

Jerzy Ciabach

Wpływ werniksu końcowego na pogłębienie barwy warstwy malarskiej jako funkcja masy cząsteczkowej i współczynnika załamania światła substancji błonotwórczej

Ochrona Zabytków 44/1 (172), 34-36

1991

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Basing on conducted studies, a characterization has been presented of 18 Japanese „JAPICO” papers and 18 Japanese „VANG” papers, with special attention paid to their durability. The possibility of using these in the conservation of historical objects on a paper base has been analyzed. None of the investigated „JAPICO” papers was qualified for conservation of the most valuable works. Only three papers: Hodomura (632 340), China Papier (634 480) and Okamoto (634 490) are characterized by

a somewhat better durability and these can be used in the conservation of contemporary works executed on worse papers. Similarly, none of the investigated „VANG” papers was qualified for conservation of the most valuable works. Only five papers: Minota (25 511), Senkwa (25 514, 25 527) and China Papier (25 516, 25 535) are characterized by a somewhat better durability and can be used in the conservation of contemporary works executed on worse papers.

JERZY CIABACH

WPŁYW WERNIKSU KOŃCOWEGO NA POGŁĘBIENIE BARWY WARSTWY MALARSKIEJ JAKO FUNKCJA MASY CZĄSTECZKOWEJ I WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA SUBSTANCJI BŁONOTWÓRCZEJ

W ostatnim okresie werniksom końcowym poświęcono wiele uwagi. Starano się opisać ich funkcje estetyczne i ochronne w sposób ilościowy, niezależny od subiektywnego obserwatora, stabilizować tradycyjne werniksy za pomocą antyutleniaczy i pochłaniaczy promieniowania nadfioletowego, szukano nowych żywic sztucznych, odpornych na działanie światła i gwarantujących dobre efekty optyczne. Najwięcej jednak uwagi poświęcono wpływowi werniksu na wygląd malowidła, na kolorystykę jego poszczególnych partii. Już w latach trzydziestych zauważono, że pod werniksem damarowym kolory są ciemniejsze, bardziej nasycone, niż pod werniksem przygotowanym z polioctanu winylu¹. Te różnice w optycznym działaniu werniksów przygotowywanych z żywic naturalnych i sztucznych były potem podkreślane przez wielu autorów, którzy przypisywali je różnicom w lepkości roztworów i współczynników załamania światła zestawionych błon². Z danych przedstawionych w tab. 1 wynika, że

Tabela 1

Współczynniki załamania światła żywic naturalnych i sztucznych³

Żywica	Współczynnik załamania światła
Bursztyn	1,546
Sandarak	1,545
Damara	1,539
Mastyks	1,536
Kalafonia	1,525
Laropal K 80	1,529
Paraloid B-72	1,487
Polimetakrylan n-butylu	1,483
Polimetakrylan i-butylu	1,477
Polimetakrylan i-amylu	1,477
Polioctan winylu	1,467

¹R.J. Gettens, *Polymerized vinyl acetate and related compounds in the restoration of objects of art. Technical Studies in the Field of the Fine Arts* 4/1935-1936/, s. 15.

²G. Thomson, *Some picture varnishes. „Studies in Conservation”* 1957, nr 3, s. 64; R.L. Feller, *Factors effecting the appearance of picture varnish. „Science”* 1957, vol. 25, s. 1143; E.De Witte, M. Goessens-Landrie, E.J. Goethals, K. Van Lerberghie, C. Van Springel, *Synthesis of an acrylic varnish with high refractive index. ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981, 81/16/4.*

³E.R. de la Rie, *The influence of varnishes on the appearance of paintings. „Studies in Conservation”* 1987, nr 1, s. 1.

