



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



**Rapport**

**R14:1974**

TEKNISKA HÖGSKOLAN I LUND  
SEKTIONEN FÖR VÄG- OCH VATTEN  
BIBLIOTEKET

**Nedbrytning hos plast  
och målningsfärgers  
ytskikt**

**Erik Bendel**

**Byggforskningen**

# Nedbrytning hos plast och målningsfärgers ytskikt

Erik Bendel

Vid målningsfärgers naturliga åldring utomhus sker under inverkan av solljus och varierande klimatologiska betingelser en kemisk-fysikalisk nedbrytning av färgskikten. Denna yterosion ger så småningom upphov till visuellt iakttagbar nedmattning (glansnedgång). Provnings av färgers väderbeständighet vid "utomhusstationer" tar avsevärd tid i anspråk. För att naturligt åldra färgskikten till den grad att en ommålning är befogad, måste långa exponeringstider tillgripas — ofta mer än 10 år och längre ju bättre färgens väderbeständighet är. Därför använder man sig ofta av accelererad artificiell åldring för att förkorta provningstiderna.

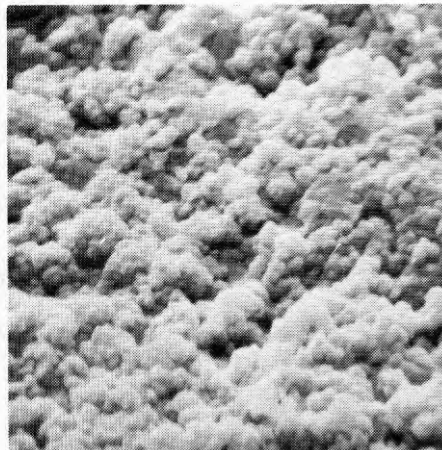
Föreliggande forskningsarbete avser dels påvisande av signifikanta förändringar hos färg- och plastytors mikromorfologi vid ett tidigt stadium av åldringen, dels jämförelser mellan artificiell och naturlig åldring samt mellan exponering i apparater med olika ljuskällor.

De viktigaste resultaten från undersökningen visar att de första signifikanta por- och kraterbildningarna indikerar att nedbrytningsreaktionerna initieras i gränssytan mellan bindemedel och ytligt belägna pigmentkorn såväl vid artificiell som naturlig åldring. Ett särskiljande drag vid utomhusexponeringen är färgytornas tendens till sprickbildning, något som mycket sällan uppträder efter åldring i weather-o-meter.

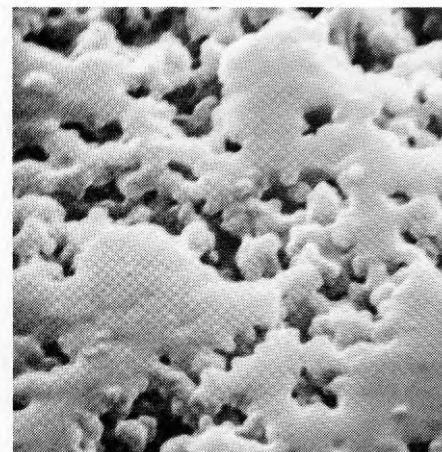
## Artificiell och naturlig åldring

För jämförelse mellan artificiell och naturlig åldring används som modellsubstanser en serie alkydfärger pigmenterade med fem olika proportioner kritande och kritningsresistent titandioxid av typ anatas respektive rutil. Utomhusprovningsen, som startats vid två olika årstider, har försiggått på en provstation i Stockholms centrum (Vanadislund).

Vid jämförelse mellan två typer av åldringsapparater, weather-o-meter med kolbågslampa respektive xenonlampa, ingår dels sex olika kommersiella färgtyper (polyvinylacetat /PVAC/, och akrylatlatexfärg, epoxilackfärg, alifatisk, aromatisk och blandad alifatisk-aromatisk polyuretanlackfärg), dels fem



Färgytan efter 30 veckors utomhusåldring (Stockholms centrum).



Färgytan efter 197 timmars exponering i Atlas weather-o-meter DMC-RC, cykel 102:18 min belysning följt av vattenbesprutning.

Jämförelse mellan färger efter naturlig och artificiell åldring.

Kraftigt kritande modellsubstanser.

Alkydfärg pigmenterad med titandioxid, 50 % rutiltyp och 50 % anatastyp, Pigmentvolymkoncentration (PVK) 15 %.

Förstoring: 7700x.

## Bygghorsningen Sammanfattningar

### R14:1974

Nyckelord:

mikromorfologi, målningsfärg, plast, åldringsegenskap, åldringsapparatur, accelererade åldringsprov, utomhusprovning (Stockholms centrum), mikroskopering

Rapport R14:1974 hänför sig till forskningsanslag C 692 från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen för polymerteknologi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm.

UDK 691.57:620.169.2  
691.175:620.169.2  
620.169.2:691.175,  
691.157

SfB V

ISBN 91-540-2320-3

Sammanfattning av:

Bendel, E, 1974, *Nedbrytning hos plast och målningsfärgers ytskikt*. (Statens institut för byggnadsforskning) Stockholm. Rapport R14:1974, 128 s., ill. 23 kr+moms.

Rapporten är skriven på svenska. Svensk och engelsk sammanfattning utges separat.

Distribution:

Svensk Byggtjänst  
Box 1403, 111 84 Stockholm  
Telefon 08-24 28 60

Grupp: produktion

olika kommersiella plaster (vitpigmenterad polyvinylklorid /PVC/, gråpigmenterad PVC, glasfiberarmerad polyester, ABS/akrylnitril, butadien, styren/ samt polykarbonat).

Proverna utsattes för cykler av 102 minuters belysning och 18 minuters vattenbesprutning dels i mörker, dels under belysning för olika serier.

Ytornas mikromorfologi har studerats med svepelektronmikroskopi och förändringar av färgytornas glans har uppmätts med ett standardinstrument, Gardner 60° glansmätare.

Fotografier tagna med svepelektronmikroskop visade att de ursprungligen högblanka, jämna färgytorna redan efter kort tids artificiell åldring i weather-o-meter med kolbågslampa, i vissa fall 44 timmar, förändrade sin mikromorfologi genom uppkomst av små kraterformationer med synliga pigmentkorn i botten. Med ökad exponeringstid sker en ökning av antalet kratrar och en tillväxt av större hålrum runt ytligt belägna pigmentaggregat, vilket åtföljs av en kraftig glansnedgång. Dessa ytförändringar var mest påtagliga för alkydfärg med stor andel kriterande anataspigment. Efter ca 190 timmars artificiell åldring i samma weather-o-meter uppträdde begynnande kritning hos den minst väderbeständiga alkydfärgen med lika delar anatas- och rutilpigment. Mikroskoperingen visade att färgytan vid begynnande kritning har tämligen djupa hålrum kring pigmentaggregaten och att vissa pigmentkorn är helt fria från sammanhållande bindemedel och kan mekaniskt lösas från ytan. Vid senare stadium med kraftig kritning är färg-

ytan helt matt och hela ytan är täckt med ett skikt av pigmentkorn utan sammanhållande bindemedel.

Vid utomhusexponering uppstår hos färgskikten i vissa fall redan efter tre veckor mikrosprickor (i medeltal 0,15 µm långa) som endast i några fall kunde iaktas vid den artificiella åldringen. Begynnande porbildning kunde påvisas tidigast efter elva veckor, varvid samtidigt vissa förändringar uppträder i förloppen hos de kurvor som visar glansnedgången som funktion av tiden för såväl naturlig som artificiell åldring. Porerna och de vid senare stadium bildade hålrummen har jämnare kanter för ytor exponerade i weather-o-meter jämfört med utomhusåldrade färger, troligen beroende på att de i det förra fallet utsätts för fuktigare klimat. Vid såväl naturlig som artificiell åldring sker en accelererad erosion av färgytan. En kraftigt kritande yta har i det förra fallet en luckrare (luftigare) struktur än vid det senares exponering, som bl.a. beror på mekaniska effekter vid vattenbesprutningen i weather-o-meter.

Resultat från jämförelse mellan två weather-o-metrar visar att åldringen för alla undersökta färger utom PVAC-latexfärgen och den aromatiska polyuretanlackfärgen sker lika snabbt vid belysning med kolbågslampor jämfört med xenonlampa både beträffande ytornas glansnedgång och förändringar i mikromorfologi. Detta är anmärkningsvärt med hänsyn till den helt olika spektralfördelningen och intensiteten för de bägge ljuskällorna. För PVAC-latexfärgen sker åldringen till en början snabbare i weather-o-meter med kol-

bågslampa, medan den aromatiska polyuretanlackfärgen åldras något snabbare vid exponering med xenonlampa. Den bästa åldringsresistensen uppträdde hos den alifatiska polyuretanlackfärgen.

Hos de åldrade plastytorna kan man iaktta en bildning av orienterade ytsprickor som tillväxer med ökad exponeringstid, vilket kan tyda på starka inre spänningar som lagrats upp vid plastens tillverkning och bearbetning. Med största sannolikhet utgör sprickorna brottanvisningar vid mekanisk belastning.

Svepelektronmikroskopet har visat sig vara ett mycket gott hjälpmedel för åskådligt påvisande av tidiga erosionsfenomen hos färg- och plastytor och kan i hög grad rekommenderas för fortsatta undersökningar av fundamentala fenomen. Ofta kan signifikanta åldringsfenomen upptäckas med mikroskopet innan någon glansförändring uppträder på ytan.

#### **Fortsatta undersökningar**

Vid ytterligare undersökningar vore det värdefullt att studera primära reaktioner i färg- och plastytor vid exponering i ljus av olika våglängder med hänsyn till moderna teorier om syrgasmolekylens excitationstillstånd och i beaktande av möjlig UV-, ultraviolet, stabilisering av den polymera matrisen. Man bör då även studera förändringar i ytskiktens molekylviktsfördelning för att bl.a. klarlägga diffusionsfenomen samt depolymerisations- och tvärbindningsreaktioner.

# Degradation of plastic and paints surface

Erik Bendel

*With natural outdoor aging of paints the action of sunlight and varying climatic conditions causes a chemical and physical degradation of the coatings. This surface erosion gradually results in a visually observable gloss reduction. The testing of weather resistance of paints by means of field tests demands considerable time. In order to age coatings naturally to the degree which requires repainting of the test panels, long exposure times are necessary — often more than 10 years. For this reason artificial accelerated aging is often used to test the weather resistance of paints.*

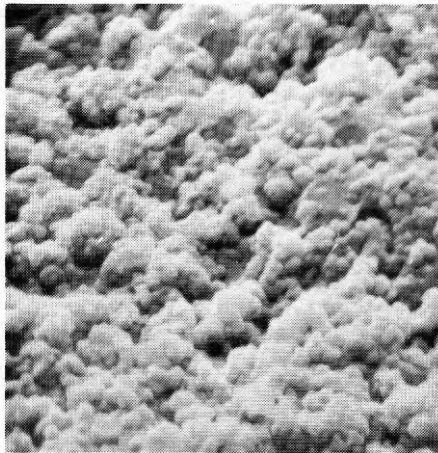
*The present research work will point out significant changes of the surface micromorphology after a short aging period for both paints and plastics and will indicate correlations between artificial and natural aging as well as comparing the aging in apparatus with different types of light sources.*

*The most important results from the investigation show that the initial significant pore and crater formations indicate that the erosion reactions are initiated at the interface between vehicle and pigment particles near the paint surface at both artificial and natural aging. A characteristic feature of the outdoor exposure is the tendency of the coatings to crack, a phenomenon which very seldom occurs during aging in the weather-o-meter.*

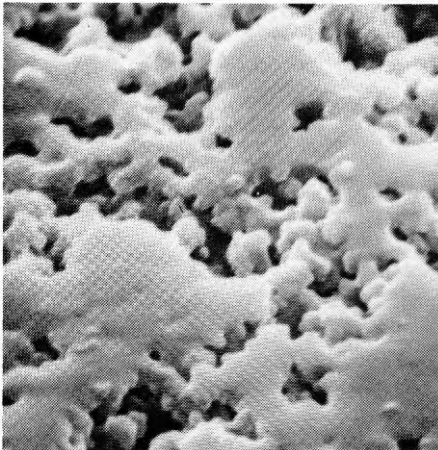
## Artificial and natural aging

For comparison of artificial and natural aging a series of alkyd paints pigmented with chalking and chalk resistant titanium dioxide (anatase and rutile, respectively) in five different proportions are used as model substances. The outdoor aging which was started at two different times of the year has taken place at an exposure station in central Stockholm (Vanadislunden).

For comparing two types of aging apparatus, one weather-o-meter with two carbon arcs and one with one xenon lamp, six different commercial paints (polyvinylacetate and acrylate latex paints, epoxy paint, aliphatic, aromatic and mixed aliphatic-aromatic



*Paint surface after 30 weeks outdoor aging (Stockholm centre).*



*Paint surface after 197 hours exposure in the Atlas weather-o-meter DMC-RC, cycle 102:18 min light followed by water spray*

*Comparison of paints after natural and artificial aging.  
Intense chalking model substances.  
Alkyd paint pigmented with titanium dioxide, 50 % rutile type and 50 % anatase type, pigment volume concentration 15 %.  
Förstoring: 7700x.*

# National Swedish Building Research Summaries

R14:1974

Key words:

*micromorphology, coating paint, plastic, aging property, aging equipment, accelerated aging test, outdoor aging (Stockholm centre), microscopy*

Report R14:1974 refers to Research Grant C 692 from the Swedish Council for Building Research to the Royal Institute of Technology, Institution for Polymer technology, Stockholm

UDC 691.57:620.169.2  
691.175:620.169.2  
620.169.2:691.175,  
691.157

SfB V

ISBN 91-540-2320-3

Summary of:

Bendel, E, 1974, *Nedbrytning hos plast och målningsfärgers ytskikt*. Degradation of plastic and paints surface. (Statens institut för byggnadsforskning) Stockholm. Report R14:1974, 128 p., ill. 23 Sw. Kr. + moms.

The report is in Swedish. Summaries in Swedish and English are published separately.

Distribution:

Svensk Byggtjänst  
Box 1403, S-111 84 Stockholm  
Sweden

polyurethane paints) as well as five different commercial plastics (white pigmented PVC, gray pigmented PVC, glass fiber reinforced polyester, ABS-plastic and polycarbonate) are used as test samples. The specimens were exposed to cycles of 102 minutes of light and 18 minutes of water spray.

The micromorphology of the surface has been examined by means of a scanning electron microscope and the gloss changes of the paints surfaces have been measured by a standard glossmeter. Photographs taken by the scanning electron microscope show that the paint surfaces, originally of an even high gloss had, after a short period of artificial aging in a weather-o-meter with carbon arcs (in some cases as soon as 44 hours) changed their micromorphology by the appearance of small crater formations with visible pigment particles in the bottom. Increased exposure time caused an increase in the number of craters and a growth of larger holes around pigment aggregates near the paint surface which is accompanied by a marked decrease in gloss. These surface changes were most significant for alkyd paints containing a large amount of chalking anatase pigment. After about 190 hours of artificial aging in the same weather-o-meter, incipient chalking appeared on the least weather resistant alkyd paint (containing equal parts of anatase and rutile pigment). The microscopy revealed that the paint surfaces at incipient chalking had quite deep holes encircling the pigment aggregates and that some pigment particles are not bound by vehicles and can be mechanically detached from the surface. After further aging

with intense chalking, the paint surface has no gloss and the entire surface is covered with a layer of pigment particles, not bound by vehicle.

In some cases after three weeks of outdoor exposure micro cracks appear on the paint surface (with an average length of 0.15  $\mu\text{m}$ ). This phenomenon was only observed in a few cases during artificial aging. Incipient formation of pores could be detected at the earliest after eleven weeks of outdoor exposure. At the same time certain changes appeared in the slopes of the curves showing the reduction in gloss as function of time for both natural and artificial aging. The pores and the hollow spaces formed at a later stage have smoother edges on surface exposed in the weather-o-meter than after outdoor aging, probably owing to the exposure to more humid environments in the former case. During both artificial and natural aging an accelerated erosion of the surface takes place. The intensely chalking surface has a looser (more airy) structure in the former case than after accelerated aging, due partly to the mechanical effects of water spraying in the weather-o-meter.

Results from comparison of the two types of weather-o-meters show that the aging of all the commercial paints examined (except the PVAC latex paint and the aromatic polyurethane paint) proceeds at equal speed when they are exposed to carbon arcs and to the xenon lamp, both with regard to loss in gloss and changes in the micromorphology of the surfaces. This is remarkable considering the completely different spectral distribution and intensity of the two sources of light. The aging of the

PVAC-latex paint occurs faster in the beginning in the weather-o-meter with carbon arcs, while the aromatic polyurethane paint ages faster when exposed to the xenon lamp. The pronouncedly best weather resistance was observed for the aliphatic polyurethane paint.

At the aged surfaces of the plastics a formation of oriented checking appeared. The cracks grew with increased exposure time which might indicate strong internal stresses, accumulated during the manufacturing and the processing of the plastics. These cracks in all probability constitute starting points from which the plastic will fracture on mechanical loading.

#### Further investigations

The scanning electron microscope has proved to be a very useful aid for a clear indication of early erosion phenomena at the surfaces of paints and plastics and it can be highly recommended for further investigations of fundamental phenomena. It is often possible to detect significant aging phenomena with this microscope before any changes appear in the gloss of the surface.

With further investigations it would be valuable to study initial reactions at the surfaces of paints and plastics during exposure to light of different wavelengths, considering modern theories of excitation of the oxygen molecule and taking the possibility of UV-stabilization of the polymer matrix into account. It would also be of interest to study variations in the molecular weight distribution of the surface layers in order to i.a. elucidate diffusion phenomena and depolymerization and cross-linking reactions.

Rapport R14:1974

NEDBRYTNING HOS PLAST OCH MÅLNINGS-  
FÄRGERS YTSKIKT

av Erik Bendel

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag C 692 från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen för polymerteknologi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm.

Statens institut för byggnadsforskning, Stockholm

ISBN 91-540-2320-3

Rotobekman AB, Stockholm 1974



## FÖRORD

Föreliggande rapport utgör en sammanställning av tidigare delrapporter och är avsedd som examensarbete för högre teknisk examen vid Institutionen för Polymer-teknologi, Kungl. Tekniska Högskolan. Arbetet påbörjades och planlades till sin första del vid dåvarande Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium, Stockholm, nuvarande Nordiska Institutet för Färgforskning, Köpenhamn, och har slutförts vid ovannämnda institution.

Forskningsarbetet har planerats i samarbete med ovannämnda färgforskningslaboratoriernas Tekniska Råd för att bidra dels till kunskaper om förändringar av färg- och plastytors mikromorfologi vid såväl artificiell som naturlig åldring utomhus, dels till jämförelser mellan olika åldringsbetingelser som kan bidra till en teknisk bedömning av lämplig apparatur för standardisering av artificiell accelererad åldring.

Jag vill rikta mitt tack till min handledare, professor Bengt Rånby, Institutionen för Polymerteknologi, KTH, samt dåvarande föreståndaren för Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium, civilingenjör Bengt Hemberg och direktören för Nordiska Institutet för Färgforskning, civilingenjör Hans Raaschou Nielsen. Jag ber dessutom få framföra mitt tack för den utomordentligt goda hjälp jag fått vid mikroskoperingen på Analytica av experter på svepelektronmikroskopet, Göran Alsterborg, Anita Kajland och Henning Habermann. Arbetet har kunnat genomföras tack vare anslag från Statens Råd för Byggnadsforskning.

Stockholm den 20 augusti 1972

Erik Bendel

## INNEHÅLL

BETECKNINGAR OCH DEFINITIONER	6
1 ALLMÄN DEL	7
1.1 Inledning	7
1.2 Transmissionselektronmikroskopet	10
1.2.1 Kortfattad historik	10
1.2.2 Preparatberedning	11
1.3 Svepelektronmikroskopet	11
1.3.1 Konstruktion och arbetssätt	12
1.3.2 Preparatberedning	13
1.4 Tidigare studier med transmissionselektronmikroskop	13
1.4.1 Ytjämnhet	14
1.4.2 Färgskikts åldring	14
1.4.3 Färgytors morfologi jämförd med ytors glans	17
1.4.4 Yterosion och pigmentkornens friläggande	18
1.5 Tidigare studier med svepelektronmikroskop	21
1.6 Övriga forskningsresultat rörande färgers åldring	21
2 EXPERIMENTELL DEL	25
2.1 Undersökta färgsystem och plastytor	25
2.1.1 Färgernas applicering och torkning	26
2.1.2 Färgskiktens och plasternas åldring	27
2.1.3 Glansmätningar	29
2.1.4 Provtagning för studium i svepelektronmikroskop	29
3 FÖRSÖKSRESULTAT	31
3.1 Artificiell åldring av laboratorieframställda alkydfärger	31
3.1.1 Nymålade och något åldrade ytors mikromorfologi och glans	31
3.1.2 Begynnande erosion och kritning	34
3.1.3 Kraftig kritning	43

3.2	Alkydfärgers åldring utomhus	46
3.2.1	Färgytornas mikromorfologi efter kort åldringstid	46
3.2.2	Porbildning	53
3.2.3	Kritande färgytor	56
3.2.4	Åldring vid olika årstider	60
3.3	Mikromorfologi hos artificiellt kontra naturligt åldrad alkydfilm	63
3.3.1	Svällning och sprickbildning	63
3.3.2	Porbildning	66
3.3.3	Begynnande kritning	66
3.3.4	Kraftig kritning	66
3.3.5	Glansretention - porbildning - kritning	68
3.4	Åldring av vissa kommersiella färgtyper och plaster	71
3.4.1	Olika färgtypers glansretention	71
3.4.2	Glansretention för olika åldringstyper	75
3.4.3	Färgytornas mikromorfologi	76
3.4.4	Plastytornas mikromorfologi	93
3.4.5	Mikromorfologi efter olika åldringsmetoder	111
4	STÖRANDE FAKTORER	117
5	DISKUSSION AV FÖRSÖKSRESULTATEN	118
6	SLUTORD	123
	BIBLIOGRAFI	124

## BETECKNINGAR OCH DEFINITIONER

- ABS termoplast framställd genom sampolymerisation av akrylnitril, butadien och styren
- PVA polyvinylacetat, framställd genom polymerisation av vinylacetat
- PVC polyvinylklorid, termoplast framställd genom polymerisation av vinylklorid
- PVK pigmentvolymkoncentration, anger kvoten av det i en färg ingående pigmentets kompaktvolym och volymen av färgens icke flyktiga del, vanligen i procent.

## 1 ALLMÄN DEL

### 1.1 Inledning

Syntetiska organiska material som ingår i målningsfärger och plaster har en tendens att åldras utomhus under inverkan av solljus och andra klimatiska faktorer. Nedbrytningstendensen varierar med materialets sammansättning och uppbyggnaden av dess kemiska beståndsdelar. En målningsfärg är en komplex blandning av polymera bindemedel, pigment och fyllnadsmedel, eventuellt tillsatsmedel för konsistens, strykbarhet, konservering, stabilisering, etc. samt eventuellt lösnings- och spädningsmedel. Färgerna är komponerade dels för en lämplig appliceringsmetod som ger en jämn utflytning och en god torkning, dels för lämpliga egenskaper som torkat skikt såväl beträffande optiska egenskaper (glans, kulör) som mekaniska och kemiska egenskaper (vidhäftning, elasticitet, hårdhet, etc.) inklusive goda åldringsegenskaper (glans- och kulörretention, kritnings-, krackelerings- och blåsbildningsresistens, etc.).

Plasterna tillverkas från början i lämplig form som skivor, folier, rör, laminat, etc. för direkt användning och innehåller förutom syntetiska polymerer även tillsatsmedel såsom pigment, extenders, stabilisatorer.

Färgerna är till skillnad mot plastmaterialen direkt förankrade med hela sin ena yta mot underlag av skiftande typ och måste vidmakthålla denna adhesion även efter åldring. De prefabricerade plastmaterialen är mindre känsliga vid åldringens begynnelsefas än färgerna som först måste genomgå en torknings- eller härdningsprocess efter appliceringen. Vid längre tids exponering sker dock nedbrytning även hos plasterna i varierande grad beroende på de ingående polymerkedjornas uppbyggnad.

När det gäller synliga defekter hos ett färg- eller lackskikt skiljer man på två olika huvudtyper. Den ena typen uppstår vid filmens applicering och torkning, exempelvis rynkbildning, knottring och apelsin-skalsbildning. Den andra huvudtypen uppstår vid filmens åldring. Förutom optiska effekter såsom nedmattning (glansnedgång, gulning och missfärgning) uppstår vid åldring även förändringar i färgskiktets mekaniska eller viskoelastiska egenskaper såsom sprickbildning och avflagnings. Alla dessa defekter finns beskrivna i litteraturen, bl.a. av författarna Bryson (1957), Greathouse & Wessel (1954) och Hess (1965).

I föreliggande arbete studeras förändringar i färg- och lackskiktets och vissa plastytors ytmorfologi, som sammanhänger med färgskiktets åldring. Det synliga resultatet av förändringarna hos färgerna framträder som en nedmattning av skiktets glans. För pigmenterade färger kan en längre gående åldringsprocess förorsaka s.k. krittning. Detta innebär, att det skyddande bindemedelskiktet över de i färgen inbäddade pigmentkornen oxideras och eroderar bort. Vid gränsytan färg - luft frilägges pigmentkorn, som förlorar förankringen (vidhäftningen) till färgskiktets inre och kan gnidas bort med fingret.

En nedmattning hos ett färg- och lackskikt är ej enbart en icke önskvärd estetisk företeelse. Den indikerar även en första nedbrytning och åldring, som öppnar vägen för vidare erosion av färgskiktet och filmens barriäregenskaper försämras.

Det är synnerligen viktigt att upptäcka de första stadierna i färgers och lackers åldringsprocesser, både vid utomhusprovning och accelererade laboratorieprovningar.

Färgers och plasters utomhusbeständighet bedöms ofta genom artificiella accelererade laboratoriemetoder

varvid man söker påskynda den långsamma nedbrytningen som sker vid utomhusexponering. Emellertid bör dylika åldringsprov korreleras med den naturliga nedbrytningen utomhus. Sådana jämförelser kan ske visuellt genom subjektiva bedömningar av förändringar på färgytan, såsom glans, kritning, gulning, missfärgning, krackelering, avflagning, blåsbildning etc. Mer adekvata och reproducerbara objektiva resultat fås om färgskiktens egenskaper och deras förändring vid åldring kan bestämmas med vetenskaplig apparatur. Olika mätmetoder - kemiska, optiska, mekaniska - ger dessutom mer informationer om de inre orsakerna till nedbrytningsfenomenen som slutligen kan leda till bättre materialval och gynnsammare kombinationer för väderbeständiga färger.

Föreliggande rapport avser att med hjälp av glansmätningar och avsökande elektronmikroskop åskådliggöra yterosionen hos en serie färger och plaster med varierande väderbeständighet. Studierna av färgytornas mikromorfologi och glansnedgång är ett bidrag till den aktuella forskningen för påvisande av mycket tidiga förändringar vid begynnande åldring och utgör tillsammans med resultat från föregående undersökningar en jämförelse mellan artificiell och naturlig åldring beträffande vissa färgtyper.

De ingående laboratorieframställda färgerna är att betrakta som modellsubstanser och har endast komponerats för erhållande av en serie färgytor med varierande kritnings- och glansresistens.

För att jämföra artificiell åldring hos två olika apparater används några viktiga typer av kommersiella färger och plaster som modellsubstanser. Avsikten är att studera om förändringar i glans och mikromorfologi hos färgytorna sker parallellt i de bägge apparaterna.

Plasterna används som försöksmaterial för jämförande

studier av ytornas mikromorfologi vid två typer av accelererad åldring.

## 1.2 Transmissionselektronmikroskopet

Det konventionella transmissionselektronmikroskopet, som utvecklades före svepelektronmikroskopet, användes tidigt för studier av ytors mikromorfologi. Av denna anledning ges en kort beskrivning på dess användning för studier av färgytor. Transmissionselektronmikroskopets stora fördel är den höga upplösningens förmågan, dess nackdel är dess korta skärpedjup som är störande vid studier av stora nivåskillnader som uppkommer vid längre tids åldring hos färgers och lackers ytor.

### 1.2.1 Kortfattad historik

Så länge målningar har utförts har målaren, som under en lång tid själv fick tillverka färgen, haft som mål att åstadkomma ett hållbart och estetiskt tilltalande ytskikt. Med den industriella tillverkningen av färg ökade kraven på färgens kvalitet. Med vetenskapliga insatser har man på senare tid börjat klarlägga sambanden mellan receptur - tillverkning - applicering - åldring hos färger och lacker. Det är svårt att ange några fixa tidpunkter för dessa vetenskapliga framsteg. Från början var provningsmetoderna enkla och subjektiva, som framgår av tidiga publicerade artiklar om kritning och glansjämförelser vid utomhusprovning. Provningsmetoderna har sedan dess förbättrats avsevärt. Redan i början av 1940-talet började man använda elektronmikroskopet som hjälpmedel inom färg- och lackområdet. Bland de föregångsmän, som studerat färgytors struktur med hjälp av elektronmikroskopi må nämnas Bobalek (1954) och Smith (1955).



### 1.2.2 Preparatberedning

Färgfilmer kan i praktiken ej göras så tunna, att man direkt kan studera dem i elektronmikroskop genom transmission. Man måste göra ett avtryck (replik) av den yta man vill studera. Denna replik av ytan frigöres efter torkning, beskuggas därefter i vakuum med lämplig metall (Cr, Pt eller Au) i viss vinkel. Som ett stödskikt förångas kol i vakuum ovanpå beskuggningen rätvinkligt uppifrån till en skiktjocklek av ca 100 Å. Metodiken finns beskriven i handböcker för elektronmikroskopi. Efter upplösning av repliken, som kan ske i vätskefas eller ångfas, fixeras provet på ett nät, som insättes i elektronmikroskopets provkammare.

Som replikmaterial används vanligen en vattenlösning av polyvinylalkohol. I speciella fall kan vattnet verka störande, orsaka svällning. Man kan, om färgens bindemedel kan upplösas, direkt beskugga ett fritt färgskikt, och sedan lösa bort färgskiktet. Bland andra metoder må nämnas 5 %-ig metylcellulosa i vatten, avdragnings av repliken med tape, beskuggning och kolbeläggning samt upplösning av systemet med tape - replik i vatten.

För att undvika vattenpåverkan kan man pressa en tunn platta av en termoplast mot ytan. I litteraturen omnämns polyeten och polystyren. En nackdel är att avgjutningen måste ske vid förhöjd temperatur, 90-100°C.

### 1.3 Svepelektronmikroskopet

De första försöken att konstruera ett svepelektronmikroskop gjordes i mitten av 1930-talet av tyskarna Knoll och Ardenne. Med tillämpning av erfarenheter från radartekniken utarbetades i slutet av 1940-talet i Cambridge av C.W. Oatley och V.F. Coslett en elektronstråle-röntgen-mikroanalysator, en kombination av

elektronstråle och mikrosond som med vissa modifieringar ligger till grund för det vid denna undersökning använda instrumentet, "Stereoscan Electron Microscope", som i stora drag liknar ett televisionskommunikationssystem.

Instrumentets konstruktion och princip behandlas här helt kortfattat liksom provberedning och bildtolkning i allmänhet. För vidare studier rekommenderas ett kompendium sammanställt av Alsterborg (1970).

Anledningen till att svepelektronmikroskopet användes vid dessa studier av ytors mikromorfologi vid åldring är att tidigare egna jämförelser med konventionellt transmissionselektronmikroskop utföll till fördel för det förstnämnda instrumentet. Bland fördelarna må nämnas det stora skärpedjupet och den snabba och oförstörande provningsmetodiken samt den stora fördelen att kunna välja representativa partier av provytorna vid olika förstöringsgrader.

### 1.3.1 Konstruktion och arbetssätt

Med hjälp av elektromagnetiska linser fokuseras elektronstrålen från ett upphettat wolframfilament till en fin sond på provet. En sveplins används för att styra strålen i ett kvadratisk raster över ytan. De från provytan frigjorda elektronerna (primära eller sekundära) registreras av en elektrondetektor. Resultande signaler används för att modulera ljusstyrkan hos ett katodstrålerör vars svep sker synkront med den på provet svepande elektronstrålen. Katodstråleröret fluorescerar med lång eftersläpning för direkt betraktelse av bilden i likhet med en TV-mottagare. För fotografering används ett katodstrålerör utan efterlysning.

Accelerationsspänningen i elektronröret, som är av triodtyp, kan varieras kontinuerligt mellan 1 och

20 kV. Förstoringen bestäms av längdförhållandet mellan katodstrålerörets svep och elektronstrålens svep på provytan och ändras genom variation av storleken på det över provet svepta rastret. På ett visarinstrument avläses förstoringen för olika accelerationsspänningar. Den praktiskt maximala förstoringen beror på provets natur men ligger i bästa fall på ca 30 000 gånger. Då provet ofta betraktas i viss vinkel i förhållande till elektronstrålen blir förstoringen över ytan elipsformad med storaxeln horisontell. I föreliggande undersökning har samtliga prover lutats  $45^{\circ}$ .

Svepelektronmikroskopets skärpedjup är vid samma förstoring minst 300 gånger bättre än hos ett ljusmikroskop. Upplösningförmågan beror bl.a. på elektronstrålens diameter och är alltid bättre än 500 Å och kan vara bättre än 200 Å.

#### 1.3.2 Preparatberedning

Provberedningen är vanligtvis mycket enkel. I detta fall har proverna limmats fast på standardprovhållare, bestående av cirkelrunda plattor, diameter 12 mm, med ett litet skaft. Icke elektriskt ledande prover måste beläggas med ett tunt skikt ledande ämne, i detta fall i vakuum förångat guld, för att bästa upplösning skall uppnås och för att undvika uppladdning av ytan. Med en låg accelerationsspänning, 1-3 kV, kan acceptabla resultat uppnås med obelagda prover men med försämrad upplösning.

#### 1.4 Tidigare studier med transmissionselektronmikroskop

Då svepelektronmikroskopet först på senare tid använts för studier av bl.a. ytmorfologi, redovisas här även exempel på användning av transmissionselektronmikro-

skop inom färg- och lackområdet.

#### 1.4.1 Ytjämnhet

Williams (1947) tillämpade elektronmikroskopi för studium av ytjämnheten bl.a. hos vissa polymerer såsom nitrocellulosa, polyvinylformal och polyeten. Han ansåg sig kunna urskilja detaljer av storleksordningen 5 Å. Maresh (1953) har studerat optiska fenomen på pigmenterade ytor och filmytornas jämnhet med replikteknik och dessutom undersökt filmernas inre struktur med snittningsteknik.

Bobalek et al. (1955) har med hjälp av elektronmikroskopi, dels direkt av tunna filmer, dels med replikteknik studerat filmens ytjämnhet. De har vidare undersökt frilagd film med olika ytmorfologi på filmers gränssytor film/luft och film/underlag med hänsyn till pigmentens ansamling i undre gränssytan och pigmentens packningstendens. Vidare har de studerat gelstruktur hos ugnslacker modifierade med två olika fettsyror samt hos lufttorkande alkyder modifierade med fenol och styren. I artikeln finns vidare elektronmikroskopibilder av epoxifärg torkad med och utan härdare samt ytmorfologi vid olika relativ pigmentvolym applicerad på sugande underlag. Slutligen visas i denna artikel exempel på struktur hos nitrocellulosalack torkad vid hög och låg fuktighet.

Studium av ytjämnhet hos färgfilmer har dessutom skett i samband med undersökningar av andra fenomen. Referenser till dessa artiklar anges under nedanstående avsnitt (1.4.2, 1.4.3 och 1.4.4).

#### 1.4.2 Färgskiktets åldring

En intressant artikel om färgers åldring har publicerats av Twiss et al. (1956), som undersökt billacker, främst ugnshärdande alkyd-melamin-harts med titandi-

oxid och ftalocyaninblått som pigment. I artikeln visas bilder på icke åldrad yta med pigmentkornen inbäddade under ett slätt bindemedelsskikt. Denna yta jämförs med bilder av färgskikt efter 1, 3 och 6 timmars exponering i UV-ljus (Uviarc, 220 V, modell 6U 4A1 från Cooper-Hewitt Electric Co, USA). Man iakttar med ökad belysningstid en allt grövre struktur hos ytan. Bindemedelsskiktet på ytan eroderar bort och lämnar allt fler pigment oskyddade. Ytligt belägna pigmentkorn lossnar vid längre tids exponering (kritning). Opigmenterad film får vid ringa exponering i UV (ca 1 tim.) en ärrig, smågropig yta. Efter längre exponeringstid (ca 2 tim.) uppträder en rippelstruktur, liksom parallella dalar och åsar. Undersökningen visar också hur vaxning och polering av en åldrad yta utjämnar den ursprungliga grova strukturen, lösa pigment bortföres, toppformationer bortslipas och hålformationer utfylls.

Ovannämnda forskare har senare (1958 a) publicerat fortsatta undersökningar av ytmorfologins förändring hos åldrade lacker. Med repliktekniken polyvinylalkohol - krom - kisel jämförs ytstrukturen hos olika ugnslacker av typen alkyd-melamin med lufttorkande nitrocellulosalacker efter åldring utomhus (Florida) och efter Weather-Ometer-exponering (Xenon-lampa). Effekten av accelererad åldring liknar men är ej identisk med effekten av naturlig åldring utomhus. Weather-Ometer-exponeringen ger en grövre ytstruktur samt större grad av krympningar och rynkbildningar än utomhusexponeringen, speciellt beträffande nitrocellulosalackerna. I undersökningen ingår även studium av glansretention och kritning.

Vid en fortsättning av dessa undersökningar (1958 b) har huvudvikten lagts vid pigmenteringens inverkan vid utomhusprovning (Florida) i ugnshärdande alkyd-melamin-lacker. Man har förutom glans och kritning studerat uppkomsten av sprickbildningar och krackele-

ringar, som tydligt kan upptäckas på tidigt stadium med hjälp av elektronmikroskopi. Man har dessutom studerat bronsering, som antas uppstå då pigmentpartiklar mindre än 0,1  $\mu\text{m}$  anrikas på färgytan.

På Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, har Fisher & Hamann (1957) undersökt ändringar i färgens ytmorfologi vid naturlig och accelererad åldring (kvicksilverlampa typ S 700 från Hanauer Quarzlampengesellschaft) med och utan vattenbesprutning mot färgytan. De fann i stort sett samma förändringar som tidigare publicerats. Erosionsgraden hos färgytan uppmättes dessutom med interferensfotografi. Undersökta färgsystem var urea-formaldehydlack pigmenterad med titandioxid, alkydalmodifierad träoljelack pigmenterad med blykromat, nitrocellulosa och nitrocellulosa-alkyd med titandioxid, alkydmodifierad melaminharts med titandioxid, alkyd med zinkvitt, linolja med zinkvitt samt linolja med litopon.

Forskarna Nye & Mackie (1962) har på Central Research Laboratory, Quebec, Kanada, undersökt färgytor efter åldring i Weather-Ometer med och utan vattenbesprutning. De har genom upptagande av ett stort antal repliker (30 st) på exakt samma yta studerat inverkan av det vatten, som vid avgjutningen är i kontakt med filmen. Vattnet anses icke ha någon störande inverkan. Deras undersökningar bekräftar tidigare forskningsresultat.

UV-ljuset orsakar initialnedbrytningen av den från början jämna ytan. Med denna första nedbrytning minskar filmens barriäregenskaper och vatten och fuktighet åstadkommer i senare stadier ytterligare nedbrytning. Ytan blir på grund av ökad koncentration av nedbrytningsprodukter mer hydrofil och sväller under inverkan av vatten. Svällningen förorsakar mekaniska spänningar, som kan ge upphov till att tunna ytpartier flagnar av. Dessa fenomen uppträder ej vid UV-

bestrålning i torr atmosfär. Författarna har även studerat glansens förändring, pigmentkornens "vandring" till ytan samt kritning och bronsering.

#### 1.4.3 Färgytors morfologi jämförd med ytors glans

En ytas glans är ett mått på dess förmåga att reflektera infallande strålning. En yta med hög glans har också en mycket jämn ytstruktur. För en matt yta uppkommer två olika optiska fenomen. En del av det infallande ljuset absorberas av färgens inre bl.a. av pigmentkornen, en annan del sprids dels av pigmentkornen, dels av ojämnheter på ytan. Utomhus kan en yta förlora sin glans dels på grund av det yttersta bindemedlets nedbrytning med åtföljande kritning, dels på grund av exempelvis angrepp av mikroorganismer eller nedsmutsning av luftföroreningar. Vid olämpliga torkningsbetingelser kan nedmattning av ytan uppstå genom vitning ("blush" och "bloom").

Vid åldring utomhus eller accelererad åldring sker vid UV-exponering en nedbrytning av det yttre bindemedelsskiktet. Denna nedbrytning påskyndas under inverkan av vatten och fuktighet. Skillnader i nedbrytning uppstår för olika bindemedel och pigment. I allmänhet är nedbrytningen långsammare för ugnslacker, som oftast redan från början har en mycket jämn ytstruktur. Glansen är således ett mått på ytans jämnhet. Skillnaden i yterosion och nedmattning mellan ugnslack (alkyd-melamin-lack) och nitrocellulosalack (pigmenterade med 95 %  $TiO_2$  + 5 % ftalocyaningrönt) har publicerats av Twiss et al. (1958 a), som studerat dessa fenomen vid utomhusexponeringar jämförd med accelererad åldring i Weather-Ometer typ XW.

Pigmentkornens storlek och form har stor betydelse för en färgytas glansretention. Små pigmentkorn (< 0,1  $\mu m$ ) ger, som förut nämnts, upphov till bronseringseffekter. Större pigmentkorn ger upphov till

kritningsfenomen, som medför markant glansnedgång. Fenomenet beror på den hastighet, varmed pigmenten frigörs vid ytan och de mekaniska påfrestningar, som uppkommer.

Alkydfärger pigmenterade med zinkvitt och titandioxid blir mattare med tiden även om applicerade paneler förvaras i konstant rum. Denna glansförlust sammanhänger med reaktioner mellan det basiska pigmentet zinkvitt ( $ZnO$ ) och vid torkningen bildade sura sönderdelningsprodukter. Elektronmikroskopiska förstorningar visar, att dessa förtvålningssreaktioner ger ökad råhet hos ytan. Nedmattningen har ett maximum för en viss zinkvitthalt, som beror på bindemedlets natur. Ju mindre omättad den ingående fettsyra-komponenten är desto större blir nedmattningen. Ojämnheternas storlek är  $< 1 \mu m$  för linoljemodifierad alkydharts med  $TiO_2:ZnO = 95:5$  (viktsdel) och upp till ca  $6 \mu m$  för talloljemodifierad alkydharts. Dessa fenomen har studerats av Bult (1966).

#### 1.4.4 Yterosion och pigmentkornens friläggande

Genom oxidationen av det skyddande klarlacksskiktet över pigmentkornen, som påskyndas av UV-bestrålning, friläggs pigmentkornen, som ytterligare pressas upp genom svällning av underliggande skikt. Dessa fenomen framträder i större eller mindre grad beroende på pigmenttyp och bindemedelstyp. Lufttorkande lacker är i allmänhet mindre motståndskraftiga än ugnslacker. I och med att pigmenten framträder på ytan, sker en kraftig glansnedgång. Bland dylika kritande pigment må nämnas vissa typer av titandioxid ( $TiO_2$ ),  $Fe_2O_3$  och "Furnace black". Vid replikframställningen lossnar pigmentkornen från en kritande färgyta och uppträder som opaka formationer, oftast i form av aggregat vid betraktandet i elektronmikroskopet. Åldringsprocessen förefaller ej ha påverkat deras form.



Vissa pigmenttyper ger upphov till det optiska fenomenet bronsering. Färgytan får då en brunaktig eller purpurfärgad ton, ofta som ett regnbågsskimmer. Ytan är jämnare än då kritning uppträder, vilket indikeras av en mindre glansförlust. Bland bronserande pigment kan nämnas järnblått, carbon black, bränd sienna och i viss mån ftalocyaninblått. I elektronmikroskopet framträder bronsering som flak av ytterst finkorniga partiklar,  $< 0,1 \mu\text{m}$ , sammanhållna av en transparent film, som man antar utgörs av partiellt oxiderat bindemedel. Dessa tunna flak medföljer replikatet vid dess lösgörande från färgytan. Pigmentens "vandring" upp till färgytan sker på olika sätt beroende på pigmenthalten. Vid normal pigmenthalt (PVK 12-18 %) ligger de övre pigmentkornen under ett några tiondels  $\mu\text{m}$  tjockt bindemedelsskikt. Efter en UV-bestrålning i Atlas Weather-Ometer på ca 100 timmar har det bindemedel, som ligger omkring pigmentkornen krympt på grund av depolymerisations- och/eller tvärbindningsreaktioner. Ytojämheter börjar framträda som upphöjningar över pigmentkornen. Dessa upphöjningar blir känsliga för vidare nedbrytning och erosion, och upphöjningen spricker upp, varvid pigmentkornet blottas. Pigmentet befinner sig då i botten av en kraterformation. Efter ytterligare åldring utjämnas kraterformationen och pigmentkornet förlorar en allt större del av anläggningsytan till bindemedlet. Pigmentet lossnar så småningom utan att lämna avtryck i underliggande bindemedel. Innan pigmentet lossnar och medföljer replikatet kan man i elektronmikroskopet urskilja fragment av åldrat (tvärbundet) bindemedel. Dessa flak är delvis opaka i elektronmikroskop, i storleksordningen  $0,3 \mu\text{m}$  tjocka, och kan innehålla pigmentpartiklar i sitt inre. Deras tjocklek utgör ett mått på UV-ljusets penetrationsförmåga för nedbrytningsreaktioner i färgskiktet.

Det mikroskopiska nedbrytningsförloppet är annorlunda för färger med låg pigmentkoncentration. För vikts-

förhållandet 0,3:100 av pigment och bindemedel sker vid UV-bestrålningens första stadium ett liknande förlopp, som förut beskrivits, d.v.s. en upphöjning av bindemedel över i detta fall agglomerat av pigment. Därvid sker en utstötning av enskilda pigmentkorn från botten av små kratrar. Kort därefter uppträder en runt pigmentagglomeratet koncentrisk fördjupning som snabbt expanderar. Detta fenomen antas bero på en förstärkande och armerande effekt, som uppstår vid samverkan av pigmentagglomerat - bindemedel. Vid fortsatt åldring pressas hela pigmentagglomeratet upp till ytan och efterlämnar "djupa" håligheter. Slutligen uppstår radiella fortskridande mikrosprickor, som påbörjas vid den cirkulära krackeleringen. Dessa radiella sprickor fördjupas och förlängs utåt och även in mot den cirkulära sprickans centrum och fördjupning.

För viktsförhållandet pigment - bindemedel (30:100) uppstår fenomen, som är en kombination av ovannämnda ytterlighetsfall. Efter bindemedelsupphöjningarna avstöts enstaka pigmentkorn från agglomeraten, varvid cirkulära sprickor uppkommer och hålrum framträder en tid efter de ställen där pigment har lossnat. I detta fall expanderar ej de cirkulära sprickorna. I stället sker utflytningar och spänningsutjämnningar, som medför upphöjning av bindemedel över kvarvarande pigmentagglomerat.

Dessa fenomen har studerats av Nye & Mackie (1962), som även följt nedmattningen vid olika nedbrytningsstadier genom studier i elektronmikroskop.

Med hjälp av stereoavbildningar i elektronmikroskop har Saris (1966) kunnat följa ytans erosion och pigmentkornens framträdande på ett kvantitativt sätt. Hos en lufttorkande syntetisk linalkydbaserad lack eroderade ca 0,2  $\mu\text{m}$  av bindemedlet bort efter 20 veckors utomhusåldring, och färgen började krita.

### 1.5 Tidigare studier med svepelektronmikroskop

Lamar E. Brooks et al. (1967) vid Freeport Kaolin Company, USA, har studerat färgers ytmorfologi med avsökande elektronmikroskop med avseende på inblandning av olika typer av fyllnadsmedel såsom krita, talk, kalcinerad kaolin och delaminerad kaolin.

I litteraturen har även publicerats resultat från undersökningar av "antifouling"-färger med avsökande elektronmikroskop gjorda av Bishop & Silva (1969).

Glans och mikromorfologi hos latexfärger har även studerats med detta instrument av Fairless (1969).

### 1.6 Övriga forskningsresultat rörande färgers åldring

Rånby med medarbetare har vid Institutionen för Polymerteknologi, KTH, studerat radikalreaktioner för olika polymerers nedbrytning vid UV-bestrålning, bl.a. polypropen (Yoshida, 1965), polyisobuten (Rånby, 1966) samt polyeten och polypropen (Rånby, 1968). I samverkan med dåvarande Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium (FFL) har även UV-nedbrytning av polyvinylacetatskikt studerats, varvid Hansson som komplement till användning av elektronspinnresonans (1967) även utnyttjat viskositetsmätningar (1968) och infrarödspektroskopi (1969) för studier av initialreaktioner och reaktionsprodukter hos polymeren. Hon har konstaterat en väteavspaltning från esterns metylgrupp samt bildning av de fria radikalerna  $\cdot\text{CH}_3$ ,  
 $+\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2+$  och  $+\text{CH}_2-\underset{|}{\dot{\text{C}}\text{H}}-\text{OCO}-\text{CH}_2$ .

