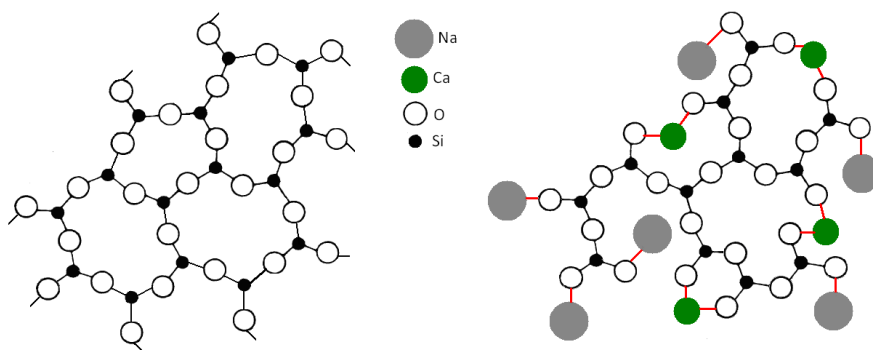


W celu obniżenia temperatury topnienia szkliva emalier dodał do niego sole sodu i potasu, a przede wszystkim tlenki ołowiu. Wprowadzenie związków wapnia wpłynęło na ustabilizowanie układu. Różne barwy szkliva osiągnano przez wprowadzanie dodatków barwiących. Brązową i żółtą kolorystykę uzyskano dodając związki żelaza. Stosując zróżnicowane stężenia środka barwiącego w emalii zakładanej na białą powłokę podkładową oraz ilości środka mączącego wpływającego na utratę jej transparentności i grubości warstwy otrzymano szeroką gamę barw. Za błękitny odcień emalii odpowiedzialny jest dodatek związków kobaltu.

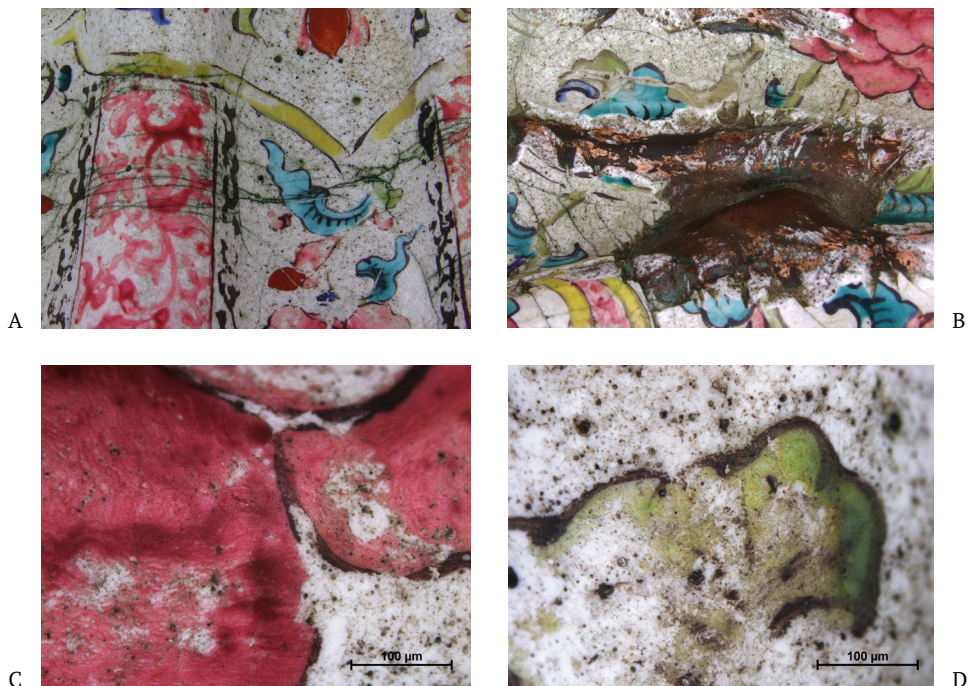
Interesującym wynikiem analizy jest bardzo niska koncentracja sodu i wapnia, a w skrajnych przypadkach brak tych pierwiastków. Tego typu dodatki mają za zadanie modyfikowanie właściwości fizykochemicznych i mechanicznych szkliva. Są one trwale wbudowywane w jednostkę strukturalną emalii, a ich brak powoduje istotne jej zmiany. Szklivo ma strukturę trójwymiarową, w której atomy są ułożone przypadkowo, a dodatki modyfikatorów obniżają maksymalną liczbę wiązań mogących się w niej wytworzyć. Wprowadzenie związków sodu lub wapnia powoduje zerwanie ciągłości przestrzennej struktury, w efekcie szklivo uzyskuje pewną porowatość (**rys. 1**). Niektóre atomy tlenu są silnie związane tylko z pojedynczymi atomami metalu i tworzą wiązania z atomami pierwiastków wchodzących w skład dodatków<sup>16</sup>. Struktura pozostaje ciągła, chociaż równocześnie jest nieuporządkowana i zdeformowana. Związki sodu, poza obniżeniem temperatury topnienia powstałego stopu, zmniejszają jego skłonność do krystalizacji i zwiększają prawdopodobieństwo rozdzielenia się tak przygotowanego stopu podczas stygnięcia na fazy krystaliczne o różnym składzie chemicznym<sup>17</sup>. Następstwa tego stanu znajdują odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych oraz stabilności chemicznej. Badany przedmiot z kolekcji wilanowskiej pierwotnie pełnił funkcję naczynia na wodę i właśnie to środowisko przyczyniło się do zubożenia warstwy emalierskiej w sól i wapń. Zapewne ich początkowa duża koncentracja spowodowała znaczące defekty w strukturze warstwy emalierskiej, co z upływem czasu i w miarę używania naczynia przyczyniało się do korozji warstwy emalierskiej ułatwiając wypłukiwanie jej składników.

<sup>16</sup> James F. Shackelford, Robert H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing* (New York: Publisher Springer US, 2008), 71–87.

<sup>17</sup> Bronisław Zapytowski, Stanisław Tomsia, *Technologia przemysłu emalierskiego* (Warszawa: Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, 1960), 15–45; Oppi Untracht, *Enameling on Metal* (New York: Published by Greenberg, 1957), 17; Erhard Brepohl, *Kunsthanderwerkliches emaillieren* (Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1981), 14–15; Dennis Glyn Holloway, *The Physical Properties of Glass* (London: Wykeham Publications, 1973).