Tabela 2
Współczynniki załamania światła kilku wybranych werniksów końcowych⁴

Nazwa werniksu (producent)	Współczynnik załamania światła	
	roztwór	powłoka
1. Dammar Matte Picture Varnish for Oil Paintings no 8308 (Binney, USA)	1,458	1,540
2. Oil Colour Dammar Varnish (Windsor and Newton, W. Brytania)	1,486	1,538
3. Blair Matte Dammar Varnish no 301 (Blair, USA)	1,459	1,534
4. Rowney Artists Clear Picture Varnish no 800 (G. Rowney, W. Brytania)	1,467	1,526
5. Rembrandt Picture Varnish s. 3 (Royal Talens, Holandia)	1,479	1,520
6. Van Gogh Picture Varnish for Oil Paintings s. 3 (Royal Talens, Holandia)	1,464	1,481
7. Rowney Cryla Soluble Varnish (G. Rowney, W. Brytania)	1,461	1,481
8. Rembrandt Acrylic Picture Varnish for Acrylics, s. 3 (R. Talens, Holandia)	1,453	1,476

spośród produktów syntetycznych używanych do wyrobu werniksów tylko Laropal K 80 (żywica cykloheksanonowa) ma współczynnik załamania światła zbliżony do damary i innych żywic naturalnych, natomiast współczynniki załamania światła polimerów akrylowych są znacznie mniejsze. W tab. 2 zestawiono współczynniki załamania światła werniksów damarowych, cykloheksanonowych oraz akrylowych produkowanych przez wyspecjalizowane firmy. Dla werniksów damarowych wartość współczynników załamania światła wynosi od 1,535 do 1,540, dla cykloheksanonowych od 1,520 do 1,525, a dla akrylowych nie przekracza 1,49. Wartości uzyskane dla werniksów przed ich wyschnięciem są tak bardzo zbliżone do siebie, że identyfikacja rodzaju użytej żywicy jest możliwa tylko po dokonaniu pomiaru dla dobrze wyschniętej blony. Niektórzy producenci część damary zastępują tańszą i zwiększającą w pewnym stopniu odpor-

⁴Według nie publikowanych badań autora.

ność na żółknięcie żywicą cykloheksanonową, co prowadzi do obniżenia współczynnika załamania światła. Ze względu na bardzo złożony charakter barwy obrazów, trudno powiedzieć jednoznacznie, jaka różnica w wartościach współczynników załamania światła jest dla ludzkiego oka znacząca. G. Thomson⁶ określa ją jako nie mniejszą niż 0,06, natomiast N.H. Tennent i J.H. Townsend⁶ jako nie większą niż 0,04. Współczynnik załamania światła oleju lnianego wynosi ok. 1,48 i rośnie w czasie schnięcia — jak podaje R.L. Feller⁷ — aż do wartości ok. 1,57. Dla werniksów akrylowych różnica między współczynnikami załamania światła warstwy malarskiej i warstwy werniksu wynosi więc ok. 0,09, co — jak utrzymuje E.R. de la Rie⁸ — daje zauważalną ilość światła odbitego na granicy obu warstw. Trudno natomiast wyrokować o różnicach w optycznym działaniu werniksów damarowych i cykloheksanonowych. Wpływ danej ilości światła odbitego jest różny dla różnych barw, większy dla ciemniejszych, nasyconych, a mniejszy dla jaśniejszych, rozbielonych. Ponadto różnica współczynników załamania światła werniksu i warstwy malarskiej nie jest jedynym czynnikiem mającym wpływ na głębię poszczególnych barw. Jako drugi — jak już wspomniano — wymienia się w literaturze⁹ lepkość werniksu. Zauważono bowiem, że im mniejsza jest lepkość werniksu, tym lepszy jest efekt kolorystyczny, lepsze pogłębienie barw, mniejsze ich rozbielenie. Żywic naturalne oraz cykloheksanonowe tworzą roztwory o znacznie mniejszej lepkości niż polimery akrylowe, gdyż ich masa cząsteczkowa jest wielokrotnie mniejsza. Przykładowo, masy cząsteczkowe Laropalu K 80 (żywica cykloheksanonowa), damary oraz Paraloidu B-67 (polimetakrylan izo-butylu) wynoszą ok. 700, 1400 i 45000 odpowiednio¹⁰. W handlu spotyka się werniksy damarowe i cykloheksanonowe o stężeniu do 40%, podczas gdy stężenie polimeru w werniksach akrylowych nie przekracza 20%.