Vid bestrålningen minskar polymerens molekylvikt ty tvärbindningsreaktioner sker i mindre grad än kedjebrott i huvudkedja och esteravspaltning.

O'Neill (1970) har funnit skillnader i nedbrytnings-

förlopp vid olika våglängder. Han påvisar att olje- och alkydfilmer som åldras ger upphov till viktsförluster, ökning av syreinhåll, ökning av karbonylabsorption i IR-spektra samt en ökning av tvärbindningsgraden. Sönderdelningsprodukter är främst aldehyder, myrsyra, koldioxid och vatten. Vidare bildas vattenlösliga föreningar med hög syrehalt. En viktig iakttagelse vid denna undersökning med IR-spektroskopi är förändringar i de aromatiska enheterna för korta våglängder (280-310 nm) vid bestrålningen. Ftalsyreenhetens stabila aromatstruktur förstörs genom isomerisering och additionsreaktioner.

Hughes (1970) har publicerat en artikel om växelverkan mellan  $TiO_2$  och bindemedel med UV-ljus och syrgas som pekar på pigmentets dubbelsidiga roll som delvis förstärkande, delvis nedbrytande för omgivande bindemedel.

Till grund för undersökningen ligger de gitterdefekter (främst av Schottky-typ) som i storleksordningen 1:14000 beträffande syreatomerna förekommer i kommersiellt titandioxidpigment. En pigmentpartikel med diametern 0,2  $\mu m$  har i genomsnitt 100 vakanta gitterplatser. Vid tillverkningen uppkommer tillika på kristallytan ett stort antal vakanta syreatomplatser som ger upphov till laddningsseparation. Dessutom förekommer  $Ti^{3+}$  joner och andra främmande positiva joner samt avsiktligt tillsatta joner ( $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Nb^{3+}$ ). Vissa syreatomer på kristallytan ersätts vid tillverkningsprocessen av hydroxyljoner med varierande bindningsenergi. Den större specifika ytan hos  $TiO_2$ -pigment behandlade med Ti, Al, Si eller Zr-hydroxider jämfört med obehandlat pigment förklaras av mikrosprickor i beläggningen. UV-absorptionen åstadkommer en elektronöverföring från titan till syreatom och ger som resultat atompåret  $Ti^{3+} - O^-$  eller vid närvaro av hydroxyljoner  $Ti^{4+} - OH^- + h\nu \longrightarrow Ti^{3+} - OH$ . Hydroxylradikalen kan

lämna ytan och bli en fri hydroxylradikal eller termineras genom kombination till hydroperoxid. Den fria radikalen och/eller hydroperoxiden kan delta i radikalreaktioner med omgivande bindemedel. Den selektiva absorptionsförmågan för syrgas hos fotoaktiverad  $\text{TiO}_2$  antas förekomma blott i hörnen mellan korsade mikrosprickor innehållande hydroxylradikaler. Med hjälp av absorptionskoefficienter för  $\text{TiO}_2$  och olika bindemedel kan man uppställa teoretiska samband för nedbrytning av pigmenterade och opigmenterade lackskikt. Dessa teorier jämförs med praktiska resultat från åldrade filmer varvid hänsyn även måste tas till pigmentfördelningen vid lackytan.

Torlaschi et al. (1970) har studerat samma fenomen och anlägger en annan aspekt på titandioxidens ljusstabilitet, nämligen den ogynnsamma effekten av föroreningar såsom  $\text{Sb}^{5+}$  och  $\text{Nb}^{5+}$ . Dessa främmande joner i kristallgittret inverkar negativt på ljushet och ljusstabilitet och förändrar enhetscellens dimensioner. Tillsats av  $\text{Al}^{3+}$ -joner motverkar de störande jonnernas destruktiva effekt.

Även Völz et al. (1970) har undersökt effekten av hydroxylradikaler för kritningstendensen hos titandioxid. Fria hydroxylradikaler har påvisats med ESR och med kemiska metoder (nitritjonoxidation). Man anser att hydroxylradikalerna bildas på pigmentytan genom inverkan av vatten vid tillverkningen och senare exponering i UV-ljus. Kritningen har i de praktiska försöken bestämts enligt en metod utvecklad av Kempf (DIN 53 159).

Wilska (1970) har med hjälp av regressionsanalys med dator studerat titandioxidens roll vid korrelationen mellan utomhusprovningar i Florida och i Pori (Finland) som jämförs med artificiell åldring. (Marr-apparat.) Upp till 7 olika pigmentkvalitéer har provats. Kritningen har bestämts med röntgenfluorescens-

metod och färgytorna har studerats med elektronmikroskop av replikat.

Rechmann et al. (1970) har jämfört utomhusprovning och accelererad utomhusprovning av färger (EMMAQUA) av luft- och ugnstorkande färger med varierande typ av bindemedel och olika pigmenthalt. Med överskådliga diagram jämförs utomhusåldring och accelererad åldring beträffande glans och kritning. Färgernas resistens beror på många faktorer, bl.a. årstiden (klimatet) vid exponeringens start. Ofta kan skiftningar i färgernas relativa beständighet ske under åldringens gång och för olika åldringstyper. Resultatet av undersökningen visar vikten av användning av replikat och standardprover.

Tetzner (1970) har studerat en ny metod för bestämning av minskning i skikt tjocklek hos färgskikt vid åldring med hjälp av radioaktiv thorium-isotop ( $\alpha$ ,  $\beta$  och  $\gamma$ -strålare). Isotopen införs som  $\text{ThO}_2$  i en mängd av 2 vikt-% beräknad på total pigment- och fyllnadsmedelhalt. Aktivitetsmätningar anses ge en mycket hög noggrannhet vid mätning av erosionshastigheten vid åldring.

Oesterle et al. (1970) beskriver en mekanisk metod för bestämning av tidiga åldringsfenomen på åldrande färgskikt. Viskoelastiska förändringar i lackytan undersöks med hjälp av penetrationsdjup för olika belastningar. Denna något omstridda metod kompletteras med studier av ytornas mikromorfologi med Stereoscan-mikroskop. Kombinerade svällningsförsök och penetrationsmätningar anges som metoder för bestämning av tvärbindnings- och depolymerisationsreaktioner i gränssytan lack/luft vid åldring.

## 2 EXPERIMENTELL DEL

### 2.1 Undersökta färgsystem och plasttytor

För första delen av denna undersökning valdes som bindemedel en medelfet, lufttorkande alkyd från SOAB (Soalkyd 3146). Som pigment användes enbart titandioxid från Kronos Titan Co A.S., Norge. För att erhålla en serie färger med olika kritningstendens blandades ett kritande pigment, typ anatas (Kronos AV) med ett kritningsresistent pigment, typ rutil (Kronos RNCX) i följande proportioner (vikt-%): RNCX:AV = 50:5/, 70:30, 80:20, 90:10 och 100:0. Av dessa pigmentblandningar erhöles efter rivning tillsammans med bindemedlet i trevalsverk (laboratoriemodell) fem olika färgsystem, alla med pigmentvolymkoncentrationen (PVK) = 15 %. Färgerna revs till en största kornstorlek motsvarande Hegmantal nr 7 (ca 0,1  $\mu\text{m}$ ) och spädades med lacknafta till lämplig appliceringsviskositet. Som sickativ användes bly-, kobolt- och kalcium-naftenat som tillsattes färgerna före appliceringen, 0,5 %, 0,05 % resp. 0,02 % (viktsprocent metall räknat på 100 %-ig alkyd). Dessa laborieframställda färger användes dels för åldring i en s.k. kolbågs-Weather-Ometer, dels för jämförande åldring utomhus.

För jämförelser mellan två olika typer av accelererad åldring användes dels en serie olika kommersiella färger, dels en serie olika kommersiella plaster.

De kommersiella färgerna har erhållits från AB Alfort & Cronholm, nämligen: en vit latexfärg baserad på polyvinylacetat (PVA), en vit latexfärg baserad på polyvinylakrylat, en vit "tvåkomponent" epoxilackfärg, en vit "tvåkomponent" alifatisk polyuretanlackfärg, en vit "tvåkomponent" aromatisk polyuretanlackfärg samt en vit "tvåkomponent" polyuretanlackfärg, blandtyp alifatisk-aromatisk.

Färgerna används enbart som undersökningsmaterial vid jämförelser beträffande förändringar i glans och ytmorfologi vid de olika metoderna för artificiell åldring. Några jämförelser mellan de olika färgernas praktiska användbarhet kan ej baseras på resultaten från denna undersökning. Exempelvis gäller att akrylatlatexfärg har mycket goda egenskaper för användning utomhus.

Följande plaster har använts vid undersökningen:

Polyvinylklorid (PVC) från Sonesson Plast AB, Malmö, styva, vita, strängsprutade skivor, tjocklek ca 2 mm.

Polyvinylklorid (PVC) från Gummifabriken Gislaved AB, kalenderade grå skivor, ca 3 mm tjocka, innehållande några procent klorerad polyeten och ABS (sampolymer av akrylnitril, butadien och styren) stabiliserad med bly-, kadmium- och bariumsalter, innehållande pigment samt tillsatser för underlättande av bearbetning.

Glasfiberarmerad polyester från Bofors-Tidaholmsverken AB, typ Ester-Bonowell S 1, transparenta ca 1mm tjocka skivor.

ABS-plast från A. Hagedorn & Co. AG, svensk representant Allhabo, typ Cicolac HSC 1515-u-100, vita, pigmenterade skivor ca 1 mm tjocka.

Polykarbonat från Allhabo, ca 2 mm tjocka transparenta skivor.

Även plasterna har blott använts som försöksmaterial vid den jämförande accelererade åldringen.

#### 2.1.1 Färgernas applicering och torkning

Färgerna applicerades på provpaneler av alodinerad duraluminplåt, 1 mm tjock av storleken 69 x 300 mm, med en applikator enligt svensk standard (SIS 184151).



Provpanelens baksida var uppdelad genom urfrästa spår (0,5 mm djupa) parallellt med kortsidan i sektioner av ytstorleken 27 x 69 mm. Dessa sektioner kunde efter olika åldringstider avbrytas för provtagning till svepande elektronmikroskop (FIG. 1a).

Omedelbart efter de laboratorieframställda flytande färgernas applicering placerades panelerna horisontellt i ett dammfritt skåp för torkning i konstantrum med måttlig ventilation, temperaturen  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  och relativa fuktigheten  $65 \pm 5\%$ . Efter 30 dygns torkning utsattes de målade panelerna för artificiell accelererad åldring.

De kommersiella färgerna torkades lika lång tid vid normal rumstemperatur.

#### 2.1.2 Färgskiktens och plasternas åldring

De laboratorieframställda färgerna har åldrats dels artificiellt, dels utomhus. De kommersiella färgerna och plasterna har åldrats artificiellt i två olika apparater.

Efter torkning i konstantrum påbörjades den artificiella åldringen av de fem olika laboratorieframställda färgerna. Den apparat som användes för detta ändamål var en s.k. Atlas Weather-Ometer, modell DMC-RC. För denna provserie användes cykel 102:18 som innebär cykler av 102 minuters belysning från kolbågslampor efterföljt av 18 minuters besprutning av totalavsaltat vatten under mörker mot panelerna. Dessa cykler fortgår 22 timmar per dygn. I rapporten angivna åldringstider avser total tid av belysning och besprutning.

Samma laboratorieframställda alkydfärger åldrades dessutom naturligt genom att de målade panelerna utsattes vertikalt vända mot söder på taket till vattentornet i Vanadislunden, Stockholm. En första serie

utsattes den 10 januari 1969. Prov efter 3 veckor togs den 31 januari. De utsattes åter den 5 februari och prov för 11 veckors åldringstid företogs den 2 april, varefter de utsattes åter den 15 april för provtagning den 2 juni (18 veckor) och den 1 juli (22 veckor). Första serien utsattes slutligen åter den 25 augusti och togs ned för provning den 20 oktober (30 veckor). En andra serie utsattes den 1 juli samma år och prov för 3 veckors åldring företogs den 22 juli samt återutsattes den 25 augusti för slutlig provtagning efter totalt 11 veckor den 20 oktober.

Efter 30 dygns torkning utsattes panelerna målade med kommersiella färger för artificiell åldring. De olika plastproverna utsattes samtidigt för motsvarande åldring. Samtliga dessa prover åldrades parallellt i två olika apparater. En serie exponerades i en s.k. kolbågs-Weather-Ometer, typ Atlas DMC-RC, en annan serie i en Weather-Ometer typ Atlas 600/DMC-WRC utrustad med xenonlampa. Den förstnämnda metoden utfördes enligt amerikansk standard, ASTM E42-57. Temperaturen vid en svart panyta (Black panel temp.) är maximalt  $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$  och relativa fuktigheten minimalt  $50 \pm 5\%$ . Den sistnämnda metoden utfördes enligt amerikansk standard, ASTM E239-64T. Lampans effekt är 6 kW och maximal Black panel temperatur och minimal relativ fuktighet är densamma som ovan. Apparaten är utrustad med klart glasfilter.

Bägge apparaterna går med cykel 102:18 som innebär cykler av 102 minuters belysning följt av 18 minuters belysning och besprutning mot provytorna med avjoniserat vatten.

Energifördelningskurvorna för de bägge apparaterna visar att xenonlampans spektrum överensstämmer mycket bättre med solljusets spektrum än kolbågslampans spektrum vid de energirika korta våglängderna. Kolbågslampans spektrum har mycket energirik strålning

vid våglängderna 350 - 365, 375 - 390 samt 400 - 420 nanometer. Vid färgers exponering för ljus från kolbågslampa kan man således misstänka att reaktioner kan ske i färgskikten som eljest ej sker utomhus eller vid exponering för ljus från xenonlampa.

### 2.1.3 Glansmätningar

Efter färgens torkning 30 dygn i konstantrum och efter respektive åldringstider företogs mätningar av de olika färgernas glans med en Gardner 60<sup>o</sup>:s glansmätare enligt svensk standard (SIS 18 41 84). Glansvärdena är angivna i skaldelar från 0 till 100.

Av praktiska skäl utfördes ej glansmätningar av de olika plastytorna.

### 2.1.4 Provtagning för studium i svepelektronmikroskop

Efter färgens torkning, åldring och glansmätning avbröts en sektion av varje målad panel (FIG. 1a). Från sektionen utstansades en rund provplatta med en diameter av 12 mm med hjälp av ett stansningsverktyg (FIG. 1b). Stansen är skålformad för att ej skada färgskiktet. Verktöget placerades mellan käftarna i ett skruvstöd vilande på stödpinnarna. Vid käftarnas sammandragning erhöles tillräcklig kraft för stansningen. Fjäderbelastningen återförde stanspinnen till utgångsläget och den utstansade brickan föll ur dynan genom ett urfräst spår på dess baksida. Dessa provbrickor fastlimmades på speciella provhållare för mikroskopet. Efter metallbeläggning med guld i vakuum kunde ytorna studeras i svepelektronmikroskopet.

På samma sätt utstansades prover från de olika plastproverna.

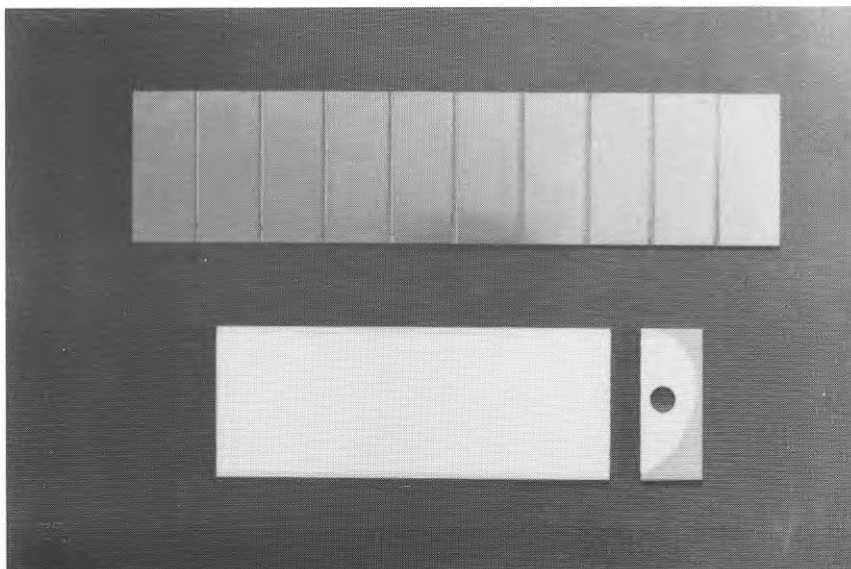


Fig. 1a Provpanel av alodinerad duralumin, baksida (överst) samt målad yta med avbruten sektor (nederst)

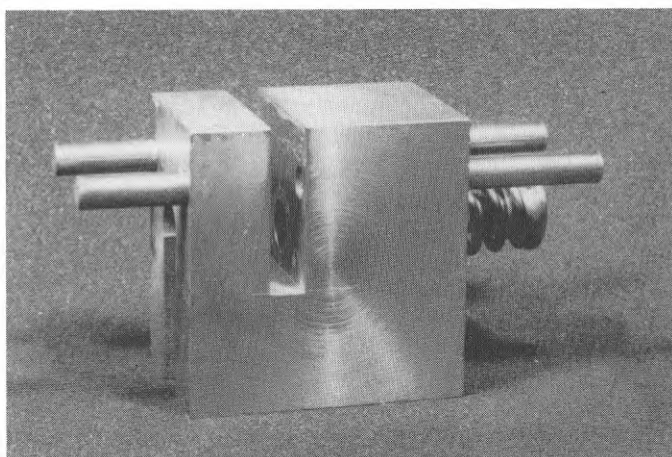


Fig. 1b Stansverktyg för provtagning till avsökande elektronmikroskop

### 3 FÖRSÖKSRESULTAT

Resultaten av föreliggande undersökning presenteras dels som fotografiska bilder tagna genom ett svepelektronmikroskop (provet i  $45^{\circ}$  lutning), dels som glanskurvor utvisande kvarstående glans (glansretention) hos färgytorna efter olika tiders naturlig resp. artificiell åldring.

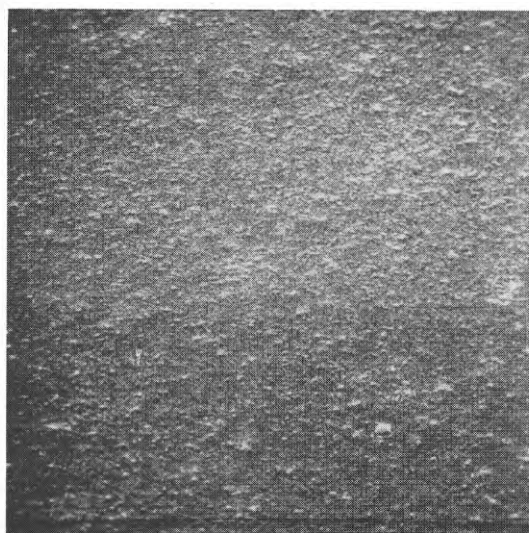
#### 3.1 Artificiell åldring av laboratorieframställda alkydfärger

##### 3.1.1 Nymålade och något åldrade ytors mikromorfologi och glans

Alla de fem färgerna med olika halter kritande och icke kritande pigment uppvisade efter torkning en mycket hög glans. Enligt Gardner  $60^{\circ}$  glansmätare var det lägsta glansvärdet 86 skaldelar för RNCX:AV=50:50. Övriga fyra färger hade samtliga glansen 89 skaldelar. Ytorna föreföll för blotta ögat mycket jämna.

Två av de oexponerade färgernas ytor, nämligen RNCX:AV=50:50 och 100:0 sedda genom svepelektronmikroskop redovisas här (FIG. 2). Vid horisontell förstoring 770 gånger syns inga skillnader för de två ytorna, medan vid 7.700 gångers förstoring den yta som hade lägre glans uppvisar ett större antal upphöjningar per ytenhet. Dessa formationer kan således vara upphövet till den lägre glansen hos pigmentkombinationen RNCX:AV=50:50 jämfört med de övriga färgerna.

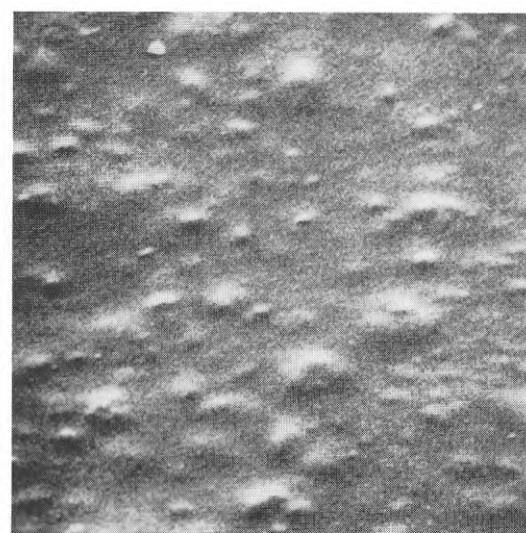
Efter 22 timmars artificiell åldring framträder inga signifikanta skillnader mellan de olika färgernas ytmorfologi vid denna för dessa prover maximala förstoring (FIG. 3). Ej heller kan man iakttaga några tecken på erosion. Glansen har dock minskat några enheter, mest för de färger som innehåller en hög halt



770x

RNCX : AV

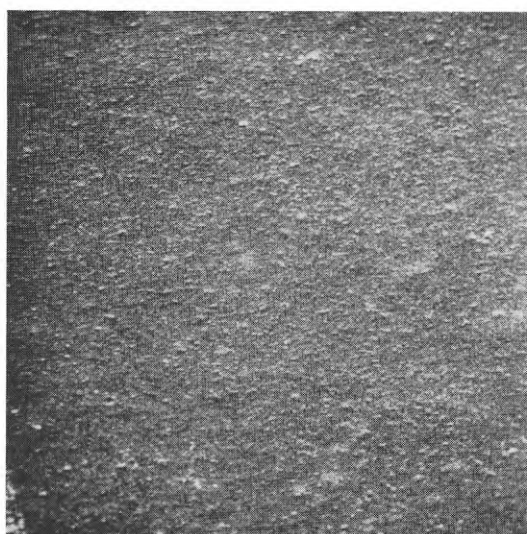
50:50



7.700x

Glansvärde enligt Gardner 60°

glansmätare 86 skaldelar

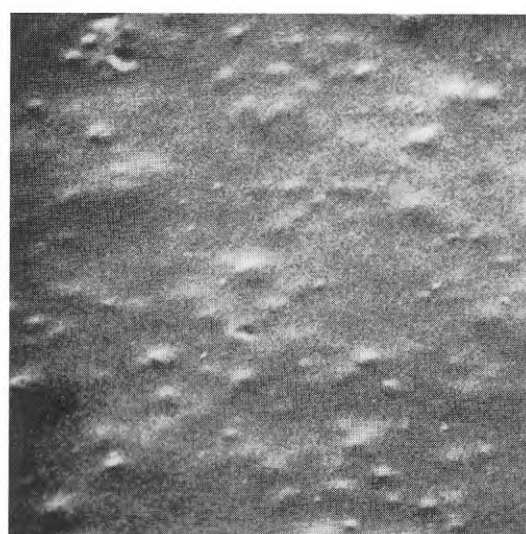


770x

RNCX : AV

100:0

7.700x



Glansvärde enligt Gardner 60°

glansmätare 89 skaldelar

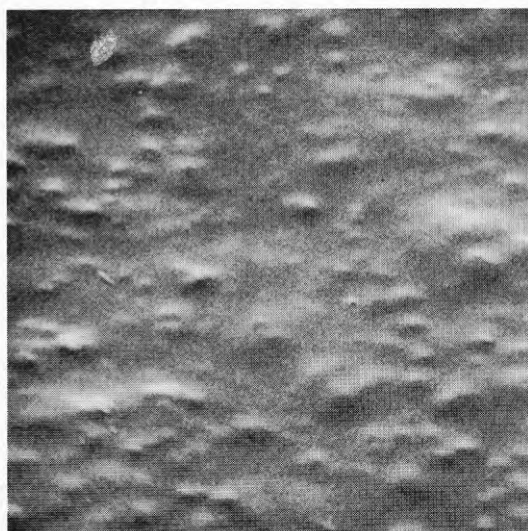
Fig. 2 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.

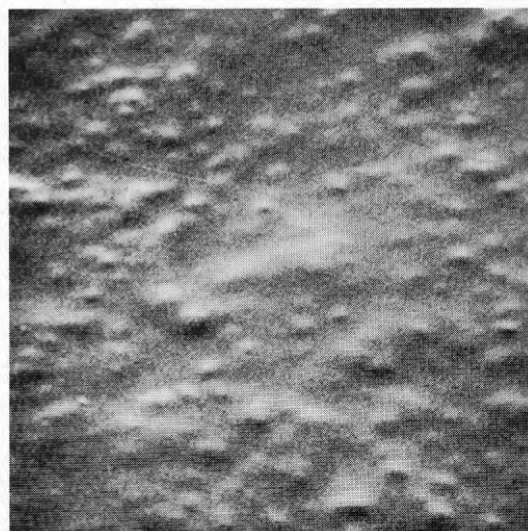
PVK = 15%.

Färgerna torkade 30 dygn i konstantrum (20°C, 65% RH).

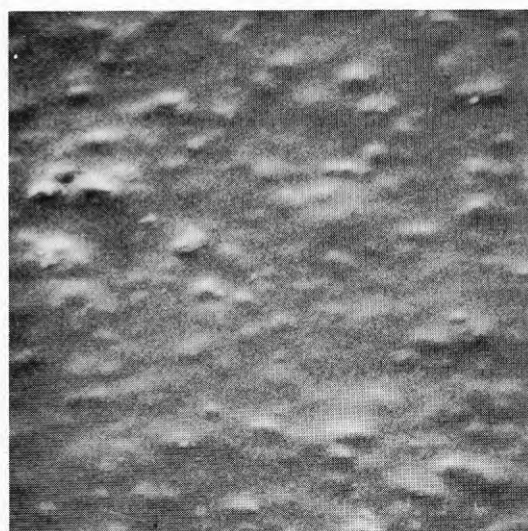
Horisontell förstoring 770x och 7.700x.



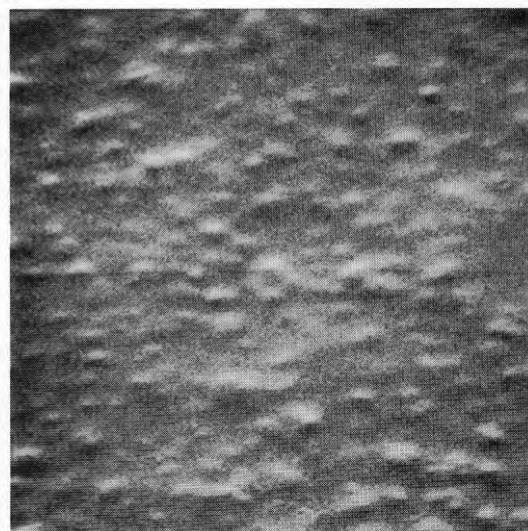
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 82 skaldelar



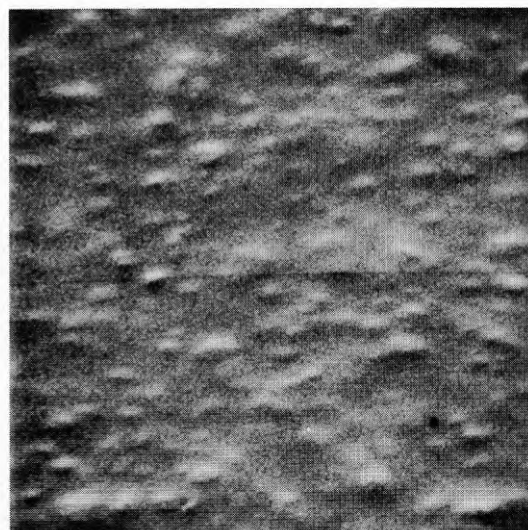
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 85 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 87 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 85 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 88 skaldelar

Fig. 3 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 22 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.

anataspigment.

Efter 44 timmars åldring (FIG. 4) börjar de första tecknen på förändringar i ytornas mikromorfologi att framträda. För färgerna med pigmentblandningen RNCX:AV=50:50 och 70:30 har några små kraterformationer bildats. Dessa uppträder i mindre grad då halten rutilpigment ökar upp till 80 % och 90 % och saknas helt på ytan av den färg som innehåller enbart kritningsbeständigt rutilpigment. Glansnedgången har fortsatt några enheter.

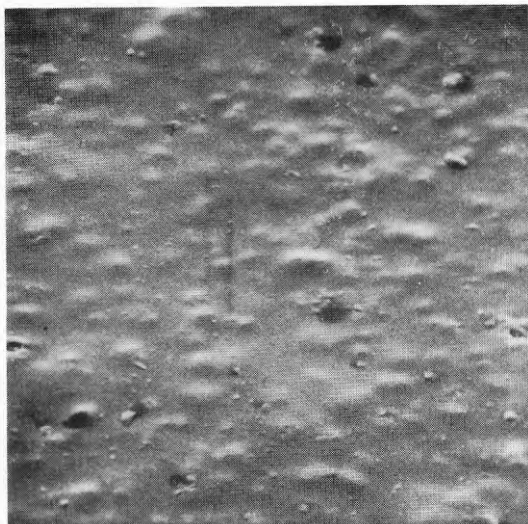
Efter 66 timmars åldring (FIG. 5) har glansen i stort sett bibehållits. Kraterformationer uppträder på dessa prover i mindre grad. Man kan förmoda att de tidigare kraterformationerna efter 44 timmars åldring uppkommit på ytpartier där pigmentet befunnit sig mycket nära gränsytan till luft.

Endast en obetydlig nedmattning har uppkommit efter 85 timmars artificiell åldring (FIG. 6). Den största glansnedgången visar den färg som innehåller mest anataspigment (RNCX:AV=50:50). På dess yta ser man ett större antal kraterliknande formationer med avrundade kanter. I botten av vissa större kratrar kan man skymta pigmentkorn. Mikromorfologin hos de övriga färgytorna är i stort oförändrad. Hos färgen RNCX:AV=90:10 uppträder i detta fall små sprickbildningar som kan uppkomma genom ytspänningar vid låg luftfuktighet.

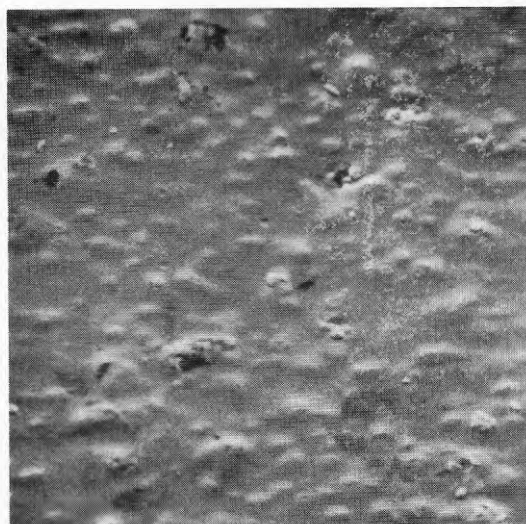
### 3.1.2 Begynnande erosion och kritning

Efter 109 timmars exponering i Weather-Ometer uppträder mer signifikanta tecken på begynnande erosion hos de färgsystem som innehåller mer än 10 % anataspigment av totala pigmentmängden. Även vid lägre förstöringsgrad (770 gånger) kan man se att färgytan har en stor mängd hålrum (FIG. 7). Vid större förstoring

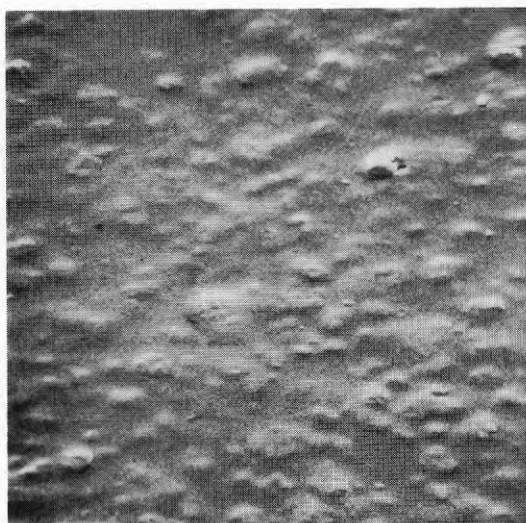




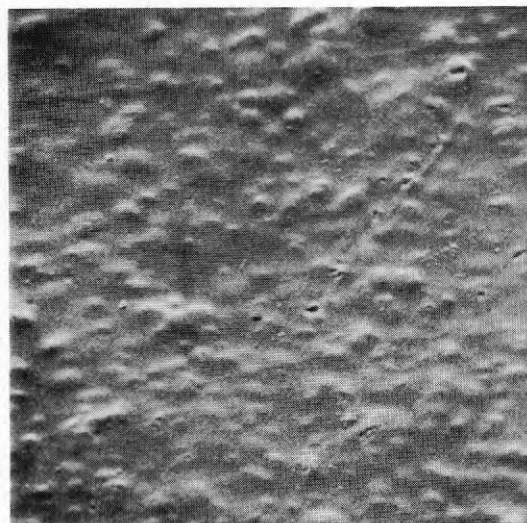
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 80 skaldelar



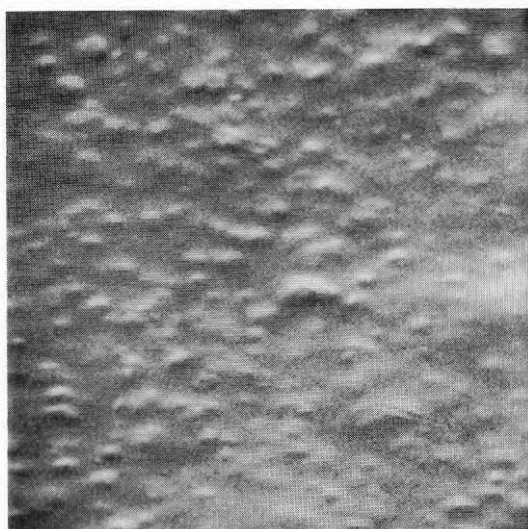
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 84 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 82 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 83 skaldelar

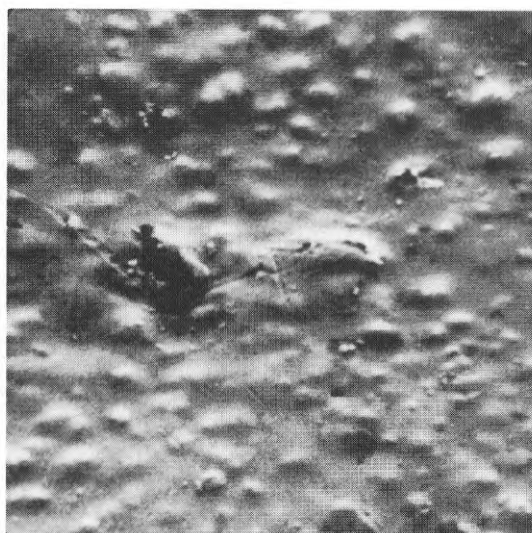


RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 87 skaldelar

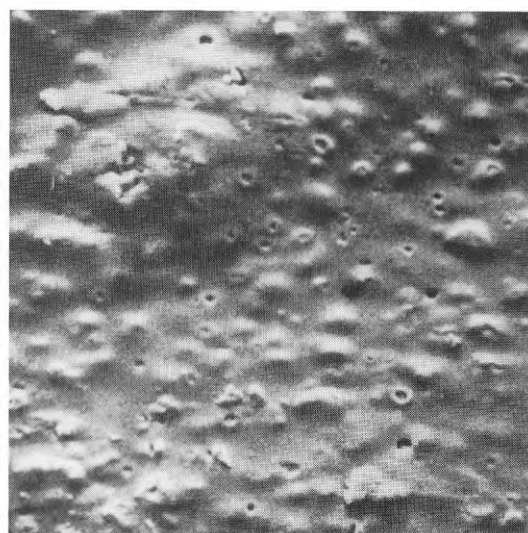
Fig.4 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

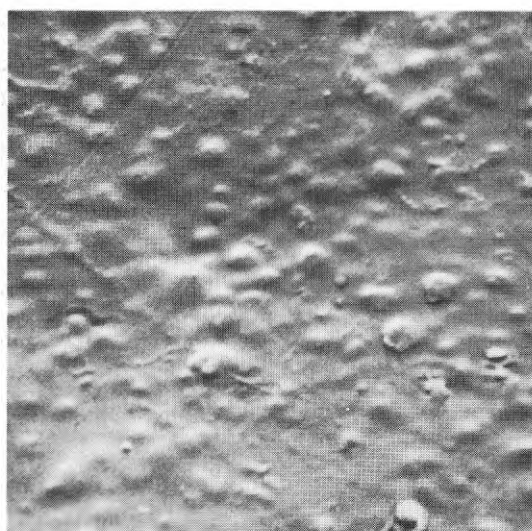
Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 44 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



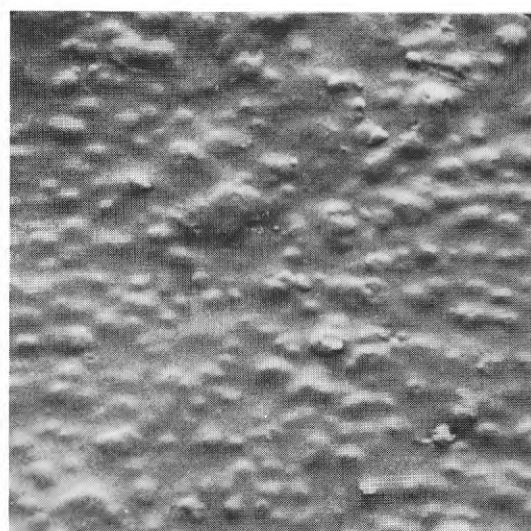
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 80 skaldelar



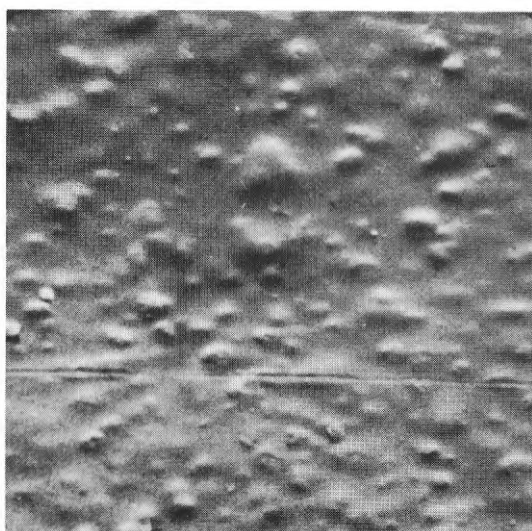
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 83 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 83 skaldelar



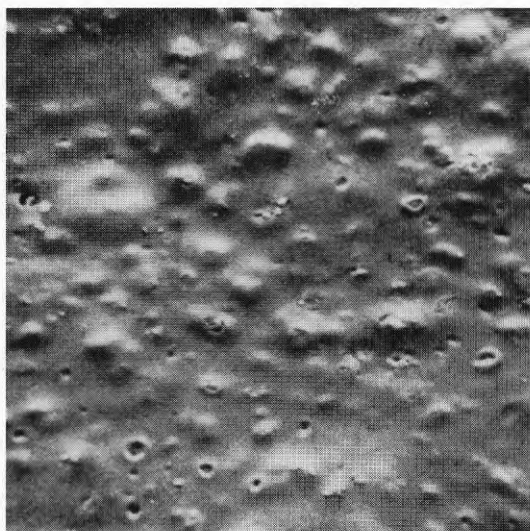
RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 84 skaldelar



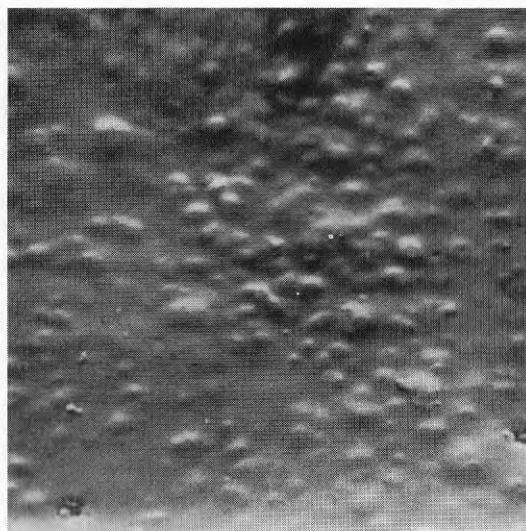
RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 88 skaldelar

Fig. 5 Pigmenterad alkydlack

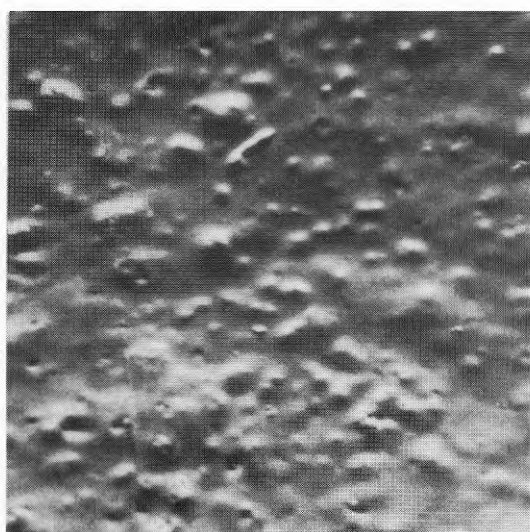
Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.  
Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 66 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



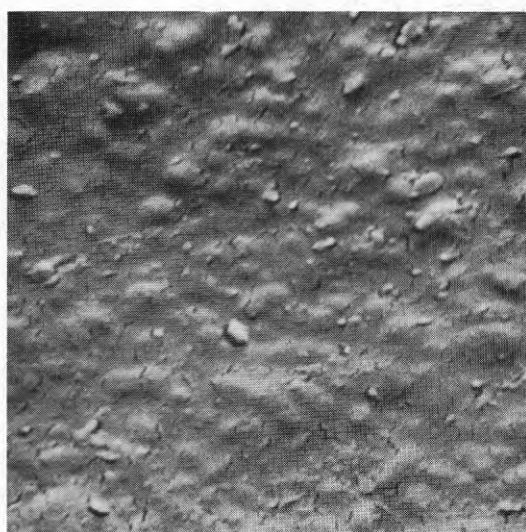
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 78 skaldelar



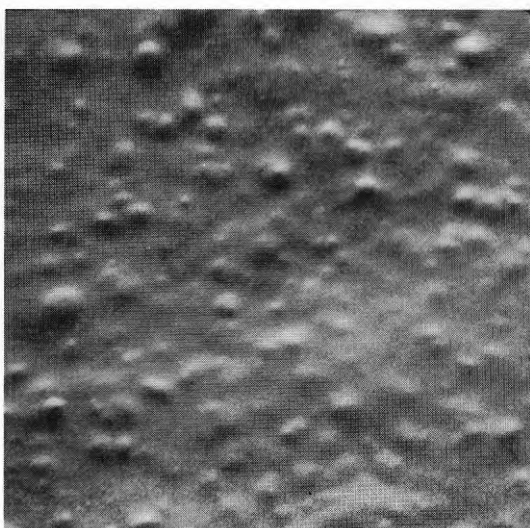
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 81 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 84 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 83 skaldelar

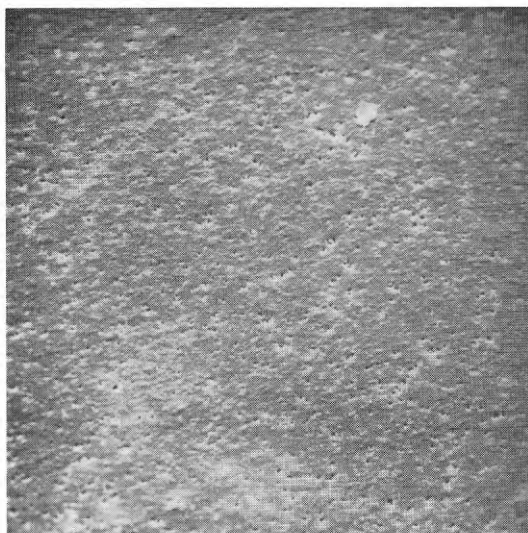


RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 86 skaldelar

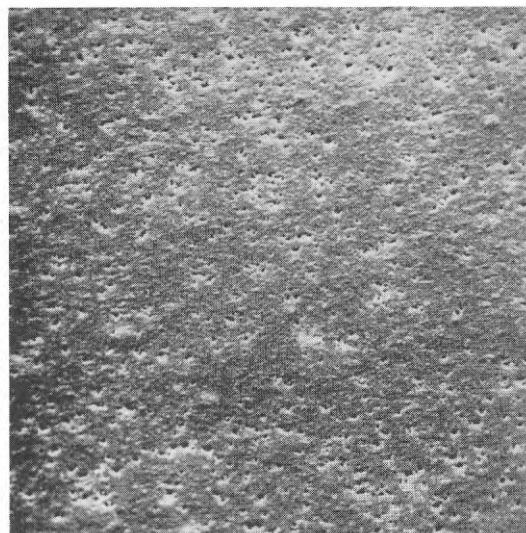
Fig. 6 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

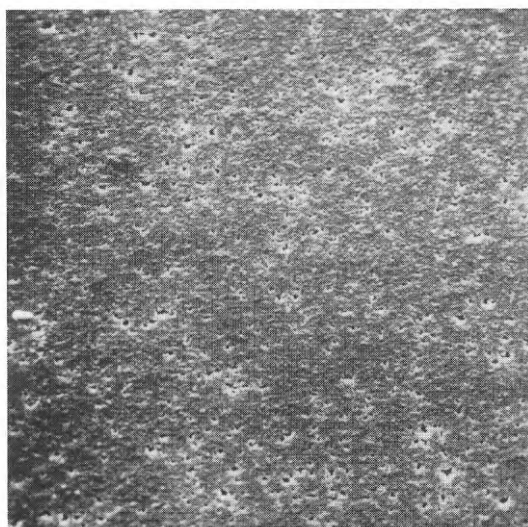
Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 85 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



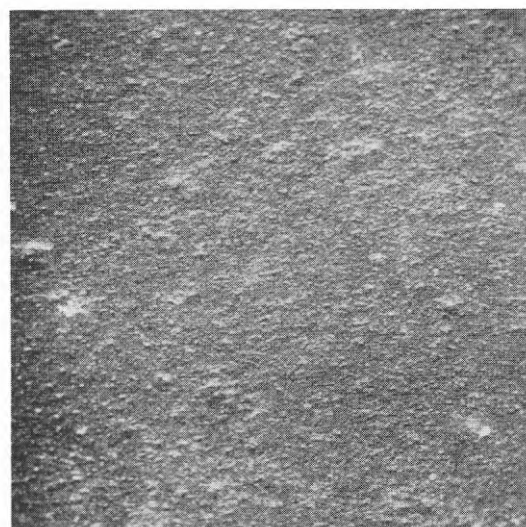
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 58 skaldelar



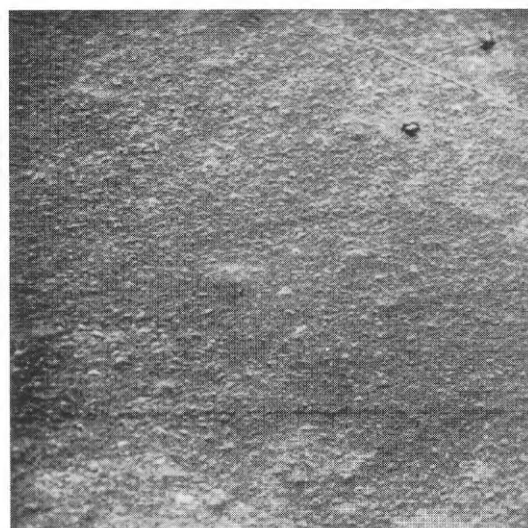
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 87 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 73 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 85 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

Fig. 7 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 770x  
Färgerna exponerade 109 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.

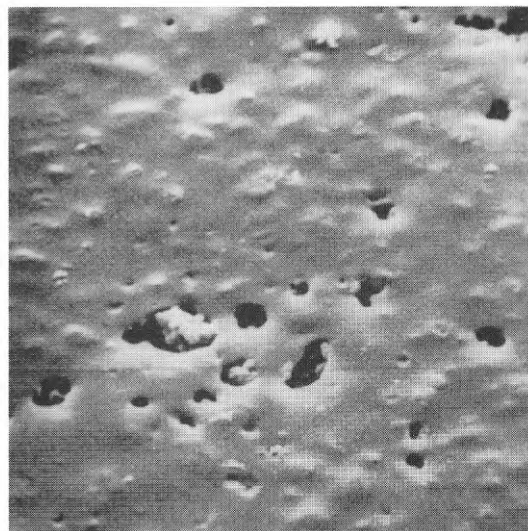
framträder dessa "sår" i färgytan tydligare (FIG. 8) Hålens kanter är i allmänhet jämna och nedåtvikta. Ofta kan man skymta pigmentaggregat inuti dessa hålrum. Ytpartierna mellan hålrummen är däremot mycket jämna fränsett svagt utbuktande upphöjningar, som emellertid ej är så markanta för färgen RNCX:AV=90:10 jämfört med RNCX:AV=100:0. Den förra ytans glans är även högre. Glansvärdena för färgerna med 50 % och 20 % anataspigment har minskat medan färgen med RNCX:AV=70:30 har fått ökad glans. Detta senare fenomen kan antas bero på att ytojämnheter har utjämnats vid åldringen på grund av värme och vattenabsorption. Effekten av denna jämnare yta uppväger den minskning av glansen som kan uppkomma vid krater- och hålrumsbildning.