Rys. 1. Amorficzna struktura szkła oraz rozmieszczenie atomów jonów sodu i wapnia w szkłe sodowo-wapniowym. Za: E. S. Place, J. H. George i Ch. K. Williams, „Synthetic Polymer Scaffolds for Tissue Engineering”, *Chemical Society Reviews* 38 (2009): 1139–1151, doi:10.1039/b811392k. Rys. A. Podgórski



Fot. 5. (A–D). Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, misa do wody, nr inw. Wil. 258. Przykładowe formy zniszczeń powłoki emalierskiej. Fot. A. Tomaszewska-Szewczyk

Kolejnym skutkiem korozji szkliwa jest zmiana jego właściwości mechanicznych. Warstwa dekoracyjna stała się podatna na pęknięcia i odspojenia od podłoża w wyniku działających naprężeń. Barwne warstwy albo uległy w znacznym stopniu wypłukaniu, lokalnie nawet w całej swej grubości, albo w wyniku utraty części składników ich powierzchnia stała się porowata, matowa (**fol. 5: A–D**).

## 2. Badania mas do uzupełnień ubytków

Badaniom poddano kompozyty polimerowe na osnowie z wytypowanych żywic epoksydowych: Eurostac EP-IN 2501 z utwardzaczem Eurostac Rapido K 2503 (Bresciani Srl, Mediolan) oraz Hxtal NYL-1 (Talas, Nowy Jork), Templum Epo Top (CTS Srl, Altavilla Vicentina), Rompox R 1004 (Romex® MB GmbH, Euskirchen) z dedykowanymi utwardzaczami, które stosowano w proporcji zgodnej z kartą techniczną produktu. Jako napełniacze użyto zmodyfikowanej krzemionki<sup>18</sup> (Silica) lub suspensyjnego poli(metakrylanu metylu) (PMM). Ze względu na różne lepkości analizowanych układów epoksydowych oraz spoiwochłonność napełniacza proporcje składników dobierano na drodze doświadczalnej, dążąc do uzyskania mas plastycznych umożliwiających aplikację na obiekcie. Masy przygotowywano przez mechaniczne wymieszanie składników układu. Napełniacz dodawano stopniowo; kolejną porcję dokładano po dokładnym zwilżeniu poprzedniej przez żywicę. Skład poszczególnych kompozytów na bazie żywic epoksydowych zamieszczono w **tabeli 2**.

<sup>18</sup> Aerosil 200 (Evonik Industries AG, Niemcy) o powierzchni właściwej BET 200±25 [m<sup>2</sup>/g], średniej wielkości cząstek pierwotnych 12 [nm], zmodyfikowano 3-metakryloksypropylotrimetoksylanem (Unisil, Polska). Aceton cz.d.a. oraz bezwodnik maleinowy cz.d.a. (Avantor Performance Materials, Poland) niezbędne były w procesie zaszczepienia powierzchni napełniacza w odpowiednie ugrupowania. Dokładny opis przygotowania krzemionki zob. Lars Nothdurft et al., „Deeper Insight into Structures of Modified Aerosil Particles Synthesized via Conventional Heating and Microwave Heating”, *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2008): 132–139, doi: 10.1002/mame.200700297; Frank Bauer et al., „Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, FTIR and Multi-nuclear NMR Spectroscopy to the Characterization of Methacryl Grafting”, *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000): 2654–2659, doi: 10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2654::AID-MACP2654>3.0.CO;2-N; Frank Bauer et al., “Trialkoxysilane Grafting onto Nanoparticles for the Preparation of Clear Coat Polyacrylate Systems with Excellent Scratch Performance”, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003): 147–153, doi:10.1016/S0300-9440(03)00117-6; Arletta Piasecka, Andrzej Podgórski, Alina Tomaszewska-Szewczyk, “Application of Acrylic Based Nanocomposites in the Consolidation of Historical Enamel Layers”, *IET Micro & Nano Letters*, 9 (2014): 499–504.

Tabela 2. Proporcje składników użytych do przygotowania mas do uzupełnień ubytków

Rodzaj żywicy epoksydowej	Ilość żywicy epoksydowej	Ilość utwardzacza	Ilość napelniacza
Eurostac EP-IN 2501	12 cz. obj.	4 cz. obj.	48 cz. wag. PMM
	12 cz. obj.	4 cz. obj.	9 cz. wag. Silica
Hxtal NYL-1	3 cz. wag.	1 cz. wag.	9 cz. wag. PMM
	3 cz. wag.	1 cz. wag.	3 cz. wag. Silica
Templum Epo Top	10 cz. wag.	7 cz. wag.	31 cz. wag. PMM
	10 cz. wag.	7 cz. wag.	10 cz. wag. Silica
RompoX R 1004	10 cz. wag.	8 cz. wag.	33 cz. wag. PMM
	10 cz. wag.	8 cz. wag.	11 cz. wag. Silica

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 można wywnioskować, że stopień napełnienia modyfikowaną krzemionką jest znacznie mniejszy aniżeli suspensyjnym poli(metakrylanem metylu). Lepkość przygotowanych kompozytów zależy od rodzaju użytego napełniacza, jego stopnia zdyspergowania w żywicy, wielkości cząstek napełniacza oraz od jego zawartości w układzie<sup>19</sup>. Im mniejsze są ziarna napełniacza i im bardziej jest rozwinięta ich powierzchnia, tym większa będzie lepkość układu przy tej samej zawartości napełniacza.

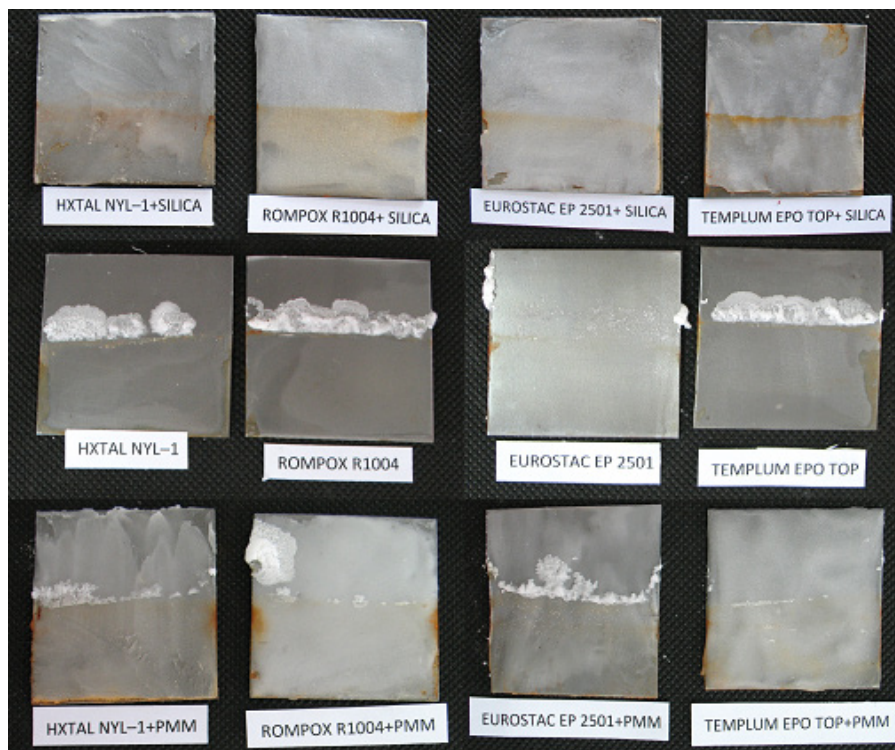
### 2.1. Oddziaływanie korozyjne na podłoża metalowe