G.N. Bruxelles i B.H. Mahlman badając lakiery nitrocelulozowe zauważyli, że warstwa polimerowa powstająca na chropowatej powierzchni jest tym bardziej gładka, im mniejsza jest lepkość nanoszonego lakieru¹¹. Warstwy malarskie są chropowate m.innymi dlatego, że cząstki pigmentów nie są całkowicie pokryte spoiwem. Powierzchnie chropowate odbijają światło w różnych kierunkach, rozpraszają je, a ponieważ światło rozproszone jest światłem białym — rozjaśnia barwy, zmniejsza ich nasycenie, redukuje połysk. Położenie werniksu zmniejsza chropowatość powierzchni i tym samym ilość rozproszonego, białego światła. Jednocześnie wzrasta ilość światła odbitego lustrzanie, w związku z czym, obok wzrostu nasycenia barwy, wzrasta także połysk. Działanie werniksów akrylowych w stosunku do olejnych warstw malarskich jest dużo mniej efektywne niż damarowych lub cykloheksanonowych, gdyż w końcowej fazie schnięcia osiągają

werniks o małej lepkości (damarowy, cykloheksanonowy) werniks o dużej lepkości (akrylowy)

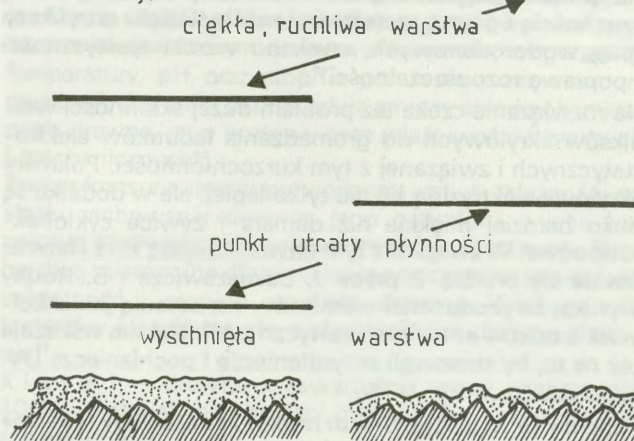


Diagram Bruxelles'a i Mahlmana obrazujący odtworzenie chropowatości powierzchni przez werniksy o różnej lepkości

Diagram of Bruxelles and Mahlman illustrating the recreation of the surface roughness with varnishes of different viscosity

dużą lepkość i odwzorowują w znacznym stopniu chropowatość podłoża. Według R. L. Feller werniksy o dużej lepkości mogą niecałkowicie zwilżać powierzchnię warstwy malarskiej i prowadzić do pojawienia się powietrza jako międzywarstwy. Byłoby to kolejną przyczyną rozpraszania światła i rozjaśniania barw¹². G. Thomson stwierdza jednak, że nigdy w swojej wieloletniej praktyce nie zauważył takiego zjawiska¹³. Nie potwierdziły też tej sugestii badania laboratoryjne¹⁴.

Niektórzy autorzy są skłonni przypisywać wzrost nasycenia barwy wielokrotnemu wewnętrznemu odbiciu w warstwie werniksu. Ilościowego ujęcia optycznych właściwości układu werniks — warstwa malarska jak dotąd nie opracowano, chociaż — jak widać z powyższych rozważań — pewien postęp został już osiągnięty. Nie powiodły się próby syntezy nowych polimerów łączących w sobie zalety optyczne żywic naturalnych i cykloheksanonowych z dużą światłotrwałością polimerów akrylowych. E. De Witte i współpracownicy dokonali syntezy kopolimeru akrylowego o małej masie cząsteczkowej i dużym współczynniku załamania światła¹⁵, ale nigdy nie zaproponowali go jako surowca do wytwarzania werniksów. Być może, że użyty w celu uzyskania dużej wartości współczynnika załamania światła akrylan fenylu spowodował znaczny spadek odporności na działanie światła, podobnie jak to miało miejsce w wypadku wcześniej otrzymanych kopolimerów metakrylanu izo-butylu ze styrenem¹⁶. Pewne nadzieje można wiązać z modyfikacją żywicy cykloheksanonowej zaproponowaną przez E. R. de la Rie i A. M. Shedrinsky'ego, a polegającą na redukcji grup ketonowych do wodorotlenowych i przekształceniu tych ostatnich w grupy octanowe. Zredukowana postać