Efter 197 timmars åldring i Weather-Ometer kan man påvisa en mycket svag kritning hos färgen med den största halten anataspigment (RNCX:AV=50:50)(FIG. 9). Större delen av färgytan är söndervittrad. Endast fläckvisa partier av ytan har en sammanhängande bindemedelshinna. Andelen eroderad yta är mindre för färgen RNCX:AV=70:30. På ytan av färgen RNCX:AV=80:20 uppträder endast ett större antal mindre hålformationer. Hos färgen RNCX:AV=90:10 finns blott enstaka hålrum medan färgen med enbart rutilpigment saknar dylika hål. De färger som uppvisar de mest påtagliga förändringarna i ytmorfologin har även genomgått den största nedmattningen.

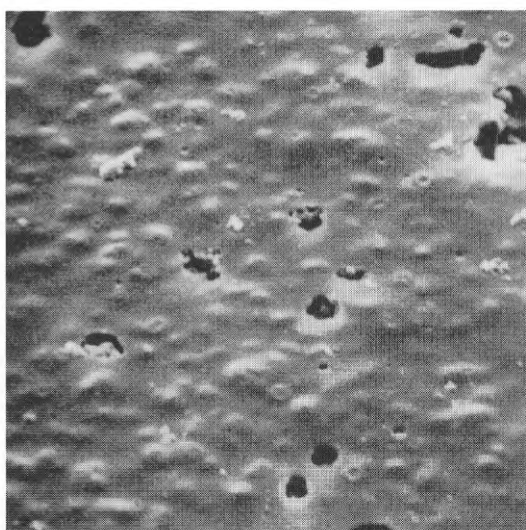
Vid den större förstoringen kan man detaljstudera färgerna som åldrats 197 timmar (FIG. 10). För färgen med lika delar anatas- och rutilpigment framgår att djupa "sår" har uppkommit på de partier av färgytan där den yttre bindemedelshinnan har eroderat bort. I dessa gropar ser man pigmentaggregat som kan frigöras och således ge uphov till kritning. Övervägande antalet pigmentaggregat är emellertid omslutna av bindemedel, varför kritningen blir mycket ringa.



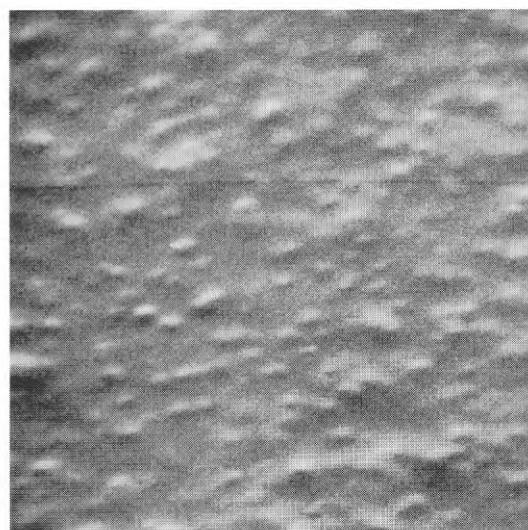
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 58 skaldelar



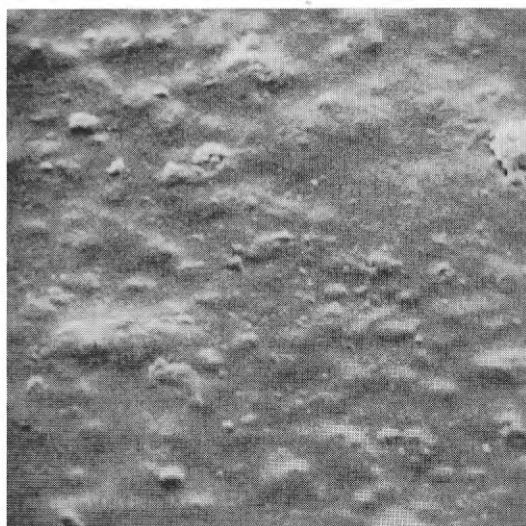
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 87 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 73 skaldelar



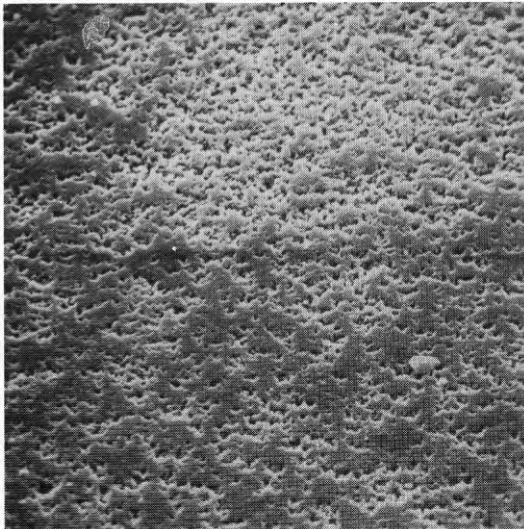
RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 85 skaldelar



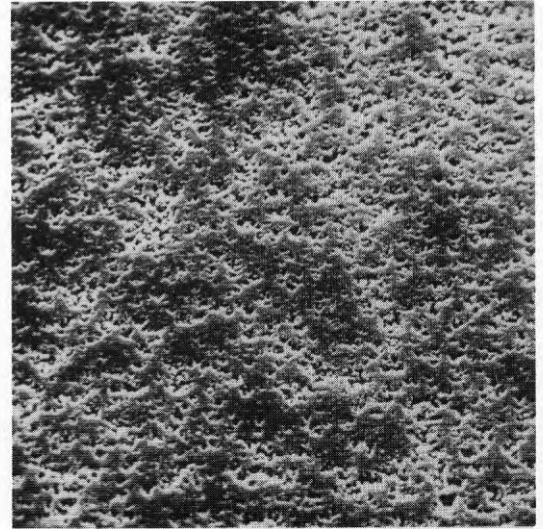
RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

Fig. 8 Pigmenterad alkydlack

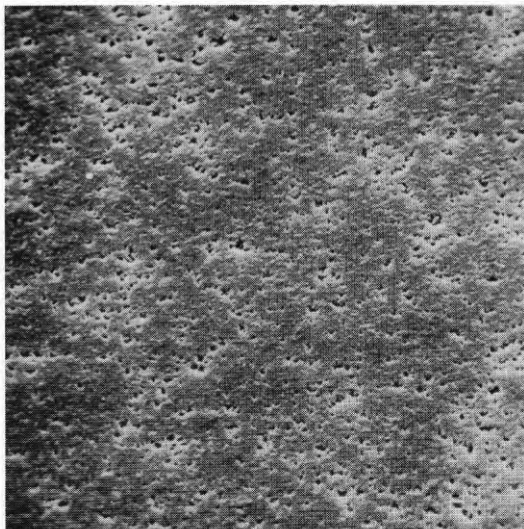
Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.  
Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 109 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



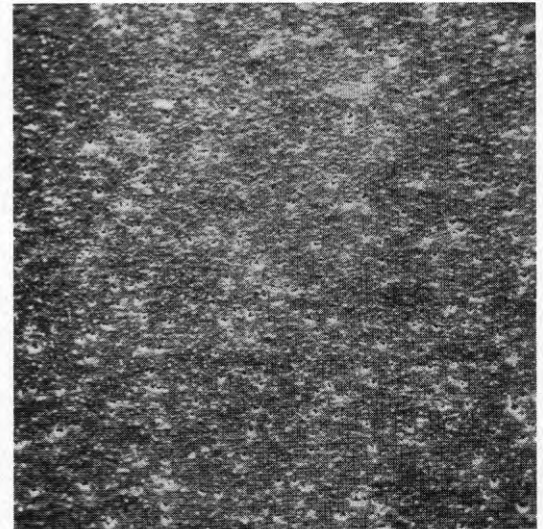
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 35 skaldelar



RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 72 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 83 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 83 skaldelar

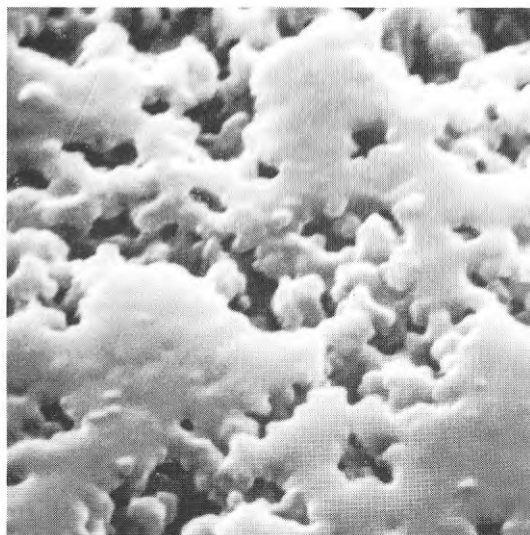


RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 82 skaldelar

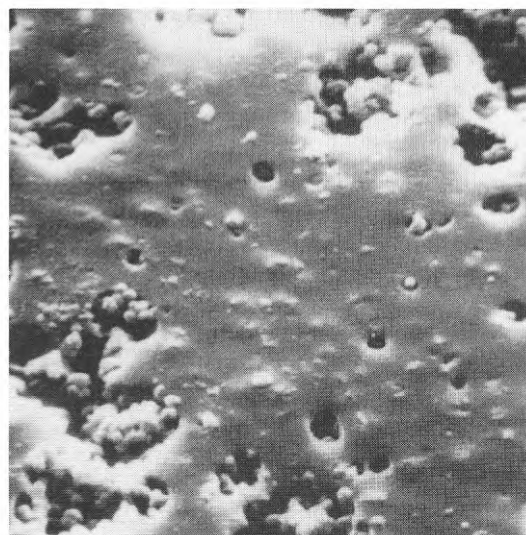
Fig. 9 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

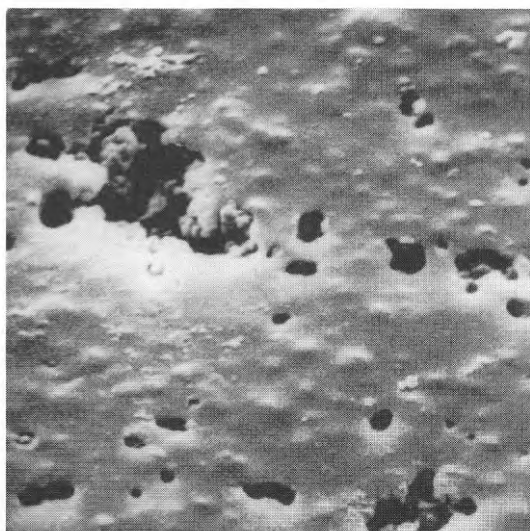
Horisontell förstoring 770x  
Färgerna exponerade 197 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



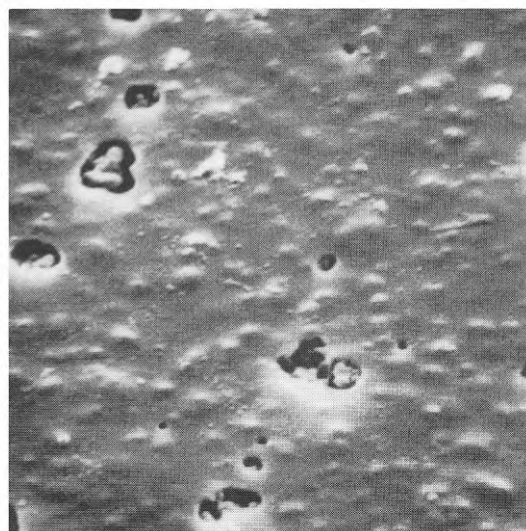
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 35 skaldelar



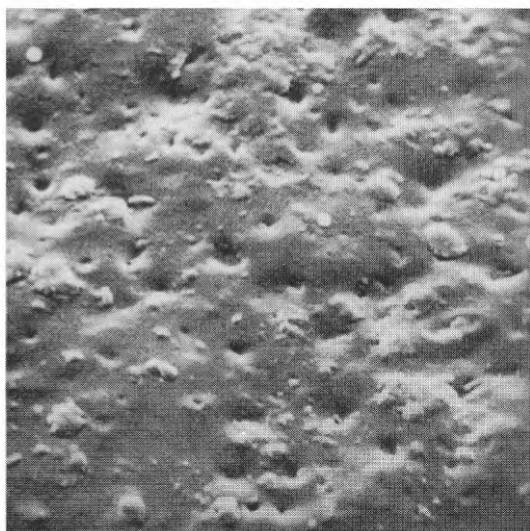
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 72 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 83 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 83 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 82 skaldelar

Fig. 10 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 197 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



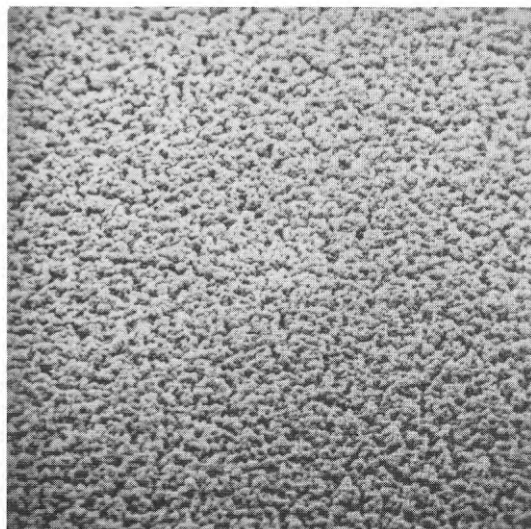
Färgen RNCX:AV=70:30 kritar ej och har fortfarande en tämligen hög glans. Större delen av färgytans bindemedelshinna är sammanhängande och endast enstaka partier av ytan är eroderad mellan vilka mindre krafterformationer har bildats (FIG. 10). Erosionen är ännu mindre för färgerna RNCX:AV=80:20 och 90:10. Först efter denna åldringstid uppvisar färgen innehållande enbart rutilpigment enstaka små grunda krafterformationer.

### 3.1.3 Kraftig kritning

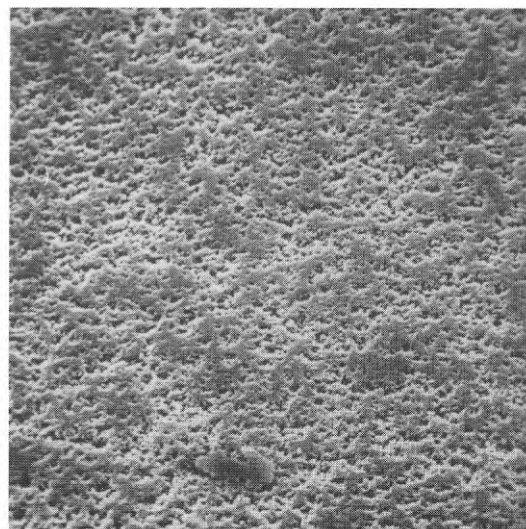
Efter 306 timmars artificiell åldring uppvisade färgen RNCX:AV=50:50 mycket kraftig kritning (FIG. 11). Dess glans var blott 1 skaldel enligt Gardner, och dess ytmorfologi uppvisar en yta helt utan skyddande bindemedel. Av de övriga bilderna framgår, att erosionen fortgått för färgen RNCX:AV=70:30, som även nedmattats till 62 skaldelar. För de övriga färgerna har ingen synbar erosion inträffat, vilket även indikeras av deras goda glansretention.

Om ytornas mikromorfologi studeras vid större förstoring framgår att den kraftigt kritande färgen (RNCX:AV=50:50) uppvisar spridda klumpar av pigmentaggregat, som vid de yttre partierna förefaller helt sakna bindemedel (FIG. 12). Färgen RNCX:AV=70:30 visar nu en större del av ytan eroderad men ännu finns flerstädes en sammanhållande bindemedelshinna kvar. Färgen RNCX:AV=80:20 har djupare och större hålrum i ytan än RNCX:AV=90:10. Den senare har också högre glans. Den tämligen jämna ytstrukturen för färgen RNCX:AV=100:10 har bibehållits.

Av de följande bilderna framgår den fortskridande erosionen och glansnedgången med ökad åldringstid. Det förefaller som om en större andel fria enstaka pigmentkorn ansamlas på ytan av färgerna RNCX:AV=70:30 (FIG. 14), 80:20 (FIG. 16), 90:10 och 100:10 (FIG. 18)



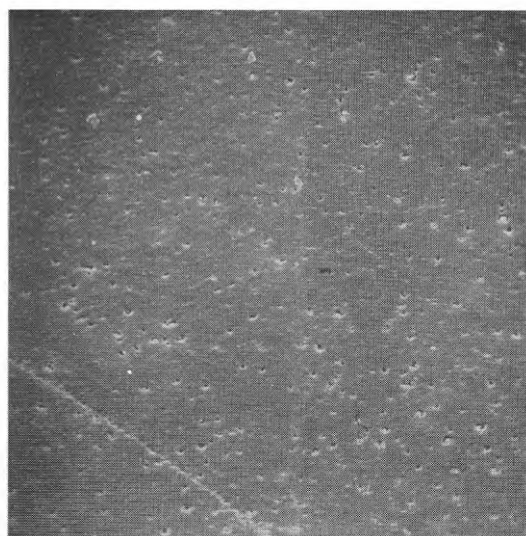
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 62 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 76 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 81 skaldelar



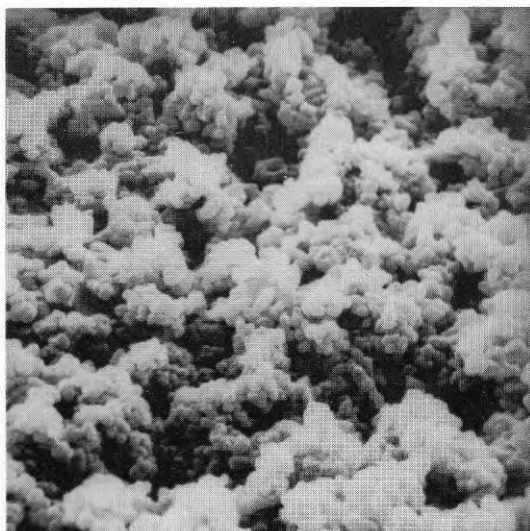
RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 84 skaldelar

Fig. 11 Pigmenterad alkydlack

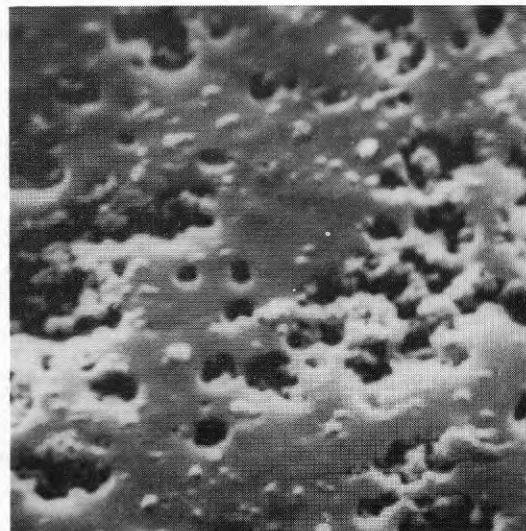
Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 770x

Färgerna exponerade 306 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



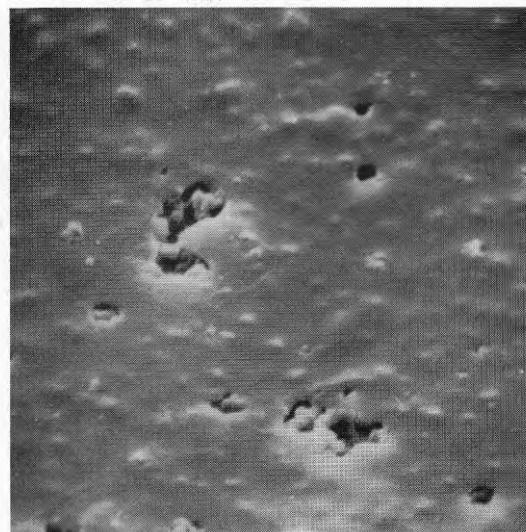
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



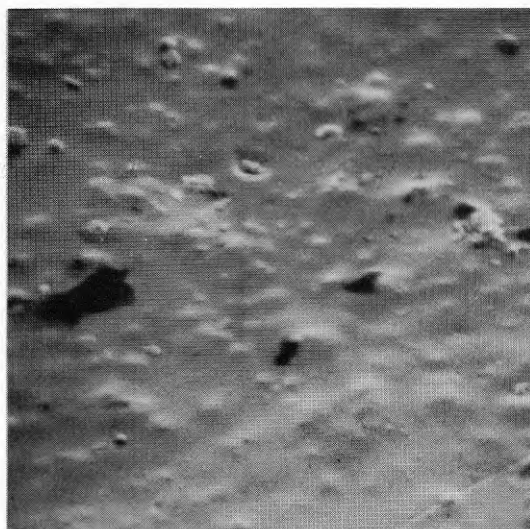
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 62 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 76 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 81 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 84 skaldelar

Fig. 12 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 306 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.

än för färgen RNCX:AV=50:50. Det är möjligt att detta fenomen för den sistnämnda färgen har uppträtt mellan 197 och 305 timmars artificiell åldring. Den fortsatta åldringen kan följas upp till 886 timmars exponering i Weather-Ometer (FIG. 13-18). Färgen RNCX:AV=70:30 uppvisar spår av kritning efter 350 timmars exponering (FIG. 14) och uppnår tydlig kritning efter 537 timmars åldring (FIG. 16) och mycket kraftig kritning efter 886 timmar (FIG. 18). Efter sistnämnda åldringstid visar även färgen RNCX:AV=80:20 begynnande kritning. Färgerna RNCX:AV=90:10 och 100:0 kritar ännu ej efter 886 timmars åldring. Den sistnämnda färgens ytan har djupa erosionsgropar, dock i ganska liten omfattning och har på ytan framträdande, delvis inbäddade pigmentkorn. Mellanliggande partier av ytan är mycket jämna. På översikt bilden ser man dock att även denna färgyta nu har eroderat och uppvisar en mängd små hålrum (FIG. 17). För färgen innehållande enbart rutilpigment har glansen minskat från ursprungligen 89 skaldelar till 79 skaldelar efter 886 timmars exponering i Atlas Weather-Ometer.

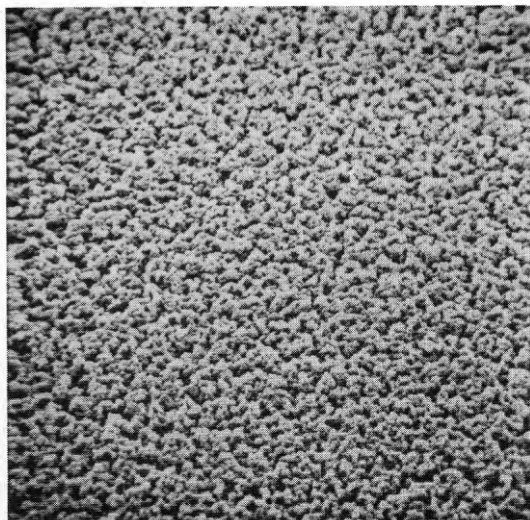
### 3.2 Alkydfärgers åldring utomhus

Avsikten är att studera åldringsfenomen hos alkydfärgserien vid utomhusexponering jämfört med artificiell åldring. Olika åldringsstadier behandlas var för sig.

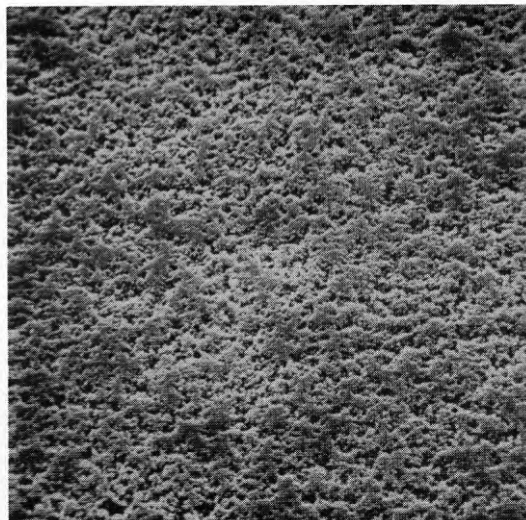
#### 3.2.1 Färgytornas mikromorfologi efter kort åldringstid

De icke åldrade färgerna har en mycket jämn ytstruktur och hög glans, som framgår av serien artificiellt åldrade alkydfärger (FIG. 21). Initialglansen hos färgerna för denna utomhuserie var 86 skaldelar enligt Gardner 60<sup>0</sup> glansmätare.

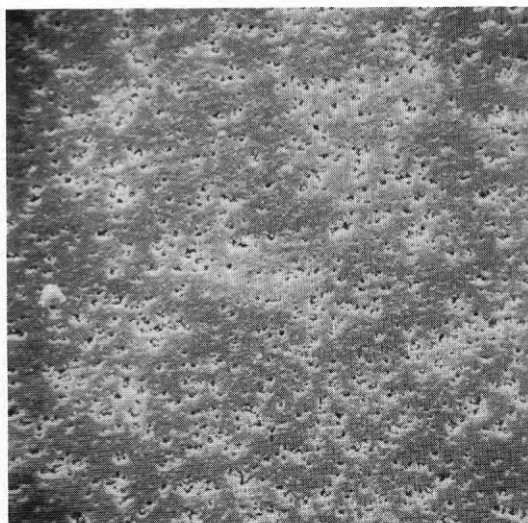
Redan efter 3 veckors åldring utomhus i Stockholm hade glansen minskat några enheter. Det tidigare beskrivna



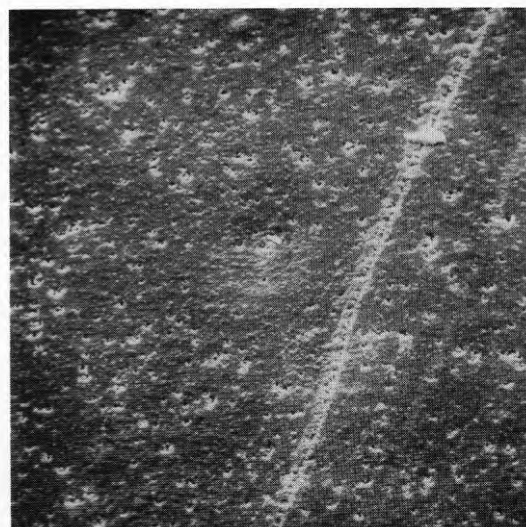
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



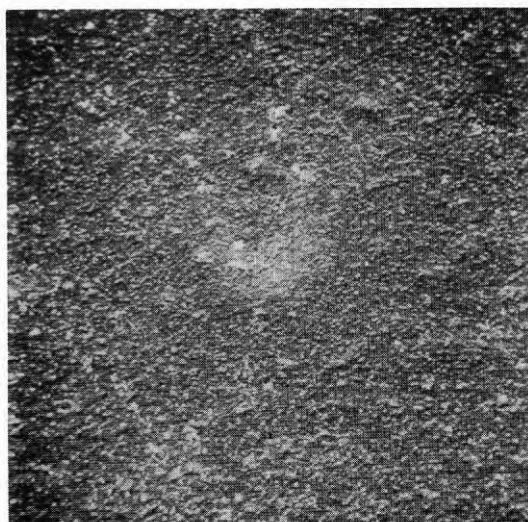
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 51 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 71 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 79 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

Fig. 13 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.

PVK = 15%.

Horisontell förstoring 770x

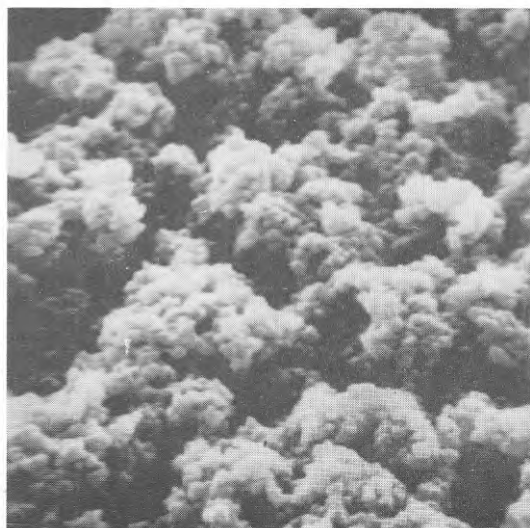
Färgerna exponerade 350 timmar

i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,

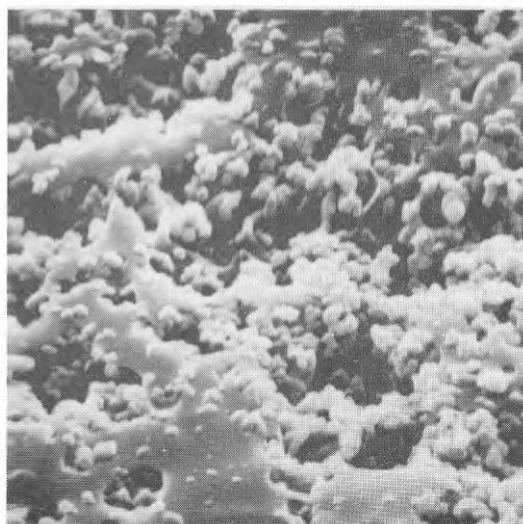
cykel : 102 minuter belysning

och 18 minuter vattenbesprutning

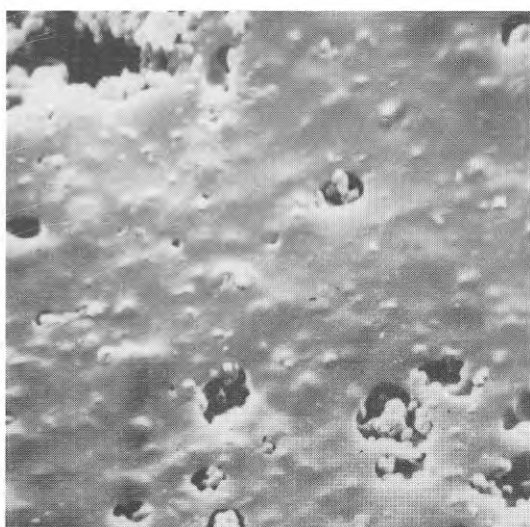
i mörker.



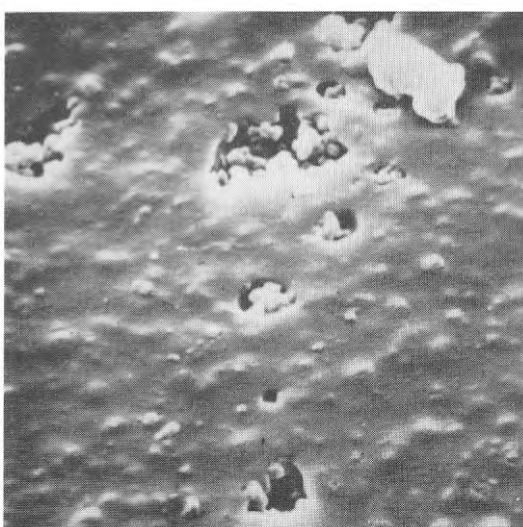
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



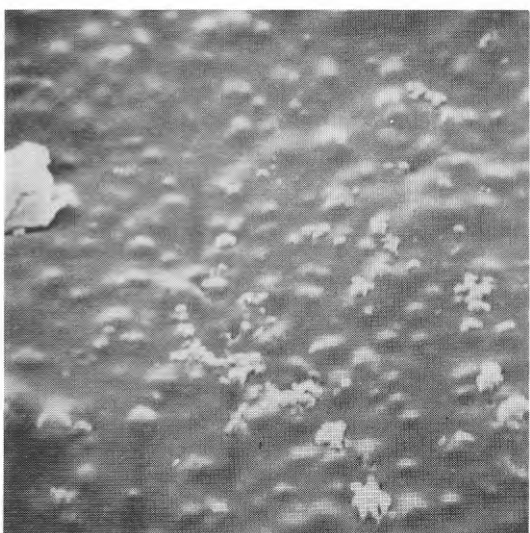
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 51 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 71 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 79 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

Fig. 14 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.

PVK = 15%.

Horisontell förstoring 7.700x

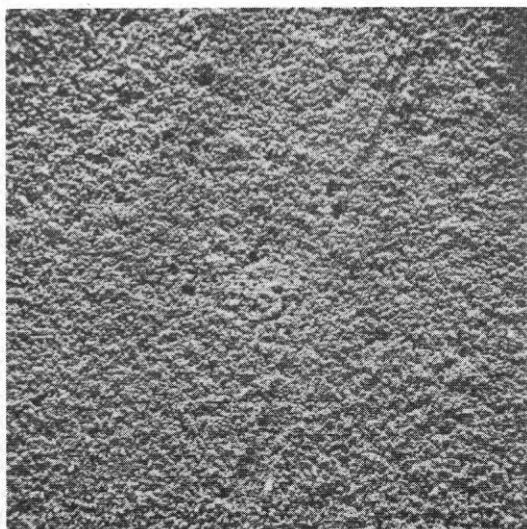
Färgerna exponerade 350 timmar

i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,

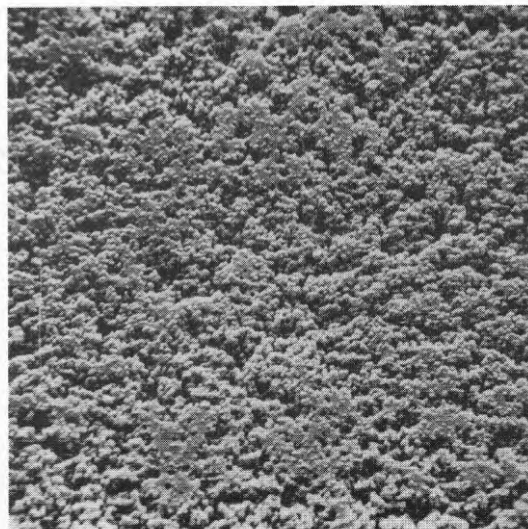
cykel : 102 minuter belysning

och 18 minuter vattenbesprutning

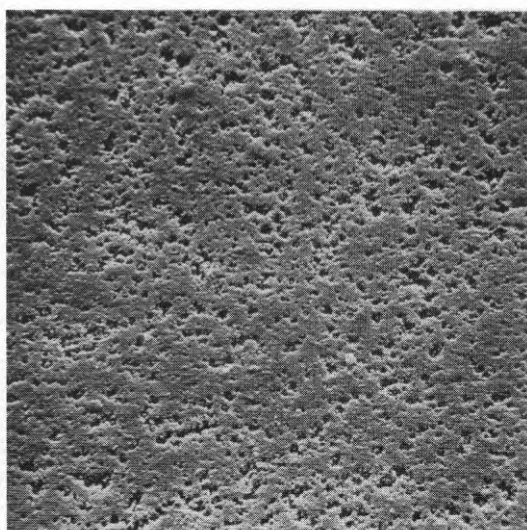
i mörker.



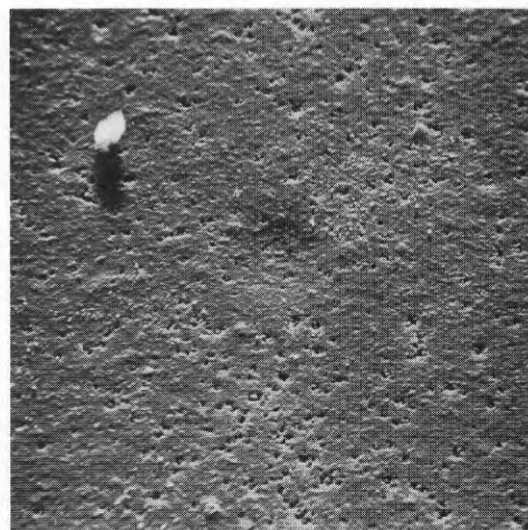
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 31 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 61 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 74 skaldelar

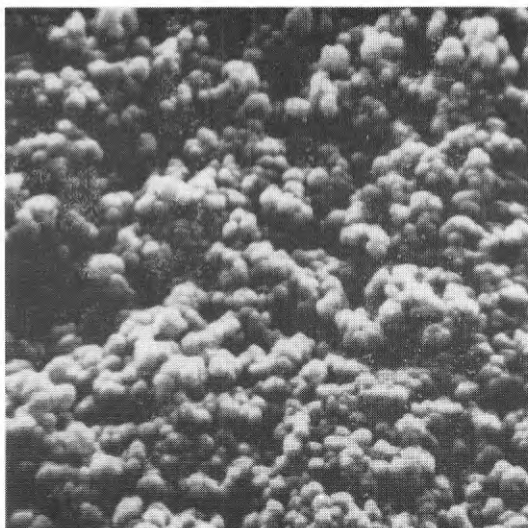


RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

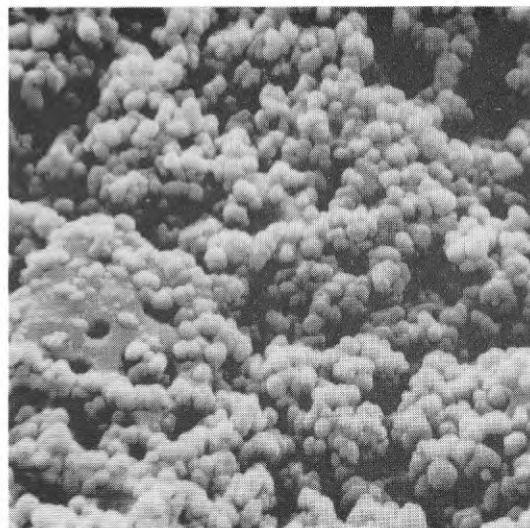
Fig. 15 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

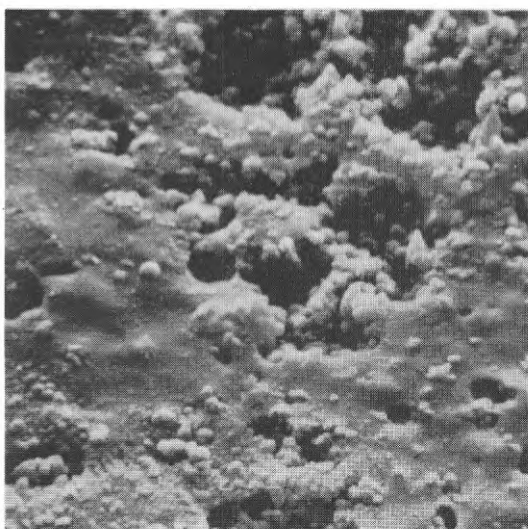
Horisontell förstoring 770x  
Färgerna exponerade 537 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



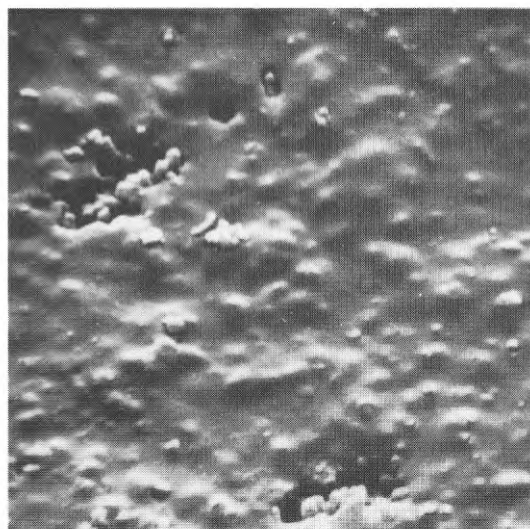
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



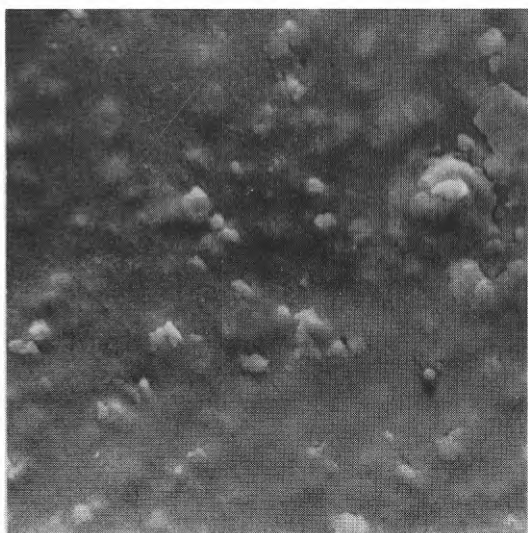
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 31 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 61 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 74 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 81 skaldelar

Fig. 16 Pigmenterad alkydlack

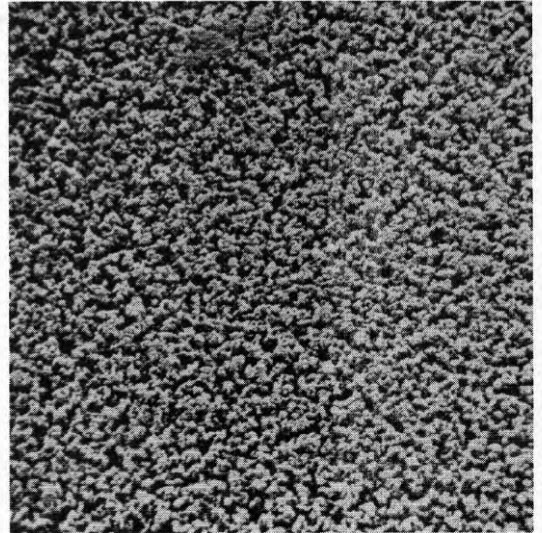
Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 537 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.

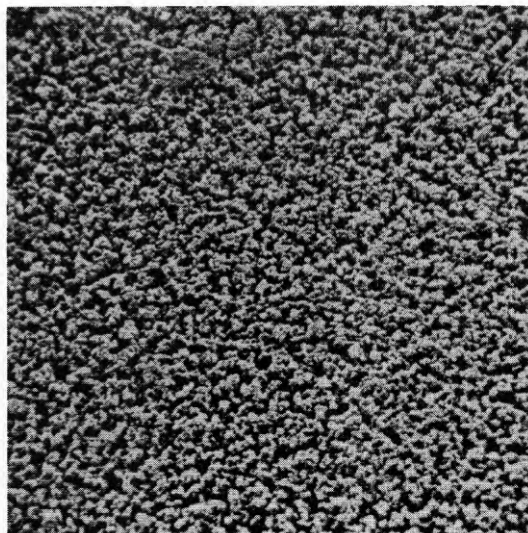




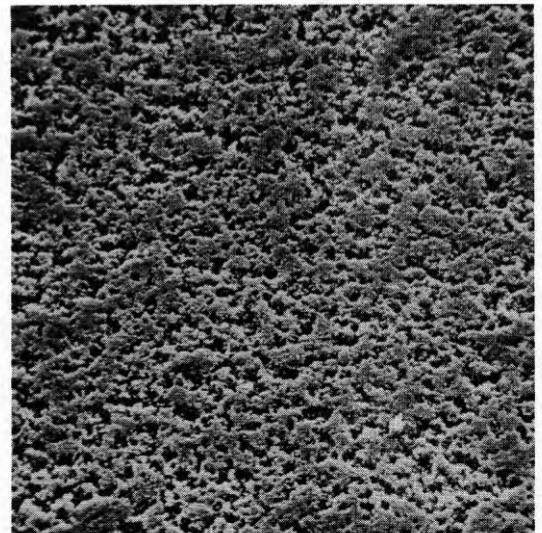
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



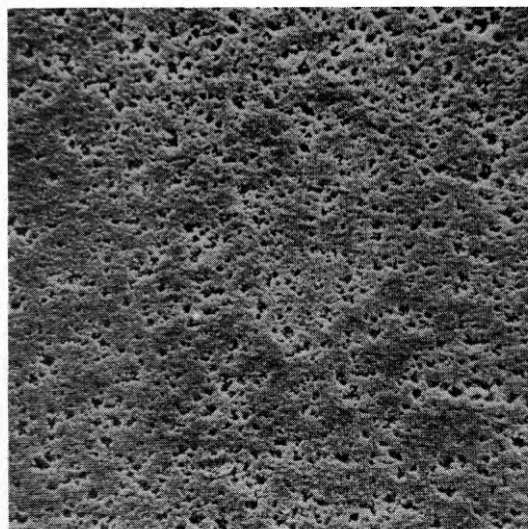
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 2 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 11 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 52 skaldelar

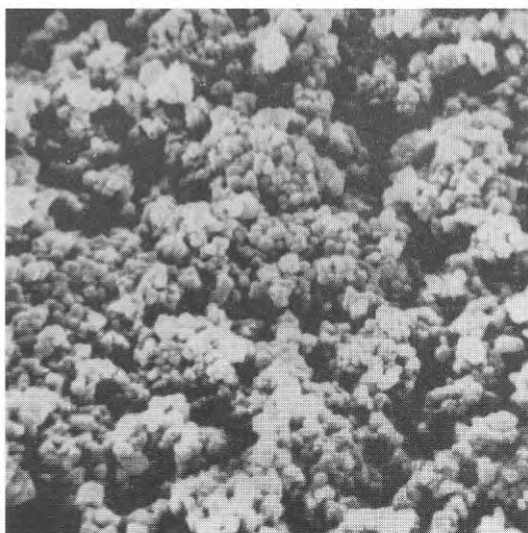


RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 79 skaldelar

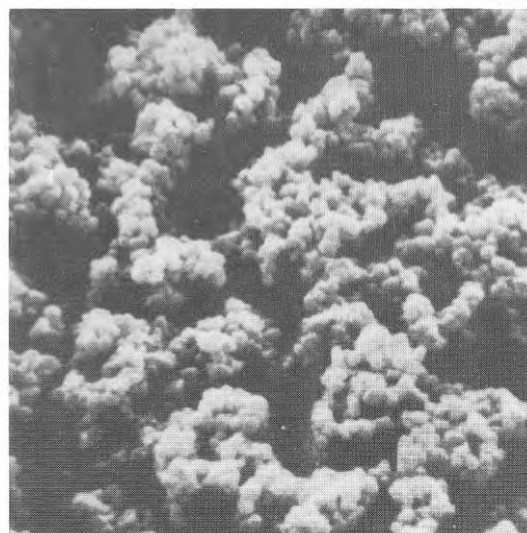
Fig. 17 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

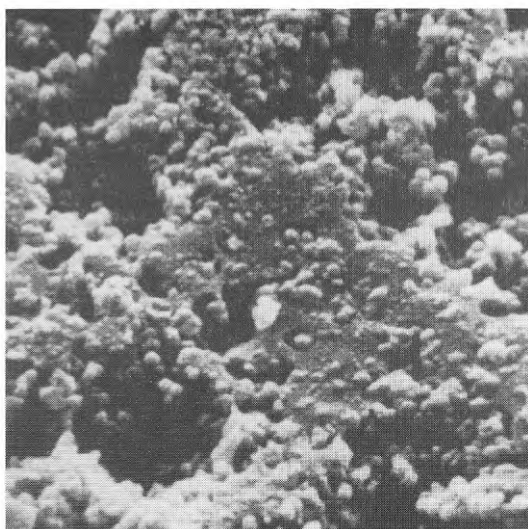
Horisontell förstoring 770x  
Färgerna exponerade 886 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.



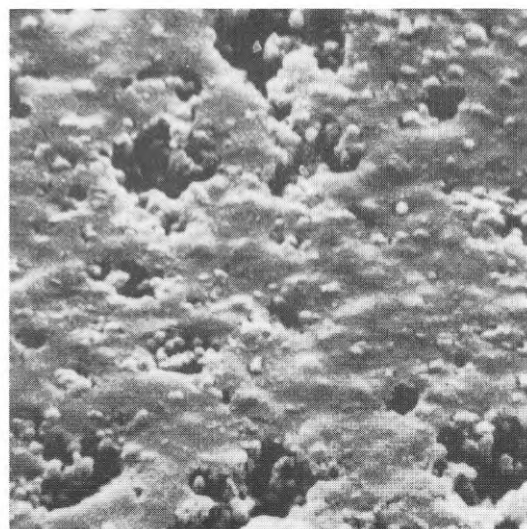
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 1 skaldelar



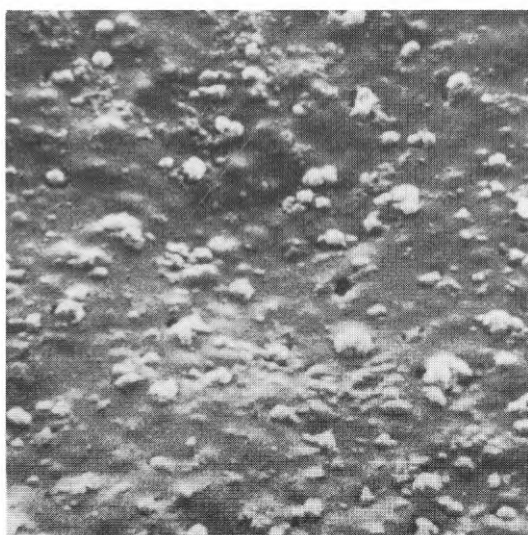
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 2 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 11 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 52 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 79 skaldelar

Fig. 18 Pigmenterad alkydlack

Kronos titandioxid RNCX och AV.  
PVK = 15%.