Wprowadzony do układu kompozyt może wpływać na przebieg procesów korozyjnych. Należy sprawdzić, czy w jakimś stopniu nie przyspieszy korozji metalowego podłoża.

Doświadczenie przeprowadzono na płytkach stalowych o wymiarach około 50 x 50 x 1 [mm], na które jednostronnie założono badane żywice epoksydowe oraz układy z napełniaczem. Jako medium korozyjne wybrano wodny roztwór chlorku sodu o stężeniu dziesięcioprocentowym. Płytki zanurzone w nim do połowy wysokości. Czas działania czynnika korozyjnego wynosił 96 h. Po tym okresie określono stopień zniszczeń korozyjnych.

<sup>19</sup> Józef Stabik, „Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice* 1616 (2004): 1–225, [http://delibra.bg.polsl.pl/Content/10160/Stabik\\_Jozef\\_calosc.pdf](http://delibra.bg.polsl.pl/Content/10160/Stabik_Jozef_calosc.pdf) (dostęp 29 marca 2016).

Na powierzchni próbek pokrytej żywicami epoksydowymi oraz ich kompozytami nie pojawiły się ogniska korozyjne, czyli stanowiły one skuteczną barierę przed dopływem czynnika korozyjnego do stali. Natomiast powyżej granicy roztwór/powietrze powstały białe wykwity solne (fot. 6), co świadczy o adsorpcji chlorku sodu przez ich rozwiniętą powierzchnię właściwą.



Fot. 6. Próba testu solnego. Fot. A. Podgórski

## 2.2. Adhezja

W przypadku mas do uzupełniania ubytków (jak również wszelkiego rodzaju powłok) kluczową rolę, decydującą o ich przydatności, odgrywa adhezja i kohezja. Miarą adhezji, czyli przylegania do siebie dwóch materiałów, jest praca przypadająca na jednostkę powierzchni, którą należy wykonać, aby rozłączyć stykające się ciała<sup>20</sup>. Adhezja jest możliwa dzięki oddziaływaniom mię-

<sup>20</sup> Danuta Żuchowska, *Polimery konstrukcyjne* (Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000), 152–160; Irma Gruin, *Materiały polimerowe* (Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002), 98–103; Rabek, *Polimery*, 314–317.

dzycząsteczkowym (van der Waalsa) lub chemisorpcji<sup>21,22</sup> (rodzaj tych oddziaływań będzie wynikał z fizykochemicznej natury obu materiałów) bądź też mechanicznemu powiązaniu ze sobą stykających się powierzchni<sup>23</sup>. Spoiny tworzące się w wyniku chemisorpcji znacznie silniej przylegają aniżeli te, które powstały w efekcie oddziaływań międzycząsteczkowych<sup>24</sup>. Jednak, biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne, tak silne oddziaływania mogą być niepożądane, gdyż ich skutkiem jest wzrost kruchości i łupliwości masy słuzącej do uzupełnień. Przy znacznym ograniczeniu lub całkowitym braku chemisorpcji decydującą rolę w adhezji będzie odgrywała masa molowa spoiwa wielkocząsteczkowego oraz rozwinięcie powierzchni właściwej materiału<sup>25</sup>. Wraz ze wzrostem masy molowej obserwuje się spadek ilości wytworzonych oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy spoiwo–podłoże, co wynika z ograniczenia liczebności reaktywnych grup końcowych w polimerze i/lub ruchliwości, orientacji makrocząsteczek. Adhezję można zwiększyć przez nadanie powierzchni podłoża chropowatości w wyniku obróbki mechanicznej lub chemicznej. Takie zabiegi powodują, że tylko część obu powierzchni materiałowych styka się ze sobą. W konsekwencji z jednej strony utrudnia to dostęp preparatu do wgłębień i mikroporów, a znajdujące się tam powietrze jest przyczyną niedokładnego ich wypełnienia, z drugiej zaś strony na-

<sup>21</sup> W literaturze oddziaływania natury chemicznej oraz natury fizycznej są określane wspólnym mianem adhezji właściwej. Nie można osiągnąć dobrej adhezji właściwej między materiałami o różnej polarności bez zminimalizowania napięcia powierzchniowego między nimi i wytworzenia odpowiednich oddziaływań.

<sup>22</sup> Jerzy Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 2001), 159–162; Jacek Domińczuk, „Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych”, *Postępy Nauki i Techniki* 9 (2011): 28–37, <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPL2-0025-0058> (dostęp 29 marca 2016); M. Arif Butt et al., „Theory of Adhesion and its Practical Implications”, *Journal of Faculty of Engineering & Technology* (2007–2008): 21–45, [http://pu.edu.pk/images/journal/jfet/previous-pdf/JFET\\_03\\_2007%20Theory%20of%20Adhesion%20A%20Critical%20Review%20f.pdf](http://pu.edu.pk/images/journal/jfet/previous-pdf/JFET_03_2007%20Theory%20of%20Adhesion%20A%20Critical%20Review%20f.pdf) (dostęp 29 marca 2016).

<sup>23</sup> Ciabach, *Właściwości*, 157–167; Rabek, *Polimery*, 350–363.

<sup>24</sup> Rabek, *Polimery*, 314–317.