⁶G. Thomson, op. cit. poz. 2.

⁶N.H. Tennent, J. H. Townsend, *The significance of refractive index of adhesives for glass repair*. W: *Adhesives and Consolidants*, London 1984.

⁷R.L. Feller, op. cit. poz. 2.

⁸E.R. de la Rie, op. cit. poz. 3.

⁹Patrz przypis 2.

¹⁰E.R. de la Rie, op. cit. poz. 3. Podane masy cząsteczkowe są masami wagowo średnimi. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe wynoszą odpowiednio: 442, 488, 10960.

¹¹G.N. Bruxelles, B.H. Mahlman, *Glossiness of nitrocellulose lacquer*, Official Digest of the Federation of Paint and Varnish Production Clubs 1954, nr 351, s. 299.

¹²R.L. Feller, N. Stolow, E.H. Jones, *On Picture Varnishes and Their Solvents*, Washington DC 1985.

¹³G. Thomson, op. cit. poz. 2.

¹⁴E.R. de la Rie, op. cit. poz. 3.

¹⁵E. De Witte, op. cit. poz. 2.

¹⁶R.A. Groat, *Preparation of copolymers of isobutyl methacrylate and styrene for mounting media*. „Stain Technology” 1950, nr 2, s. 87.

żywicy cykloheksanonowej była niegdyś dostępna pod nazwą handlową MS2A. Miała światłotrwalszą większą niż produkt wyjściowy, ale odznaczała się zwiększoną kruchością i gorszą rozpuszczalnością. Dzięki estryfikacji grup wodorotlenowych uzyskano wzrost elastyczności i poprawę rozpuszczalności¹⁷.

Na rozwiązanie czeka też problem dużej skłonności werniksów akrylowych do gromadzenia ładunków elektrostatycznych i związanej z tym kurzochłonności. Polimery akrylowe elektryzują się nie tylko lepiej, ale w dodatku są dużo bardziej miękkie niż damara i żywice cykloheksanonowe. W związku z tym łatwiej zbierają kurz i łatwiej trwale się brudzą. Z pracy J. Łukaszczyka i B. Rouby wynika, że producenci werniksów nie stosują jakichkolwiek środków antyelektrostatycznych¹⁸. Nic nie wskazuje też na to, by stosowali antyutleniacze i pochłaniacze UV.

¹⁷E.R. de la Rie, A.M. Shedrinsky, *The chemistry of ketone resins and the synthesis of a derivative with increased stability and flexibility*. „Studies in Conservation” 1989, nr 1, s. 9.

¹⁸J. Łukaszczyk, B. Rouby, *Wpływ zjawisk elektrostatycznych na brudzenie się werniksów*. Acta Univ. N. Copernici (Toruń), seria Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 1987, nr XI, s.3.

The Influence of the Final Varnish on the Deepening of Colour of the Painting Layer as a Function of the Molecular Weight and Refractive Index of the Film Forming Substance. The article concerns the increase of chromaticity appearing after covering the painting with varnish. The role played by the molecular

Nazwy handlowe wymienione w tekście

1. Laropal K 80

Żywica cykloheksanonowa (policykloheksanon) produkowana przez BASF (dawna nazwa handlowa: Keton Hartz N). Patrz przypis 17.