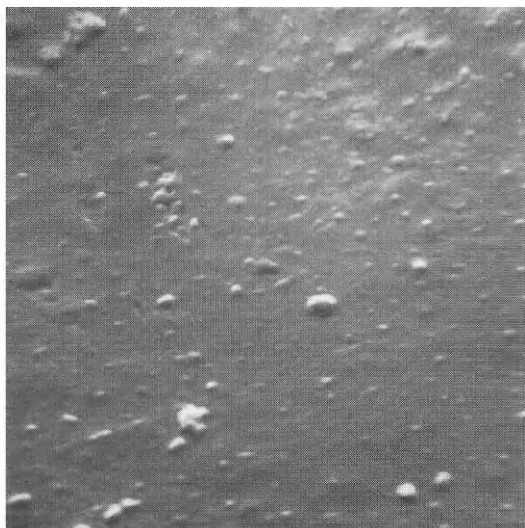
Horisontell förstoring 7.700x  
Färgerna exponerade 886 timmar  
i Atlas Weather-Ometer DMC - RC,  
cykel : 102 minuter belysning  
och 18 minuter vattenbesprutning  
i mörker.

fenomenet med svällning av vissa partier av bindemedel över nära ytan befintligt pigment kan verifieras för färgen som utsattes för åldring i januari 1969 (FIG. 19) och juli 1969 (FIG. 26). Svällningseffekten förefaller störst för den sommarexponerade färgen, som också minskat mest i glans. Bindemedlet täcker emellertid i stort sett pigmentkornen i bägge fallen. Vissa partiklar på ytan kan vara luftföroreningar.

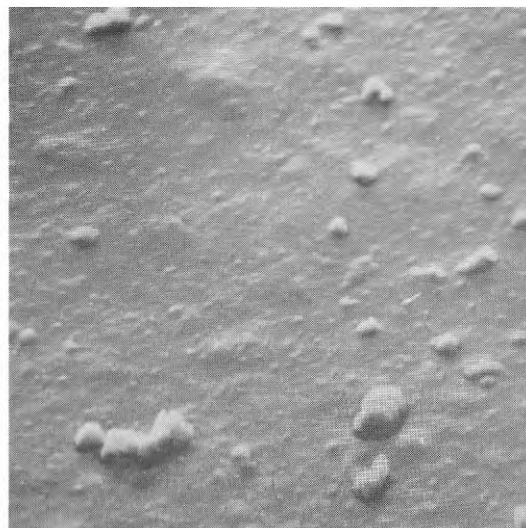
En intressant iakttagelse är de små mikrosprickor som uppträder redan efter 3 veckors utomhusexponering. Dylika sprickbildningar förekom endast i ett fall vid artificiell åldring, nämligen för färgen med pigmenteringen RNCX:AV=90:10 efter 85 timmars exponering i Weather-Ometer (FIG. 6). Sprickorna uppträder vid utomhusexponeringen för samtliga pigmentkombinationer utom RNCX:AV=50:50 vid 3 veckors vinterexponering (FIG. 19) men enbart för färgen RNCX:AV=70:30 vid 3 veckors sommarexponering (FIG. 26). Mikrosprickorna har emellertid ej inverkat menligt på färgytornas glans.

### 3.2.2 Porbildning

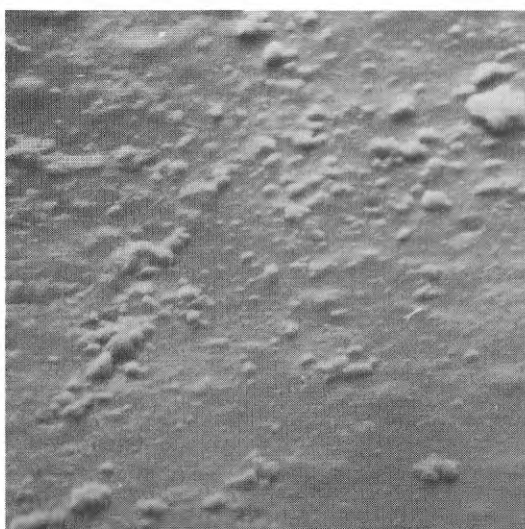
Efter 11 veckors utomhusexponering uppträder för första gången signifikanta begynnande erosionsfenomen i form av små porer på färgytan. För vinterexponerade proverna har porbildning inträffat för färgerna RNCX:AV=50:50 och 70:30 (FIG. 20) för sommarexponerade panelerna dessutom för färgen RNCX:AV=80:20 (FIG. 27). Glansen har ökat till över initialvärdet för vinterexponerade färgerna, frånsett färgen RNCX:AV=100:0, som uppvisar ganska djupa och stora sprickor, som kan ha uppstått vid provberedningen. Färgerna som utsattes i juli månad har emellertid blivit betydligt mattare, åtminstone de med hög halt anataspigment. Porbildningen beskrivs även senare under avsnitt 3.3.2 och 3.3.5.



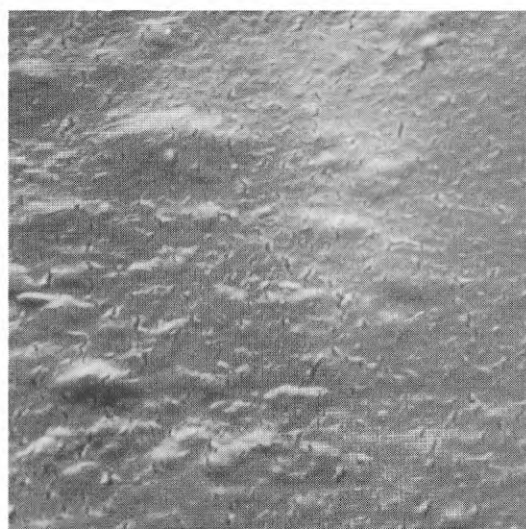
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 82 skaldelar



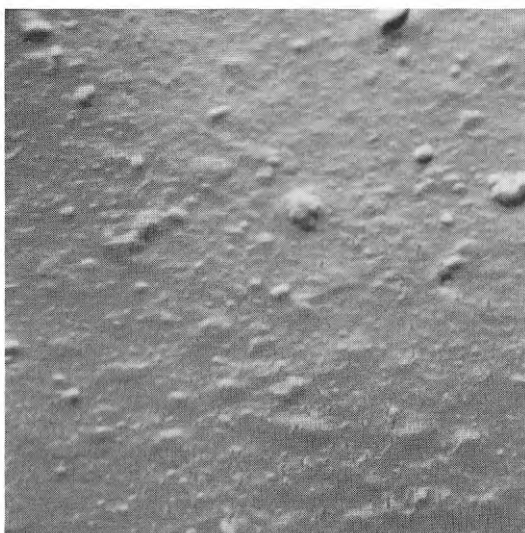
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 80 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 80 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 81 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 82 skaldelar

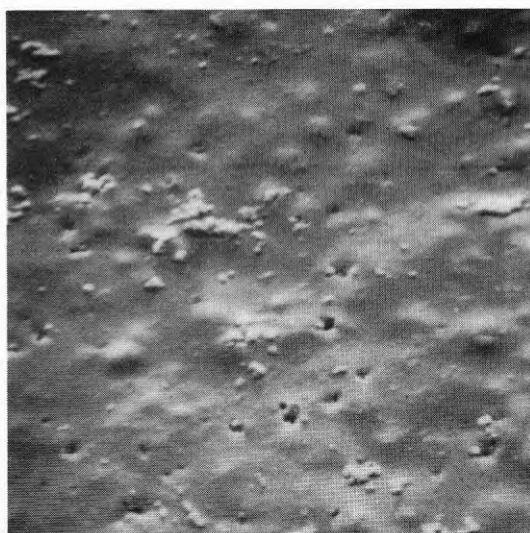
**Fig.19. Pigmenterad alkydlack.**

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

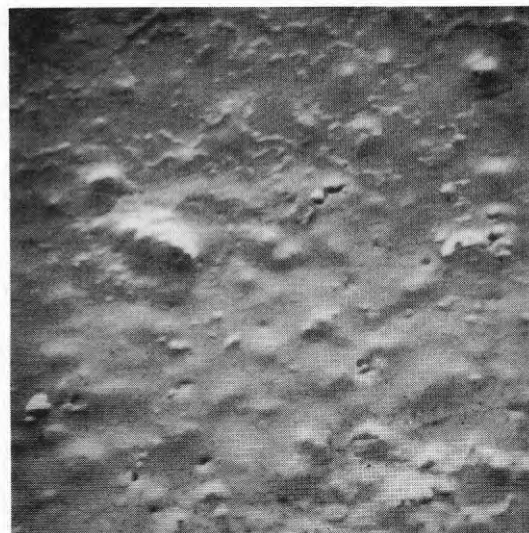
Förstoring : 7.700<sub>x</sub>

Färgerna exponerade utom-  
hus 3 veckor. Stadsklimat.

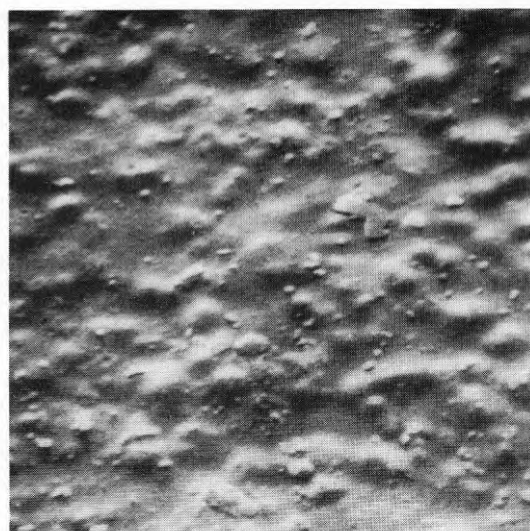
Start januari 1969.



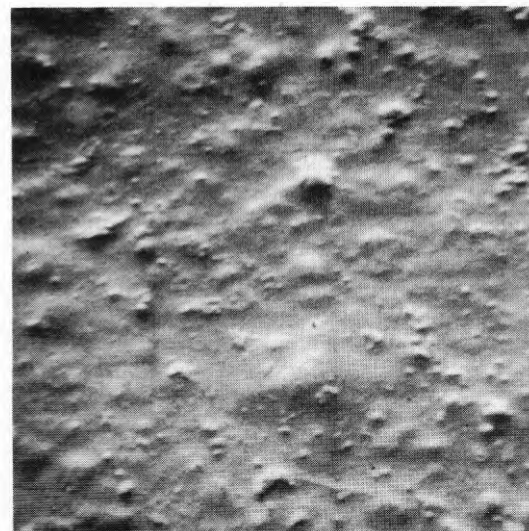
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 87 skaldelar



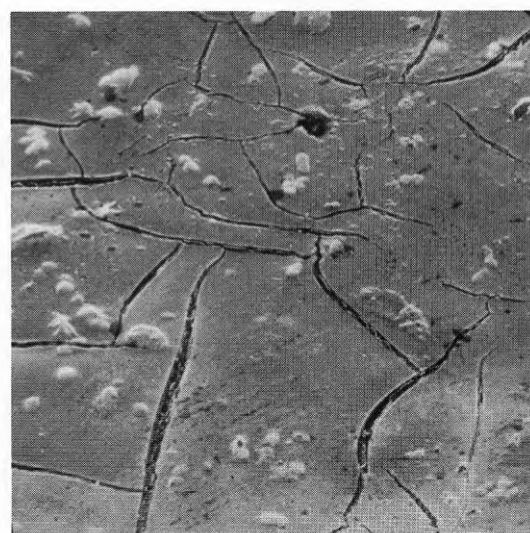
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 88 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 88 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 86 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 78 skaldelar

**Fig.20. Pigmenterad alkydlack.**

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 11 veckor. Stadsklimat.

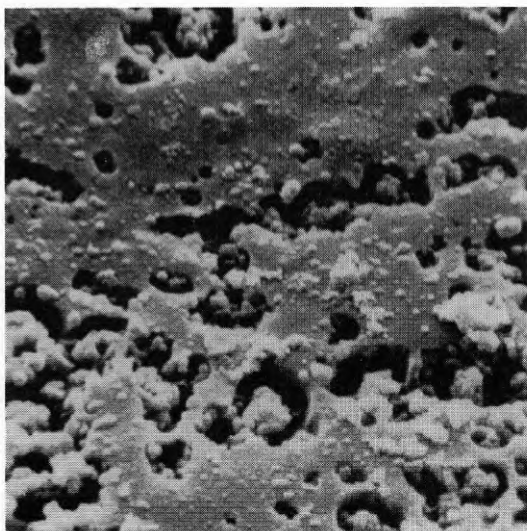
Start januari 1969.

### 3.2.3 Kritande färgytor

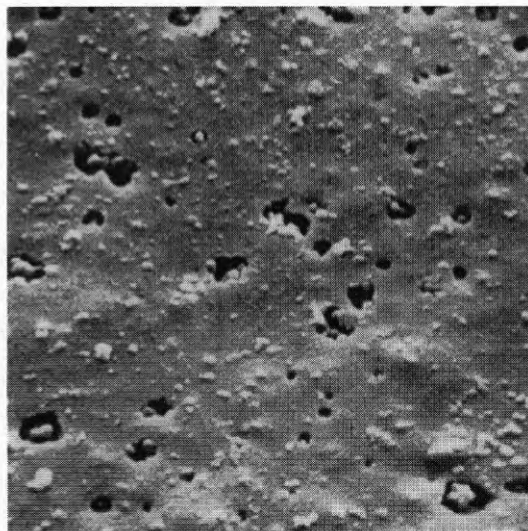
Färgen pigmenterad med RNCX:AV=50:50 har genomgått en kraftig förändring av ytans mikromorfologi efter 18 veckors utomhusexponering. Som framgår av FIG. 21 har de ursprungliga porerna förstörats och fördjupats. Vissa av dem har förenats till utbredda håligheter. Inuti dessa hålrum finns pigmentaggregat som vid mekanisk påverkan - radering med ett finger eller enligt standardmetoden med svart sammetsduk - kan frigöras från bindemedlet och ge upphov till kritning. Begynnande kritning anses uppkomma så snart man kan påvisa avskrapat pigment.

Efter 22 veckors exponering framträder mycket tydliga åldringsfenomen hos färgytorna. Exponeringen omfattar då även månaderna maj - juni. Av översiktsbilderna framgår att merparten av ytan hos färgen RNCX:AV=50:50 är helt perforerad (FIG. 22). Porernas antal per ytenhet minskar med minskande halt anataspigment. Färgen innehållande enbart rutilpigment är ännu helt fri från porer.

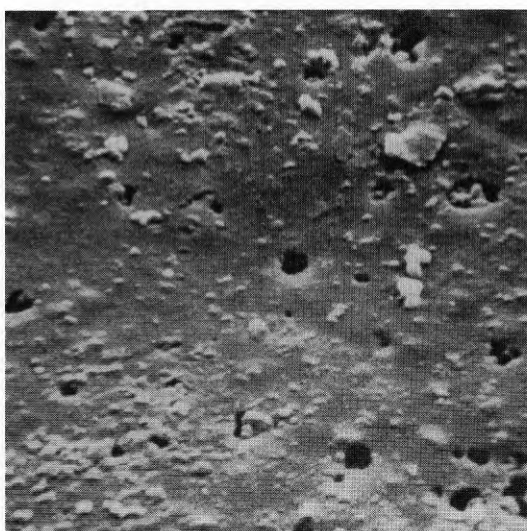
Detaljbilderna visar dessa porer under olika erosionsstadier beroende på färgernas olika kritningstendens (FIG. 23). Färgen RNCX:AV=50:50 uppvisar tämligen kraftig kritning. Detta åskådliggörs av bilden som visar fria pigmentkorn och pigmentaggregat, utan sammanhållande bindemedel. Hos färgen RNCX:AV=70:30 framträder ett stort antal större porer som täcker ca 50 % av ytan. Inuti dessa hålrum ligger pigmentaggregat som med en viss kraft kan frigöras. Härvidlag uppträder en begynnande svag kritning. För färgerna RNCX:AV=80:20 och 90:10 är endast en mindre del, ca 10 %, av det sammanhållande bindemedelshöljet genombrutet. Pigmentet ligger djupare i hålrummen och är bättre förankrat i färgen och ger ej upphov till kritning. Emellertid sker genom dessa fenomen en måttlig glansförlust som dock är mindre än för de



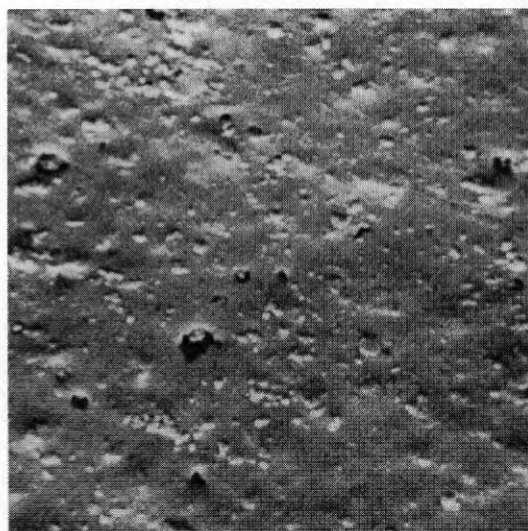
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 43 skaldelar



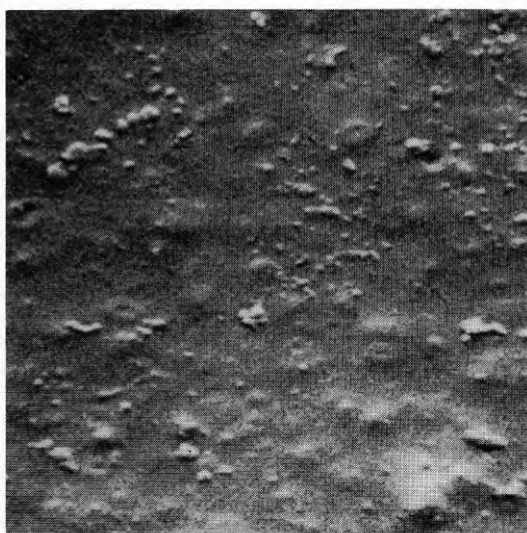
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 70 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 81 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 86 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 90 skaldelar

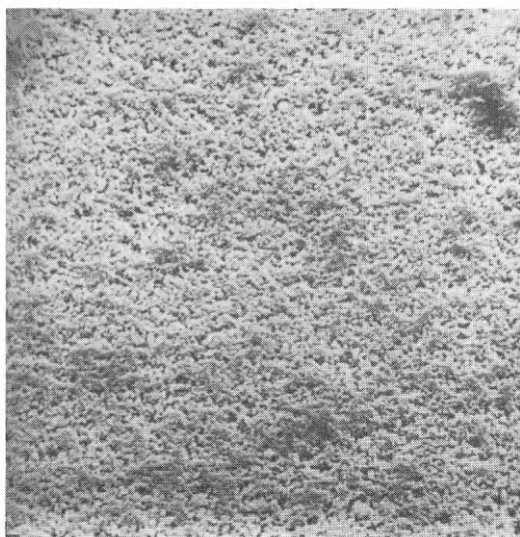
**Fig.21. Pigmenterad alkydlack.**

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

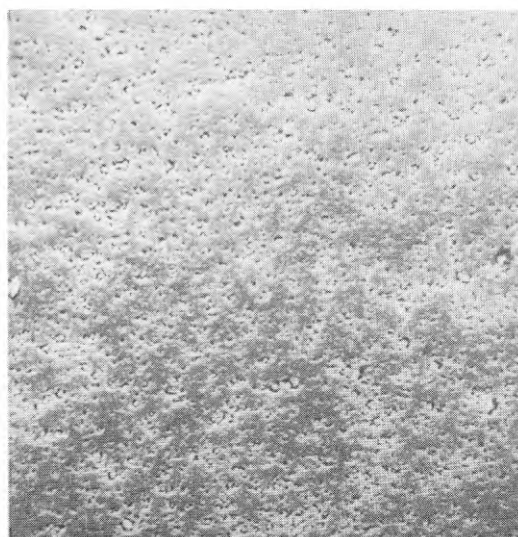
Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 18 veckor. Stadsklimat.

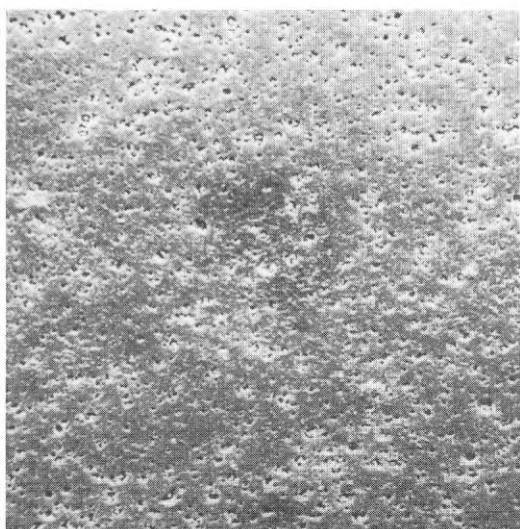
Start januari 1969.



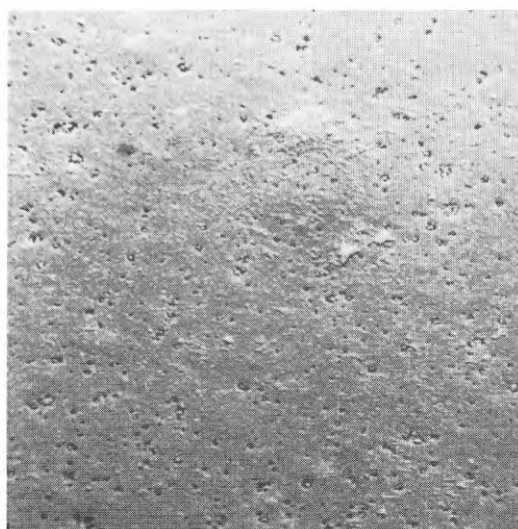
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 10 skaldelar



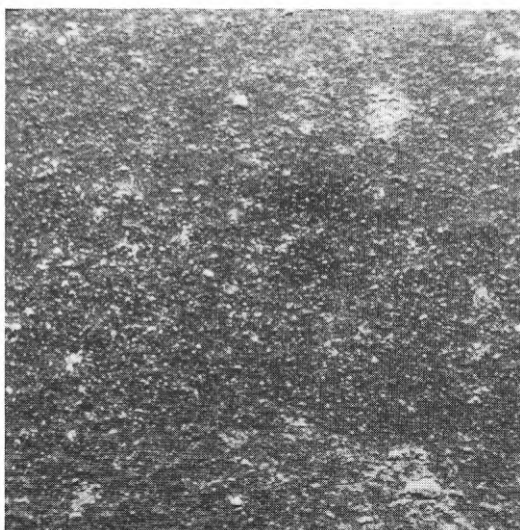
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 46 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 72 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 77 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 89 skaldelar

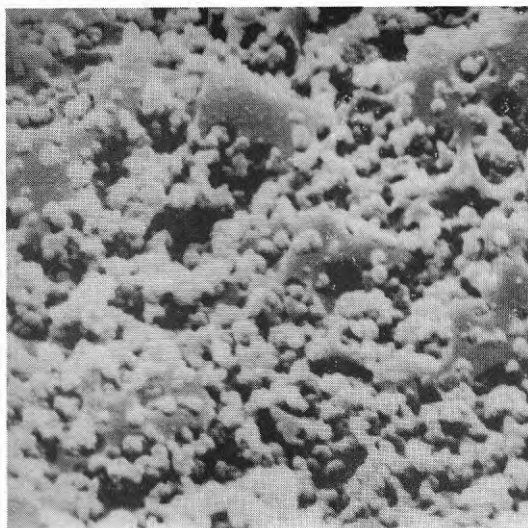
Fig.22. Pigmenterad alkydlack.

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

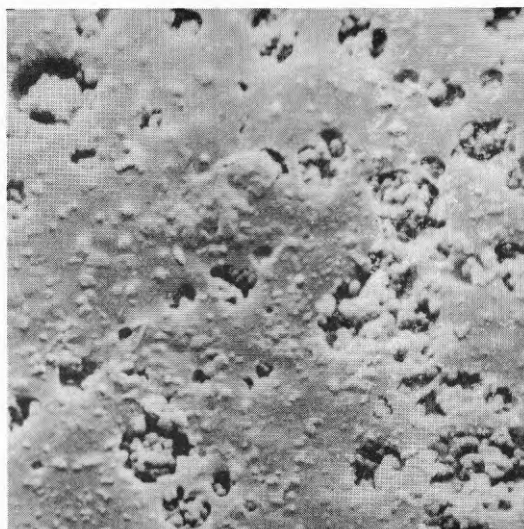
Förstoring : 770x

Färgerna exponerade utom-  
hus 22 veckor. Stadsklimat.  
Start januari 1969.

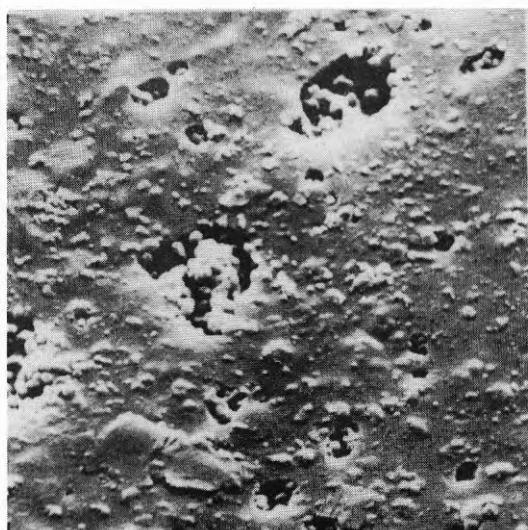




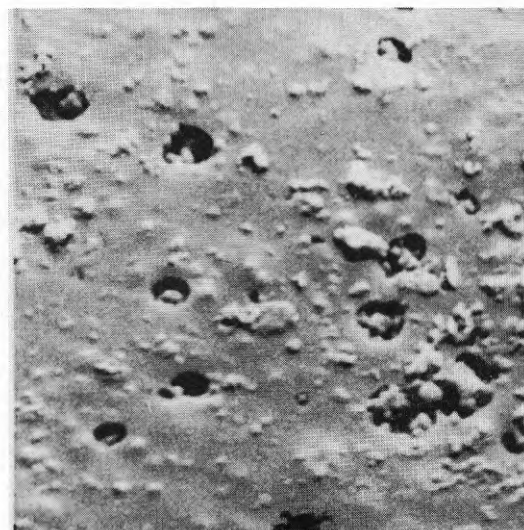
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 10 skaldelar



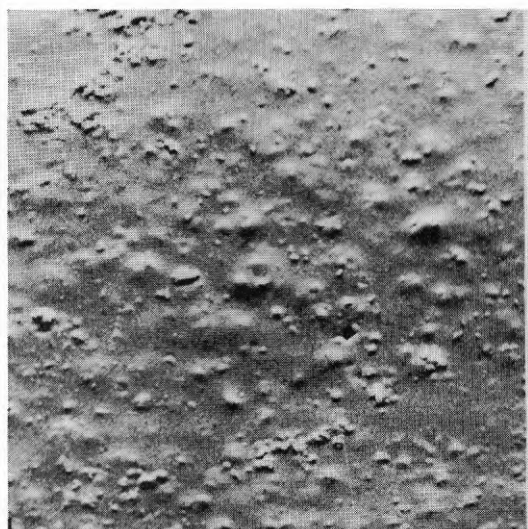
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 46 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 72 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 77 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 89 skaldelar

**Fig.23. Pigmenterad alkydlack.**

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 22 veckor. Stadsklimat.

Start januari 1969.

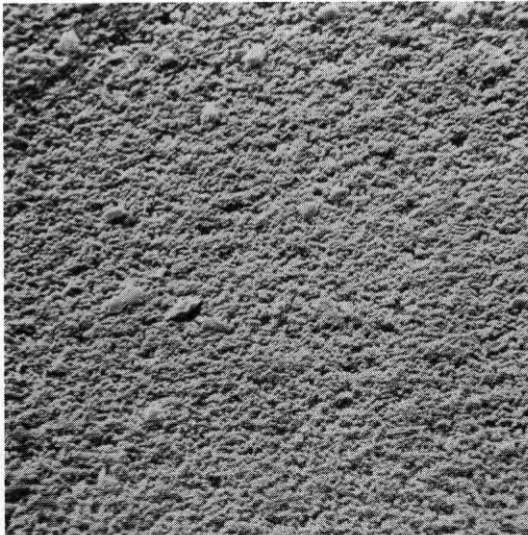
kritande ytorna. Färgen innehållande enbart rutilpigment är fortfarande intakt och har en mycket hög glans och mycket jämn yta.

Efter ytterligare 8 veckors exponering till totalt 30 veckors utomhusåldring har erosionen fortskridit lock i mindre hög grad på grund av solljusets minskade aktivitet på hösten (september - oktober). Enligt översiktsskildern (FIG. 24) och detaljbilden (FIG. 25) är ytan hos färgen RNCX:AV=50:50 helt uppluckrad och helt matt samt uppvisar en mycket kraftig kritning. Hos färgen RNCX:AV=70:30 har större delen av bindemedelshöljet eroderat bort som orsakat en kraftig nedmattning och en tämligen kraftig kritning. Hållrummens storlek har ökat hos färgen RNCX:AV=80:20. En viss nedmattning har skett men ingen kritning uppträder. Färgen RNCX:AV=90:10 har endast försämrats något beträffande glansen och en viss mikro-sprickbildning har uppträtt. Färgen med enbart rutilpigment är fortfarande intakt fränsett mycket små mikrosprickor.

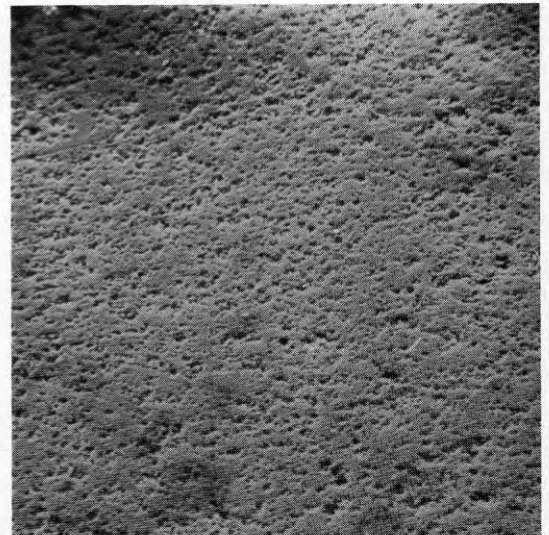
#### 3.2.4 Åldring vid olika årstider

En jämförelse mellan färgerna utsatta i slutet av januari och i början av juli 1969 efter 3 veckors åldringstid kan göras genom studium av mikromorfologi och glans (Fig. 19 och 26). Färgytorna exponerade under vinterveckorna har, som tidigare nämnts, högre glans men har i större omfattning mikrosprickor. Dessa kan ha uppstått genom större temperaturväxlingar och rörelser hos underlaget. Förmodligen sker en ökad sprickbildning vid en lägre luftfuktighet.

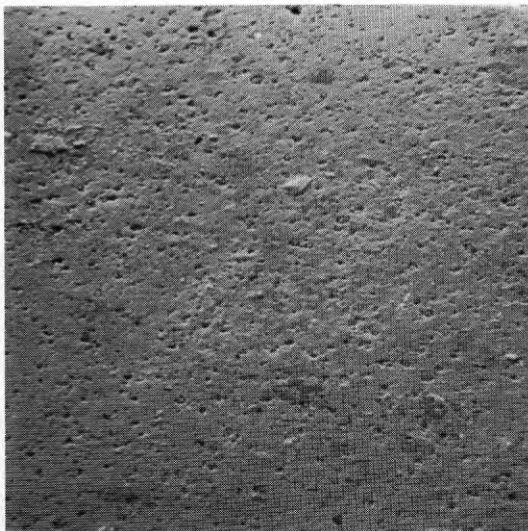
Svällningen av bindemedel över pigmentkornen som ligger nära färgytan förefaller ha skett i en större omfattning för de sommarexponerade proverna beroende på en högre solljusintensitet och större luftfuktighet vid denna årstid.



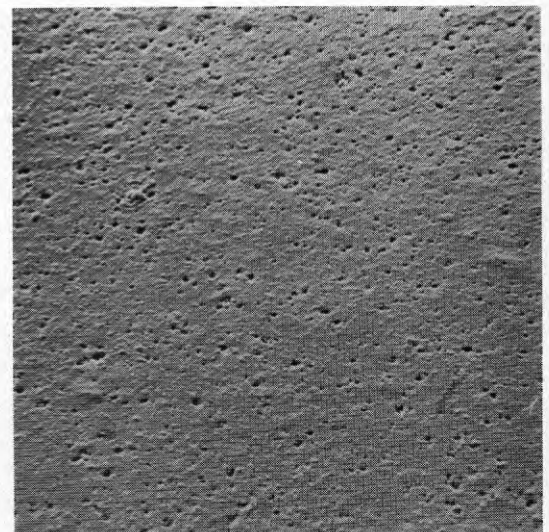
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 3 skaldelar



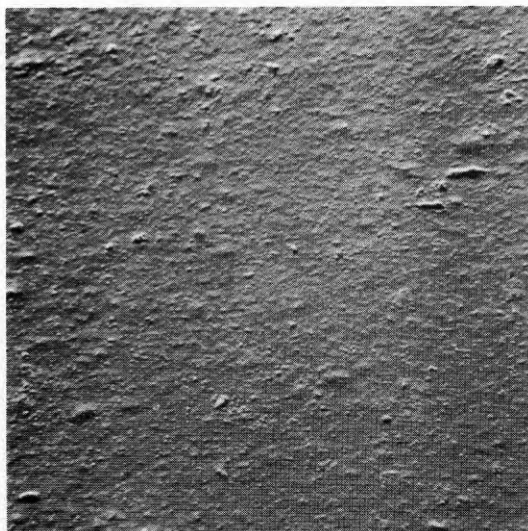
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 29 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 67 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 75 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 88 skaldelar

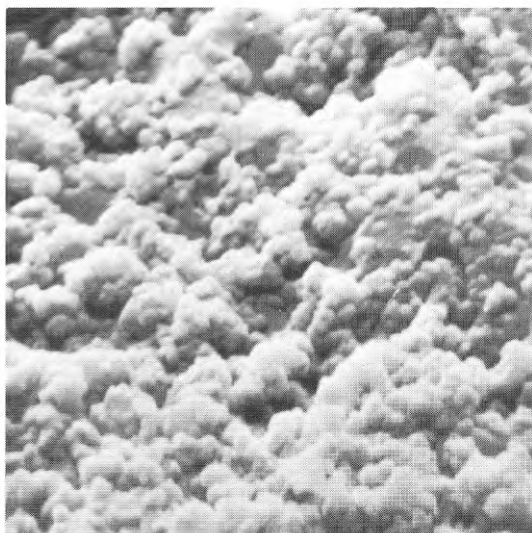
Fig.24. Pigmenterad alkydlack.

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

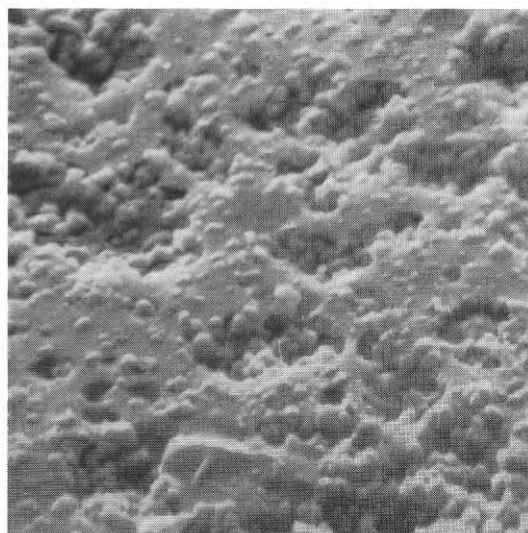
Förstoring : 770x

Färgerna exponerade utom-  
hus 30veckor. Stadsklimat.

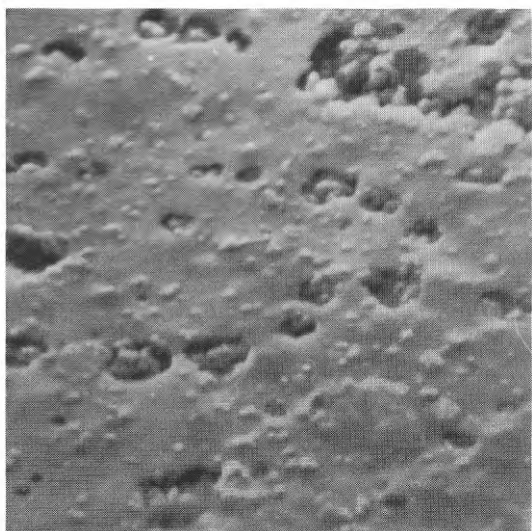
Start januari 1969.



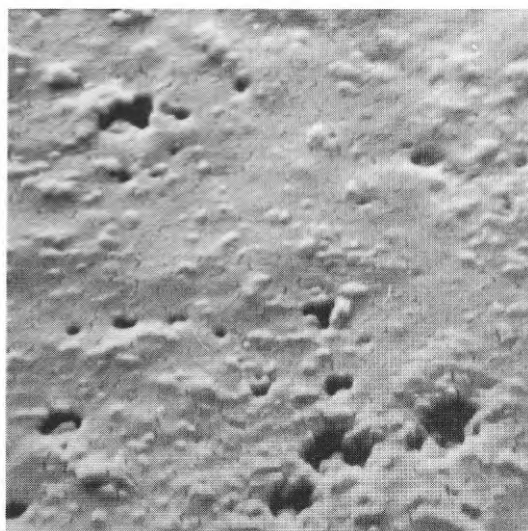
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 3 skaldelar



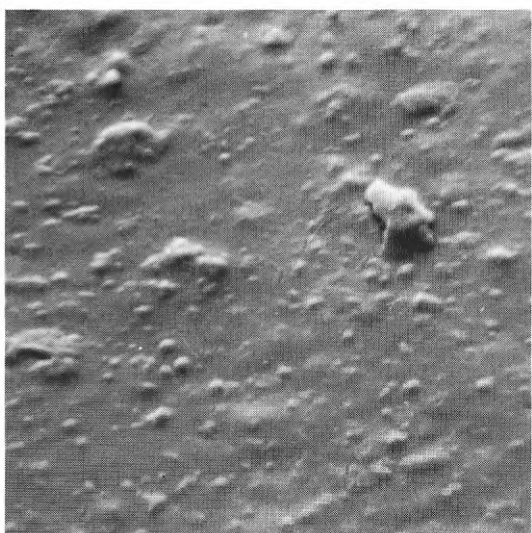
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 29 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 67 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 75 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 88 skaldelar

Fig.25. Pigmenterad alkydlack.

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 30 veckor. Stadsklimat.

Start januari 1969.

Man kan även jämföra en bedömning av 11 månaders utomhusexponering vid olika årstider (FIG. 20 och 27). I det förra fallet har exponeringen avslutats i början av juli, i det senare fallet i slutet av oktober. Glansen har ökat hos de förstnämnda färgerna och sprickbildningarna framträder ej längre hos färgerna RNCX:AV=70:30, 80:20 och 90:10, medan färgen 100:0 har fått större sprickor och minskad glans. Sprickorna kan ha slutit sig beroende på spänningsutjämnningar vid en högre luftfuktighet. Emellertid kan man ej helt försumma risken att sprickor uppstår vid provernas utstansning från en icke helt plan panel.

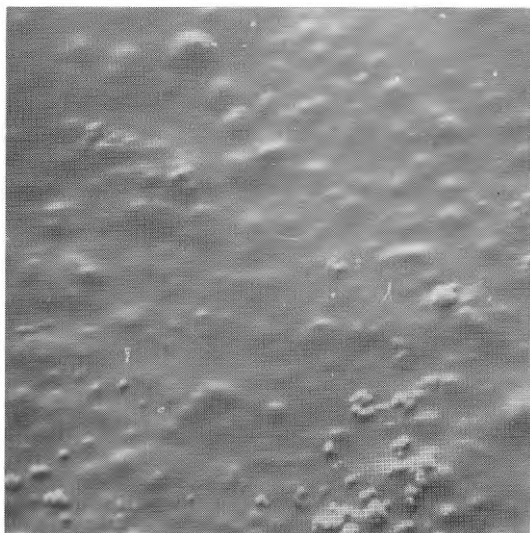
Färgerna som exponerats under sommar - höst har genomgått en kraftigare åldring som framgår av porbildningen (FIG. 9) samt den lägre glansen hos ytorna.

### 3.3 Mikromorfologi hos artificiellt

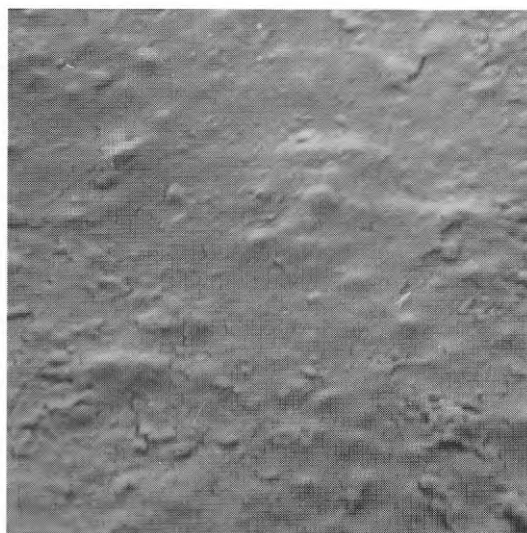
kontra naturligt åldrad alkydfilm

#### 3.3.1 Svällning och sprickbildning

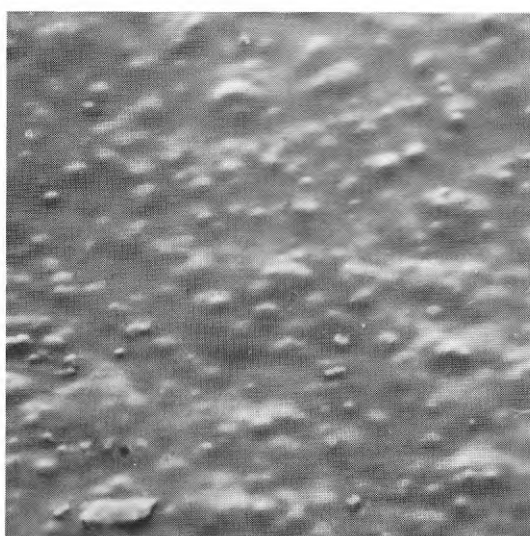
Den första åldringsfasen, som innebär en svällning av bindemedel över nära ytan befintligt pigment, är svår att värdera kvantitativt. Samma färgsystem som åldrats artificiellt i 22 respektive 44 timmar i Weather-Ometer (FIG. 3 och 4) visar ungefär samma ytfenomen som de utomhusåldrade färgerna (FIG. 19 och 20) efter 3 respektive 11 veckors vinter - vår-exponering och 3 veckors sommarexponering (FIG. 26). En viktig iakttagelse är emellertid de mikrosprickor som uppträder vid utomhusexponeringens begynnelsestadium. Dessa fenomen har ej tidigare påvisats i någon publikation. Det förefaller som om den torrare atmosfären vid utomhusåldringen skulle gynna sprickbildningen som undertrycks av högre luftfuktighet och vattenbesprutning vid den artificiella åldringen. Risken för att samtliga sprickor uppkommit vid provutstansningen är liten, då alla prov utstansats på likartat sätt.



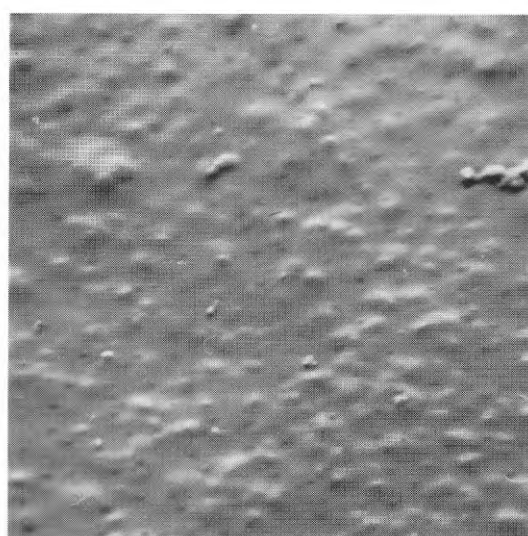
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 76 skaldelar



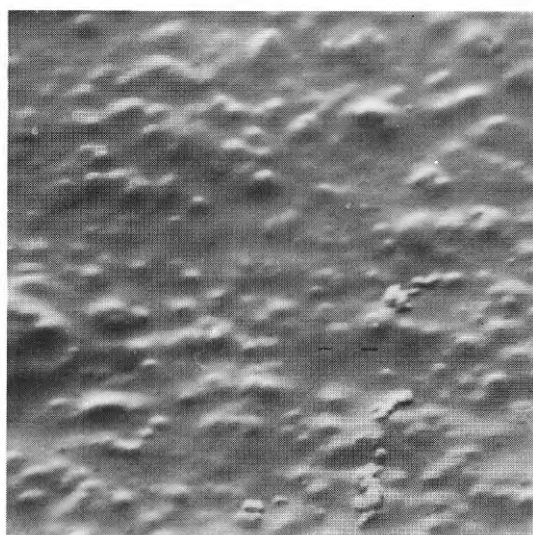
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 79 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 80 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 84 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 71 skaldelar

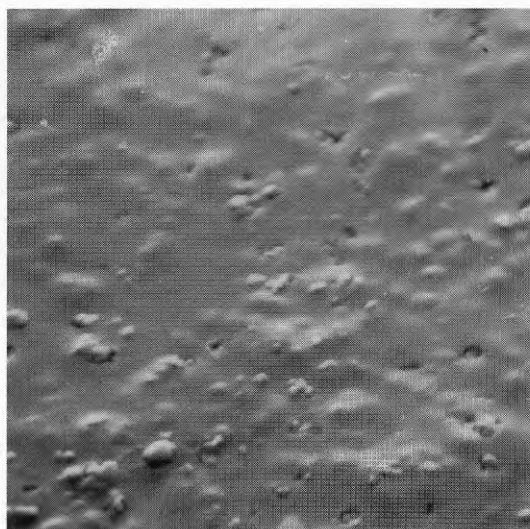
Fig.26. Pigmenterad alkydlack.

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

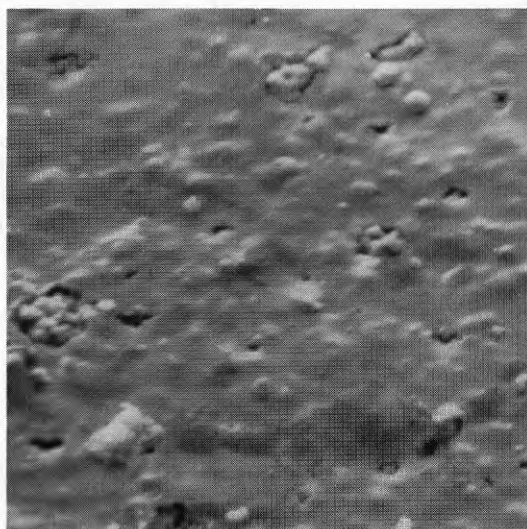
Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 3 veckor. Stadsklimat.

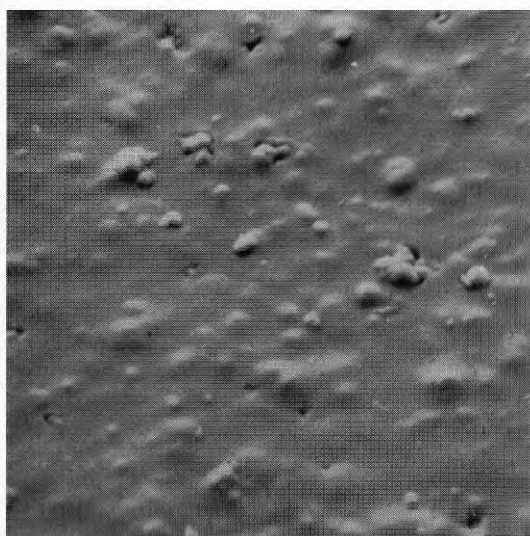
Start juli 1969.