<sup>25</sup> Rabek, *Polimery*, 314–317. Dla właściwego zrozumienia omawianego problemu należy wyjaśnić, że przyjęto pewne istotne założenia, niekoniecznie zgodne ze stanem faktycznym: po pierwsze – że podłoże metalowe nie należy do grupy podłoży, które mogą ulec rozpuszczeniu pod wpływem wyrobu spoinotwórczego, pominięto zatem dyfuzję rozpuszczalnika (choć podłoże metalowe wraz ze znajdującą się na nim warstwą patyny może być już nieodporne na działanie czynników chemicznych zawartych w preparacie); po drugie – że podłoże metalowe nie należy do grupy materiałów porowatych, więc preparaty nie są w stanie wnikać w strukturę podłoża, zalegają na jego powierzchni (ponownie: podłoże metalowe wraz z warstwą patyny stanowi materiał o pewnej określonej porowatości).

stępuje zwiększenie oddziaływań międzycząsteczkowych prowadzących do zwiększenia adhezji<sup>26</sup>. Przyczepność rozpatrywanego układu można również zwiększyć przez dodatek do kompozycji spoinotwórczej związków chemicznych mających na celu rozwinięcie powierzchni właściwej spoiwa. Umożliwi to wzajemne przenikanie się nierówności podłoża i wyrobu spoinotwórczego wraz z wytworzeniem więzi mechanicznych<sup>27</sup>. Jednak pomimo uzyskania bardzo dobrej przyczepności spoiny do podłoża nie gwarantuje to trwałości połączenia, ponieważ wpływ na adhezję mają także inne czynniki, takie jak liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, grubość uzyskanej warstwy, stan i warunki przechowywania preparatu<sup>28</sup>. Liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej podłoża i utworzonej spoiny powinny mieć zbliżone wartości. Niespełnienie tego warunku powoduje wytworzenie dużych naprężeń pomiędzy podłożem a spoiną. Wraz ze zwiększeniem grubości spoiny może nastąpić ograniczenie jej przyczepności do podłoża w wyniku naprężeń wewnętrznych będących skutkiem skurczu polimeryzacyjnego. Im warstwa jest grubsza, tym większe zachodzi prawdopodobieństwo występowania niedoskonałości struktury w postaci spękań lub szczelin, czyli wykazuje mniejszą kohezję<sup>29</sup>. Użycie przeterminowanych albo źle przechowywanych produktów może prowadzić do wzrostu ich stężenia (wyroby rozpuszczalnikowe) bądź zmiany stopnia polimeryzacji (wyroby chemoutwardzalne), czego efektem są fluktuacje związane z nierównomiernym rozprowadzeniem preparatu po powierzchni oraz szybkością zestalania się powłoki w poszczególnych jej punktach. Niedoskonałości struktury mogą być też wynikiem niewłaściwego przygotowania spajanej powierzchni, niedokładnego usunięcia z niej zabrudzeń, w tym także tłuszczowych. W skrajnych przypadkach preparaty wykazują znacznie ograniczoną przyczepność.

Pomiar adhezji wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 4624:2004. W badaniach posłużono się automatycznym testerem przyczepności powłok PosiTest AT-A wyposażonym w sterowaną elektronicznie pompę hydrauliczną. Uzyskane spoiny łączono z tłoczkiem żywicą epoksydową Loctite 3423 (spoiwo + utwardzacz). Cienką warstwą badanych mas pokryto płytki szklane (odpowiednik warstwy emalierskiej) o wymiarach 50 x 50 x 5 [mm] i płytki mie-

<sup>26</sup> Rabek, *Polimery*, 350–363.

<sup>27</sup> Domińczuk, „Właściwości”, 28–37.

<sup>28</sup> Aleksandra i Stefan Sękowscy, *ABC klejów i klejenia* (Warszawa: Wydawnictwo Nasza Księgarnia, 1986), 7–13.

<sup>29</sup> Sękowscy, *ABC klejów*, 7–13.

dziane (odpowiednik korpusu) 50 x 50 x 1 [mm], a następnie wykonano próbę oderwania przytwierdzonego do nich tłoczka o średnicy 20 [mm] z prędkością 0,20 [MPa/s]. Przeprowadzono serię pięciu oznaczeń, z których wyznaczono średnią arytmetyczną. Procentową zmianę przyczepności kompozytów ( $\Delta F$ ) do podłoża względem żywic bez dodatku napełniacza wyznaczono ze wzoru:

$$\Delta F = \frac{F_x - F_0}{F_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$F_x$  – siła potrzebna do oderwania tłoczka od spoiny z dodatkiem napełniacza,  
 $F_0$  – siła potrzebna do oderwania tłoczka od spoiny bez dodatku napełniacza.

Wyniki badań przedstawiono w **tabeli 3**.

Tabela 3. Adhezja badanych kompozytów do podłoża miedzianego i szklanego

Adhezja do podłoża miedzianego		Rodzaj układu		Adhezja do podłoża szklanego	
F [MPa]	$\Delta F$ [%]	żywica	napełniacz	F [MPa]	$\Delta F$ [%]
0,23	–	Hxtal NYL-1	bez dodatków	7,30	–
0,27	–	Eurostac EP-IN 2501		5,33	–
0,23	–	Rompox R 1004		3,37	–
0,25	–	Templum Epo Top		6,25	–
0,31	138	Hxtal NYL-1	Silica	10,08	38
0,36	34	Eurostac EP-IN 2501		8,94	68
0,35	51	Rompox R 1004		5,77	71
0,35	41	Templum Epo Top		7,19	15
0,53	234	Hxtal NYL-1	PMM	9,38	29
0,49	85	Eurostac EP-IN 2501		8,37	57
0,51	120	Rompox R 1004		5,15	53
0,57	131	Templum Epo Top		6,53	5



We wszystkich analizowanych układach nastąpiło zniszczenie adhezyjne, co należy rozumieć jako oderwanie badanej kompozycji od podłoża miedzianego lub szklanego. Świadczy to o dobrej kohezji badanych próbek. W praktyce mogą pojawić się jednak pewne odstępstwa, które są ściśle uzależnione od grubości założonej na obiekt spoiny. Powinna być ona możliwie jak najmniejsza, w ten bowiem sposób zwiększenie powierzchni styku obu materiałów nie jest kompensowane zmniejszeniem sił kohezyjnych w samej spoinie. Różnice w uzyskanych doświadczalnie wartościach bezwzględnych siły oderwania ( $F$ ) między podłożem szklanym a miedzianym wynikają z ich podatności na odkształcenie. Im podłoże jest mniej podatne na odkształcenie, tym większa siła jest potrzebna do oderwania tłoczka przez tester przyczepności<sup>30</sup>. Natomiast niezależnie od rodzaju użytego napełniacza obserwuje się wzrost adhezji kompozytów polimerowych do badanych podłoży w porównaniu do układów nienapełnionych, co jest najprawdopodobniej wynikiem rozwinięcia ich powierzchni właściwej i utworzenia na granicy podłoże–spoina dodatkowych „punktów zakotwiczenia” oraz występujących oddziaływań.