2. Paraloid B-72

Kopolimer metakrylanu etylu i akrylanu metylu produkowany przez Rohm and Haas. Na rynku amerykańskim znany jako Acryloid B-72. Patrz „Ochrona Zabytków” 1982, nr 1-2, s.111.

3. Paraloid B-67

Polimetakrylan izo-butyłu produkowany przez Rohm and Haas. Na rynku amerykańskim znany jako Acryloid B-67. Patrz „Ochrona Zabytków” 1984, nr 3, s. 206.

4. MS2A

Zredukowana postać żywicy MS2 (produktu wspólnej polikondensacji cykloheksanonu i metylocykloheksanonu). Produkowana przez Howards of Ilford, a następnie przez Laporte Ind. Obecnie niedostępna. Patrz przypis 17.

dr Jerzy Ciabach
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa — UMK

weight and refractive index of the film forming substance has been discussed and the differences appearing after covering the painting with dammar and acrylic varnish have been explained. In the conclusion, the current problems and directions of studies concerning painting varnishes have been indicated.

LESZEK KAZIMIERZ BABIŃSKI

PROTOTYP URZĄDZENIA DO KONSERWACJI DREWNA ARCHEOLOGICZNEGO GLIKOLAMI POLIETYLENOWYMI

Polietylenowe glikole¹ wykorzystywane są już od ponad trzydziestu lat w wielu dziedzinach gospodarki, w tym także w przemyśle drzewnym do wymiarowej stabilizacji drewna. Opracowaną w 1952 r. przez B. Centerwalla i R. Morena metodą stabilizacji wymiarowej i konserwacji drewna² zainteresowali się również konserwatorzy zajmujący się zabezpieczaniem drewnianych obiektów pochodzących z wykopalisk archeologicznych. Jedną z pierwszych metod konserwacji drewna „mokrego” poliglikolami opracowali ci sami autorzy kilka lat później³. Od tego czasu obserwuje się dynamiczny rozwój metody poliglikolowej. Po wielu modyfikacjach⁴ metoda ta stosowana jest w wielu pracowniach konserwatorskich głównie przy konserwacji drewna wielkowymiarowego.

¹*Polyethylene glycols. Properties and applications*, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main 1983.

²Mo Och Damsjö AB: B. Centerwall, R. Moren, „Sätt att konservera trä”, patent szwedzki nr 157302.

³R. Moren, B. Centerwall, *The use of polyglycols in the stabilizing and preservation of wood*. Meddelanden fran Lunds Universitets Historiska Museum 1960, ss. 176-196.

⁴J. de Jong, *Conservation techniques for old waterlogged wood from shipwrecks found in the Netherlands*. W: *Biodeterioration Investigation Techniques*, ed. A.H. Walters, London: Applied Science Publishers, 1977, rozdział 18, ss. 295-338.

W konserwacji drewna archeologicznego wykorzystuje się następujące właściwości poliglikoli:

- doskonałą rozpuszczalność w wodzie,
- wysoką chemiczną i termiczną stabilność,
- dobrą odporność na działanie mikroorganizmów,
- nielotność (względnie małą lotność),
- minimalną toksyczność.

Odwracalność procesu konserwatorskiego, mały nakład pracy oraz zadowalające rezultaty konserwacji powodują, że metoda jest do dziś bardzo często stosowana. Wypiera ona wykorzystywane wcześniej techniki konserwatorskie⁵.

Metoda konserwacji drewna poliglikolami znana jest także od dawna w Polsce⁶, lecz wykorzystuje się ją w niewielkim stopniu. Wynika to, jak się wydaje, z braku instalacji umożliwiających przeprowadzenie długotrwałego zabiegu.

⁵Kirsten Jespersen informuje o zastąpieniu metody alunowej przez PEG i liofilizację. K. Jespersen, *Konservering af arkeologiske traegenstande*. „Dansk Kemi” 1979, nr 10, ss. 270-273.

⁶A. Kanwischer, *Konserwacja drewna mokrego*. BMiOZ, 1961, seria B. t. III.