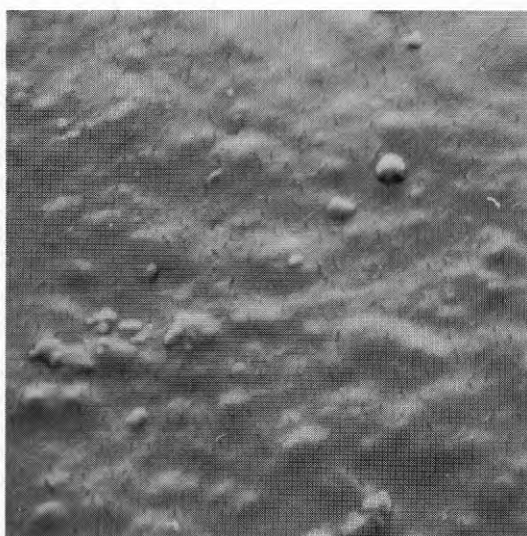
RNCX : AV 50:50  
Glansvärde 63 skaldelar



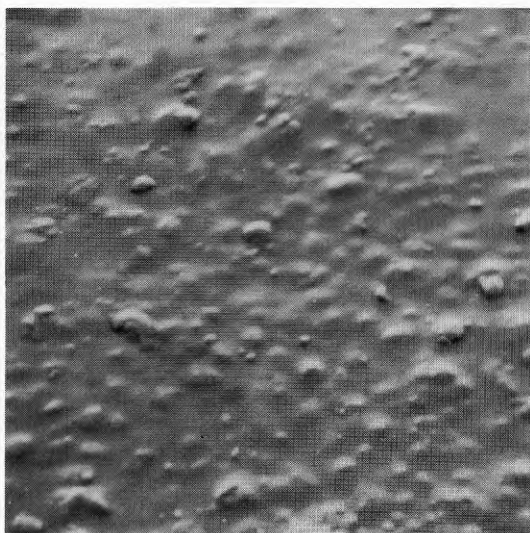
RNCX : AV 70:30  
Glansvärde 76 skaldelar



RNCX : AV 80:20  
Glansvärde 78 skaldelar



RNCX : AV 90:10  
Glansvärde 82 skaldelar



RNCX : AV 100:0  
Glansvärde 70 skaldelar

**Fig.27. Pigmenterad alkydlack.**

Kronos titandioxid RNCX och AV  
PVK = 15%.

Förstoring : 7.700x

Färgerna exponerade utom-  
hus 11veckor. Stadsklimat.

Start juli 1969.

### 3.3.2 Porbildning

Av undersökningen framgår att porer bildas i de färgskikt som innehåller de högsta halterna anataspigment efter 66 respektive 85 timmars artificiell åldring (FIG. 5 och 6). Vid naturlig utomhusexponering uppträder liknande porer tidigast efter c:a 11 veckor enligt FIG. 20 och 27. De små porerna har vid den artificiella åldringen något jämnare och mer upphöjda kanter än vid utomhusåldringen. Denna jämnhet kan bero på att den artificiellt åldrade färgen är mer elastisk genom att depolymerisationsreaktioner överväger och/eller att en sänkt glastemperatur erhålles genom ökad mjukgöring på grund av högre luftfuktighet och vattenbesprutning. Begynnande porbildning anges även i diagrammen (FIG. 28-32).

### 3.3.3 Begynnande kritning

Av de artificiellt åldrade färgerna visade RNCX:AV=50:50 en mycket svag kritning efter 197 timmars exponering (FIG. 10). Detta motsvaras av den begynnande kritningen hos samma färg efter 18 veckors utomhusexponering (FIG. 21). För färgen RNCX:AV=70:30 uppträder begynnande kritning efter 350 timmars artificiell åldring (FIG. 14) och efter 22 veckors utomhusexponering (FIG. 22 och 23). En jämförelse av mikromorfologin visar att de utomhusexponerade kritande färgytorna innehåller fler enstaka lösa pigmentkorn än de artificiellt åldrade färgerna. Orsaken kan vara att dessa korn spolats bort med en större kraft vid en vattenbesprutning i Weather-Ometer än vid en naturlig regnskur. Tidpunkten för begynnande kritning anges även i diagrammen (FIG. 28 och 29).

### 3.3.4 Kraftig kritning

Ytorna blir kraftigt kritande när mer än 50 % av det skyddande bindemedelshöljet har eroderat bort vid



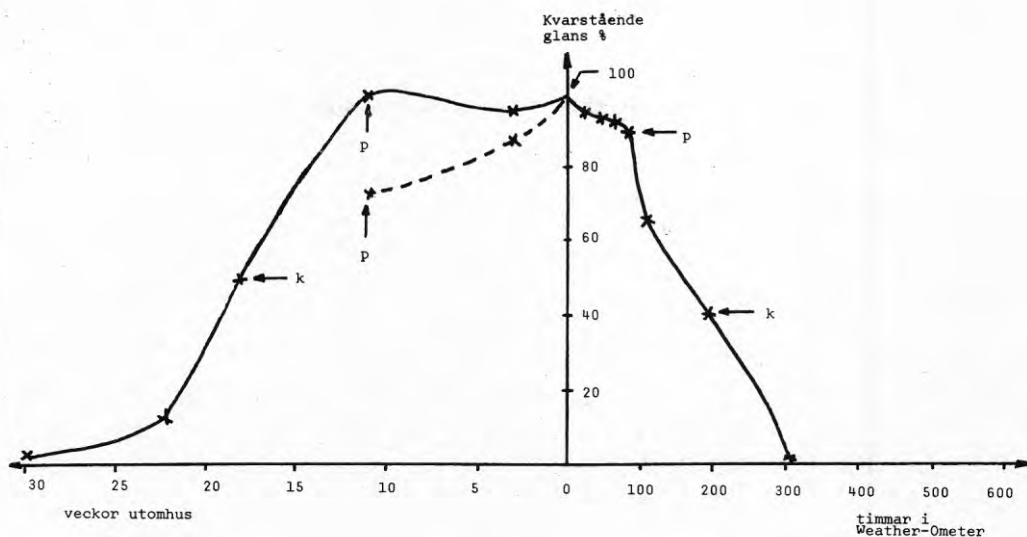


Fig. 28. Glansretention.

Färg: RNCX:AV = 50:50

- - - = exp. start juli

p = begynnande porbildn.

k = begynnande kritning

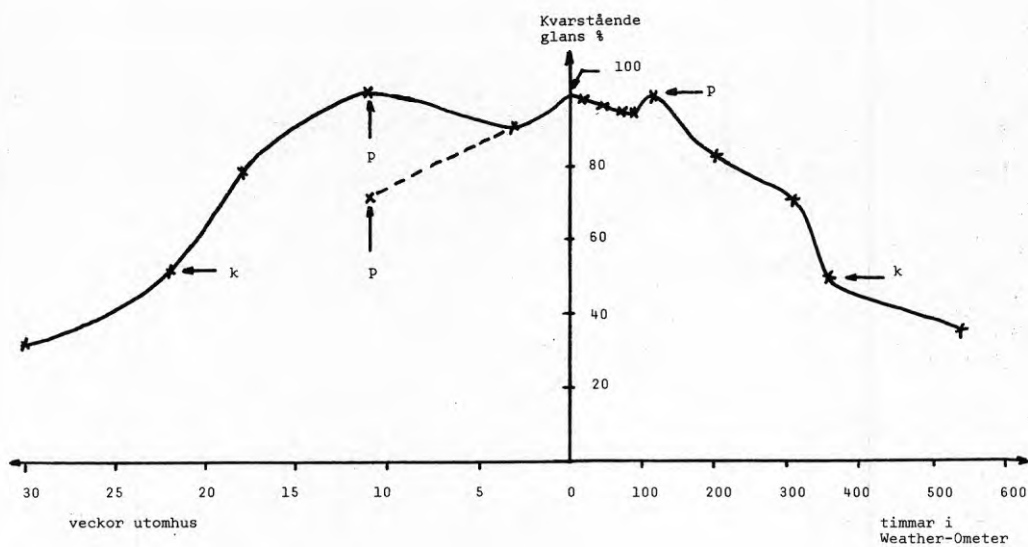


Fig. 29. Glansretention.

Färg: RNCX:AV = 70:30

- - - = exp. start juli

p = begynnande porbildn.

k = begynnande kritning

åldringen, samtidigt sker en mycket markant glansnedgång. En helt matt yta med glansvärde under 5 enheter har praktiskt taget förlorat allt på ytan skyddande bindemedel och pigmentkornen lösgörs mycket lätt, t. ex. av kraftigt regnpåslag. En dylik yta och matthet uppträder första gången hos den minst väderbeständiga färgen (RNCX:AV=50:50) efter c:a 300 timmars artificiell åldring (FIG. 11 och 12). Samma färg uppnår vid naturlig åldring utomhus denna nedbrytningsgrad efter c:a 30 veckor (FIG. 24).

Erosionsförloppet förefaller vara tämligen likartat med tanke på ytornas mikromorfologi för de bägge åldringssätten. En skillnad kan emellertid iakttagas beträffande kompaktheten hos de frigjorda pigmentkornen och aggregaten. Vid artificiell åldring fås en mer lucker struktur än vid naturlig åldring, som framgår vid en jämförelse för färgen RNCX:AV=50:50 (FIG. 11, 13 och 25). Bilderna av ytmorfologin styrker tidigare skisserad hypotes om en bildning av vattenlösliga nedbrytningsprodukter som upplöses och spolats bort vid vattenbesprutningen i Weather-Ometer. Vid den naturliga utomhusåldringen kan dessa produkter kvarhållas en längre tid mellan de olika pigmentaggregaten på färgytan.

### 3.3.5 Glansretention - porbildning - kritning

Som mått på glansretention har i diagrammen avsatts procentuell kvarvarande glans efter olika åldringstid såväl i Weather-Ometer som utomhus (FIG. 28-32). Dessa diagram åskådliggör, förutom den avsedda skillnaden i glansretention för färgserien, skillnader i nedmattningsförlopp vid naturlig och artificiell åldring. Den vid c:a 11 veckor uppträdande glansökningen vid utomhusexponeringen är anmärkningsvärd. Sådan ökning i glans upp till och över ursprunglig glans förekommer endast i enstaka fall vid artificiell åldring.

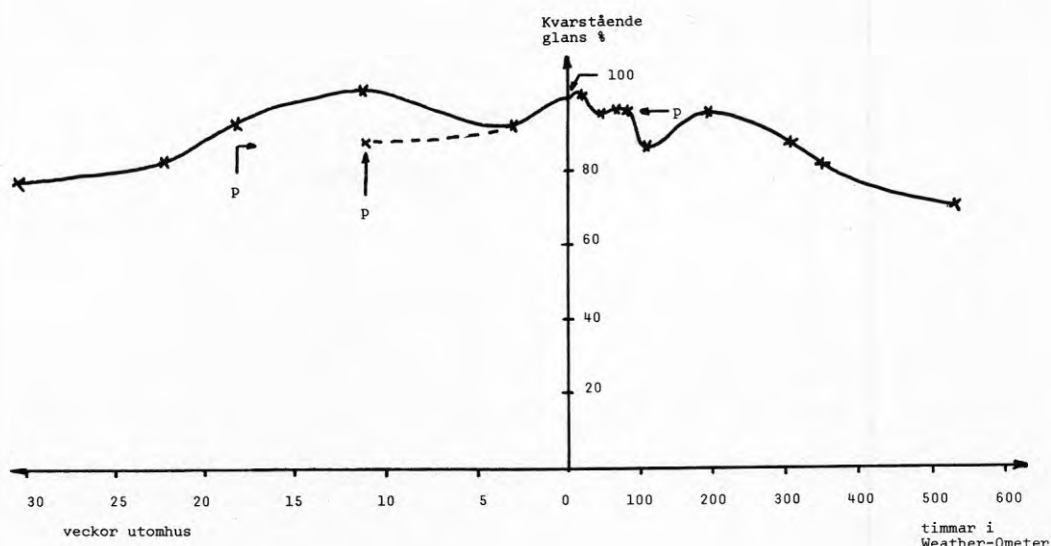


Fig. 30. Glansretention.

Färg: RNCX:AV = 80:20  
 - - - = exp. start juli  
 p = begynnande porbildn.

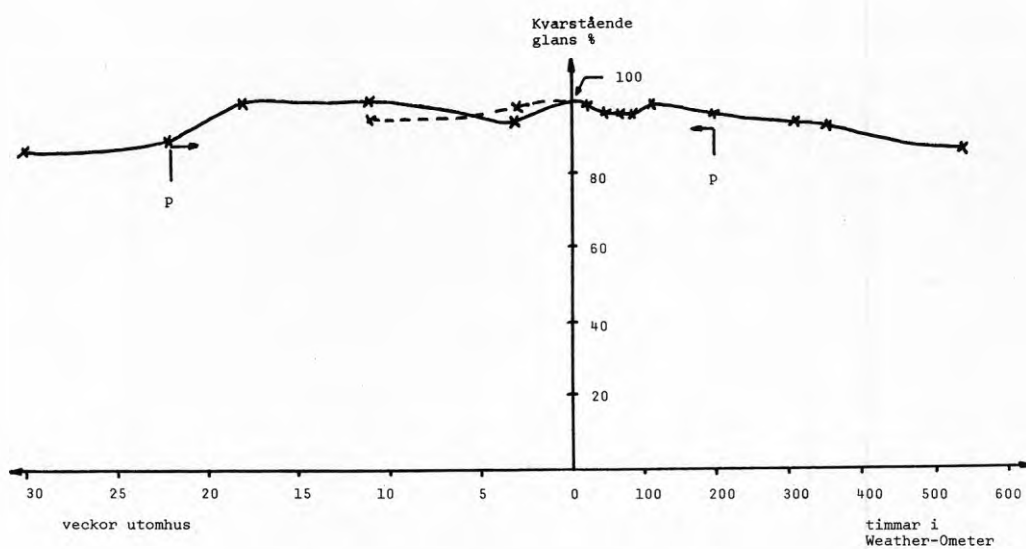


Fig. 31: Glansretention.

Färg: RNCX:AV = 90:10  
 - - - = exp. start juli  
 p = begynnande porbildn.

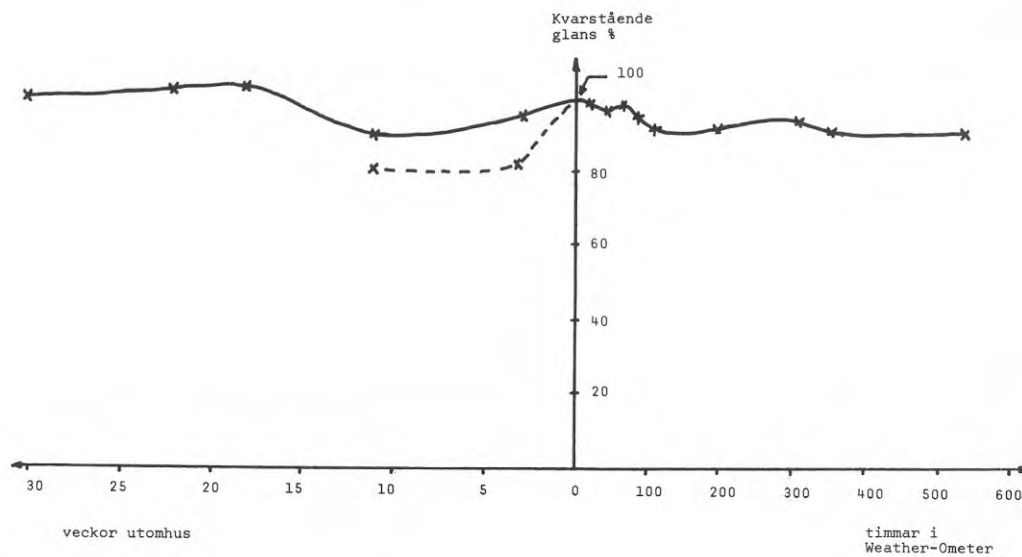


Fig. 32. Glansretention.

Färg: RNCX:AV = 100:0

- - - = exp. start juli

Eljest förekommer vid bägge åldringssätten maxima och minima. Den streckade kurvan visar glansförloppet vid den utomhusexponering som startade på sommaren. Glansnedgången är i de flesta fall kraftigare vid denna sommarexponering.

Glansökningen kan orsakas av en utjämnande erosion av ytan, exempelvis för färgen RNCX:AV=70:30 (FIG. 6 och 8), varvid den jämnare ytan kompenserar den uppkomna porbildningen beträffande glanssegenskaperna. En annan orsak till glansökningen kan vara uppkomsten av någon ytbeläggning - vatten - eller oljehinna vid utomhusexponeringen - som ej kan åskådliggöras då densamma avdunstar vid metallbeläggningen i vakuum.

En intressant iakttagelse har noterats när man i glanskurvorna utmärker de tidpunkter, då man med hjälp av mikroskopundersökningen upptäcker begynnande porbildning i färgskiktet (FIG. 28-32). Färgen RNCX:AV=100:0 (FIG. 32) uppvisar ingen porbildning vid detta porbildningsstadium. Som noterats med en vinkelpil (FIG. 30 och 31) har den begynnande porbildningen för dessa ytor startat vid en tidigare tidpunkt än vid den aktuella provtagningen.

Begynnande kritning har även utmärkts för de berörda färgerna (FIG. 28 och 29). I första fallet är glanskurvan starkt nedåtgående, i andra fallet sker en utplaning av kurvan. Begynnande kritning sker för mellan 40 och 50 % resterande glans. Mikroskopbilderna visar då pigmentaggregat som är fria från sammanhållande bindemedel.

### 3.4 Aldring av vissa kommersiella färgtyper och plaster

#### 3.4.1 Olika färgtypers glansretention

De olika färgernas glansvärden i skaldelar har upp-

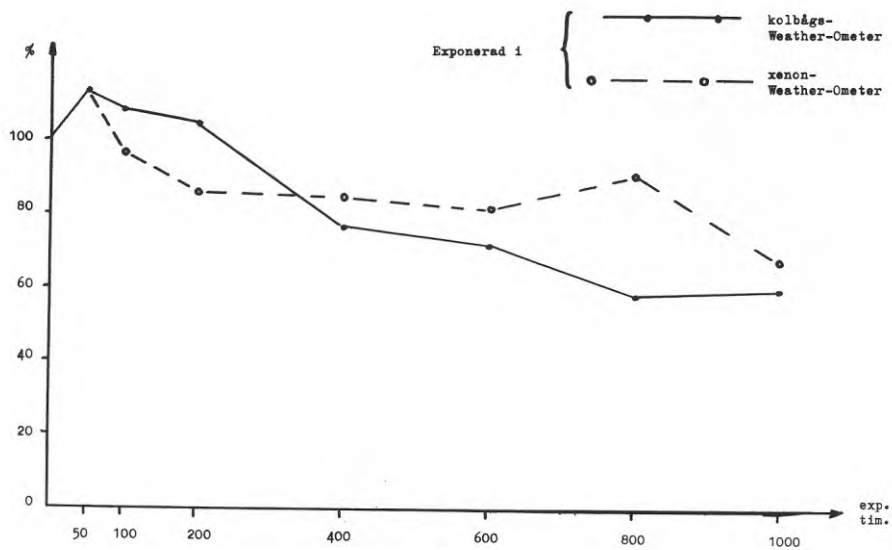


Fig. 33. Kvarvarande glans.  
PVA-latexfärg.

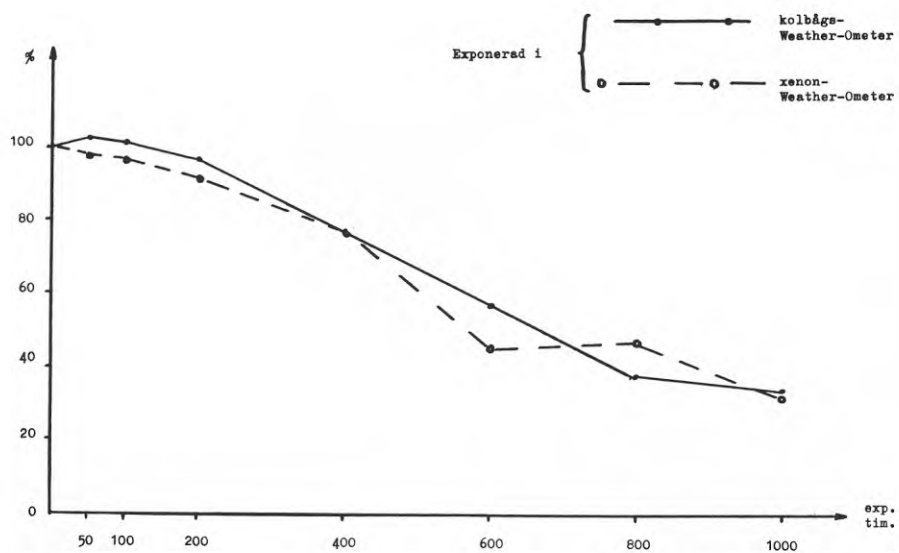


Fig. 34. Kvarvarande glans.  
Akrylat-latexfärg.

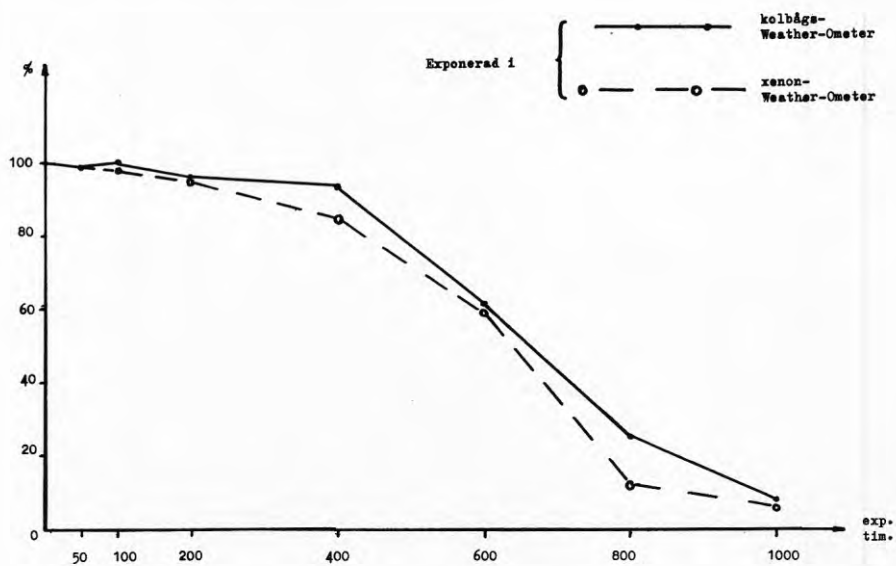


Fig. 35. Kvarvarande glans.  
Epoxilackfärg.

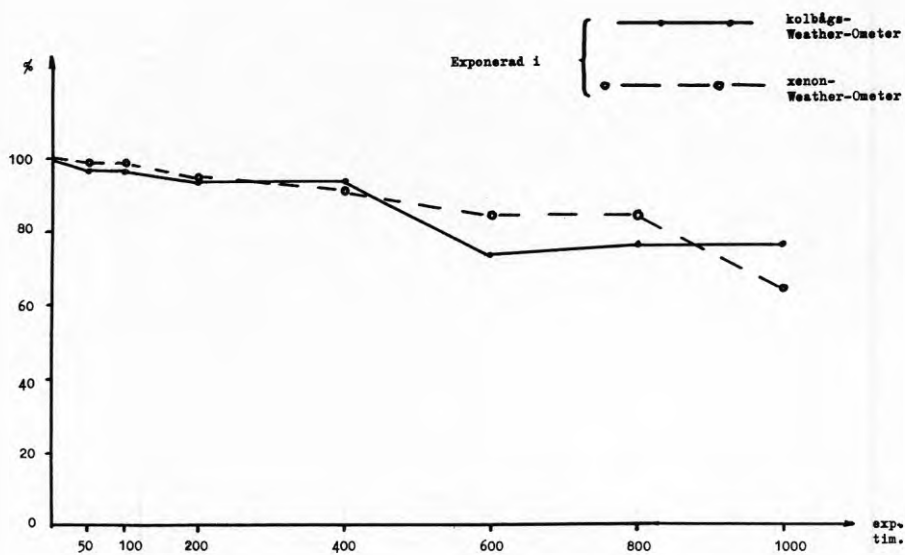


Fig. 36. Kvarvarande glans.  
Alifatisk polyuretanlackfärg.

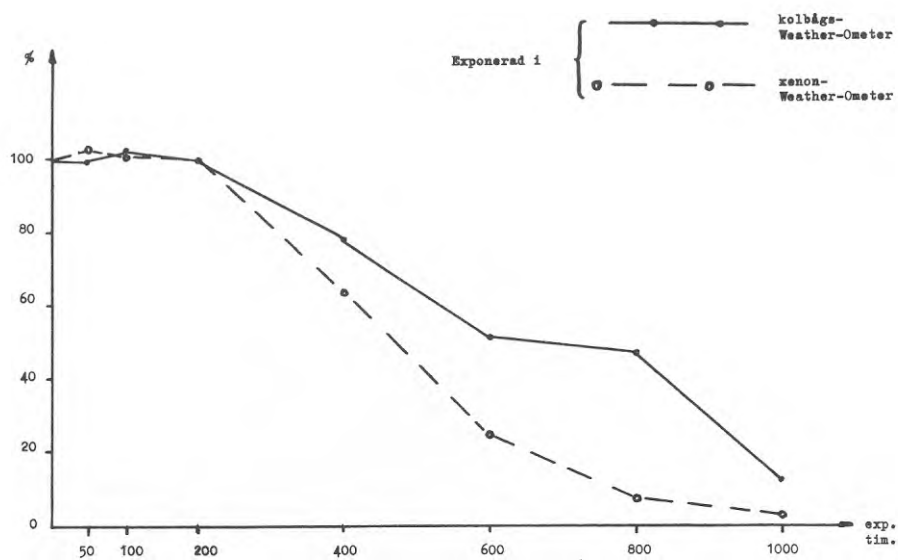


Fig. 37. Kvarvarande glans.

Aromatisk polyuretanlackfärg.

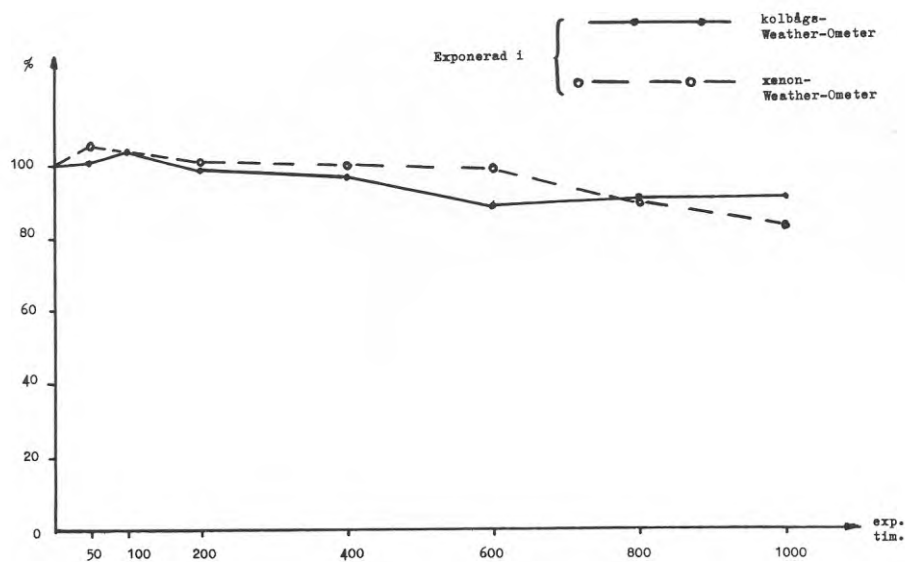


Fig. 38. Kvarvarande glans.

Blandad polyuretanlackfärg.



mätts efter 30 dygns torkning samt efter 50, 100, 200, 400, 600, 800 och 1000 timmars åldring i respektive Weather-Ometer (TAB. 1).

För åskådlighetens skull har den procentuella kvarvarande glansen (glansretentionen) för de olika färgerna avsatts i diagram efter ovan nämnda åldringstider (FIG. 33-38). Den procentuella förändringen är räknad på glansvärdet efter 30 dygns torkningstid (100 %).

Ur dessa diagram framgår att glansen ofta ökar över ursprungligt värde vid exponeringens början. Detta fenomen är speciellt markant för PVA-latexfärgen (FIG. 33). Man kan därvid misstänka att färgytan utjämnas exempelvis på grund av diffusion till ytan av externt mjukmedel eller andra lågmolekylära föreningar. Ökningen i glans är ej så påtaglig för den internt mjukgjorda akrylatlatexfärgen (FIG. 34). Den sistnämnda färgen minskar något snabbare i glans än den förstnämnda vid den artificiella åldringen.

Epoxilackfärgen minskar starkt i glans efter 400 timmars exponering (FIG. 35). Färgytan kritar dock ej förrän vid 1000 timmars exponering.

Två av polyuretanlackfärgerna, nämligen den rena alifatiska polyuretanen och blandningen alifatisk-aromatisk polyuretan, har god glansbeständighet (FIG. 36 och 38), medan den rena aromatiska polyuretanlacken (FIG. 37) har en markant glansnedgång efter 400 timmars artificiell åldring.

#### 3.4.2 Glansretention för olika åldringstyper

För respektive färg kan jämförelser mellan åldring i kolbågs-Weather-Ometer och xenon-Weather-Ometer utläsas ur respektive diagram. Trots den allmänna uppfattningen, att den förstnämnda apparaten ger en snabbare

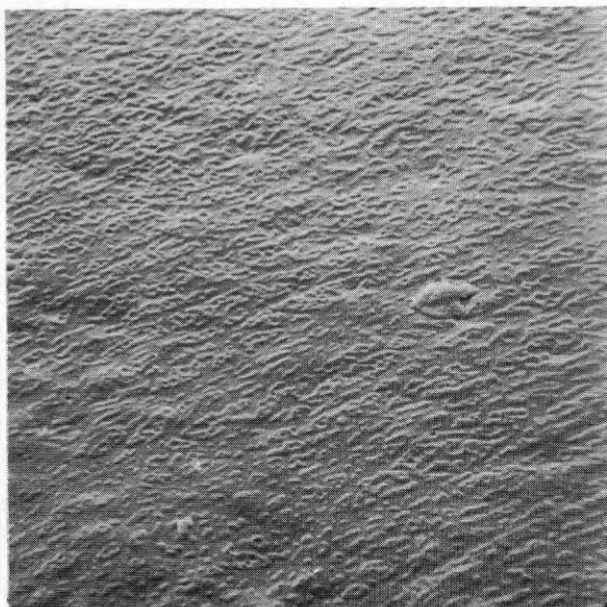
nedbrytning än den sistnämnda, har detta ej kunnat bekräftas med dessa färger vid denna undersökning. Detta är endast fallet beträffande PVA-latexfärgen (FIG. 33) efter 400 timmars exponering. För akrylat-latexfärgen är åldringen ungefär likartad i bägge apparaterna; detsamma gäller epoxilackfärgen, blandpolyuretanen samt den alifatiska polyuretanen. För den aromatiska polyuretanen sker en betydligt snabbare glansnedgång mellan 200 och 1000 timmars åldringstid vid exponering för kolbågsljus än för xenonlampa.

Än en gång må påpekas, att alltför bestämda slutsatser ej skall göras beträffande färgernas väderbeständighet på basis av denna artificiella åldring.

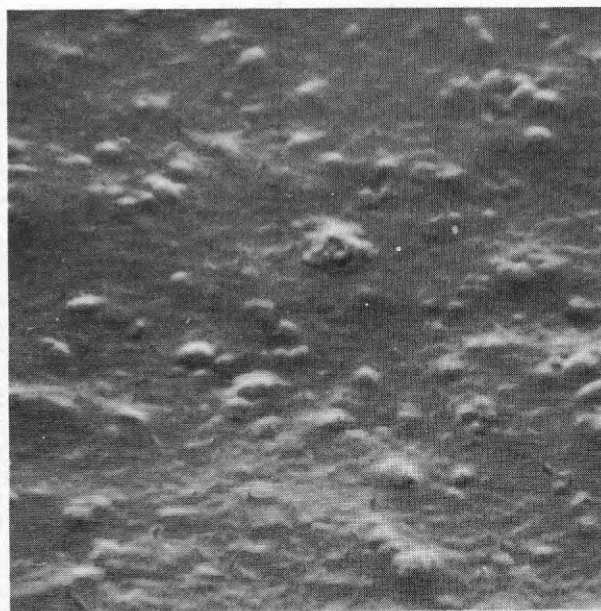
#### 3.4.3 Färgytornas mikromorfologi

De torkade oexponerade ytorna av de kommersiella färgerna har avbildats som nollprover (FIG. 39 och 40). PVA-latexfärgen var så känslig för elektronstrålen vid mikroskoperingen, att en lägre förstöringsgrad (2.200x) måste användas. Denna färg uppvisade en struktur, som kan antas bero på en otillfredsställande sammansmältning av latexpartiklarna. PVA-färgen hade även en tämligen låg glans (TAB. 1). Den andra latexfärgen baserad på polyvinylakrylat hade den lägsta glansen vid artificiell åldring. Huruvida dessa mikromorfologi (FIG. 39) beror på upphöjningar av bindemedel över ytligt belägna pigmentaggregat eller ofullständig sammansmältning av latexpartiklar, kan ej klargöras med denna undersökning. Färgen innehåller dock polyglykoler som ger en extern mjukgörande effekt. Akrylat-latexfärgens yta uppvisar ca 0,2  $\mu\text{m}$  långa sprickor, som kan ha uppkommit vid spänningar i färgskiktet vid låg luftfuktighet.

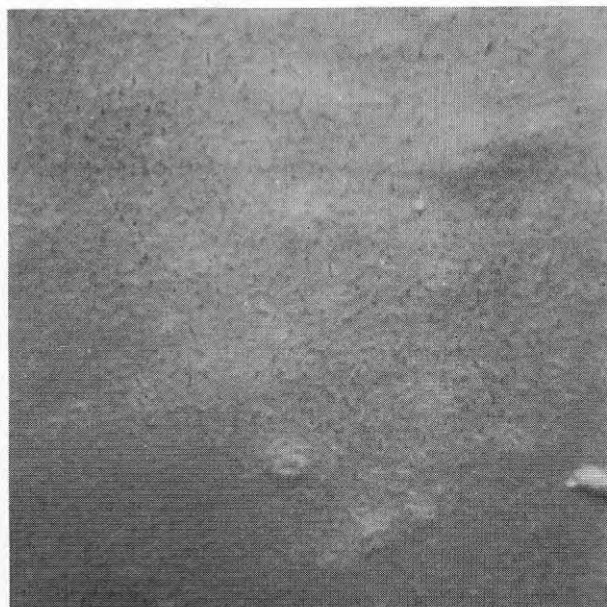
Både epoxilackfärgen och den alifatiska polyuretanlackfärgen visar mycket jämn ytstruktur, som dock innehåller ett stort antal mikrosprickor (FIG. 39), ca 0,2  $\mu\text{m}$  långa och någon hundradels  $\mu\text{m}$  breda.



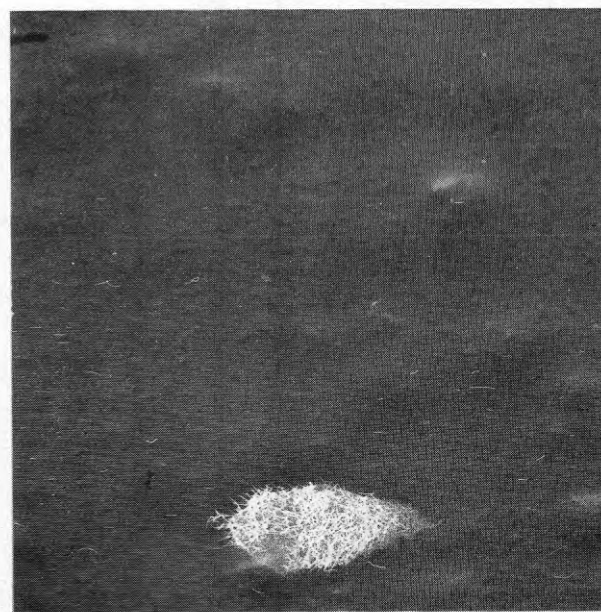
A.



B.



C.



D.

Fig. 39. Oexponerade färgytors mikromorfologi.

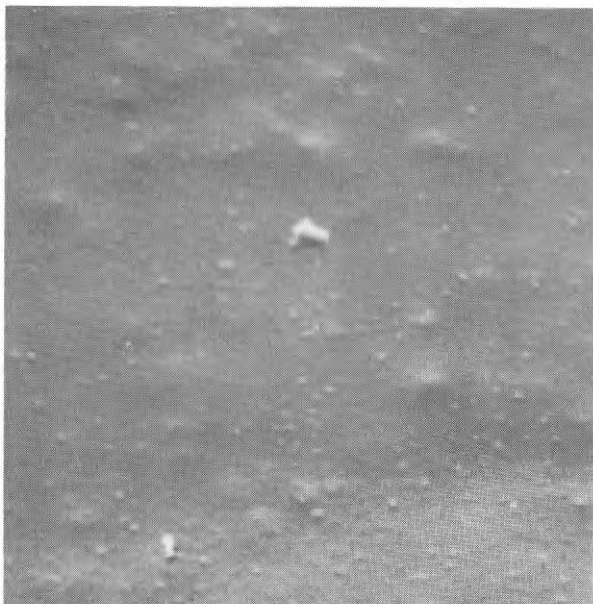
A: PVA-latexfärg

B: Akrylatlatexfärg

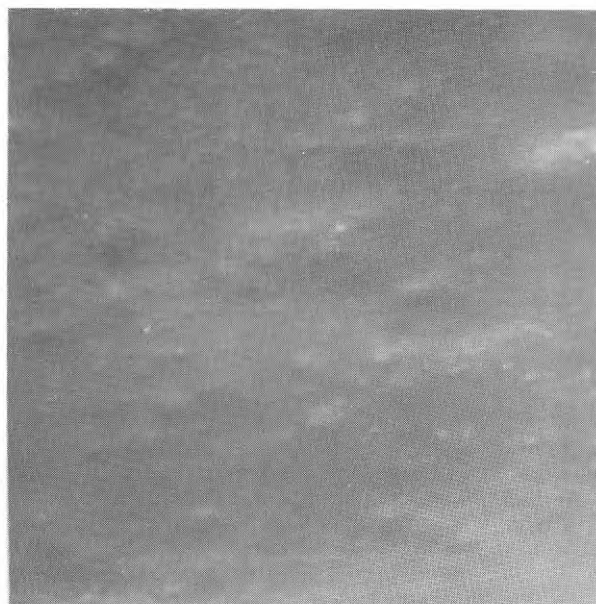
C: Epoxilackfärg

D: Alifatisk polyuretanlackfärg

Horisontell förstoring A: 2.200, B-D: 11.000 gånger.



A.



B.

Fig. 40. Oexponerade färgytors mikromorfologi.

A: Aromatisk polyuretanlackfärg

B: Blandad aromatisk-alifatisk polyuretanlackfärg

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

TABELL 1. Glansvärden enligt Gardner 60° glansmätare (skaldelar) efter exponering i Weather-Ometer med kolbågslampa resp. xenonlampa.

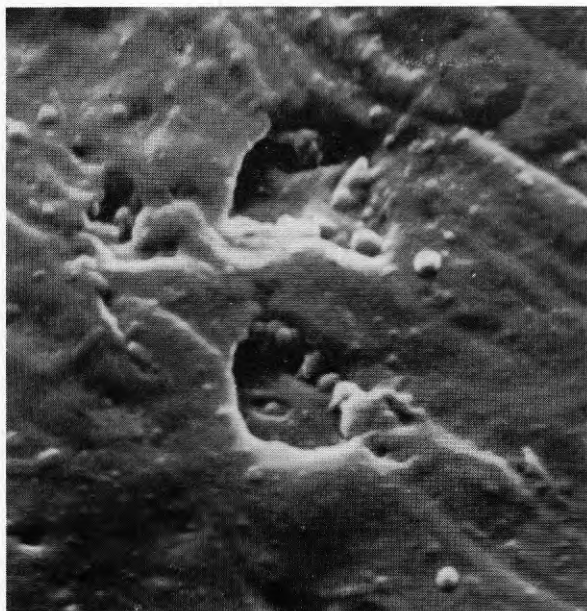
Exponeringstid, tim...	0	50	100	200	400	600	800	1000
Färg baserad på:								
PVA-latex	65	74/74	71/63	68/56	50/55	47/53	38/59	39/44
Akrylatlatex	60	62/59	61/58	58/55	46/46	34/27	23/28	20/19
Epoxid	100	99/98	100/98	96/95	94/85	62/59	25/12	8/6
Alifatisk polyuretan	98	95/97	95/97	92/93	92/90	73/83	75/83	75/64
Aromatisk polyuretan	95	95/98	97/96	95/95	75/61	49/24	46/8	12/3
Bland-polyuretan	90	91/95	94/94	89/91	87/90	80/89	82/80	82/75

Dessa färgytor har även mycket hög glans. Liknande jämn ytstruktur uppvisar de oexponerade färgerna baserade på aromatisk polyuretan och blandad alifatisk-aromatisk polyuretan. Den förstnämnda färgens yta har inga synbara mikrosprickor, den senare några knappt synbara krackeleringar. Som framgår av exempelvis den oexponerade epoxilackfärgens mikromorfologi förefaller ej mikrosprickorna inverka på ytans glans.

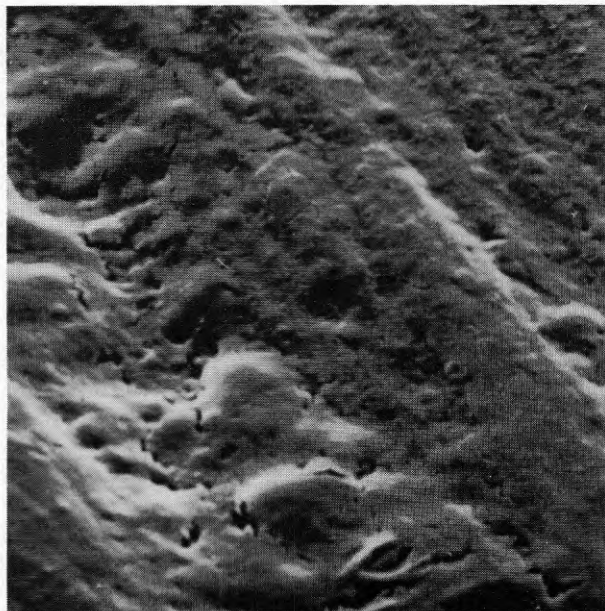
De förändringar hos PVA-latexfärgens mikromorfologi efter olika åldringstid i de bägge apparaterna för artificiell åldring, som man kan iakttaga är en erosion av bindemedel över ytligt belägna pigmentaggregat (FIG. 43-45). Ökningen av glans efter 50 timmars artificiell åldring (FIG. 33) motsvaras av en viss utjämnning av ytornas mikromorfologi. På vissa partier av ytan har det uppstått mikrosprickor, speciellt kring ytligt belägna pigmentaggregat vid åldring i xenon-Weather-Ometer, som dock ej sänker ytans glans.

Den lägre glansen hos ytan exponerad 100 timmar i xenon-Weather-Ometer jämförd med motsvarande åldringstid i kolbågs-Weather-Ometer kan ej särskiljas med säkerhet vid mikroskoperingen. Den senare ytan börjar dock få mattare partier som framträder tydligare vid längre åldringstider, exempelvis efter 200 timmars exponering (FIG. 44), som i bild B visar gränsen mellan jämnare och "skrovligare" parti av ytan. Bild A, vars yta även har högre glans än B, visar jämn ytstruktur mellan fria pigmentkorn på ytan.

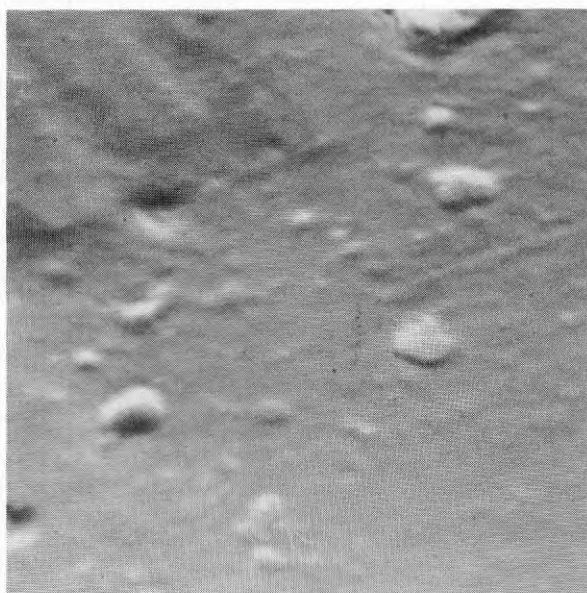
Efter 400 timmars exponeringstid har färgen exponerad i xenon-Weather-Ometer högre glans än färgen exponerad i kolbågs-Weather-Ometer. På den senare ytan uppträder allt grövre ojämnheter (FIG. 44c, 45a o. c). De matta fläckarna hos den förstnämnda färgytan uppvisar en friläggning av ytligt belägna pigmentkorn, medan mellanliggande bindemedelshinna förblir relativt intakt. Möjligen kan de matta fläckarna orsakas



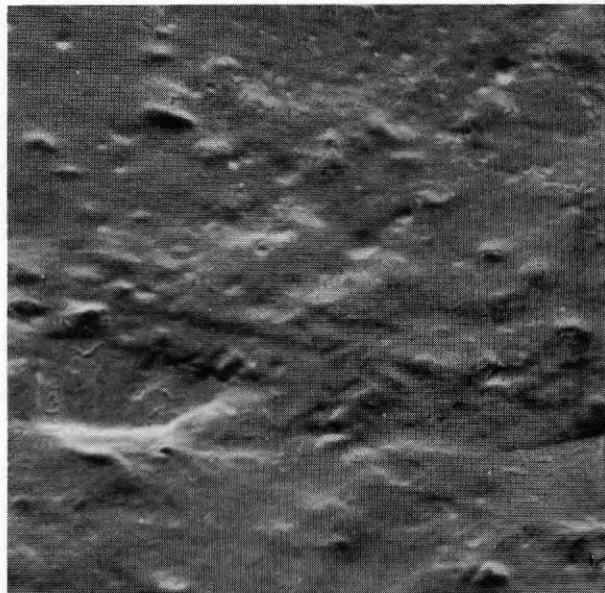
A.



B.



C.



D.

Fig. 41. Oexponerade plastytors mikromorfologi.

A: Vit PVC

B: Grå PVC

C: Glasfiberarmerad polyester

D: Vit ABS-plast

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

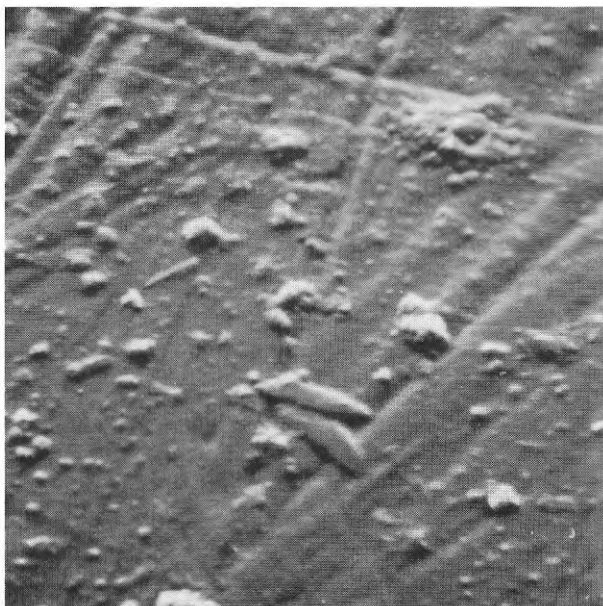
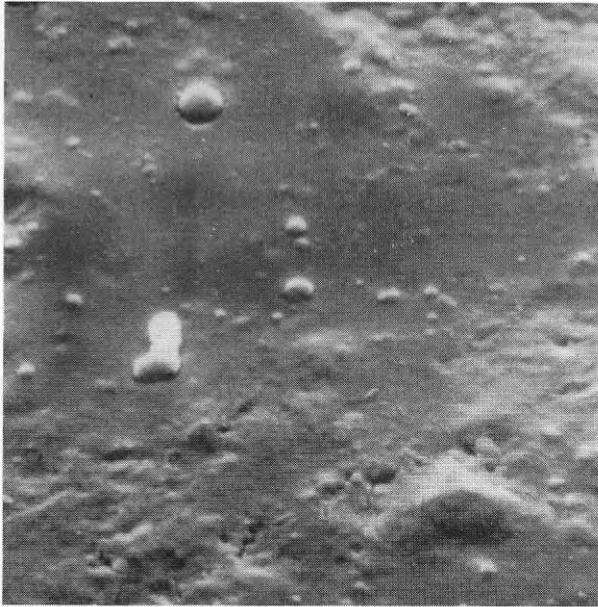


Fig. 42. Oexponerade plastytors mikromorfologi.