Na podstawie przeprowadzonych badań obserwuje się „względny” kierunek zmian. Przy określonym stopniu napełnienia kompozytów, żywice epoksydowe z napełniaczem w postaci modyfikowanej krzemionki wykazują większą adhezję do podłoża szklanego, natomiast suspensyjny poli(metakrylan metylu) zwiększa przyczepność do miedzi.

### 2.3. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne spoiw wielkocząsteczkowych to pojęcie odnoszące się do ich zachowania się pod wpływem przyłożonych obciążeń – statycznych i (ewentualnie) dynamicznych<sup>31</sup>, których efektem jest pojawienie się w strukturze odkształceń. Właściwości mechaniczne spoiw wielkocząsteczkowych charakteryzują moduły sprężystości, czyli zależności względnego odkształcenia materiału od naprężenia, które w nim występuje w zakresie odkształceń sprężystych, a także wytrzymałości na rozciąganie, ścinanie, zginanie i udarność<sup>32</sup>. Podczas oznaczania właściwości mechanicznych warto zwrócić uwagę na pewne parametry, które mają istotny wpływ na uzyskane wyniki. Są to: temperatura pomiaru, czas oddziaływania czynnika niszczącego (obciąże-

<sup>30</sup> Przy prostym założeniu, że badane masy do uzupełnień cechują się identyczną elastycznością (dla żywic epoksydowych są to relatywnie małe wielkości).

<sup>31</sup> Gruin, *Materiały*, 61–78.

<sup>32</sup> Żuchowska, *Polimery*, 237–249.

nia) na próbkę oraz przede wszystkim przygotowanie materiału poddanego próbie. Reakcja w układzie: żywica epoksydowa/utwardzacz jest procesem egzotermicznym; ilość wydzielonego ciepła zależy od reaktywności żywicy. Jednocześnie zmieniają się właściwości układu, następuje zwiększenie lepkości, aż do utworzenia ciała stałego. Polimer z liniowego, rozpuszczalnego przekształca się w związek usieciowany przestrzennie, nietopliwy i nierozpuszczalny<sup>33</sup>. Końcowy etap utwardzania zachodzi w stanie szklistym, dlatego optymalne właściwości mechaniczne utwardzona żywica epoksydowa uzyskuje dopiero po pewnym czasie. Korzystne jest zatem tzw. dotwardzanie (wygrzewanie) żywicy, szczególnie takiej, która wiązała w temperaturze pokojowej<sup>34</sup>. Oprócz wygrzewania należy próbki do momentu badań przechowywać w warunkach o ściśle określonej temperaturze i wilgotności względnej. Jest to przydatny zabieg, mający na celu wyrównanie naprężeń w strukturze próbki oraz wyrównanie wilgotności w całej jej objętości<sup>35</sup>. Z reguły próbki przechowuje się w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej 65%<sup>36</sup>, chyba że normy pomiarowe stanowią inaczej.

Temperatura pomiaru oraz czas ekspozycji próbki na obciążenie również wywiera istotny wpływ na uzyskane właściwości mechaniczne. Wraz ze wzrostem temperatury podczas pomiaru wartość naprężenia niezbędnego do uzyskania danego odkształcenia będzie się zmniejszała. Dzieje się tak w wyniku drgań, ruchów oraz przemieszczania się względem siebie segmentów poszczególnych łańcuchów lub ich rozgałęzień<sup>37</sup>, co jest uwarunkowane budową chemiczną (rodzaj i wielkość występujących oddziaływań) oraz fizyczną związków wielkocząsteczkowych (gęstość i stopień upakowania, stopień uporządkowania – krystaliczność)<sup>38</sup>. Ze wzrostem szybkości oddziaływania czynnika mechanicznego na próbkę, np. rozciągania, zwiększa się wartość naprężenia niezbędnego do uzyskania konkretnego odkształcenia<sup>39</sup>. Przy dostatecznie długim czasie oddziaływania (niewielka szybkość rozciągania) polimer charakteryzujący się utrwaloną strukturą i ograniczoną ruchliwością segmentów (niewielkie odkształcenia) jest w stanie uzyskać cechy charakte-

<sup>33</sup> Żuchowska, *Polimery*, 187–192.

<sup>34</sup> Żuchowska, *Polimery*, 187–192.

<sup>35</sup> Żuchowska, *Polimery*, 239–246.

<sup>36</sup> Żuchowska, *Polimery*, 239–246.

<sup>37</sup> Gruin, *Materiały*, 61–78; Żuchowska, *Polimery*, 237–249.

<sup>38</sup> Gruin, *Materiały*, 61–78.

<sup>39</sup> Żuchowska, *Polimery*, 237–249.

rystyczne dla tworzyw podatnych na relatywnie duże odkształcenia<sup>40</sup>. Ważne jest zatem wykonywanie pomiarów w celach porównawczych w zbliżonych do siebie temperaturach oraz w porównywalnym czasie działania obciążenia na próbki.

Pomiary wytrzymałości na zginanie wykonano zgodnie z normą PN-72/C-04243. Jako wynik doświadczenia odnotowano średnią arytmetyczną, którą uzyskano z dziesięciu pomiarów cząstkowych. Wytrzymałość na zginanie obliczono dla każdej próbki oddzielnie korzystając ze wzoru:

$$R_{zg} = \frac{6M}{bh^2} \text{ [MPa]}^{41}$$

gdzie:

