

# Jerzy Ciabach

---

## Werniksy akrylowe

---

Ochrona Zabytków 54/1 (212), 30-35

---

2001

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## WERNIKSY AKRYLOWE

Obecnie werniksy akrylowe produkowane są prawie wyłącznie z poli(metakrylanu izobutyli) o niedużym stopniu polimeryzacji. Najpopularniejszymi gatunkami handlowymi są Paraloid B 67 (Rohm and Haas) i Plexigum P 28 (Röhm). Werniksy z poli(metakrylanu izobutyli) pojawiły się w latach czterdziestych, najpierw w USA, nieco później w Europie. Wcześniej, w 2 poł. lat trzydziestych zaczęto używać do wyrobu werniksów poli(metakrylanu n-butyli), żywicy bardziej miękkiej i przez to, niestety, bardziej podatnej na brudzenie się. To właśnie ta ostatnia wada (obok podatności na sieciowanie pod wpływem UV) sprawiła, że werniksy z poli(metakrylanu n-butyli) podzieliły los werniksów wytwarzanych z poli(octanu winyli). Niemniej jednak, jeszcze w późnych latach osiemdziesiątych niektóre firmy wytwarzały werniksy z tej żywicy, np. Lefranc-Bourgeois (werniksy 811, 827 i 828) i Sennelier (Vernis acrylique satiné)<sup>1</sup>. Poza wspomnianymi żywicami do wyrobu werniksów używa się także Paraloidu B 72 (kopolimeru metakrylanu etylu i akrylanu metylu) oraz mieszanin żywic, np. poli(metakrylanu izobutyli) i żywicy cykloheksanonowej. Niektóre spośród współczesnych werniksów akrylowych zawierają fotostabilizatory, a w wersji matowej — dodatek bielonego wosku pszczelego, syntetycznego mikrowosku lub krzemionki koloidalnej. Jako rozpuszczalnika używa się najczęściej benzyny lakowej o średniej zawartości związków aromatycznych (30–40%).

### Werniksy wytwarzane z poli(metakrylanu n-butyli)

W 1936 r. firma DuPont wprowadziła na rynek poli(metakrylan n-butyli) o nazwie handlowej Lucite 44. W dwa lata później J. Weber zaczął używać tej żywicy do wytwarzania pierwszego komercyjnego werniksu akrylowego Synvar (od ang. *Synthetic Varnish*). Nieco wcześniej z werniksami na bazie Lucite 44 eksperymentowano w Fogg Art Museum w USA<sup>2</sup>. W latach pięćdziesiątych powszechną praktyką w USA stało się nakładanie werniksów dwuwarstwowych: poli(metakrylanu n-butyli) jako pierwszej warstwy i poli(octanu winyli) jako drugiej. Umożliwiało to usunięcie zabrudzonego werniksu wierzchniego bez naruszenia

spodniego. W razie potrzeby werniks z poli(metakrylanu n-butyli) mógł być usunięty przy pomocy benzyny lakowej bez naruszenia olejnej warstwy malarskiej<sup>3</sup>.

Z produktów komercyjnych powszechnie znane i stosowane były takie werniksy jak Grumbacher Picture Varnish, Grumbacher New Picture Varnish i Grumbacher Hyplar Varnish Spray.

Od lat pięćdziesiątych aż po późne lata osiemdziesiąte poli(metakrylan n-butyli) stosowany był jako spoiwo (farby, utrwalanie malowideł ściennych) oraz jako żywica do impregnacji materiałów porowatych (wapienie, tynki, drewno)<sup>4</sup>. W latach osiemdziesiątych firma Lascaux Restauro wprowadziła na rynek dwa produkty: Lascaux Acrylic Resin P550-40TB i Lascaux P 550-35 Matt, które znalazły zastosowanie jako spoiwa i impregnaty<sup>5</sup>. Wytwarzano je z Plexisolu P 550, poli(metakrylanu n-butyli) firmy Röhm.

Poli(metakrylan n-butyli) jest żywicą miękką i elastyczną. Jego temperatura zeszklenia jest stosunkowo niska i wynosi ok. 20°C. Pod względem właściwości fizykochemicznych poli(metakrylan n-butyli) zbliżony jest do poli(octanu winyli). Ten ostatni jest jednak dużo mniej odporny na działanie wilgoci i mikroorganizmów. Poli(metakrylan n-butyli) rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych, estrach, ketonach, eterach glikolu etylenowego, chlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. Gatunki o niedużym stopniu polimeryzacji rozpuszczają się także w benzynach lakierniczych o zawartości węglowodorów aromatycznych nie mniejszej niż 15%. W przypadku gatunków o wyższym stopniu polimeryzacji niezbędne jest „wzmocnienie” benzyny węglowodorami aromatycznymi, np. toluenem lub ksylenem.