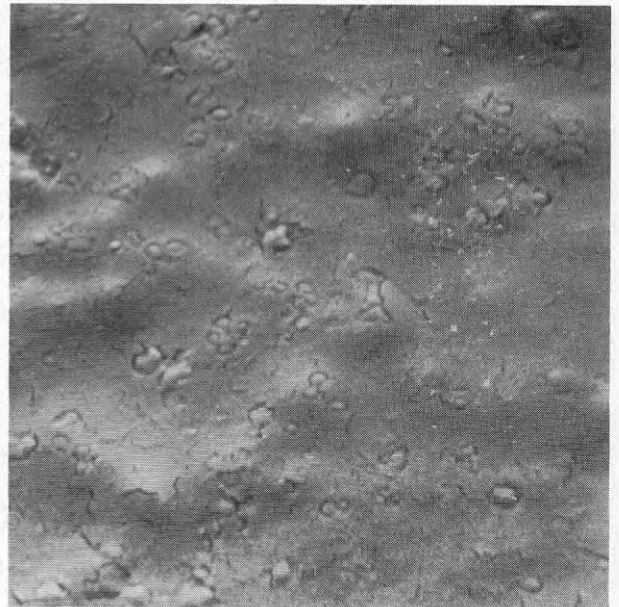
Polykarbonat

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

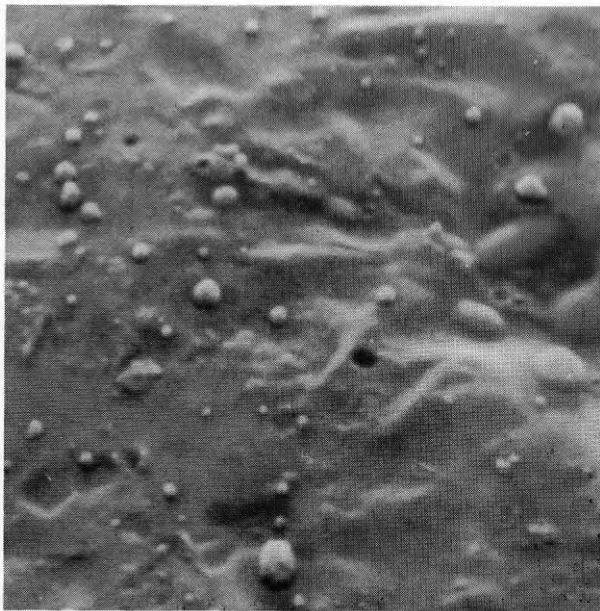




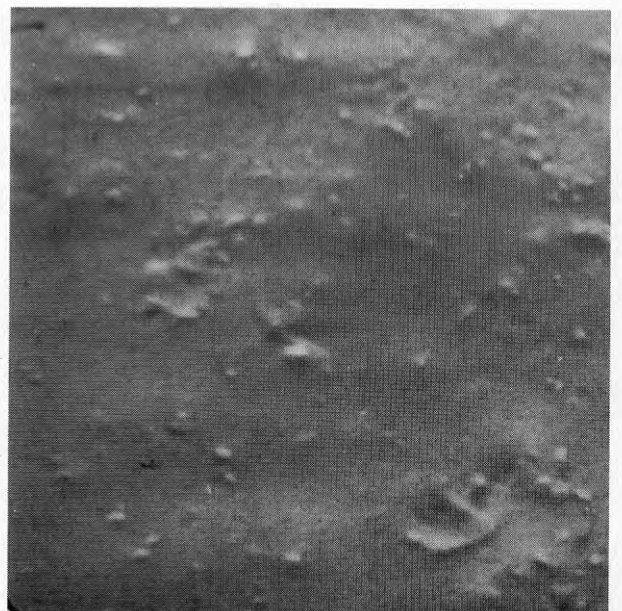
A.



B.



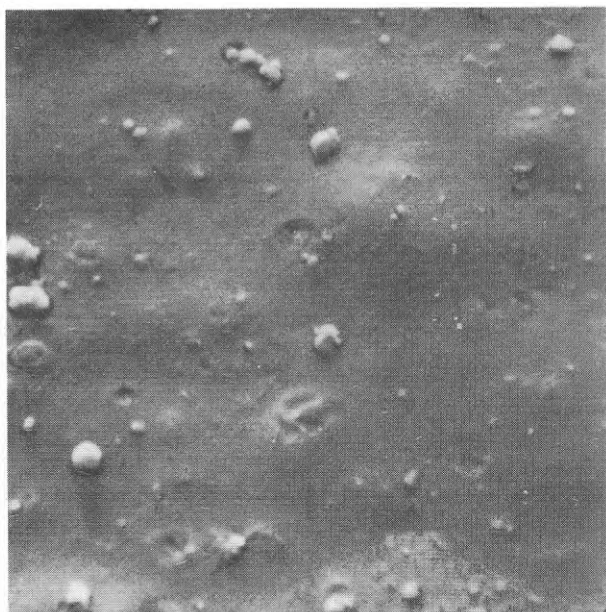
C.



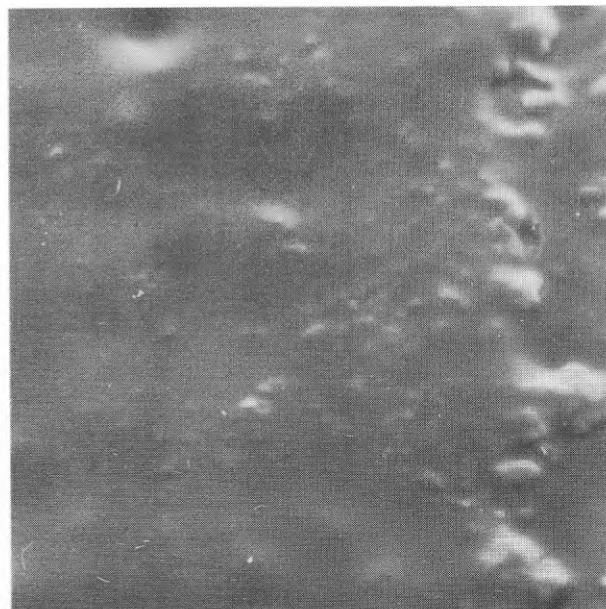
D.

Fig.43. PVA-latexfärg.

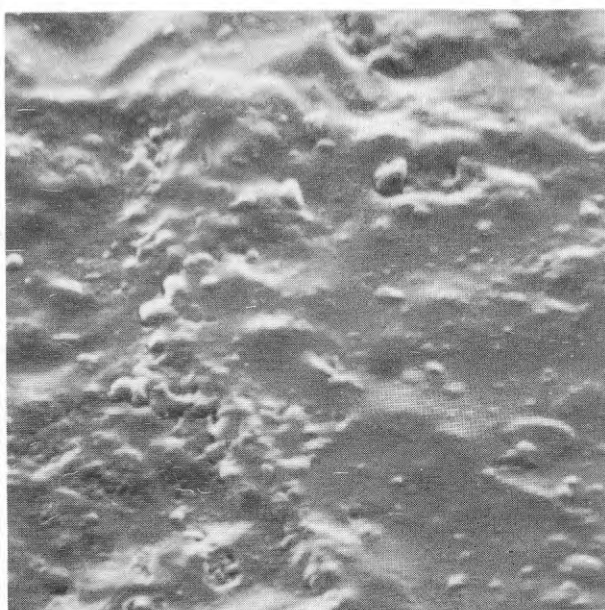
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 100 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



A.



B.



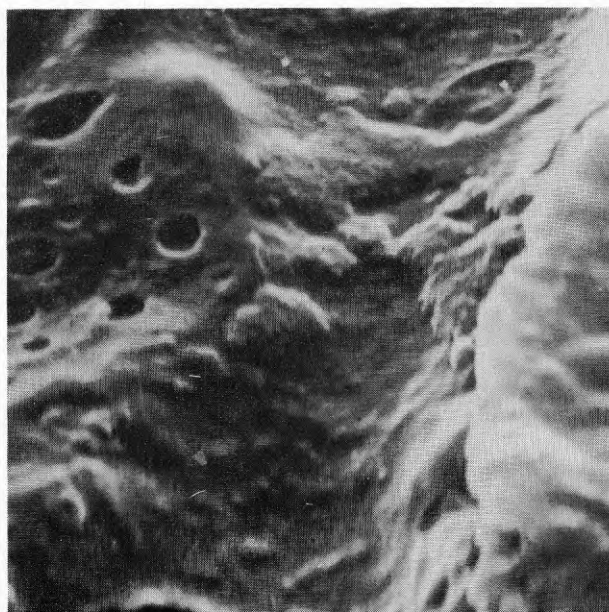
C.



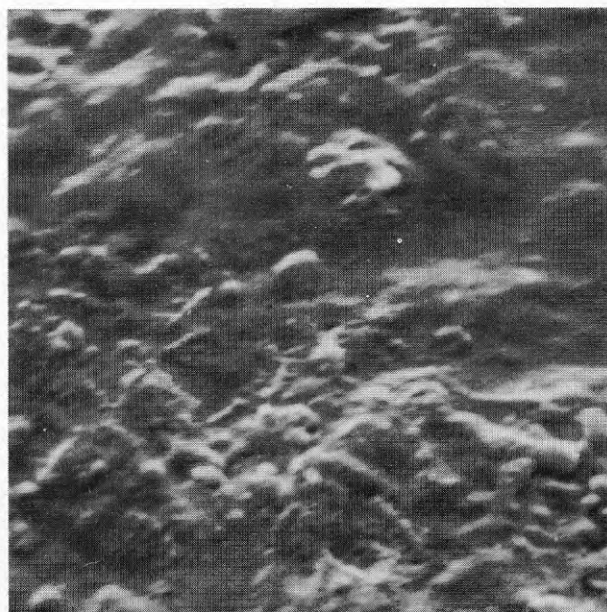
D.

Fig.44. PVA-latexfärg.

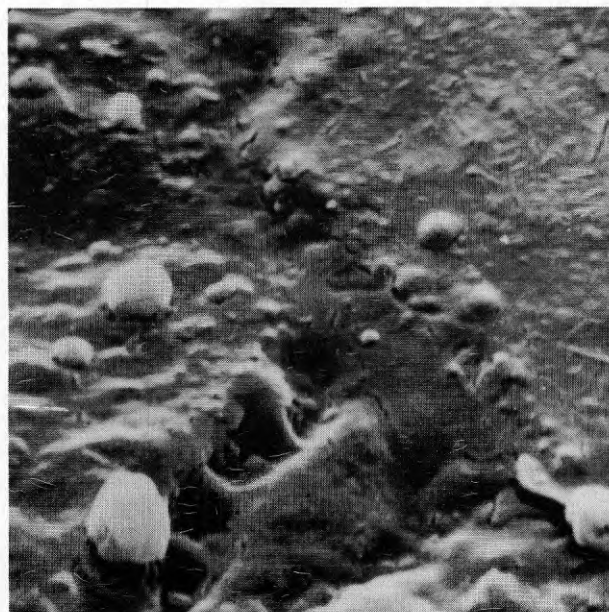
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 200timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



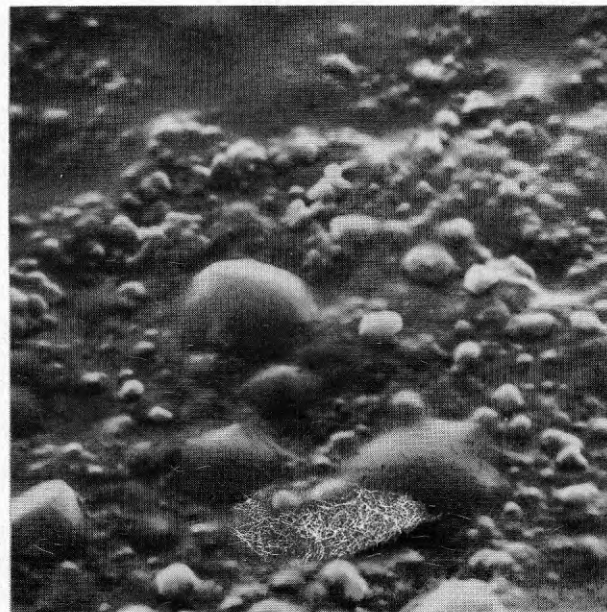
A.



B.



C.



D.

Fig.45. PVA-latexfärg.

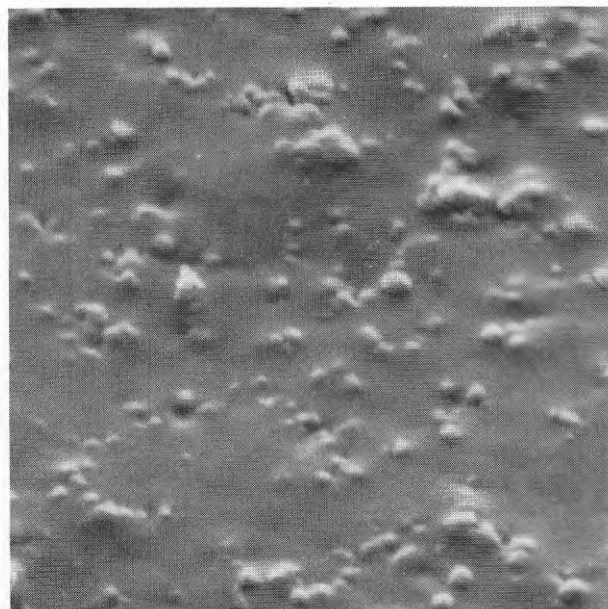
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600 timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

av inkompatibelt material av lägre molekylvikt som migrerat upp till ytan. De matta fläckarna kan ha uppkommit från polyglykol som finns i färgen. Det bör påpekas att denna PVA-latexfärg är avsedd för inomhusbruk och används vid denna undersökning endast som ett jämförelsematerial.

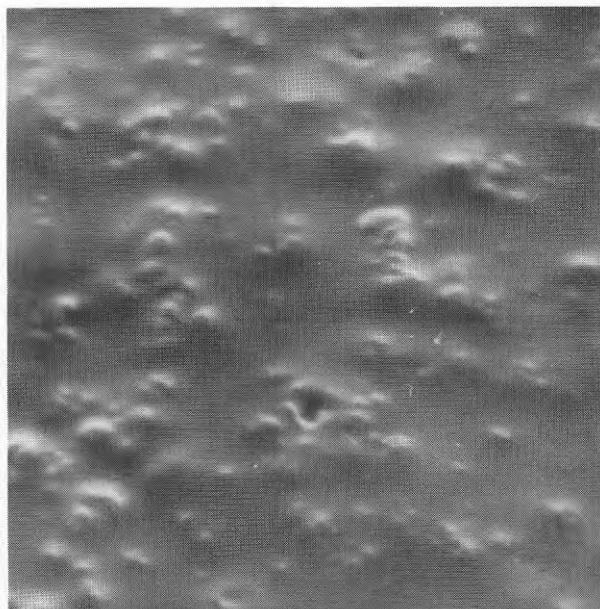
Akrylatlatexfärgen visar mycket små förändringar i ytmorfologi upp till 400 timmars exponering (FIG. 46 och 47). Det huvudsakliga förloppet är ett framträdande av ytliga pigmentkorn med en mycket jämn bindemedelshinna däremellan. Även glanskurvan (FIG. 35) visar en svag, jämn nedmattning. Åldringsförloppet hos en latexfärg är beroende av de många tillsatserna såsom mjukmedel, skyddskolloider, emulgeringsmedel, konserveringsmedel, etc, som används i färgen. Även förändrade inbördes mängdrelationer påverkar färgens åldringsresistens. Den undersökta akrylatlatexfärgen får anses som ett exempel på hur ytmorfologin förändras vid artificiell åldring för denna färgtyp. Först efter 600 timmars åldring uppkommer grövre ytformationer, speciellt hos ytan som exponerats i kolbågs-Weather-Ometer. (FIG. 48).

Epoxilackfärgens mycket jämna ytstruktur bibehålls upp till 400 timmars exponering (FIG. 49). Åldringsresistensen indikeras även av den goda glansretentionen (FIG. 35), som förändras märkbart vid längre åldringstid. Vid 600 timmars åldring framträder speciellt för färgen exponerad i xenon-Weather-Ometer en markant ökning av fria pigmentpartiklar på ytan (FIG. 50). Färgen börjar då också krita. Efter 1000 timmar är mängden frilagda pigmentkorn praktiskt taget densamma för de bägge åldringsmetoderna (FIG. 51). Glansen för de bägge ytorna är då ungefär lika stor (FIG. 35).

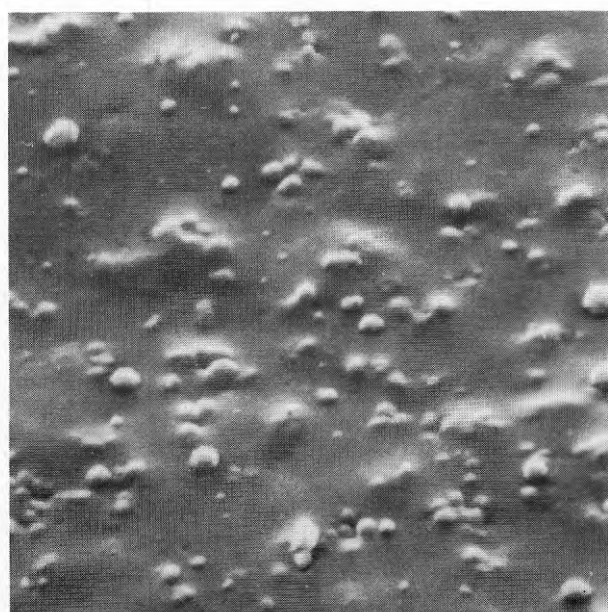
Den alifatiska polyuretanlackfärgen har bibehållit såväl glans som jämn ytstruktur fram till en åldrings-



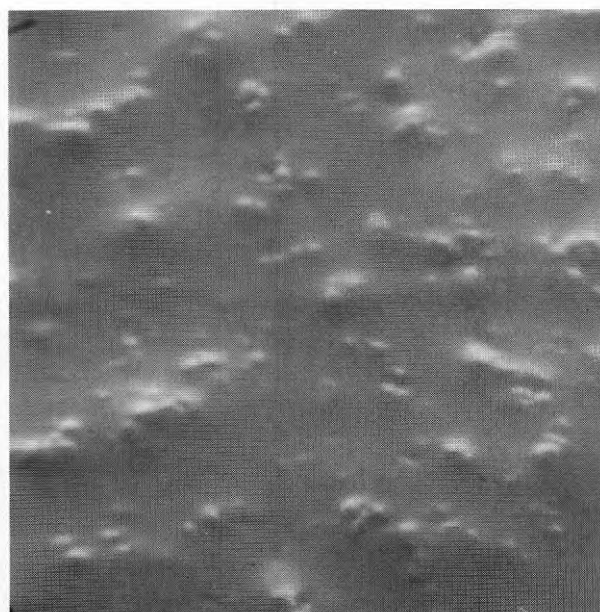
A.



B.



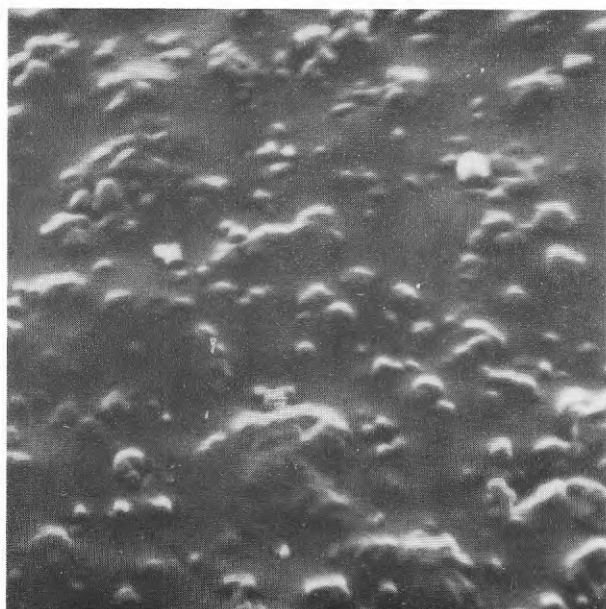
C.



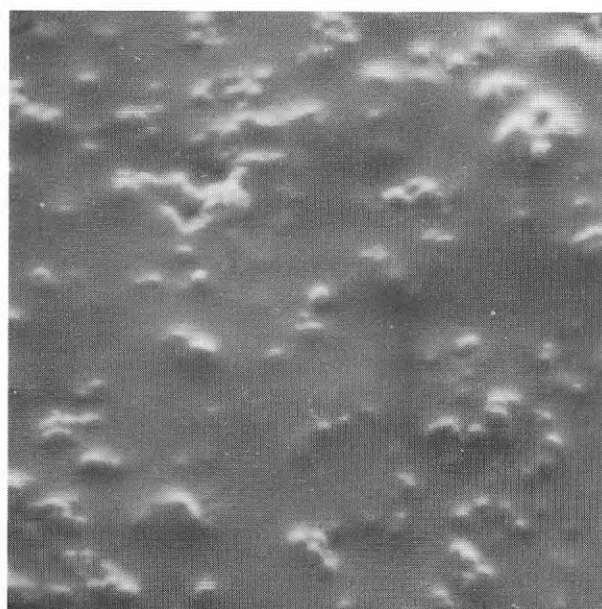
D.

Fig.46. Akrylatlatexfärg.

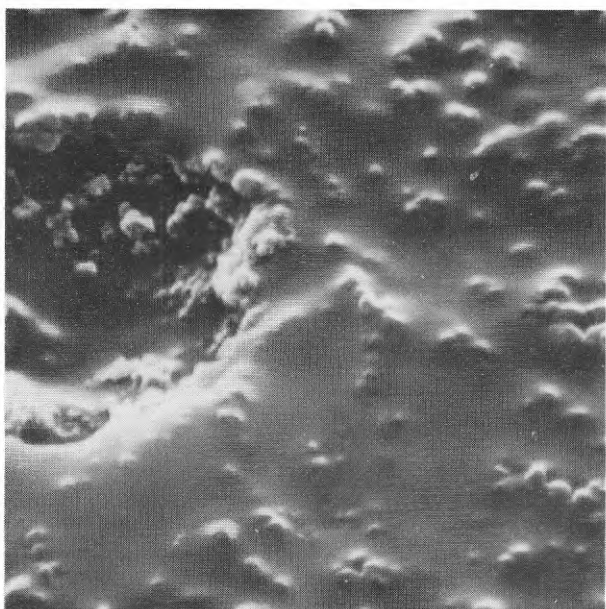
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 100 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D). Horisontell förstoring 11.000 gånger.



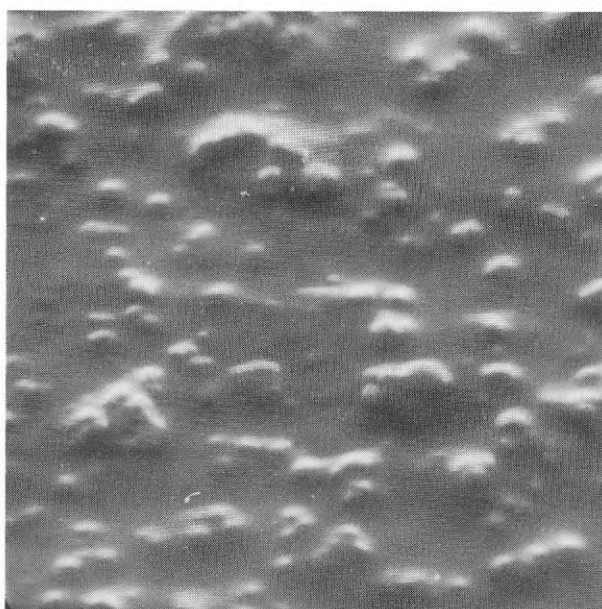
A.



B.



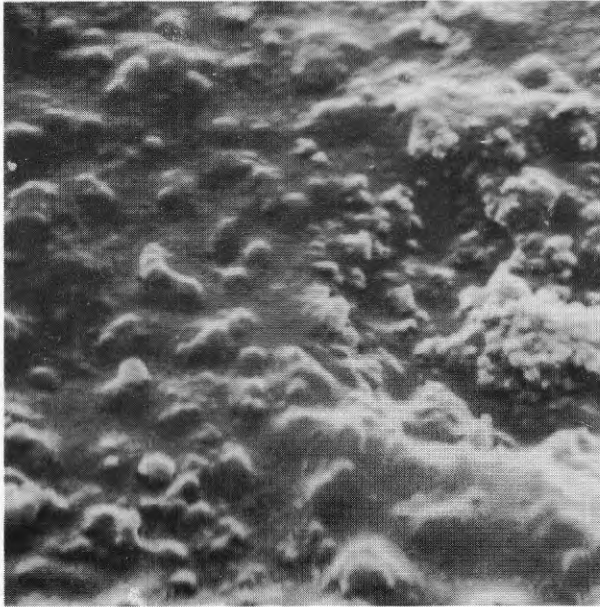
C.



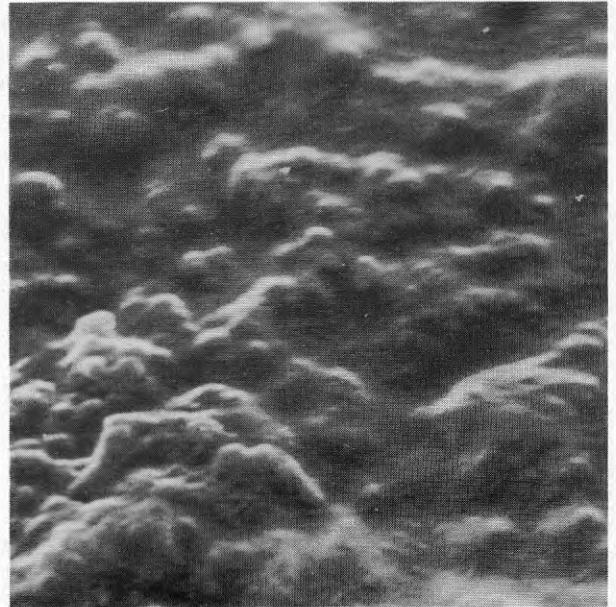
D.

Fig. 47. Akrylatlatexfärg.

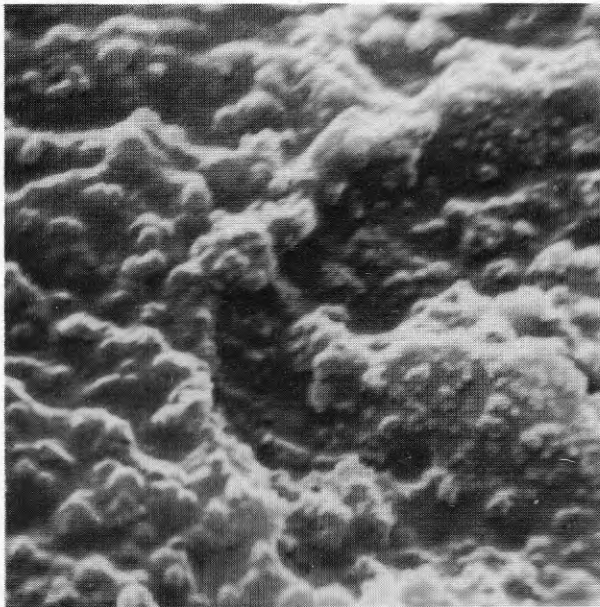
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 200 timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



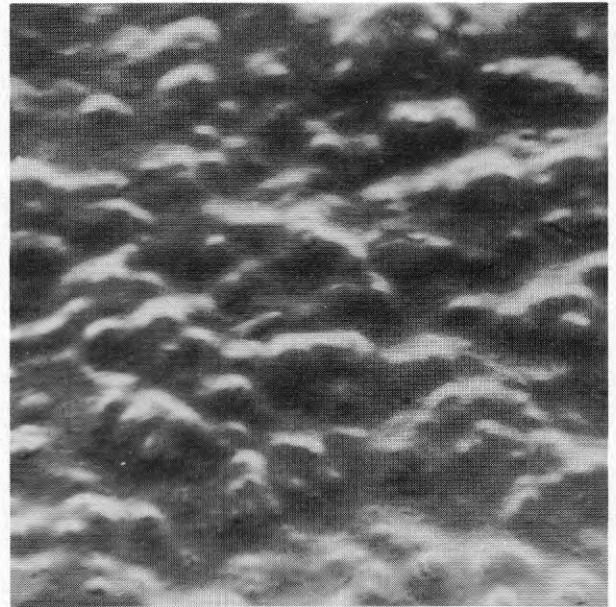
A.



B.



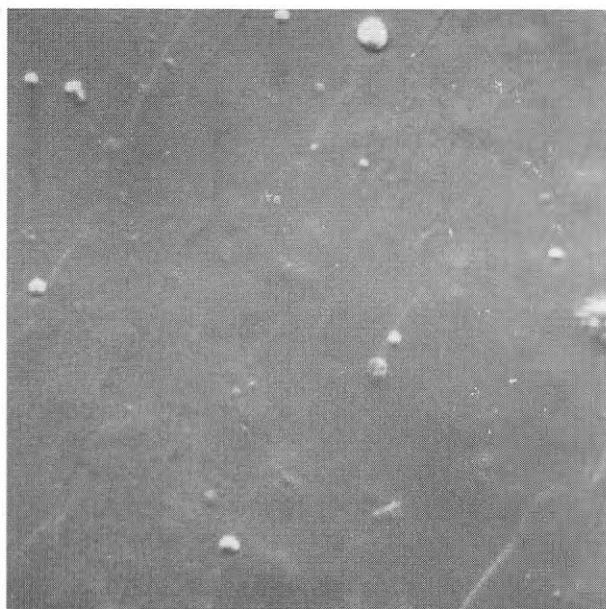
C.



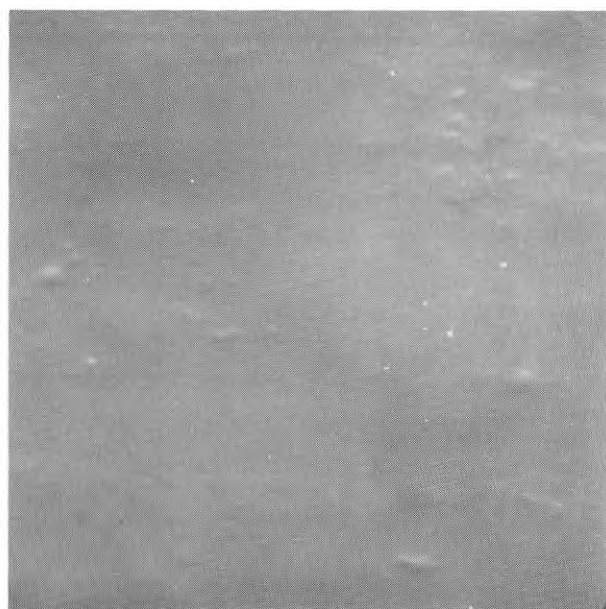
D.

Fig.48. Akrylatlatexfärg.

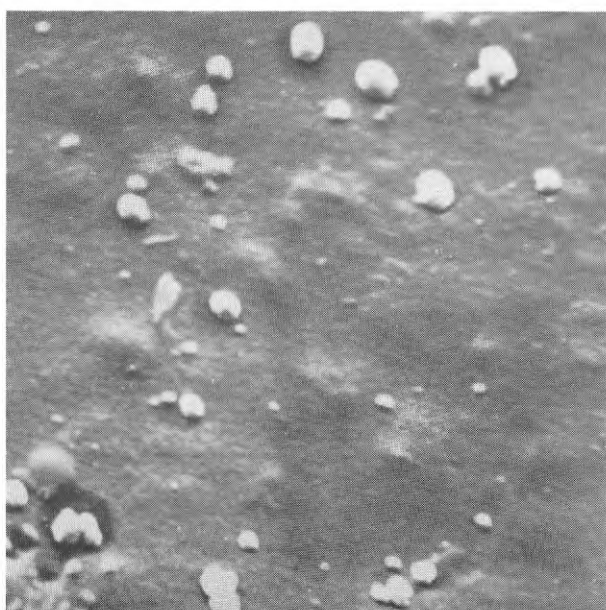
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600 timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



A.



B.



C.

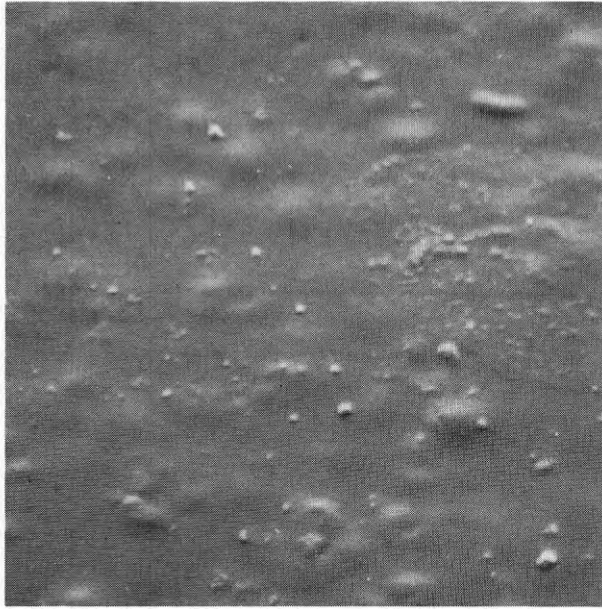


D.

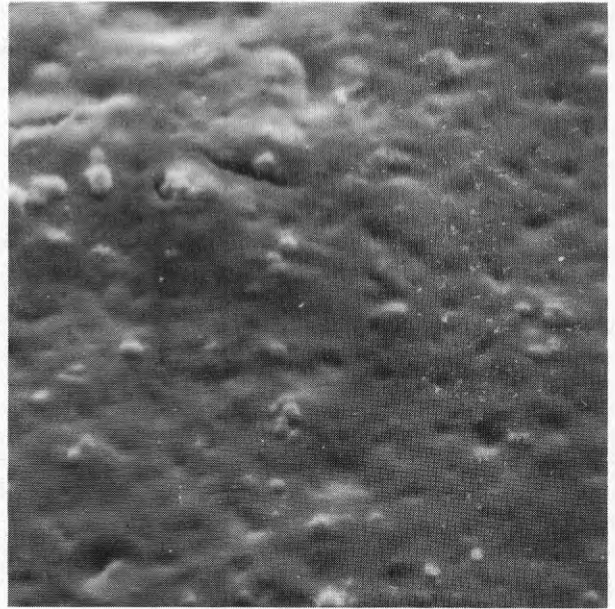
Fig. 49. Epoxilackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 200 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

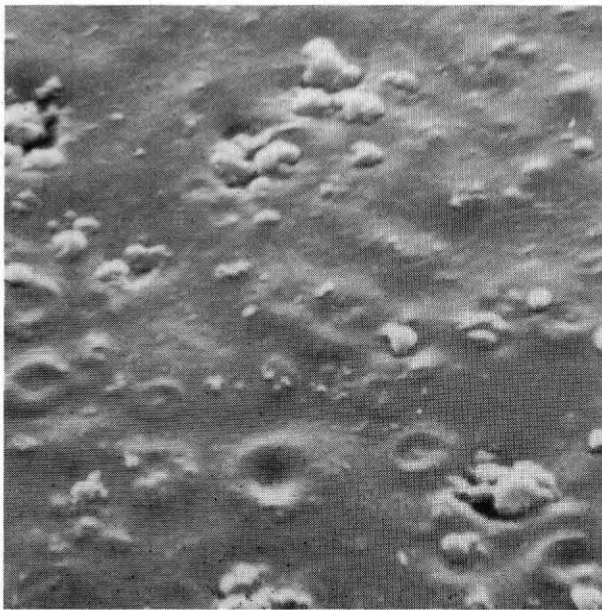




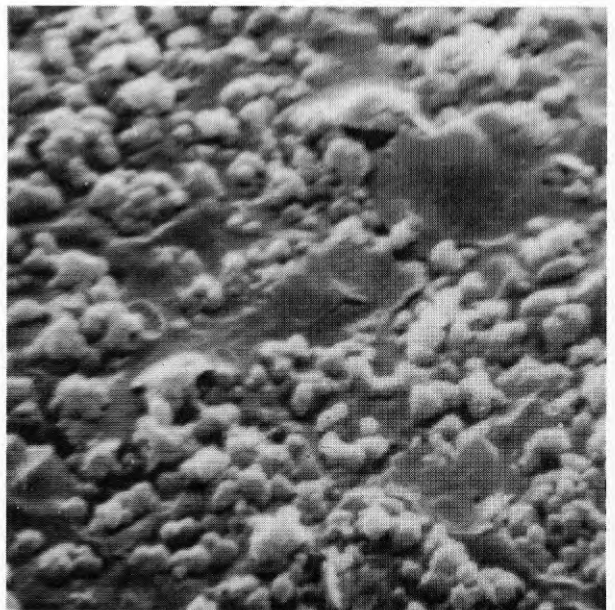
A.



B.



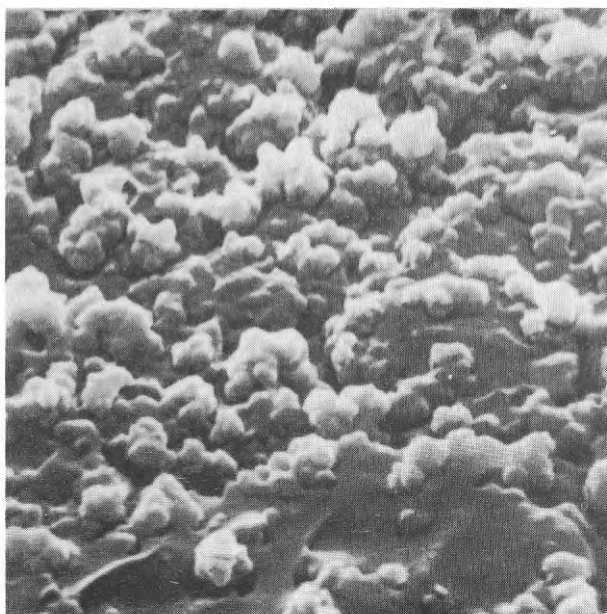
C.



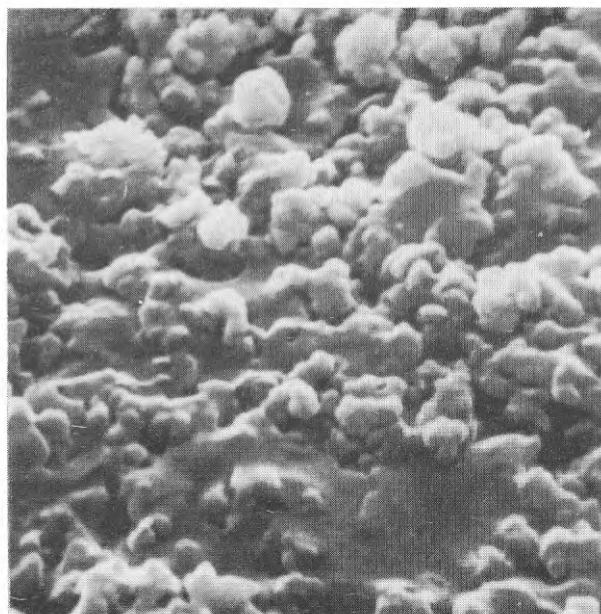
D.

Fig. 50. Epoxilackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 400 timmar (A, B) och 600 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



A.



B.

Fig.51. Epoxilackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 1000 timmar i kolbågs-Weather-Ometer (A) och i xenon-Weather-Ometer (B).

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

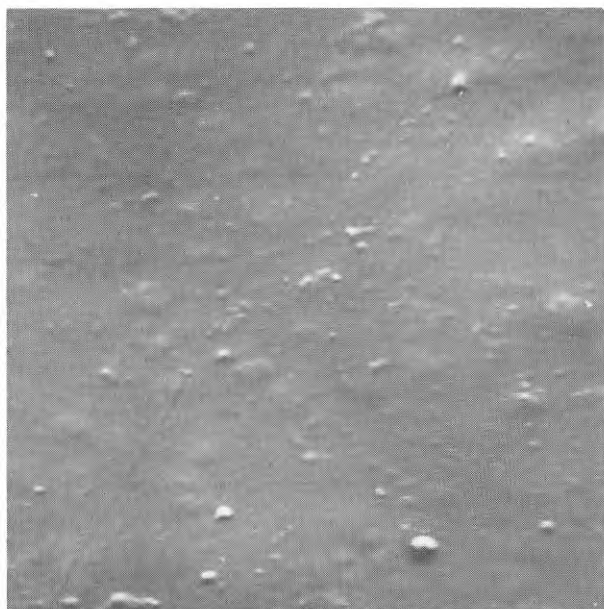
tid av 600 timmar (FIG. 36 respektive 52). Vid exponeringstiden 600 timmar uppträder en stor mängd mikrosprickor och vid 1000 timmar även vissa små kraterbildningar (FIG. 53). Dessa ytformationer har dock en relativt liten inverkan på glansen.

Den aromatiska polyuretanen visar ett helt annorlunda åldringsförlopp för såväl glans, (FIG. 37), som mikromorfologi (FIG. 54-56). Efter relativt ringa förändringar upp till 200 timmars åldring sker en mycket markant erosion av bindemedel på ytan, som lämnar en stor mängd pigmentkorn fria. Den högre glansen hos färgen åldrad i kolbågs-Weather-Ometer, jämförd med xenon-Weather-Ometer, indikeras av en något större andel av jämn bindemedelshinna mellan de ytliga pigmentkornen.

Lackfärgen baserad på en blandning av alifatisk och aromatisk polyuretan visar även beträffande förändringar i ytans mikromorfologi ett mellanting mellan den rent aromatiska och rent alifatiska polyuretanlackfärgen, dock med en tämligen stabilt jämn struktur och mycket god glansretention. Efter 400 timmars åldring uppträder enstaka små porer på ytan (FIG. 57). Deras antal ökar något och efter 600 timmars åldring uppträder liknande mikrosprickor, som för den rent alifatiska polyuretanen (FIG. 58). Först efter 1000 timmars åldring framträder liknande ytfenomen som startade efter 400 timmars åldring för den rent aromatiska polyuretanen, nämligen friläggningen av pigmentkorn på ytan (FIG. 59).

#### 3.4.4 Plastytornas mikromorfologi

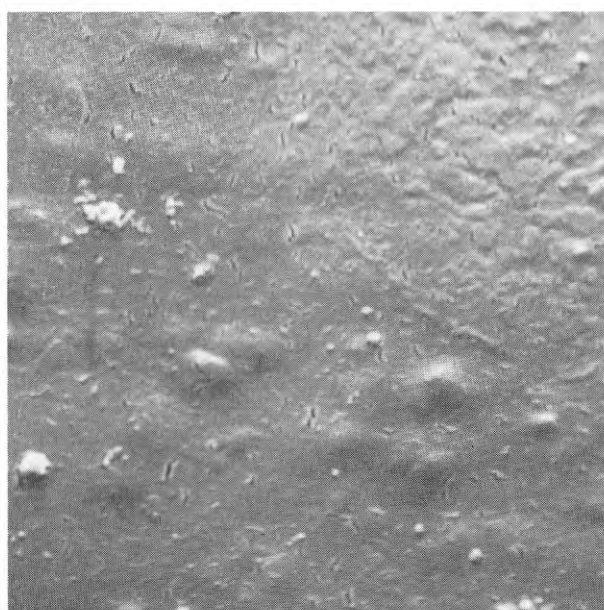
De oexponerade plastytornas mikromorfologi framgår av bilderna (FIG. 41 och 42). Man kan iakttaga den mycket mer kompakta ytstrukturen hos kalenderad grå PVC innehållande bland annat ABS och PVC. Den förstnämnda ytan innehåller små mikrosprickor, den sistnämnda



A.



B.



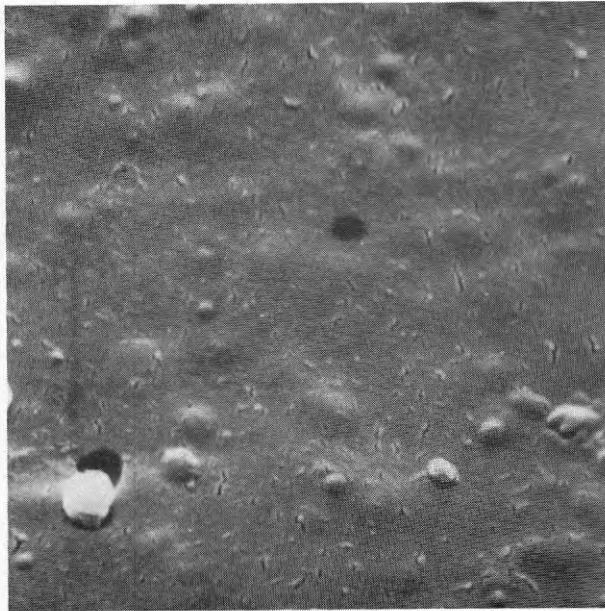
C.



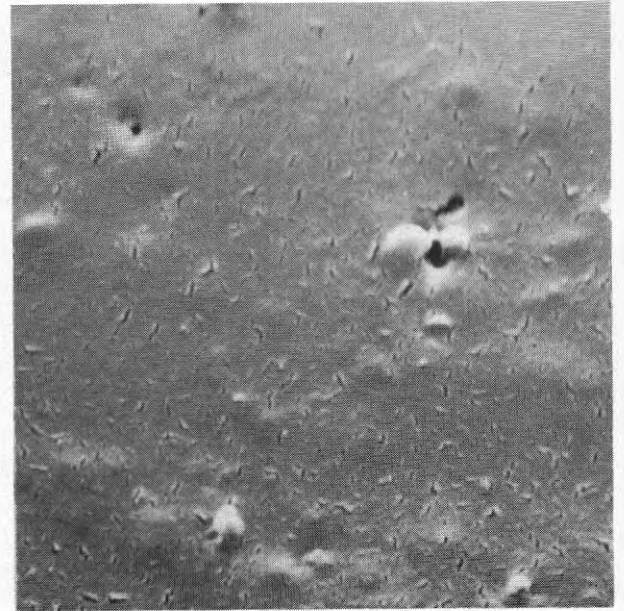
D.

Fig,52. Alifatisk polyuretanlackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 200timmar (A, B) och 600 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer Horisontell förstoring 11.000 gånger. (B, D).



A.

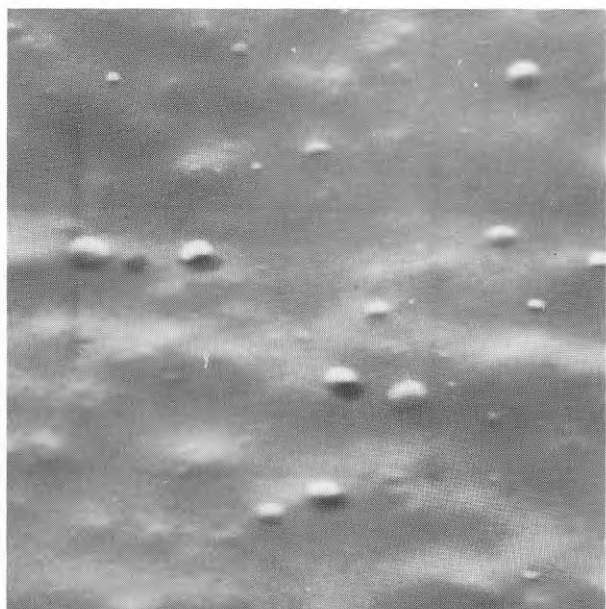


B.

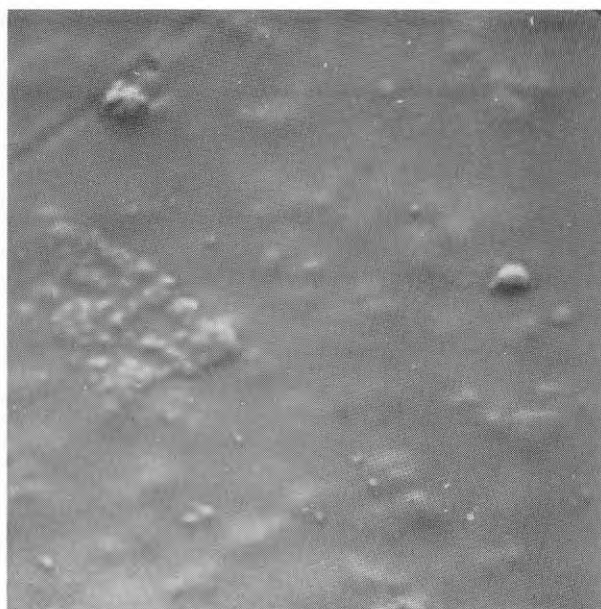
Fig.53. Alifatisk polyuretanlackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 1000 timmar i kolbågs-Weather-Ometer (A) och i xenon-Weather-Ometer (B).

Horisontell förstoring 11.000 gånger.



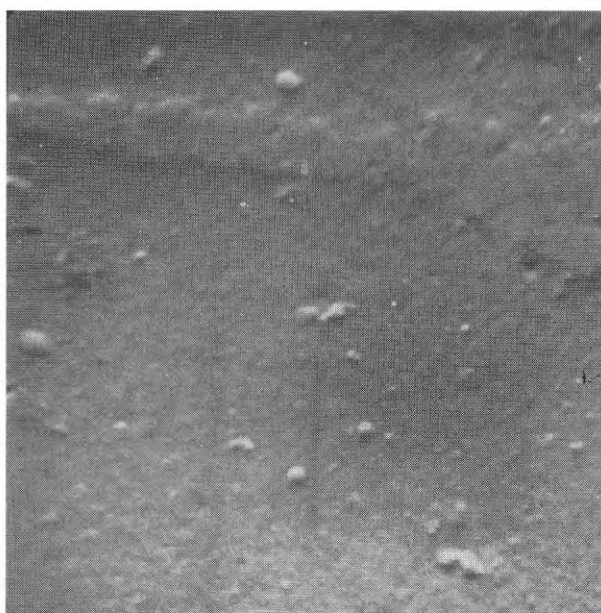
A.



B.