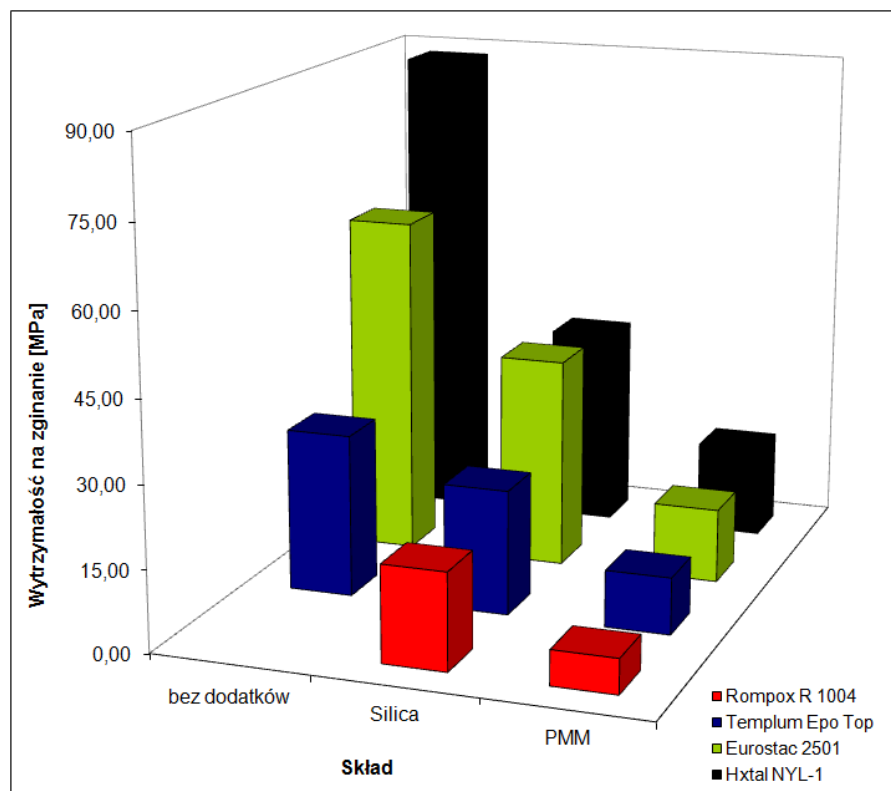
$M$  – moment zginający odczytany bezpośrednio ze skali przyrządu pomiarowego [kG·cm],

$b, h$  – odpowiednio szerokość i grubość próbki.

Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie 1. Żywica epoksydowa Rompox R 1004 cechuje się bardzo dużą elastycznością. Pomimo zastosowania największego możliwego obciążenia na ramieniu urządzenia badawczego nie odnotowano zniszczenia próbki. Największą wytrzymałość na zginanie wśród układów nienapełnionych uzyskano dla żywicy Hxtal NYL-1, najmniejszą zaś dla Templum Epo Top. Dodatek napełniaczy do żywicy epoksydowej, niezależnie od jej rodzaju, spowodował obniżenie wytrzymałości na zginanie analizowanego układu, co potwierdza regułę, że na ogół napełniacze proszkowe zmniejszają wytrzymałość mechaniczną sporządzonej kompozycji. Kompozyty, w których użyto modyfikowanej krzemionki cechują się większą wytrzymałością na zginanie aniżeli układy, w których jako napełniacz zastosowano suspensyjny poli(metakrylan metylu). Jest to najprawdopodobniej spowodowane stopniem napełnienia żywicy i/lub wielkością oraz stopniem zdyspersgowania cząsteczek napełniacza. Podobnie jak w przypadku adhezji do podłoża, należy zaznaczyć, że wyniki dotyczą napełnienia żywicy epoksydowej do konsystencji, a nie dodatku tych samych ilości napełniacza, co jest warunkowane praktycznym aspektem przeprowadzanych badań.

<sup>40</sup> Żuchowska, *Polimery*, 237–249.

<sup>41</sup> W celu zamiany jednostek zastosowano przelicznik 1[kG] = 9,807 [N].



Wykres 1. Wytrzymałość na zginanie kompozytów na bazie żywic epoksydowych. Rys. A. Podgórski

Udarność jest parametrem charakteryzującym odporność spoiwa wielko-cząsteczkowego na uderzenie. Nie stanowi jednak rzeczywistego wskaźnika. Jest wyłącznie orientacyjną informacją odnośnie do porównania stopnia kruchości badanych próbek<sup>42</sup>. W zależności od struktury i rozmiarów napełniacza w kompozytach polimerowych obserwuje się poprawę lub pogorszenie tego parametru. Dla napełniaczy proszkowych na ogół oznacza to spadek udarności<sup>43</sup>. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-68/C-89028 na aparacie typu Dynstat. Jako wynik doświadczenia odnotowano średnią arytmetyczną, którą uzyskano z dziesięciu pomiarów. Udarność obliczono dla każdej próbki oddzielnie korzystając ze wzoru:

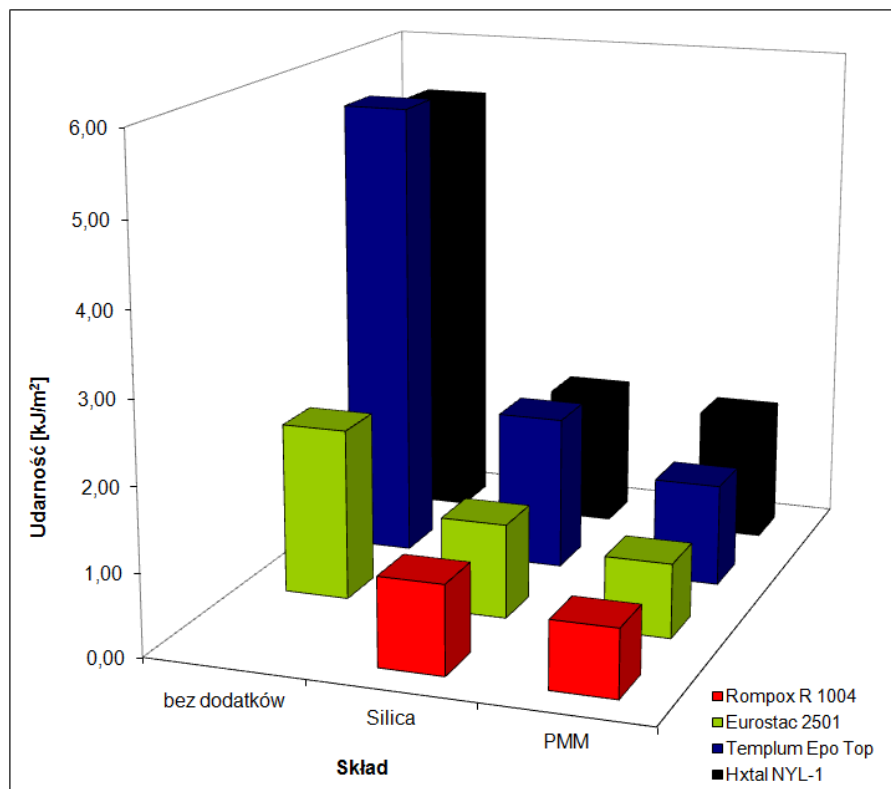
<sup>42</sup> Żuchowska, *Polimery*, 237–249.