Począwszy od poli(metakrylanu n-propyly), poli(metakrylany należą do polimerów sieciujących zarówno pod wpływem energii cieplnej jak i promienistej. Jednocześnie z procesem sieciowania przebiega proces degradacji, ale jego wydajność jest nieduża, np. dla poli(metakrylanu n-butyli) stosunek wydajności procesów degradacji i sieciowania wynosi ok. 0,2. Postępującej w miarę upływu czasu utracie rozpuszczalności nie towarzyszy żółknięcie ani wydzielanie się produktów lotnych<sup>6</sup>. Dotyczy to czystych (niepigmentowanych) polimerów. Niektóre pigmenty mogą katalizo-

1. N. Sonoda, J. P. Rioux, *Identification des Matériaux Synthétiques dans les Peintures Modernes*, „Studies in Conservation” 1990, 3, s. 189.

2. H. Irgang, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington, D. C., s. 161.

3. C. Keck, *How to care of your pictures*, The Museums of Modern Art and the Brooklyn Museum 1954, s. 24.

4. J. Ciabach, *Żywice i tworzywa sztuczne stosowane w konserwacji zabytków*, wyd. UMK, Toruń 1998.

5. Lascaux Restauro 1989. Lascaux Acrylic Resin P 550-40TB. R 159.

6. R. L. Feller, *Speeding up Photochemical Deterioration*, „Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique” 1975, 15, s. 135.; J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, wyd. UMK, Toruń 1982;



wać reakcje prowadzące do wydzielania się lotnych substancji małowcząsteczkowych<sup>7</sup>. Konserwatorzy, którzy mieli okazję usuwać werniksy z poli(metakrylanu n-butylu) po 15 latach<sup>8</sup> stwierdzili, że zabieg ten nie nastroczał żadnych trudności. Usuwanie werniksu nałożonego przed 30 laty wymagało już użycia rozpuszczalnika VM & P Naphta wzmocnionego ksylenem lub toluenem, a nawet użycia tych ostatnich w czystej postaci<sup>9</sup>. Czterdziestoletni werniks wymagał natomiast użycia acetonu w mieszaninach z innymi rozpuszczalnikami lub nawet w czystej postaci. Konieczność stosowania coraz to bardziej polarnych rozpuszczalników przypisywana jest przez niektórych autorów znacznemu utlenieniu żywicy<sup>10</sup>.

**Receptury.** Werniks do nanoszenia pędzlem otrzymuje się przez rozpuszczenie 7–10g żywicy w 100 ml benzyny lakowej zawierającej ok. 20% związków aromatycznych. Stężenie werniksu przeznaczonego do natrysku powinno być nieco większe (15–20g/100 ml benzyny)<sup>11</sup>. Dodatek bardziej lub mniej lotnych rozpuszczalników pozwala regulować czas schnięcia werniksu<sup>12</sup>.

### Werniksy wytwarzane z poli(metakrylanu izobutyli)

Produkcję poli(metakrylanu izobutyli) podjęto ok. 1930 r. W tym też czasie w Fogg Art Museum zaczęto testowanie go jako materiału do prac konserwatorskich. W 10 lat później zaczęto używać go do wytwarzania werniksów. Werniksy te, zwłaszcza w postaci aerozolu, były powszechnie używane już na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych. Obecnie poli(metakrylan izobutyli) jest podstawowym surowcem do wyrobu werniksów akrylowych. Stosuje się go także do wyrobu atramentów, farb, lakierów, klejów, impregnatów i mas iniekcyjnych<sup>13</sup>.

W porównaniu z poli(metakrylanem n-butylu), poli(metakrylan izobutyli) jest polimerem twardszym, nieco mniej elastycznym. Jego temperatura zeszklenia wynosi ok. 50°C. Rozpuszcza się w benzynie lakowej, w węglowodorach aromatycznych, alkoholach, estrach, ketonach i eterach glikolu etylenowego. Miesza się z większością plastyfikatorów, z nitrocelulozą, z żywicami alkidowymi oraz polimerami winylowymi. W prze-

myśle stosowany jest głównie jako dodatek do farb i lakierów alkidowych przyspieszający ich schnięcie. Roztwory poli(metakrylanu izobutyli) w benzynie lakowej stosowane są od dawna jako końcowe werniksy malarskie przeznaczone zarówno do technik olejnych jak i akrylowych. W przypadku technik olejnych pod względem właściwości optycznych (wydobycia głębi kolorów) werniksy z poli(metakrylanu izobutyli) ustępują znacznie werniksom damarowym i cykloheksanonowym. Są jednak od nich bardziej elastyczne i trwałe. Wprawdzie pod wpływem UV ulegają procesowi sieciowania i tracą częściowo rozpuszczalność, ale nie żółkną.