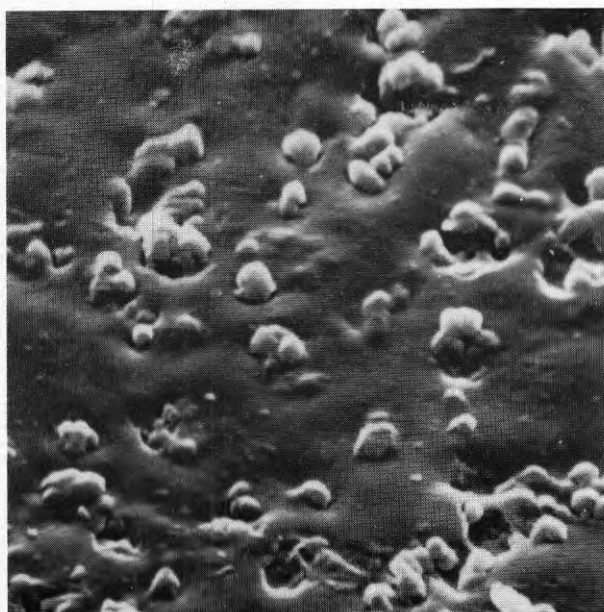
C.



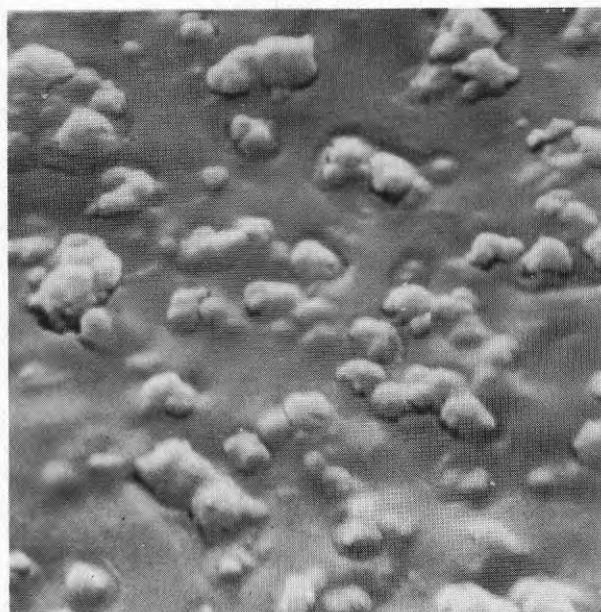
D.

**Fig.54. Aromatisk polyuretanlackfärg.**

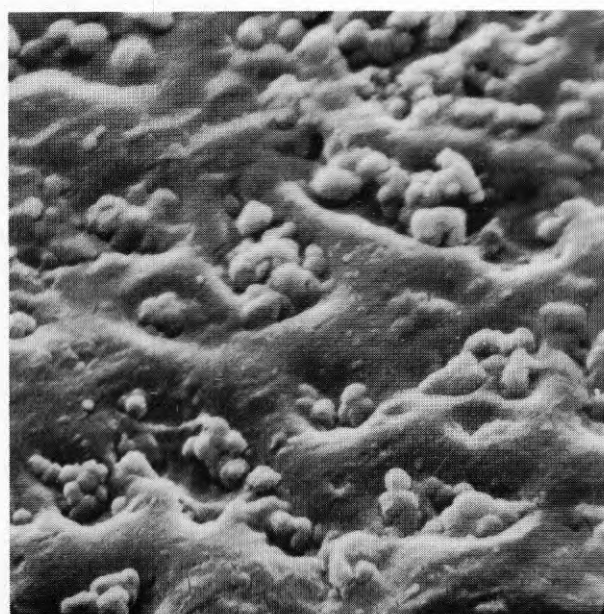
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 100 timmar (A, B) och 200 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



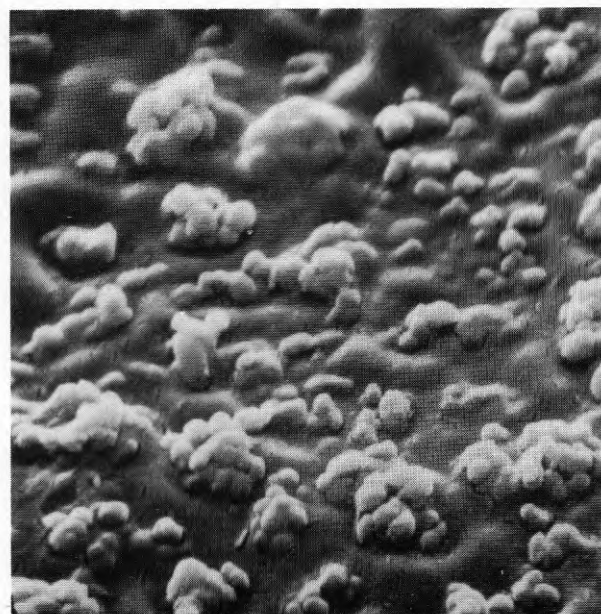
A.



B.



C.



D.

**Fig. 55. Aromatisk polyuretanlackfärg.**

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 400 timmar (A, B) och 600 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

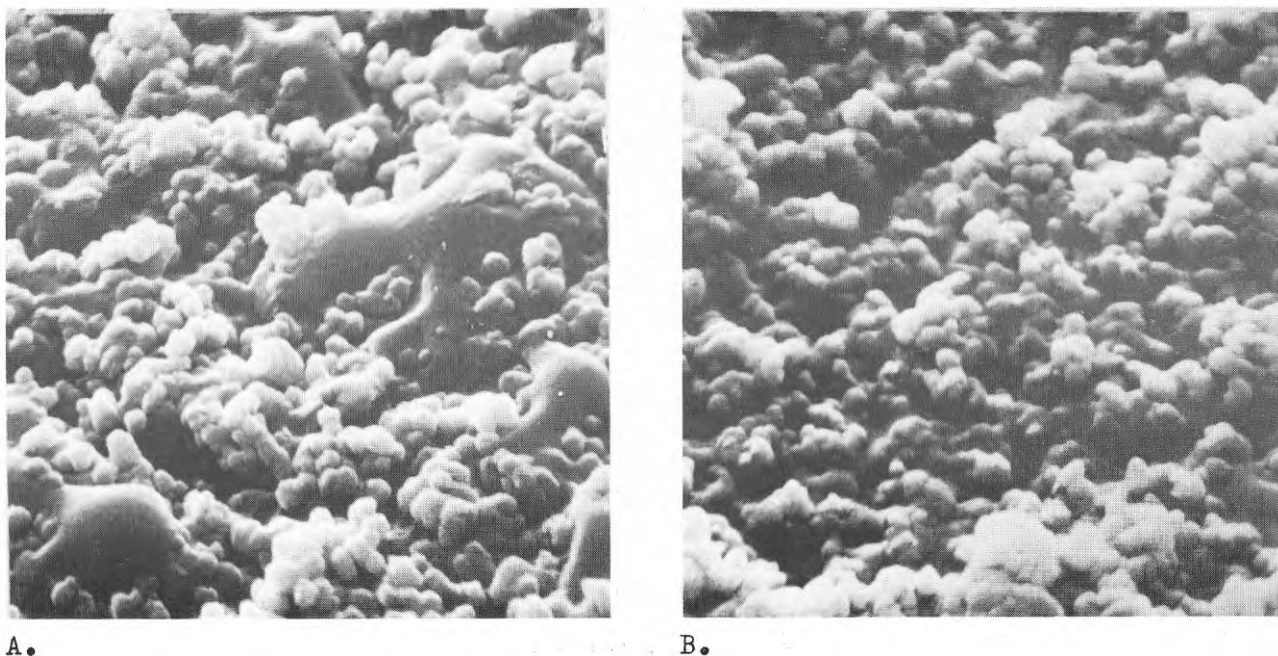
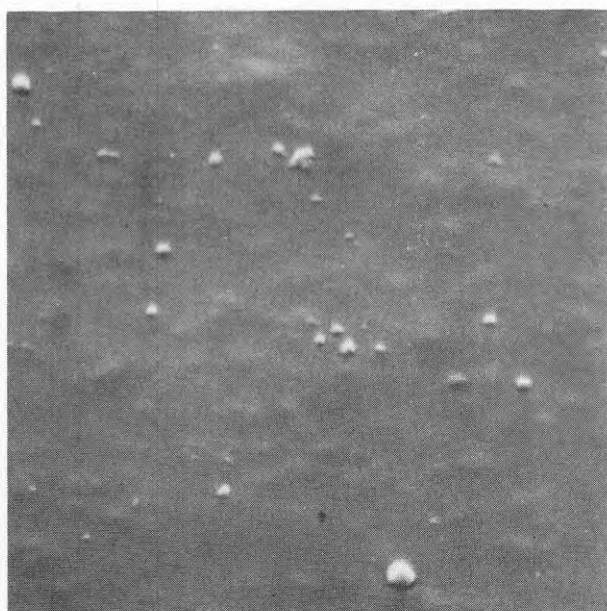


Fig.56. Aromatisk polyuretanlackfärg.

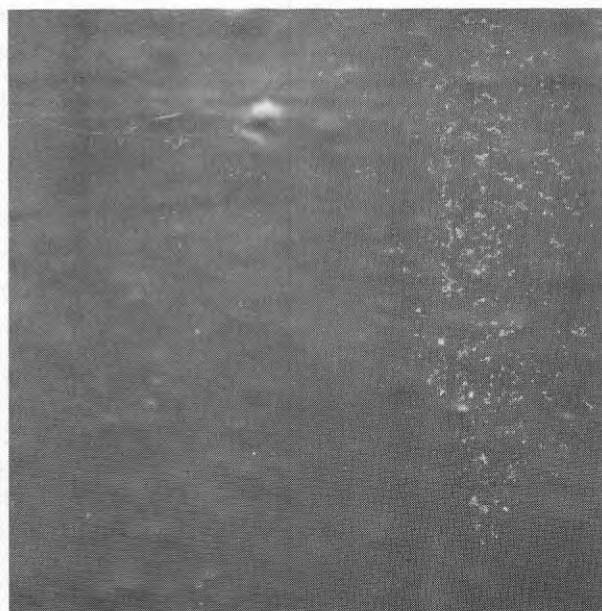
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 1000 timmar i kolbågs-Weather-Ometer (A) och i xenon-Weather-Ometer (B).

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

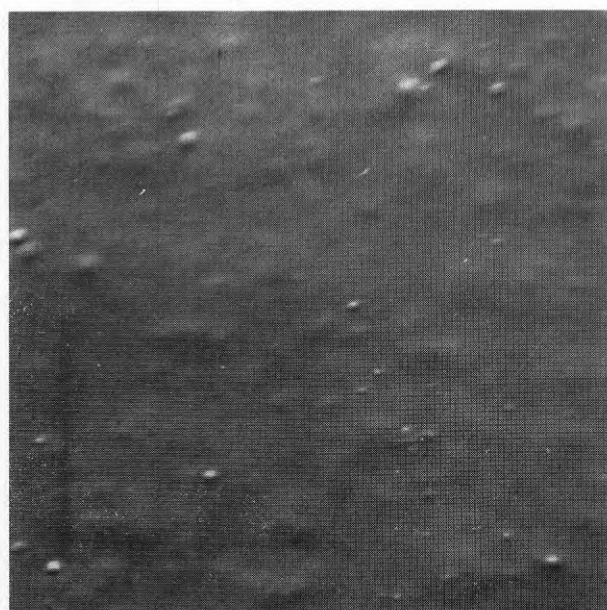




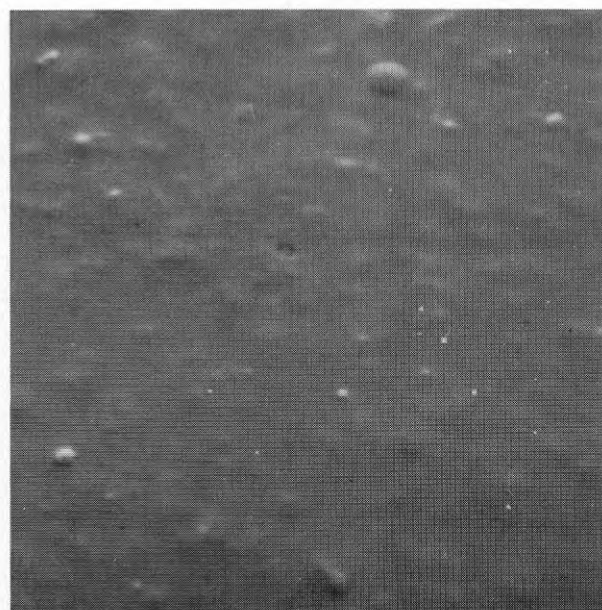
A.



B.



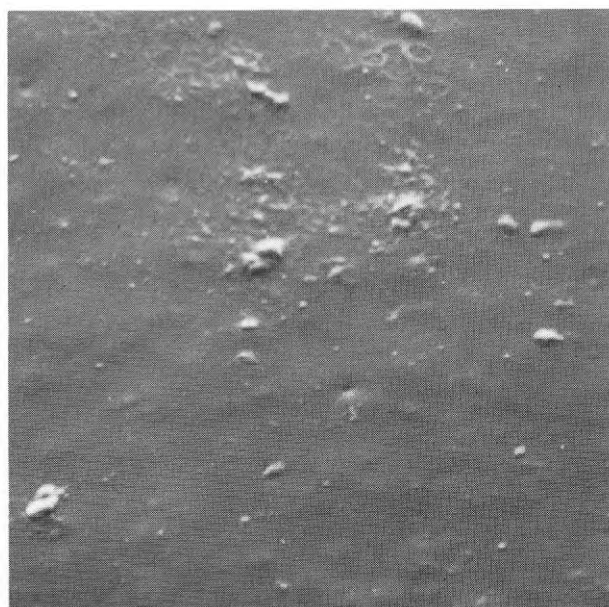
C.



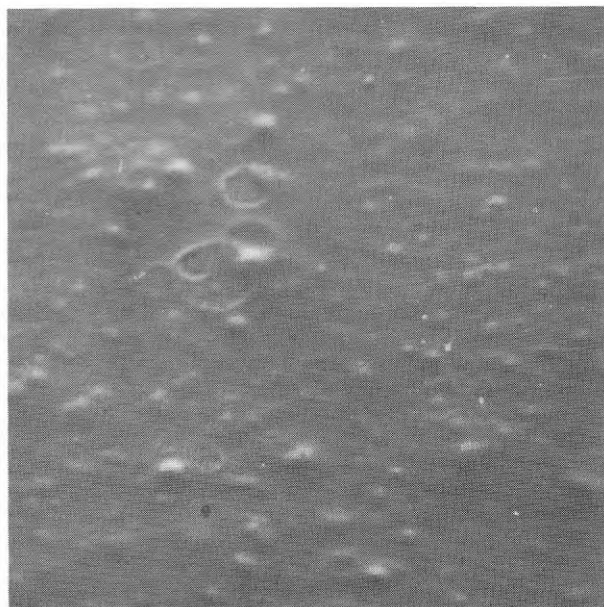
D.

Fig. 57. Blandpolyuretanlackfärg.

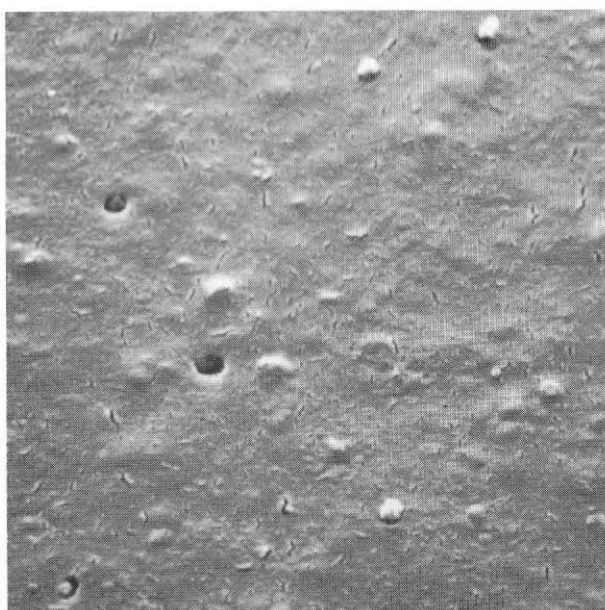
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 200 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer Horisontell förstoring 11.000 gånger. (B, D).



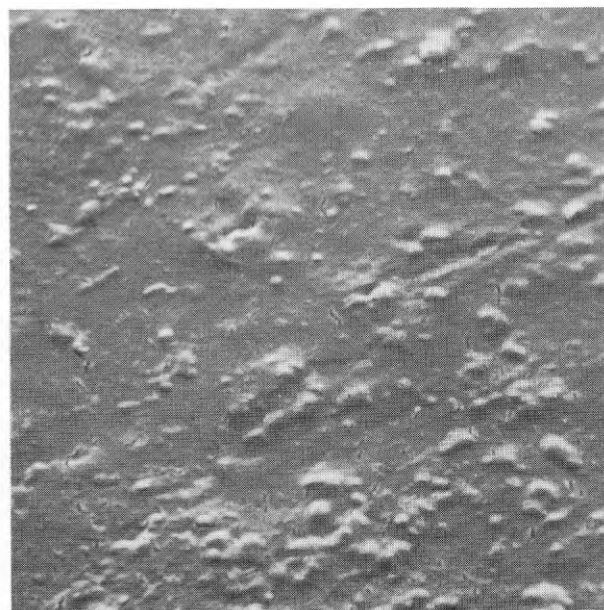
A.



B.



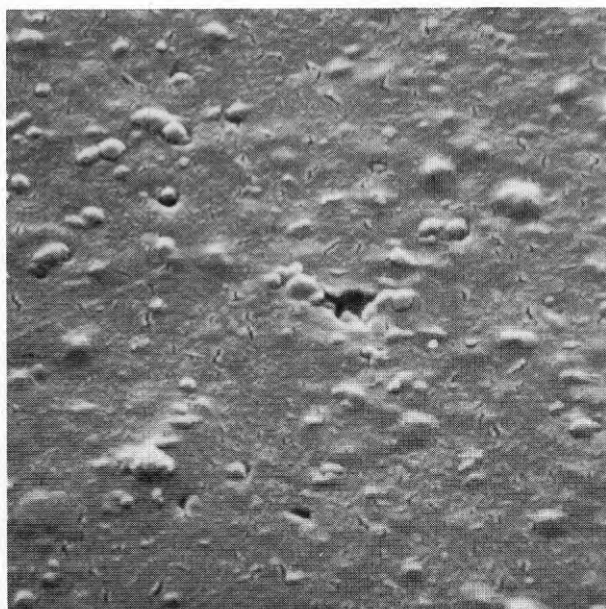
C.



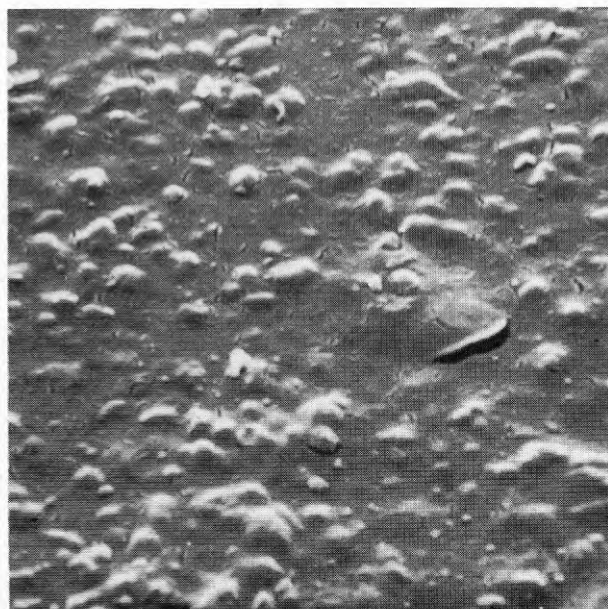
D.

Fig.58. Blandpolyuretanlackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 400 timmar (A, B) och 600 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



A.



B.

Fig.59. Blandpolyuretanlackfärg.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 1000 timmar i kolbågs-Weather-Ometer (A) och i xenon-Weather-Ometer (B).

Horisontell förstoring 11.000 gånger.

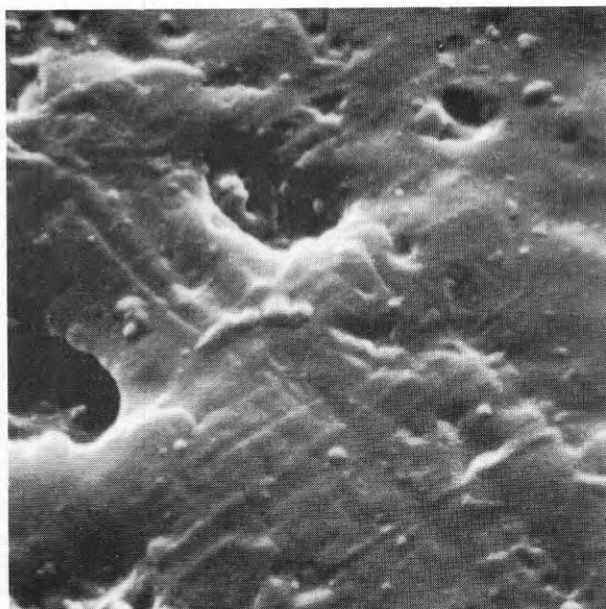
uppvisar större hålrum som uppkommit vid strängsprutningen. Glasfiberarmerad polyester har en mycket jämn yta med glasfibern väl inbäddad i polymeren. Den vita ABS-plasten har små gropar och upphöjningar. Polykarbonatytan innehåller en mängd små repor.

Hos ytan av åldrad vit PVC framträder redan efter 50 timmars exponering i Weather-Ometer med xenonlampa fria pigmentkorn på ytan, speciellt inuti vissa hålrum (FIG. 60). Efter 200 timmars exponering i samma apparat uppträder små mikrosprickor (FIG. 60), som även kan iakttagas efter 600 timmars åldring i kolbågs-Weather-Ometer (FIG. 61). Vid längre exponeringstider framgår att groparna i ytan, som uppstår redan vid sprutningen, utgör anvisningar för erosion av polymeren och friläggandet av pigmentkornen.

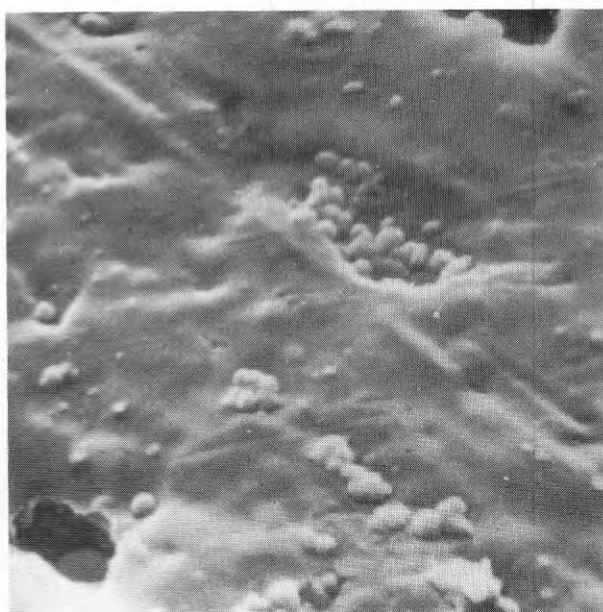
De ursprungliga mikrosprickorna hos grå PVC är ej synliga efter 50 timmars åldring (FIG. 62). Krackeleringen framträder efter 100 timmar i xenon-Weather-Ometer, men är åter ej synliga vid denna förstoring efter 200 timmars åldring (FIG. 63). Då börjar istället små porbildningar framträda, vars storlek och omfattning ökar efter 600 timmars exponering (FIG. 64). Efter 1000 timmar är ytan tämligen ojämn och innehåller en mängd små mikrosprickor.

Ytan hos glasfiberarmerad polyester är mycket jämn upp till 400 timmars åldring (FIG. 65). Efter 600 timmars exponering uppträder en stor mängd små mikrosprickor i huvudsak orienterade i en riktning (FIG. 66). Sprickbildningen ökar i omfattning vid 1000 timmars åldring.

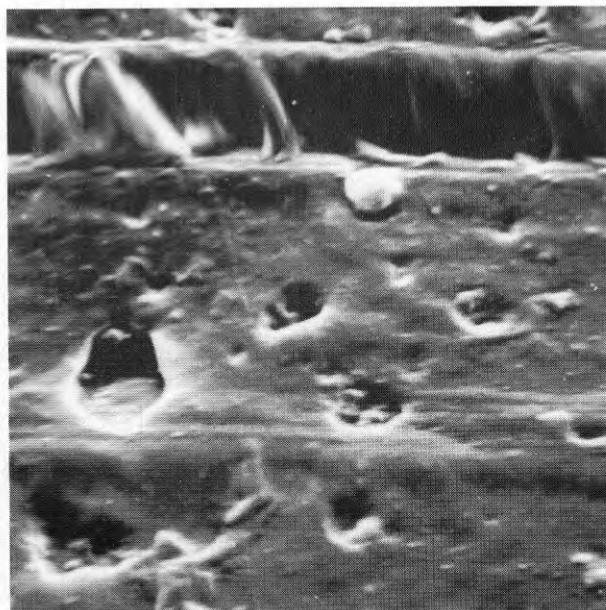
Ytan hos ABS-plasten visar tydliga åldringstendenser redan efter 50 timmars exponering (FIG. 67). Då framträder partiklar i gropar hos plasten som exponerats i kolbågs-Weather-Ometer. Av denna undersökning framgår ej om dessa partiklar består av pigmentkorn eller



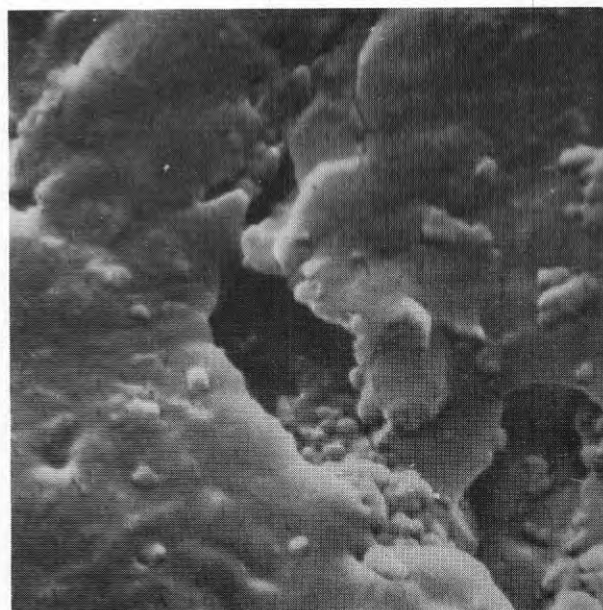
A.



B.



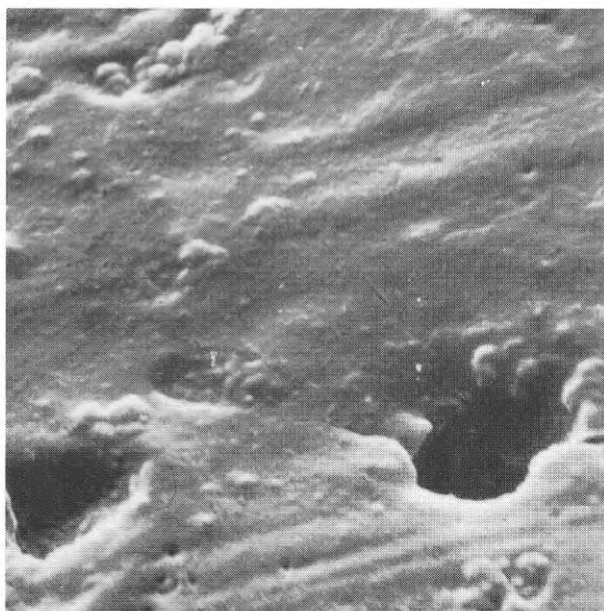
C.



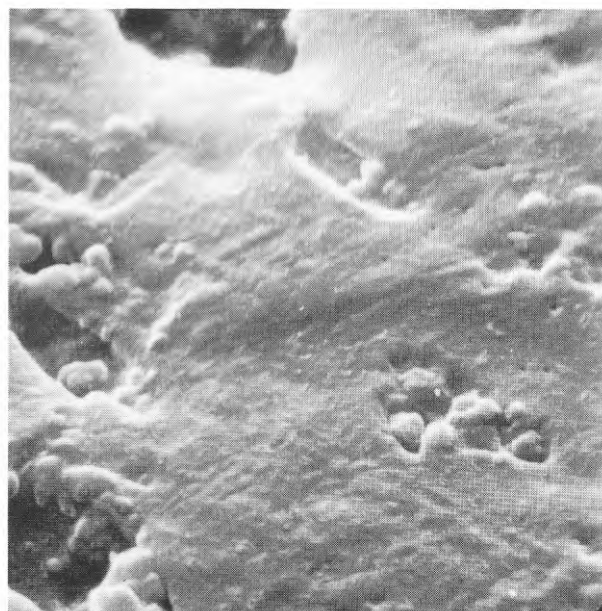
D.

Fig.60. Vit PVC.

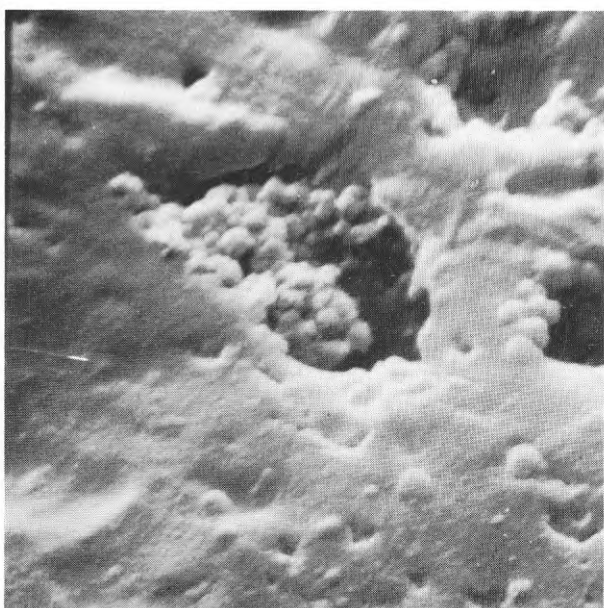
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 200 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



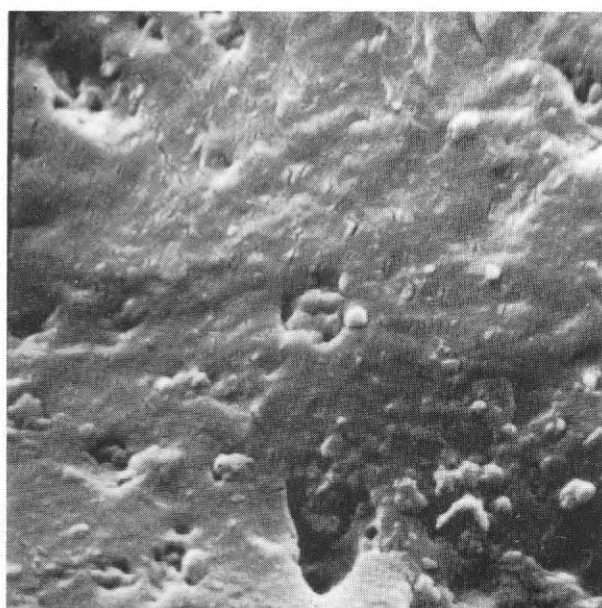
A.



B.



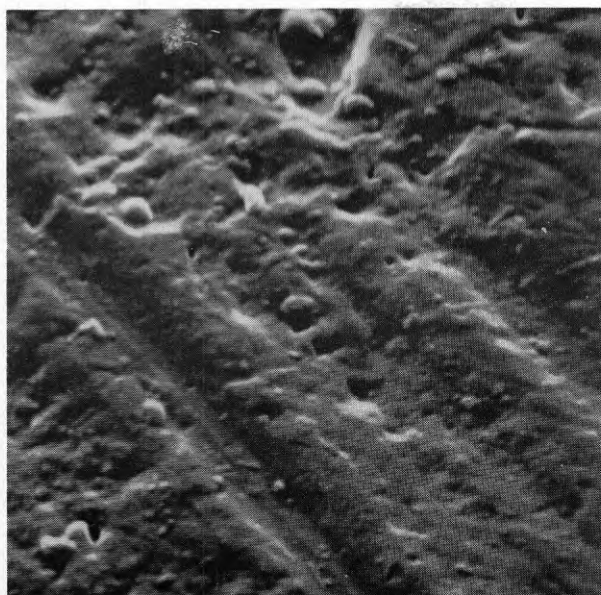
C.



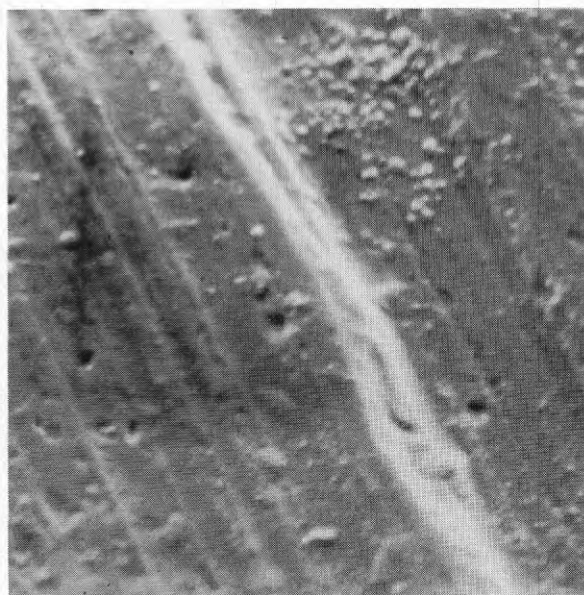
D.

**Fig. 61. Vit PVC.**

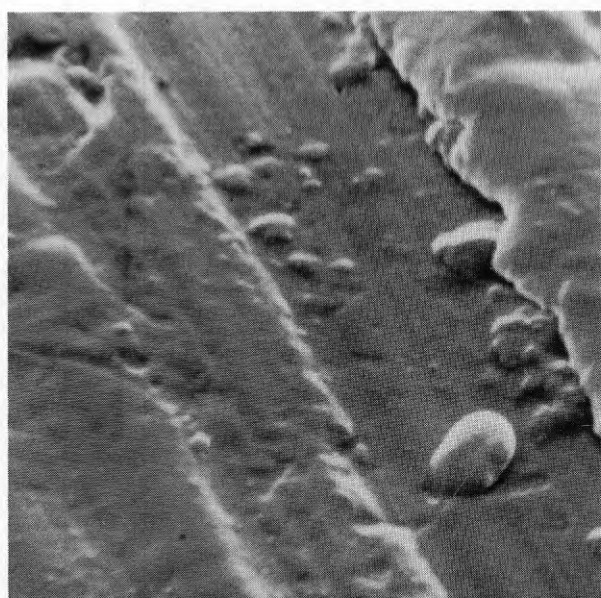
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D). Horisontell förstoring 11.000 gånger.



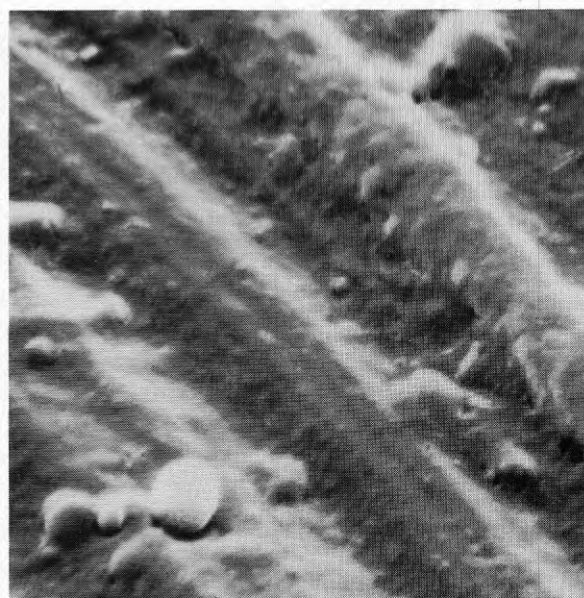
A.



B.



C.



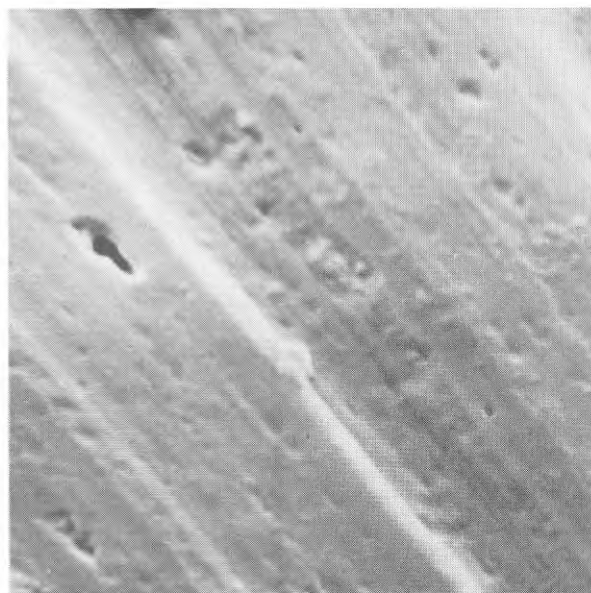
D.

**Fig.62. Grå PVC.**

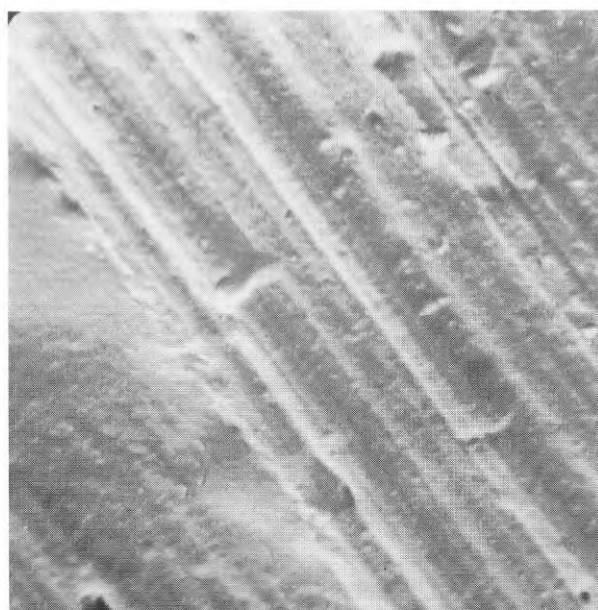
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 100 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



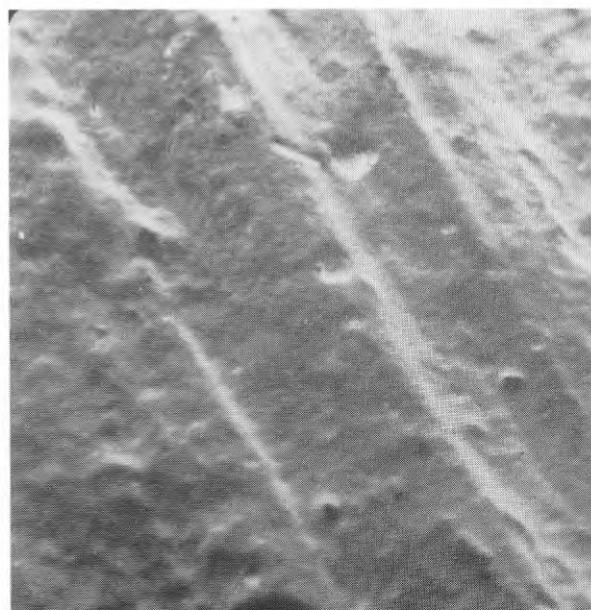
A.



B.



C.

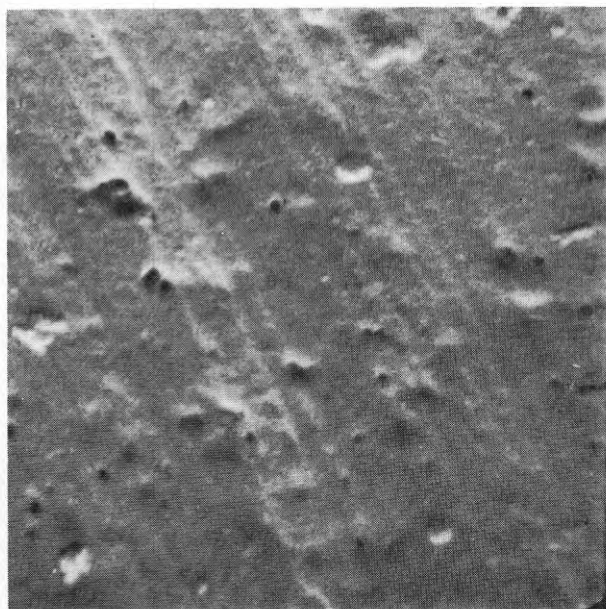


D.

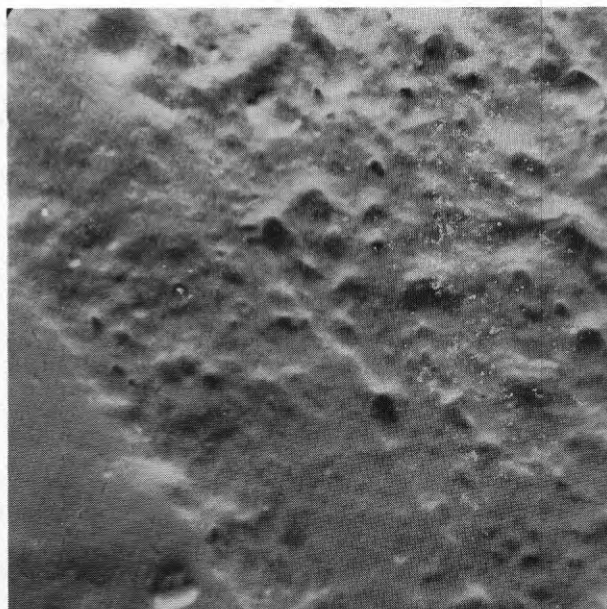
Fig. 63. Grå PVC.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 200 timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

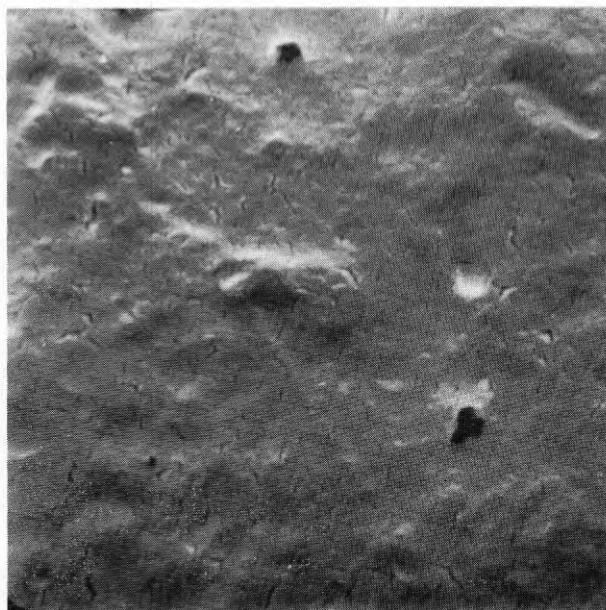




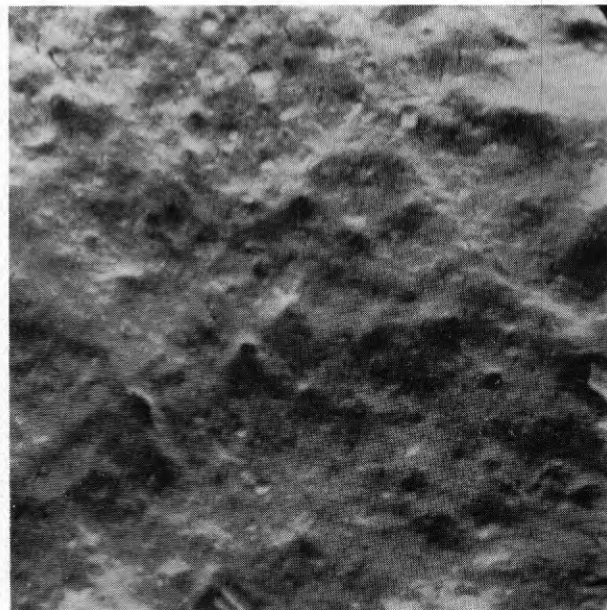
A.



B.



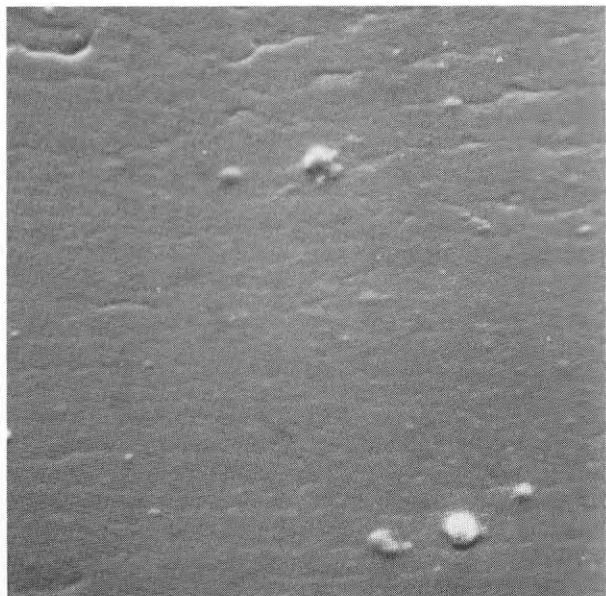
C.



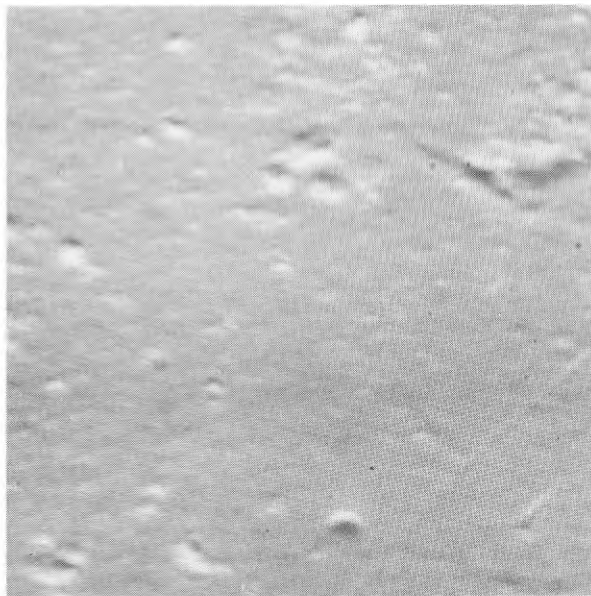
D.

Fig. 64. Grå PVC.

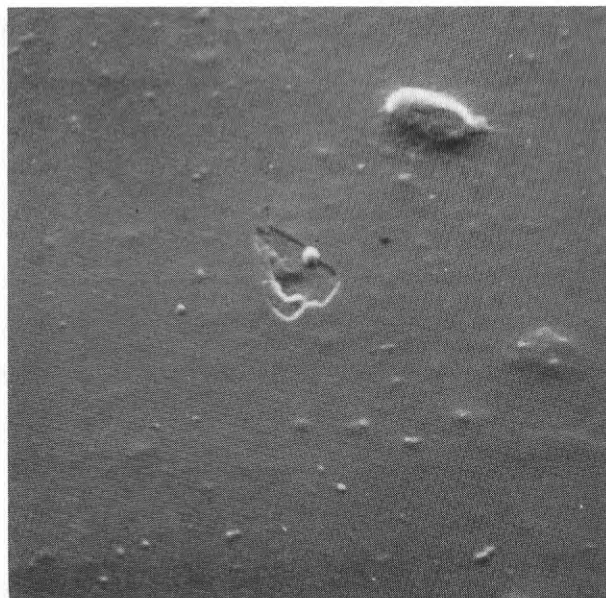
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer Horisontell förstoring 11.000 gånger. (B, D).



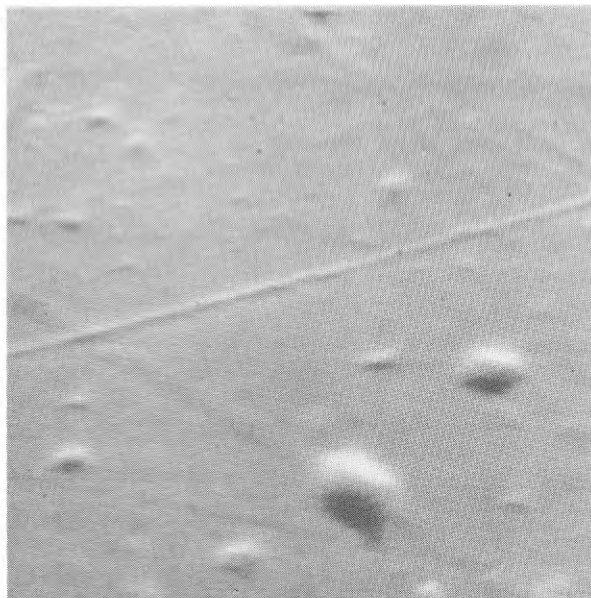
A.



B.