<sup>43</sup> Jerzy Ciabach, *Żywicę i sztuczne stosowane w konserwacji zabytków* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 1998), 128–149.

$$U = \frac{A_n}{bh} [\text{kJ/m}^2]^{44}$$

gdzie:

$A_n$  – praca potrzebna do dynamicznego złamania próbki,  
 $b, h$  – odpowiednio szerokość i grubość próbki.



Wykres 2. Udarność kompozytów na bazie żywic epoksydowych. Rys. A. Podgórski

Duża elastyczność próbki przygotowanej z Rompoxem R 1004 ponownie uniemożliwiła uzyskanie odczytu z urządzenia pomiarowego (wykres 2). Obserwuje się, że dodatek napełniacza do matrycy polimerowej powoduje znaczne obniżenie udarności badanego kompozytu. Próbki stają się co-

<sup>44</sup> W celu zamiany jednostek zastosowano przelicznik 1[kG] = 9,807 [N].

raz mniej odporne na uderzenie; są kruche i łupliwe, podobnie jak warstwa emalierska. Na obniżenie parametrów wytrzymałościowych analizowanych układów z napełniaczem wywierają wpływ, oprócz stopnia zdyspersgowania i napełnienia, różnice oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami układu. Napełniacz, który stanowi jedną z faz, jest rozproszony w matrycy polimerowej (drugiej fazie). Mimo że składniki są mieszalne, zapewne musi nastąpić separacja poszczególnych faz względem siebie, co skutkuje ograniczoną adhezją między polimerem a napełniaczem. Prowadzi to do pojawienia się na granicy polimer–napełniacz zaburzeń, defektów strukturalnych, np. w postaci mikropęknięć<sup>45</sup>.

#### 2.4. Stabilność barwy – stopień żółknięcia

Oznaczenie stabilności barwy kompozycji albo stopnia żółknięcia  $\Delta E^*$  wynikającego z różnicy zabarwienia próbek przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV<sup>46</sup> wykonano metodą odbiciową spektrofotometrem MiniScan XE Plus firmy HunterLab The Color Management Company odczytującym w układzie CIE LAB. Zmiana opisana jest za pomocą współrzędnych w przestrzeni barw. Stopień żółknięcia zawarty w przedziale 0–2 jest praktycznie nierozpoznawalny dla obserwatora; jego wartość w granicach 2–3 oznacza, że zmianę wychwyci tylko wprawne oko; powyżej 3 różnica barwy staje się wyraźna. Wyniki badań zamieszczono w **tabeli 4**.

Wszystkie analizowane żywice epoksydowe znacznie zmieniły barwę pod wpływem maksymalnej dawki promieniowania UV przewidzianej w eksperymencie. Żółknięcie widoczne jest nieuzbrojonym okiem. Najmniej podatne na działanie UV okazały się żywice Rompox R 1004 oraz Hxtal NYL-1. Spowodowane jest to rodzajem użytego utwardzacza. Producenci, według kart charakterystyki, dostarczają jako utwardzacze addukty amin. Utwardzone

<sup>45</sup> Costanza Miliani, Melanie L. Velo-Simpson, George W. Scherer, "Particle-Modified Consolidants: A Study on the Effect of Particles on Solegel Properties and Consolidation Effectiveness, *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007): 1–6, doi:10.1016/j.culher.2006.10.002.

<sup>46</sup> Próbki naświetlano w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza pod niskociśnieniową lampą rtęciową TUV – 30W, Philips ( $\lambda = 254$  nm). Odległość pomiędzy źródłem promieniowania a próbkami wynosiła 5 cm; natężenie promieniowania zmierzone przy użyciu miernika promieniowania IL 1400A International Light wynosiło 16,61 W/m<sup>2</sup>. Próbki poddano dawce promieniowania padającego wynoszącej w przybliżeniu 2700 kJ/m<sup>2</sup>, co odpowiada naświetlaniu mniej więcej przez 45 godzin. Uwaga: promieniowanie z zakresu UVC w teorii nie dochodzi do Ziemi – zostaje całkowicie pochłonięte. Jednak większość badań starzeniowych bazuje właśnie na takiej ekspozycji w warunkach laboratoryjnych skracających czas badań.

takim indywiduum chemicznym żywice epoksydowe, jak powszechnie wiadomo, wykazują większą fotostabilność aniżeli utwardzone samymi aminami<sup>47</sup>. Co jednak interesujące – żywica Rompox R 1004, chociaż bazuje na bisfenolu A (żywica dianowa)<sup>48</sup>, jest bardziej trwała od uznanego za wysoce światłotrwały Hxtalu NYL-1 (tab. 4).

Tabela 4. Stopień żółknięcia kompozytów na bazie żywic epoksydowych

Rodzaj żywicy	$\Delta E^*$		
	Bez napełniacza	Silica	PMM
Hxtal NYL-1	10,97	8,72	7,54
Eurostac EP-IN 2501	12,11	10,03	9,73
Rompox R 1004	6,32	10,71	10,99
Templum Epo Top	16,07	8,34	10,64

Dodatek napełniaczy do żywic epoksydowych powoduje na ogół zmniejszenie stopnia żółknięcia w porównaniu do układów nienapełnionych. Zmiany te nie są duże. Potwierdza to, że dodanie metakrylanów/akrylanów lub ich kopolimerów zwiększa odporność żywic epoksydowych na starzenie atmosferyczne<sup>49</sup>. Wyjątek w opisywanej prawidłowości – działanie antagonistyczne żywica/napełniacz – stanowi układ na bazie Rompoxu R 1004: dodatek napełniaczy do matrycy polimerowej obniża jego fotostabilność.

### 3. Podsumowanie

Układy polimer/napełniacz spełniają większość przyjętych kryteriów. Nie wpływają bezpośrednio na przyspieszenie korozji podłoża metalowego, ale rozwinięta powierzchnia może absorbować promotory korozji. Dodatek napełniaczy do matrycy polimerowej powoduje spadek jej wytrzymałości przy wzroście adhezji zarówno do podłoża metalicznego, jak i warstwy emalier-

<sup>47</sup> Ciabach, *Właściwości*, 128–149.

<sup>48</sup> Informacja zaczerpnięta z karty charakterystyki producenta.

<sup>49</sup> Zbigniew Bojer, Zofia Hertz, Piotr Penczek, *Żywice epoksydowe* (Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1972), s. 258–266.

skiej. Niestety wszystkie badane układy pod wpływem promieniowania UV żółkną – w najmniejszym stopniu kompozycje na bazie Hxtal NYL-1. Z wyjątkiem żywicy Rompox R 1004, dodatek napełniaczy nieco ogranicza to zjawisko. Należy to uwzględnić przy uzupełnianiu jasnych emalii i przeciwdziałać zwiększając grubość warstwy malarskiej kolorystycznie scalającej uzupełnienie. Kompozyty polimerowe z powodzeniem mogą być stosowane do uzupełniania ubytków w emalii. Należy podkreślić, że poza estetyczną wartością, uzupełnienie będzie zabezpieczać brzegi osłabionej emalii przed dalszym niszczeniem.

## Bibliografia

- Bauer, Frank, Horst Ernst, Ulrich Decker, Matthias Findeisen, Hans-Jürgen Gläsel, Helmut Langguth, Eberhard Hartmann, Reiner Mehnert, i Christel Peuker. „Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, FTIR and Multi-nuclear NMR Spectroscopy to the Characterization of Methacryl Grafting”. *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000): 2654–2659. doi: 10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2654::AID-MACP2654>3.0.CO;2-N.
- Bauer, Frank, Hans-Jürgen Gläsel, Ulrich Decker, Horst Ernst, Annette Freyer, Eberhard Hartmann, Volker Sauerland, i Reiner Mehnert. „Trialkoxysilane Grafting onto Nanoparticles for the Preparation of Clear Coat Polyacrylate Systems with Excellent Scratch Performance”. *Progress in Organic Coatings* 47 (2003): 147–153. doi:10.1016/S0300-9440(03)00117-6.
- Bojer, Zbigniew, Zofia Hertz, i Piotr Penczek. *Żywice epoksydowe*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1972.
- Brepohl, Erhard. *Kunsthandwerkliches emaillieren*. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1981.
- Butt, M. Arif, Chughtai Arshad, Ahmad Javaid, Ahmad Rafiq, Majeed Usman, i Ijaz H. Khan. „Theory of Adhesion and its Practical Implications”. *Journal of Faculty of Engineering & Technology* (2007–2008): 21–45. [http://pu.edu.pk/images/journal/jfet/previous-pdf/JFET\\_03\\_2007%20Theory%20of%20Adhesion%20A%20Critical%20Review%20f.pdf](http://pu.edu.pk/images/journal/jfet/previous-pdf/JFET_03_2007%20Theory%20of%20Adhesion%20A%20Critical%20Review%20f.pdf), Dostęp 29 marca 2016.
- Chu, Arthur, i Grace Chu. *Oriental Cloisonné and Other Enamels. A Guide to Collecting and Repairing*. New York: Crown Publishers, 1975.
- Ciabach, Jerzy. *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 2001.
- Ciabach, Jerzy. *Żywice i tworzywa sztuczne stosowane w konserwacji zabytków*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 1998.
- Davison, Sandra. *Conservation and Restoration of Glass*. Oxford: Published by Butterworth-Heinemann, 2003.



- Davison, Sandra. „Reversible Fills for Transparent and Translucent Materials”. *Journal of the American Institute for Conservation* 37 (1998) 1: 35–47. <http://dx.doi.org/10.1179/019713698806082994>, Dostęp 29 marca 2016.
- Domińczuk, Jacek. „Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych”. *Postępy Nauki i Techniki* 9 (2011): 28–37. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPL2-0025-0058>, Dostęp 29 marca 2016.
- Gruin, Irma. *Materiały polimerowe*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
- Holloway, Dennis Glyn. *The Physical Properties of Glass*. London: Wykeham Publications, 1973.
- Koob, Stephen P., Sarah Benrubi, N. Astrid R. Van Giffen, i Nathalie Hanna. „An Old Material, a New Technique: Casting Paraloid B-72 for Filling Losses in Glass”. *W Proceedings of Symposium 2011: Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications, October 17–21*, 1–14. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2011. <https://www.cci-icc.gc.ca/discovercci-decouvriricc/PDFs/Paper%2035%20-%20Koob%20et%20al.%20-%20English.pdf>, Dostęp 29 marca 2016.
- Miliani, Costanza, Melanie L. Velo-Simpson, i George W. Scherer. „Particle-Modified Consolidants: A Study on the Effect of Particles on Solegel Properties and Consolidation Effectiveness”. *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007): 1–6. doi:10.1016/j.culher.2006.10.002.
- Nothdurft, Lars, Tobias Glück, Wibke Dempwolf, i Gudrun Schmidt-Naake. „Deeper Insight into Structures of Modified Aerosil Particles Synthesized via Conventional Heating and Microwave Heating”. *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2008): 132–139. doi: 10.1002/mame.200700297.
- Piasecka, Arletta, Andrzej Podgórski, i Alina Tomaszewska-Szewczyk. „Application of Acrylic Based Nanocomposites in the Consolidation of Historical Enamel Layers”. *IET Micro & Nano Letters* 9 (2014): 499–504.
- Place, Elsie S., Julian H. George, i Charlotte K. Williams. „Synthetic Polymer Scaffolds for Tissue Engineering”. *Chemical Society Reviews* 38 (2009): 1139–1151. doi:10.1039/b811392k.
- Podgórski, Andrzej, i Alina Tomaszewska-Szewczyk. „Emalie limuzyjskie z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie – zastosowanie metod analitycznych w pracach konserwatorskich”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 45 (2014): 363–387. doi: [http:// dx.doi.org/10.12775/AUNC\\_ZiK.2014.014](http://dx.doi.org/10.12775/AUNC_ZiK.2014.014).
- Rabek, Jan F. *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- Sękowscy, Aleksandra i Stefan. *ABC klejów i klejenia*. Warszawa: Wydawnictwo Nasza Księgarnia, 1986.
- Shackelford, James F., i Robert H. Doremus. *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York: Publisher Springer US, 2008.

- Stabik, Józef. „Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych”. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice* 1616 (2004): 1–225. [http://delibra.bg.polsl.pl/Content/10160/Stabik\\_Jozef\\_calosc.pdf](http://delibra.bg.polsl.pl/Content/10160/Stabik_Jozef_calosc.pdf), Dostęp 29 marca 2016.
- Ślesieński, Władysław. *Konserwacja zabytków sztuki*. Tom 3 *Rzemiosło artystyczne*. Warszawa: Wydawnictwo Arkady, 1995.
- Untracht, Oppi. *Enameling on Metal*. New York: Published by Greenberg, 1957.
- Zapytowski, Bronisław, i Stanisław Tomsia. *Technologia przemysłu emalierskiego*. Warszawa: Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, 1960.
- Żuchowska, Danuta. *Polimery konstrukcyjne*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.