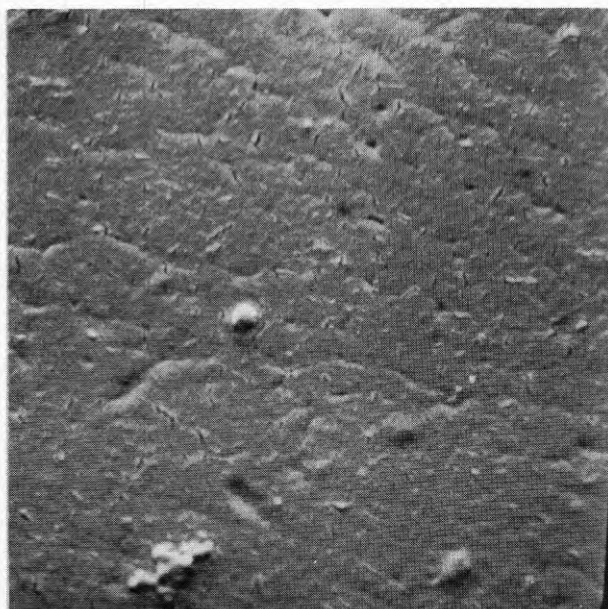
C.



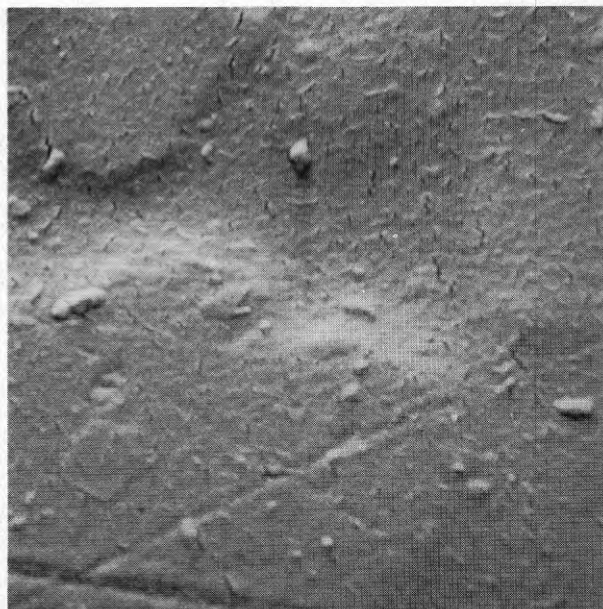
D.

Fig.65. Glasfiberarmerad polyester.

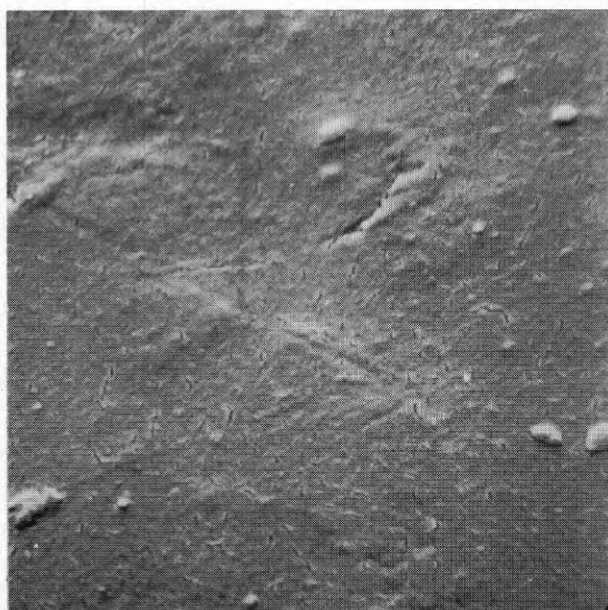
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer Horisontell förstoring 11.000 gånger. (B, D).



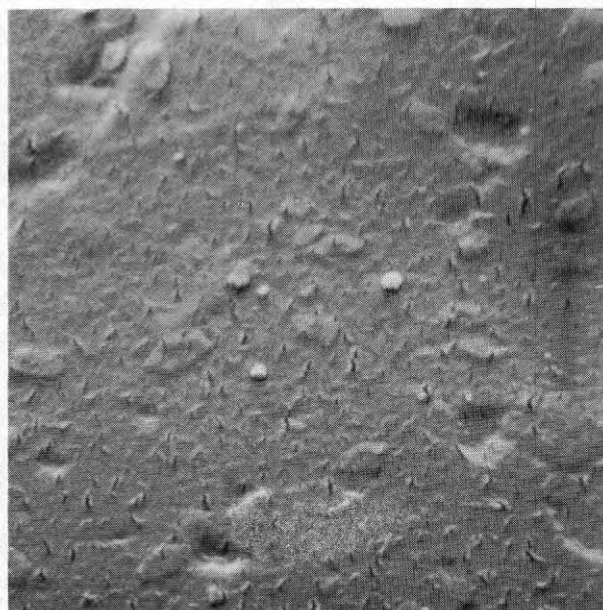
A.



B.



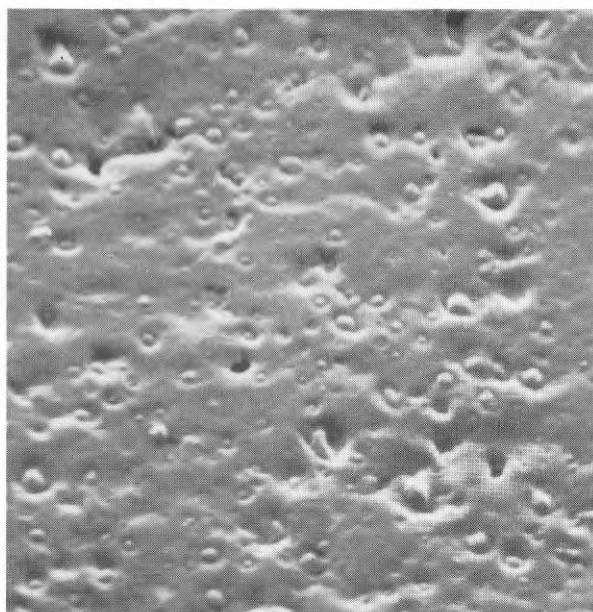
C.



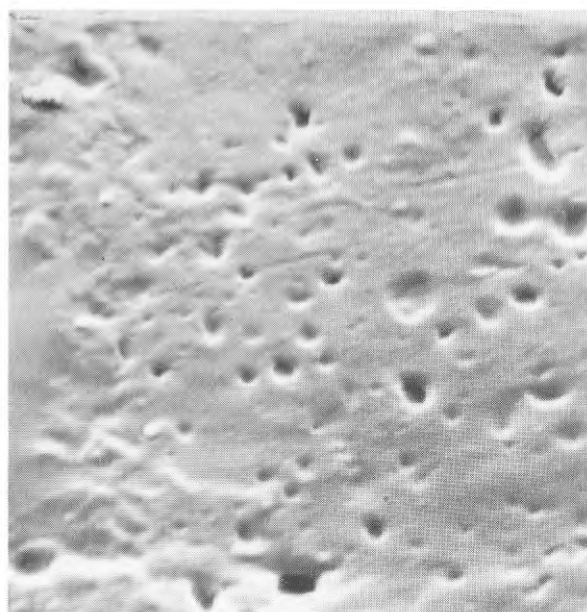
D.

Fig.66. Glasfiberarmerad polyester.

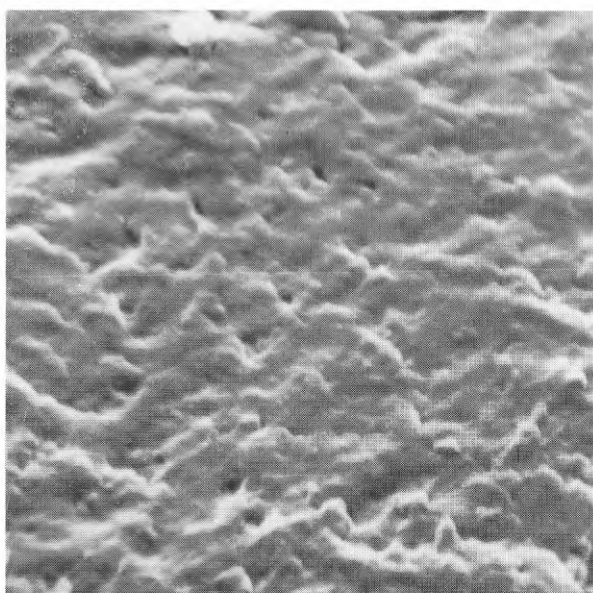
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



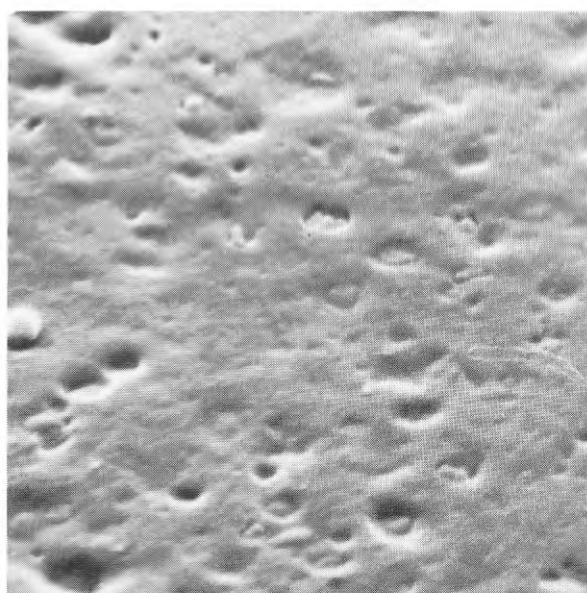
A.



B.



C.



D.

Fig. 67. ABS-plast.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 100 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

organiskt material (polymer). Emellertid finns hos motsvarande yta, åldrad 50 timmar i xenon-Weather-Ometer, enbart hålrum som ökar i storlek med ökad exponeringstid. Senare framträder partikelformationer inuti vissa hålrum. Vid fortsatt åldring ökar hålrummens antal och storlek (FIG. 68 och 69). Dessa åldringsfenomen kan tyda på en förgasning av inneslutet lågmolekylärt material. Efter 600 timmars åldring uppträder mikrosprickor.

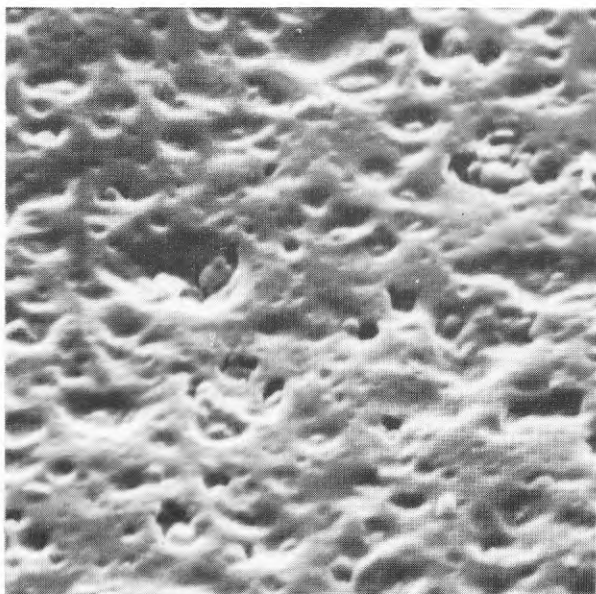
Det mest karakteristiska åldringsfenomenet hos polykarbonatytan är en omfattande sprickbildning (FIG. 70 och 71). Även i detta fall är sprickorna orienterade i en viss riktning. Man kan också iakttaga en sprickförlängning med ökad åldringstid. I vissa fall sker en överlappning, addering och förlängning av vissa sprickor.

#### 3.4.5 Mikromorfologi efter olika åldringsmetoder

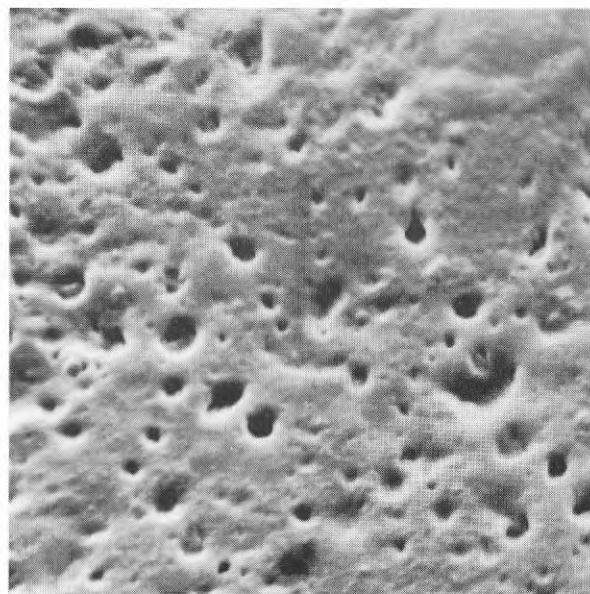
Tidigare i denna rapport har jämförelser gjorts mellan alkydfärgers åldring utomhus och i kolbågs-Weather-Ometer. Av resultat från den artificiella åldringen av de kommersiella färgerna och plasterna kan vissa skillnader noteras efter accelererad åldring i Weather-Ometer med kolbågslampa (K-exponering) och xenonlampa (X-exponering). Några generella slutsatser kan ej dras på basis av de undersökta ytorna, men vissa olikheter uppträder från fall till fall.

För färgerna uppträder ibland en snabbare sprickbildning, exempelvis för PVA-latexfärgen efter X-åldring (FIG. 43); samtidigt bildas mattare fläckar i högre grad än vid K-åldring.

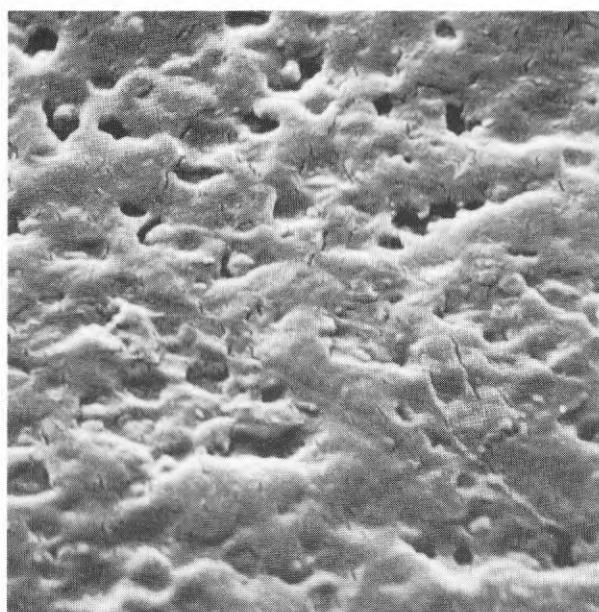
Hos akrylatlatexfärgen är yterosionen kraftigare efter K-åldring än vid X-åldring.



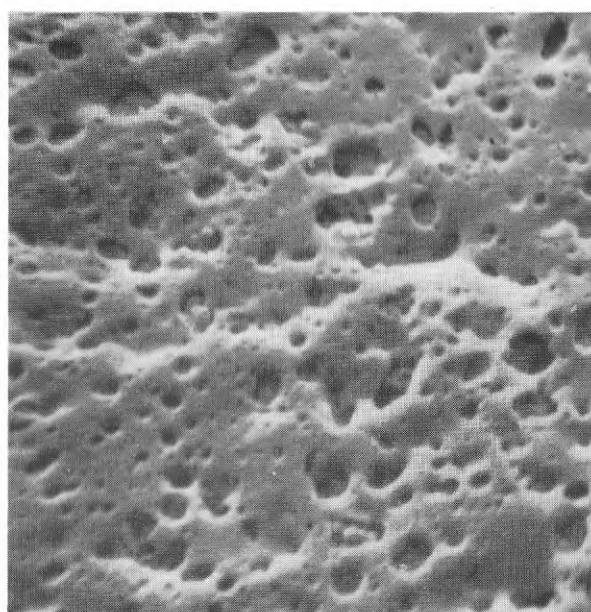
A.



B.



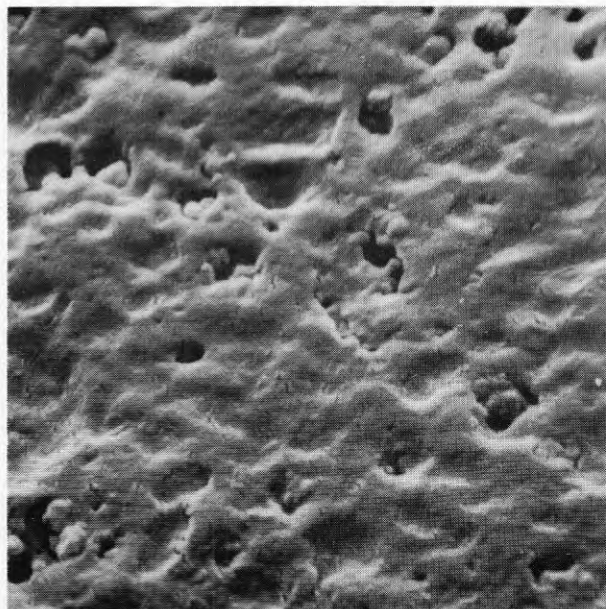
C.



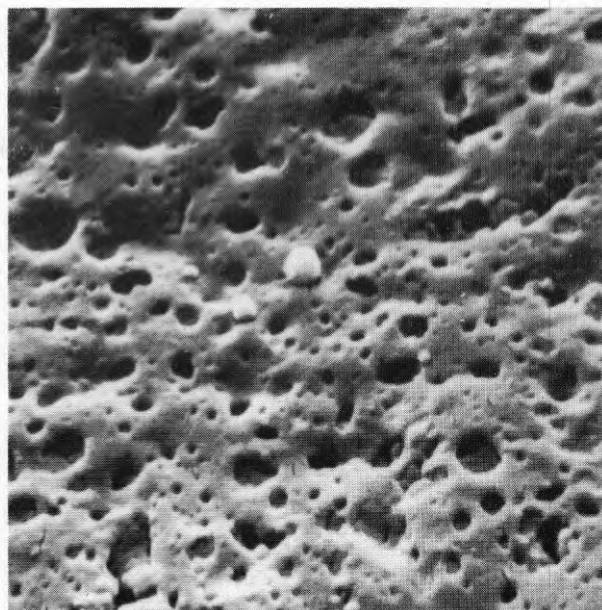
D.

Fig.68. ABS-plast.

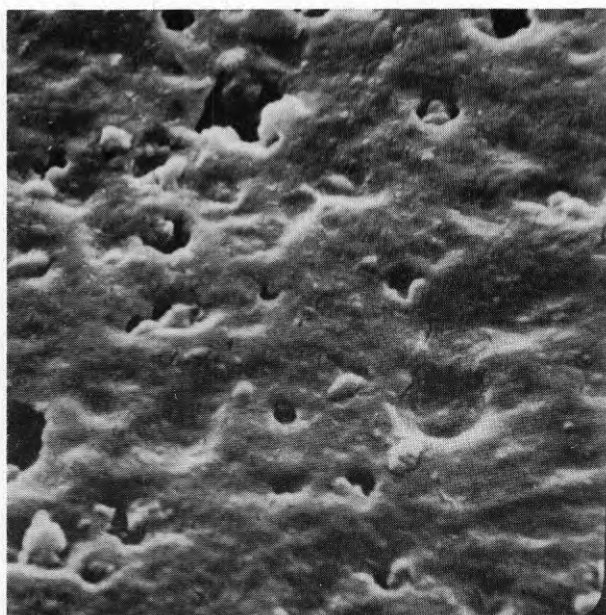
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 200 timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



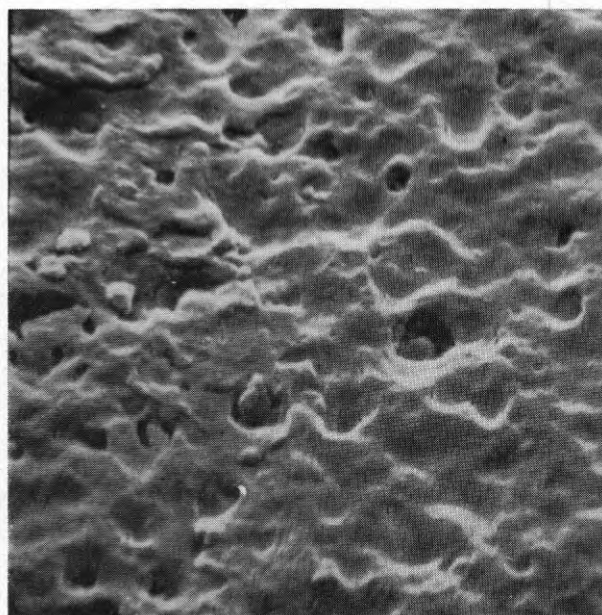
A.



B.



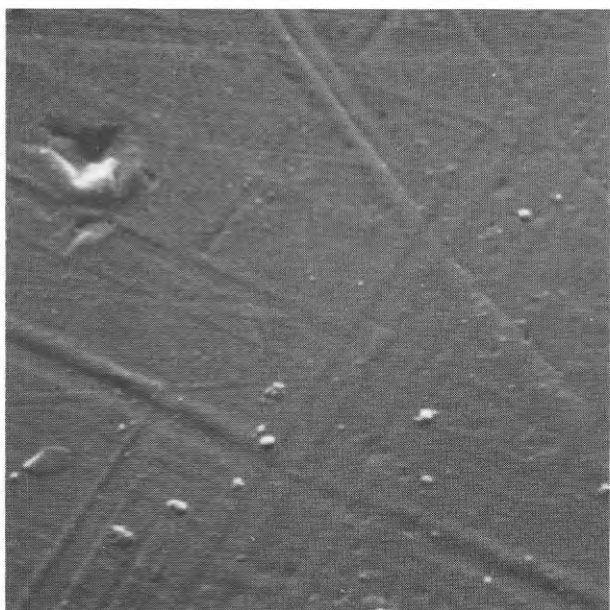
C.



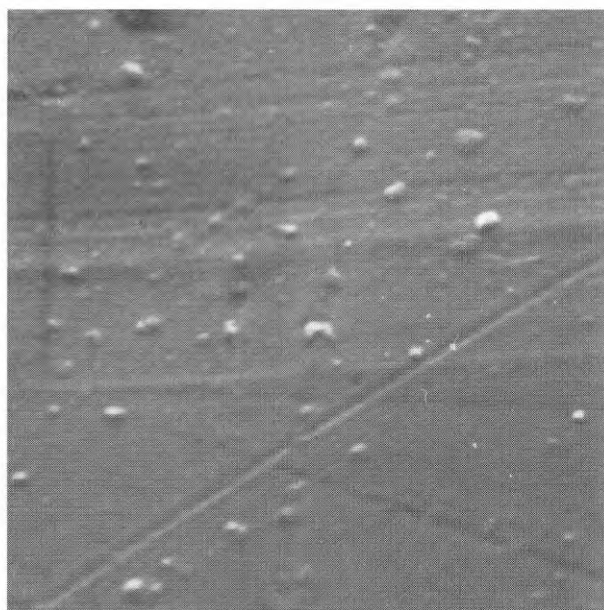
D.

Fig.69. ABS-plast.

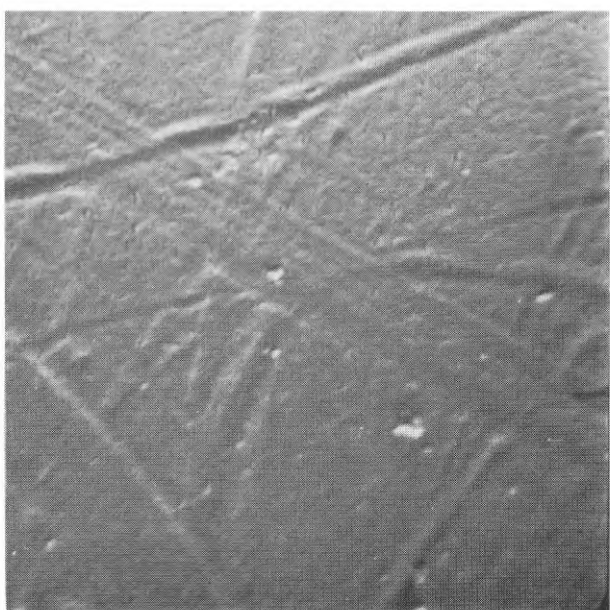
Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600 timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.



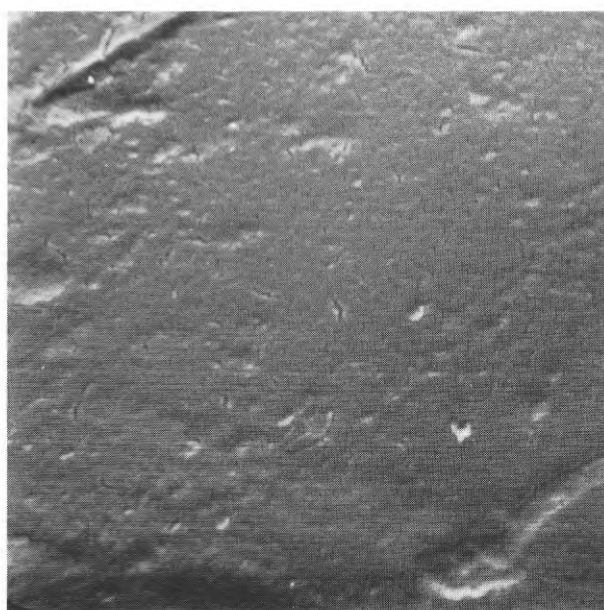
A.



B.



C.

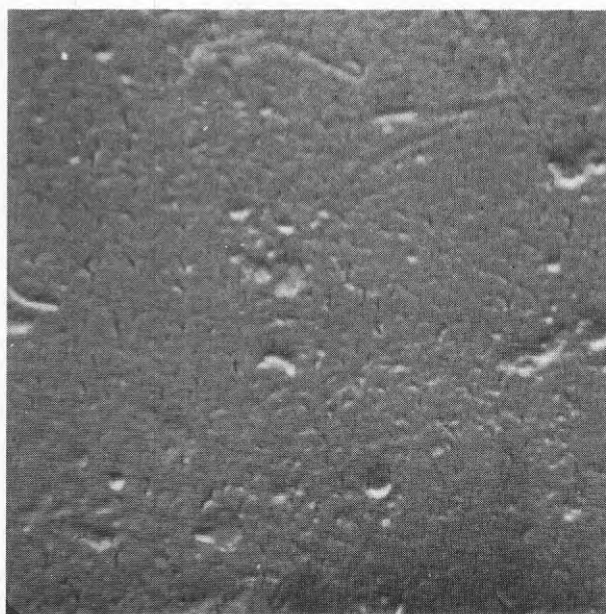


D.

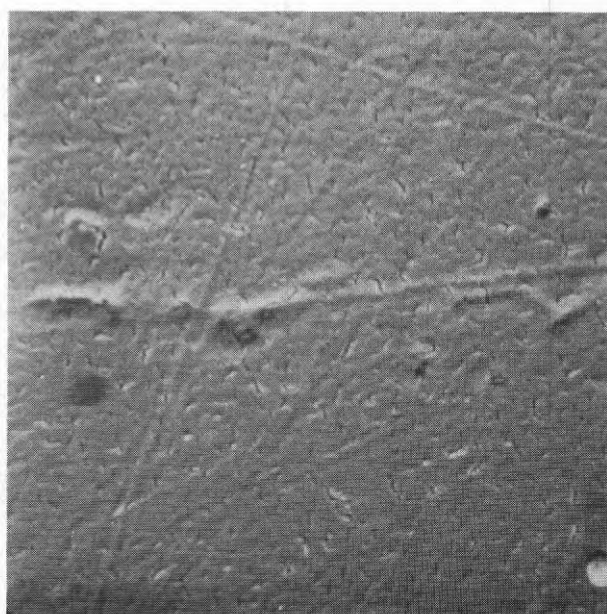
Fig.70. Polykarbonat.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 50 timmar (A, B) och 400 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

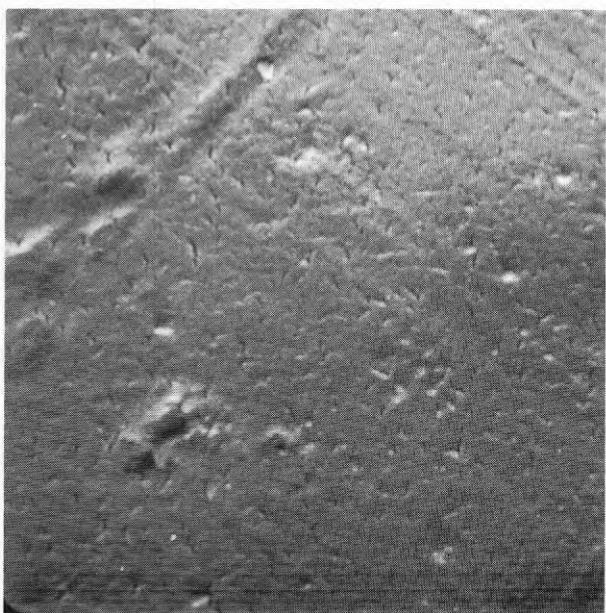




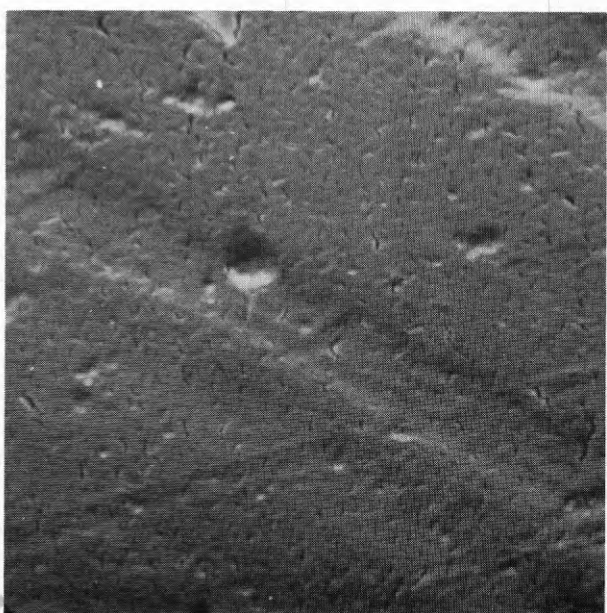
A.



B.



C.



D.

Fig. 71. Polykarbonat.

Ytornas mikromorfologi efter artificiell åldring 600 timmar (A, B) och 1000 timmar (C, D) i kolbågs-Weather-Ometer (A, C) och i xenon-Weather-Ometer (B, D).  
Horisontell förstoring 11.000 gånger.

Epoxilackfärgen får en större andel fria pigmentkorn på ytan vid X-åldring, men tendensen blir likartad för de bägge åldringsmetoderna vid längre exponeringstider.

Mikromorfologin hos den alifatiska polyuretanen är likartad för de bägge metoderna.

Ytan hos den aromatiska polyuretanlacken eroderar snabbast vid X-åldring, medan den blandade alifatiska-aromatiska polyuretanen åldras likartat i de bägge apparaterna.

För plastytorna finns vid denna undersökning en tendens att sprickbildningen uppträder tidigare vid X-åldring än vid K-åldring. I övrigt kan några större olikheter ej iakttagas.

## 4 STÖRANDE FAKTORER

Tack vare provningsmetodiken för studium i avsökande elektronmikroskop kan färgytor studeras direkt i mikroskopet efter metallisering utan något störande replikatförfarande. Den enda störande faktor, som kan uppträda, är högvakuum vid metallisering och i mikroskopet (ca  $10^{-5}$  torr). Studium av de torkade oexponerade färgytorna har visat, att efter 30 dygns torktid eventuellt kvarvarande lösningsmedel ej verkar störande på dessa undersökningar. Bildade flyktiga ämnen kan eventuellt i vakuum avdrivas snabbare än vid atmosfärstryck. Detta skulle kunna medverka till, att kraterformationerna förefaller kraftigare än de i själva verket är. Av bildernas utseende (kontrast) måste dessa effekter i så fall uppträda före metalliseringen, ty ingen störning av metallbeläggningen har kunnat iakttagas. Emellertid tyder kraterformen med avrundade, ofta nedåtvikta sidokanter på att någon dylik chockartad avdunstning med åtföljande "kratereruption" ej förekommit vid dessa undersökningar.

Vid normal betraktelse blir temperaturstegringen hos provytan ringa på grund av elektronstrålens svep över provet. Temperaturen överstiger ej maximal Weather-Ometer-temperatur (Black panel  $60^{\circ}\text{C}$ ). Vid fokusering på avskärmat parti av ytan vid mycket hög förstoring (ca 300.000 gånger) kan under lång tid en viss störning uppkomma, vilket kan skönjas på några bilder (FIG. 12, färg RNCX:AV=100:0). Effekten kan elimineras vid snabb fokusering eller liten förflyttning av bilden efter fokuseringen.

## 5 DISKUSSION AV FÖRSÖKSRESULTATEN

Som framgår av bilder av oexponerade, icke åldrade färgytor är dessa trots sin höga glans ej helt jämna. De upphöjningar som finns på ytan kan vara pigmentaggregat, som ligger mycket nära ytan, täckt av bindemedel. Svaga tecken på åldring uppträder hos de laboratoriefremställda alkydfärgerna redan efter 44 timmars artificiell exponering. Dessa små kraterbildningar utjämnas dock och kan bero på nedbrytning av bindemedel omkring nära ytan befintliga pigmentkorn.

Först efter ca 85 timmars artificiell åldring uppträder signifikanta erosionsfenomen hos dessa färgytor. Efter denna tid sker även en markant glansnedgång, främst hos de färger som innehåller hög halt anataspigment. Det är känt att icke stabiliserad (ytbehandlad) titandioxid med anatasstruktur upptar ljuskvanta. Kristallgittret har jämfört med rutilgittret ett större antal deformerade joner. Det är sannolikt genom UV-kvanta lösgjorda hydroxylradikaler, som oxiderar intilliggande bindemedel.

Eventuellt kan det bindemedel som omger pigmentkornen direkt samverka med UV-kvanta, varvid radikalreaktioner kan ske. Det är också känt att bl.a. kolmonoxid, aceton, myrsyra, metanol, eten och acetylen bildas vid UV-bestrålning av en alkyd i luft. Samtidigt bildas karbonyl- och vinylgrupper.

De flyktiga föreningarna bortgår i gasform. Vattenlösliga ämnen urlakas troligen vid Atlas-apparatens "regnperioder". Bildade hydrofila grupper på molekylkedjorna ger sannolikt upphov till vattenabsorption och svällning av bindemedel i närheten av ytligt belägna pigmentaggregat. En ökande mängd upphöjningar i färgskikten efter kortare tids artificiell åldring kan orsakas av en dylik svällning av bindemedlet. De kraterformationer som uppträder senare bör ha bildats i

och med avgången av flyktiga sönderdelningsprodukter. Denna avgång kan ha påskyndats något vid vakuumförångningen och ge något större kratrar än i verkligheten. Efter de flyktiga ämnenas bortgång och lösliga föreningars urlakning med vatten - efter ca 109 timmars åldring i Weather-Ometer för den minst väderbeständiga laboratoriefremställda alkydfärgen - har större hålrum uppkommit omkring ytligt belägna pigmentaggregat. Med ökad åldring nybildas dylika hålrum samtidigt som de redan bildade ökar i storlek och breder ut sig över ytan samtidigt med en kraftig nedmattning av färgen. Yterosionen ökar med ökad andel anataspigment i färgen. Därmed ökar färgskiktets specifika yta, vilket medför ökat antal nedbrytningspunkter och ökad möjlighet för luften (syrgasen) att med stegrad hastighet angripa bindemedlets polymermolekyler. Begynnande kritning uppträder då erosionen fortgått tills sammanhållande bindemedel kring pigmentaggregat på ytan försvunnit. Kraftig kritning och helt matt yta uppträder då hela färgytan består av ett lager pigmentkorn fria från bindemedel. Med ledning av de elektronmikroskopiska studierna av modellfärgerna kan man schematiskt skissera åldringens erosionsförlopp (FIG. 72).

Av bilder från kraftigt eroderade färgytor kan man förmoda att pigmentet i färgen efter torkningen är fördelat i aggregat som omgärdas av pigmentfritt eller pigmentfattigt bindemedel.

Titandioxidpigmentet i en färg har således både en stabiliserande och en katalyserande effekt vid åldring. Den stabiliserande effekten är bl.a. pigmentets förmåga att verka som armeringsmedel och som absorptionsmedel för det ultravioletta ljuset. Vissa pigmentegenskaper, särskilt hos obehandlade titandioxidkristaller med anatasmodifikation, ger emellertid upphov till en ogynnsam samverkan mellan UV-ljus - kristallyta - bindemedel, som orsakar depolymerisa-

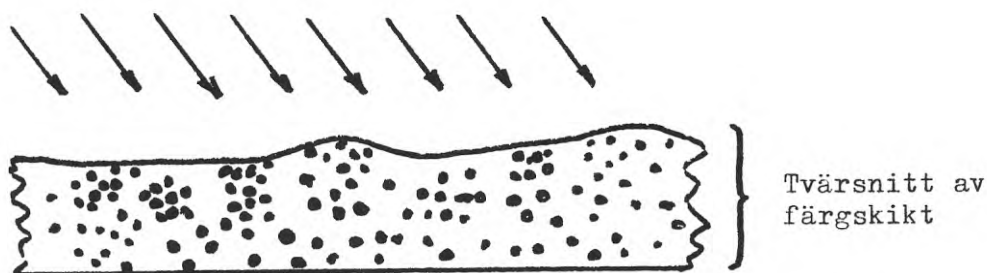


Fig. 72a. UV-bestrålning mot torkad färgyta. Samverkan med pigmentkorn. Initiering av radikalreaktioner.

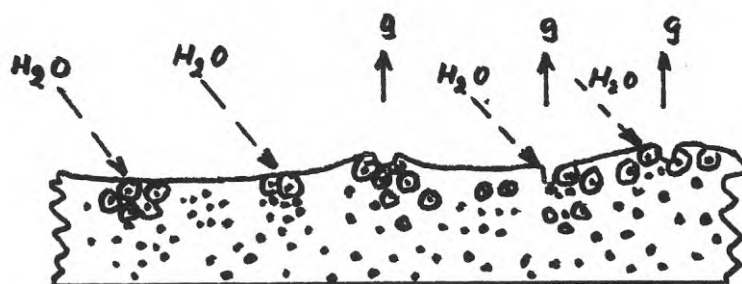


Fig. 72b. Lättflyktiga ämnen bortgår, viss kraterbildning. Svällning med vatten av bindemedel som genom bestrålningen fått polära grupper.

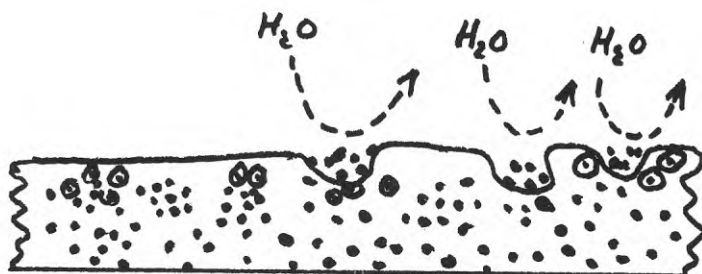


Fig. 72c. Vattenlösliga ämnen urlakas, hålrummen kring yttliga pigmentaggregat ökar i storlek.

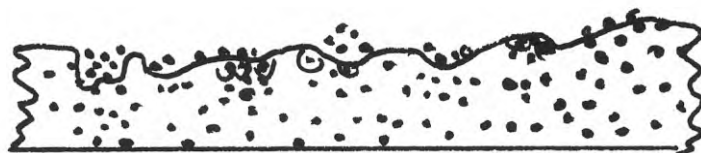


Fig. 72d. Begynnande kritning, yttligt belägna pigmentkorn fria från bindemedel.



Fig. 72e. Kraftig kritning, hela ytan täckt av pigmentkorn fria från bindemedel.

tions- och/eller tvärbindningsreaktioner hos det polymera bindemedlet. Oberoende av vilken av de tidigare refererade hypoteserna om de kemiska nedbrytningsförloppen, som är i överensstämmelse med verkligheten, visar resultaten från förevarande undersökning på ett åskådligt sätt, att åldringen startar vid pigmentkorn nära färgytan såväl vid artificiell som naturlig åldring.

Om den naturliga åldringen sker i torrt klimat med stora temperaturväxlingar, kan mikrosprickor uppstå i färgskiktet i begynnelsestadiet.

Ett karakteristiskt fenomen är porbildningen som uppstår då bindemedelshinnan över nära ytan befintliga pigmentkorn eroderar bort. Kanterna kring dessa porer och på senare stadier större hålrum är jämnare vid artificiell än vid naturlig åldring. Denna porbildning är det första signifikanta tecknet på färgytans åldring. Kanske skulle en bestämning av procentuell andel del eroderad yta, exempelvis genom svärtningsmätning på negativ film, kunna utgöra en värdefull metod för kvantitativ bestämning av åldringsförloppet.

Vid helt eroderad färgyta är hela bindemedelshinnan på ytan borteroaderad och pigmentkornen och -aggregaten kan lätt avskrapas. Som tidigare nämnts uppstår en luckrare yta vid en artificiell åldring än vid utomhusåldring. Ett kvantitativt mått på färgens kritning borde likaledes erhållas genom mätning av hur stor andel av ytan som de eroderade hålrumman upptar.

Några entydiga slutsatser beträffande åldringsjämförelser mellan de två olika apparaterna för accelererad åldring kan ej dras på basis av glansmätningarna. Xenonlampans energispektrum överensstämmer bättre med naturligt solljus vid kortare våglängder än kolbågslampan. Det mer aggressiva kolbågsljuset kan åstadkomma reaktioner i färgskiktet såsom nedbrytning av

aromatiska bindningar som ej förekommer naturligt utomhus vid jordytan. Lågmolekylära sönderdelningsprodukter kan utjämna färgytan och därmed orsaka en ökning av glansen. Depolymerisationsfenomen i färgskiktet och/eller ökad vattenabsorption kan medföra en sänkning av färgens glastemperatur ( $T_g$ ), som även kan bidra till en glansförhöjande effekt.

Emellertid kan man från studier av ytornas mikromorfologi dock iaktta vissa skillnader när det gäller kritningstendens och uppkomsten av mikrosprickor och porer.

De orienterade ytsprickorna hos åldrade plasttytor är ett mycket intressant fenomen. Orienteringen är i de flesta fallen  $45^\circ$  mot bearbetningsriktningen, vilket antyder att orsaken är skjuvspänningar som uppkommit vid framställningen. Orienteringen förefaller påverkas av ett starkt mekaniskt kraftfält, ty andra erosionsförändringar i ytan påberkar ej sprickornas tillväxtriiktning. Ofta sker en spricktillväxt som överlappar granssprickor i tillväxtriiktningen.



Undersökningen har visat, att man efter en relativt kort tids artificiell åldring kan påvisa förändringar i färgytors mikromorfologi med avsökande elektronmikroskop. Dessa förändringar ger även upphov till viss glansnedgång. Det framgår att initialerosionen sker omkring ytligt belägna pigmentkorn. Med ökad åldringstid utbreder sig erosionen över färgytan och kvarlämnar pigmentaggregat, som kan frigöras och ge upphov till kritning. Ökningen av färgens specifika yta i samband med erosionen ger upphov till fortlöpande åldringsreaktioner allt djupare ner i färgskiktet.

Studiet av plastytornas mikromorfologi visar åskådligt uppkomsten av orienterade mikrosprickor som tillväxer och adderas. Vid mekanisk påkänning kan dessa sprickbildningar utgöra brottanvisningar.

## BIBLIOGRAFI

Alsterborg, G, 1970, Svepelektronmikroskopi.  
(Analytica) Sollentuna.

Bishop, J,H & Silva, S,R, 1969, J. Oil and Colour  
Chemists' Ass. (Interscience), årg. 52, nr 3,  
p. 201-218. London.

Bobalek, E,G & LeBras, L,R, 1954, Film structure  
and coatings properties. Official Digest (Federation  
of Paint and Varnish Prod.), årg. 26, p. 860-884.  
Philadelphia.

Bobalek, E,G et al., 1955, Electron microscopy in  
paint formulation. Official Digest, årg. 27,  
p. 984-995. Philadelphia.

Brooks, I,E et al., 1967, J. Paint Technology  
(Federation of Societies for Paint Technology),  
årg. 39, nr 511, p. 472. Philadelphia.

Bryson, H,C, 1957, Paint faults and remedies.  
(Scientific Surveys Ltd.), London.

Bult, R, 1966, Förnchenbildung und Glanzverlust  
bei Titandioxid/Zinkweiss-Alkydharzanstrichen.  
Farbe und Lack (C.R. Vincentz Verlag.), årg. 72,  
p. 842-850. Hannover.

Fairless, J, 1969, Some factors affecting the  
brightness and opacity of emulsion paint films-I:  
The Stereoscan electron microscope. J. Oil and  
Colour Chemists' Ass. (Interscience), årg. 52, nr 6,  
p. 491. New York.

Fischer, E & Hamann, K, 1957, Elektronmikroskopische  
Untersuchungen and Anstrichfilmen. Farbe und Lack,  
årg. 63, p. 209-222. Hannover.

- Greathouse, G,A & Wessel, C,J, 1954, Deterioration of materials. (Reinhold Publishing Corp.), p. 598-645. New York.
- Hansson, E, 1967, Undersökning av lackskikts nedbrytning genom UV-bestrålning. (Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium.), TM-219. Stockholm. (Opubl. stencil.)
- Hansson, E, 1968, Undersökning av lackskikts nedbrytning genom UV-bestrålning. (Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium.), TM-238. Stockholm. (Opubl. stencil.)
- Hansson, E, 1969, Undersökning av lackskikts nedbrytning genom UV-bestrålning. (Svenska Färgindustrins Forskningslaboratorium.), TM-240. Stockholm. (Opubl. stencil.)
- Hess, M, 1965, Paint film defects. (Chapman & Hall.) London.
- Hughes, W, 1970, Photodegradation of paint films containing titanium dioxide pigments. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 67-82. Weinheim.
- Maresh, C, 1953, Electron microscopy of paint films. J. Appl. Phys. (American Institute of Physics.), årg. 24, nr 11, p. 1417. New York.
- Nye, J,D & Mackee, J,S, 1962, The electron microscopy of artificially weathered paint films. Official Digest, årg. 34, p. 716-750. Philadelphia.
- Oesterle, K,M et al., 1970, Verhalten pigmentierter Lack-Filme in Abhängigkeit von Pigmentierungs- und Bindemittel-Art, untersucht im Frühstadium der Filmveränderung. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 351-362. Weinheim.

O'Neill, L,A, 1970, Chemical studies on the degradation of oil and alkyd media. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 225-229. Weinheim.

Rechmann, H et al., 1970, Über die Beständigkeit rutil-pigmenthaltiger Anstrichfilme. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 3-15. Weinheim.

Rånby, B & Carstensen, P, 1971, Free radicals in polyisobutene induced by ultraviolet irradiation, radiation research 1966. (North Holland Publ. Comp.). Amsterdam.

Rånby, B & Yoshida, H, 1968, Electron spin resonance studies of polyethene and polypropene irradiated by ultraviolet light. J. Polymer Science (Interscience), Part C, Col. 12, p. 263-76. New York.

Saris, H,J,A, 1966, Elektronmikroskopische Untersuchung der Bewitterung von Anstrichfilmen. VIII FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 490-496. Weinheim.

Smith, N,P,D, 1955, The electron microscope in the study of paints. Trans. Inst. Metal Finishing (Institute of Metal Finishing), Advance Copy No 12. London.

Tetzner, H, 1970, Abwitterungsmessungen an Dispersionsanstrichen mit Hilfe der radioaktiven Tracer-Technik. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 363-367. Weinheim.

Torlaschi, S et al., 1970, Photostability of paint films formulated with rutile  $TiO_2$  pigments containing particular cationic impurities. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 25-33. Weinheim.

Twiss, S,B et al., 1956, Electron microscope study of paint surfaces. Official Digest, årg. 28, p.93-111

Twiss, S,B et al., 1958a, Electron microscope study of accelerated and natural weathering. Official Digest, årg. 30, p. 7-36. Philadelphia.

Twiss, S,B et al., 1958b, The role of pigments in the weathering of automotive paints. Official Digest, årg. 30, p. 788-823. Philadelphia.

Williams, R,C, 1947, Use of the electron microscope in exploring the smoothness of surfaces. Rubber Age (Palmerton Publ. Comp. Inc.), årg. 62, p. 303. New York.

Wilska, S, 1970, Degradation of alkyd paint films related to the type of  $TiO_2$  pigment used as the formulation variable. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 115-122. Weinheim.

Völz, H et al., 1970, Neue Erkenntnisse über die chemischen Vorgänge bei der Kreidung Titandioxid enthaltender Anstriche. X FATIPEC Kongress (Verlag Chemie), p. 107-113. Weinheim.

Yoshida, H & Rånby, B, 1965, Electron spin resonance of oriented polypropene. J. Polymer Science (Interscience), Part A 3, p. 2289-2302. New York.



**R14: 1974**

**Denna rapport hänför sig till anslag C 692 från Statens råd för  
byggnadsforskning till Institutionen för polymerteknologi,  
Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm.  
Försäljningsintäkterna tillfaller fonden för byggnadsforskning.**

**Distribution: Svensk Byggtjänst, Box 1403, 111 84 Stockholm  
Grupp: produktion**

**Pris: 23 kronor + moms**