Poli(metakrylan izobutyli) o małym stopniu polimeryzacji miesza się bez ograniczeń z żywicą cykloheksanonową. Ok. 10% dodatek zwiększa istotnie elastyczność i w pewnym stopniu także odporność na działanie światła.

**Tabela 1. Właściwości różnych gatunków handlowych poli(metakrylanu izobutyli)**

Właściwości	Elvacite 2044 <sup>14</sup>	Paraloid B 67 <sup>15</sup>
Współczynnik załamania światła ( $n_D^{20}$ )	1,486	1,477
Masa cząsteczkowa (g/mol):		
liczbowo średnia ( $M_n$ )	ok. 190 000	ok. 11 000
wagowo średnia ( $M_w$ )	ok. 451 000	ok. 45 000
Temperatura zeszklenia (°C)	55	50
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	25	—
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	1	—

**Receptury.** Typowy werniks na bazie poli(metakrylanu izobutyli) jest 8–10% (nakładanie pędzlem) lub 10–15% (nakładanie przez natrysk) roztworem żywicy w benzynie lakowej, ksylenie lub mieszaninie obu tych cieczy<sup>16</sup>. Ksylen stosuje się w przypadku małowidel wykonanych w technice akrylowej, a jego dodatek w przypadku benzyny o małej zawartości węglowodorów aromatycznych. Werniks matowy można uzyskiwać w wyniku dodania wosku pszczelego, wosku mineral-

tenże, *Investigation of the Cross-Linking of Thermoplastic Resins Effected by U. V. Radiation*, (w:) J. O. Tate, N. H. Tennent, J. H. Townsend (eds.), *Resins in Conservation*, „Scottish Society for Conservation and Research”, Edinburgh, Paper 5.1.

7. P. M. Whitmore, C. Bailie, *Studies on the Photochemical Stability of Synthetic Resin — Based Retouching Paints: the Effects of White Pigments and Extenders*, (w:) *Proceedings of the International Congress „Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture”*, Brussels 1990, s. 144.

8. L. Potoff, B. Heller, wg H. Irgang, op. cit.

9. C. Keck, D. Miller, wg H. Irgang, op. cit.

10. Lomax S. Q., Fisher S. L., *An Investigation of the Removability of Naturally Aged Synthetic Picture Varnishes*, „Journal of the American Institute for Conservation” 1990, 2, 181.

11. L. Carlyle, J. Bourdeau, *Varnishes: Authenticity and Performance. Workshop Handbook*, Canadian Conservation Institute, Ottawa 1994.

12. H. Irgang, op. cit.

13. L. Vagts, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 153.

14. Tamże.

15. R. de la Rie, *The Influence of Varnishes on the Appearance of Paintings*, „Studies in Conservation” 1987, 1, s. 1.

16. L. Vagts, op. cit.



nego lub krzemionki koloidalnej. Bielony wosk pszcze-  
li daje dobry efekt zmatowienia i działa plastyfikująco.  
Powłoki zawierające ten dodatek wykazują jednak więk-  
szą podatność na brudzenie się. Woski mineralne (np.  
wosk mikrokrystaliczny Cosmoloid 80 H) gorzej mie-  
szają się z żywicą (werniks trzeba ogrzewać tuż przed  
użyciem w gorącej wodzie), ale powłoka jest twardsza,  
mniej kurzochłonna i daje się polerować.

Rozlewność werniksu poprawia kilkuprocentowy  
dodatek żywicy cykloheksanonowej. Tak zmodyfiko-  
wany werniks łatwiej zwilża powierzchnię malowidła  
i rozkłada się bardziej równomiernie. Ma jednak nieco  
mniejszą odporność na żółknięcie.

Odporność na procesy starzeniowe można wydatnie  
zwiększyć przez dodanie fotostabilizatorów z grupy  
HALS (Tinuvin 123, Tinuvin 292, Tinuvin 770).

### Werniksy wytwarzane z Paraloidu B 72<sup>17</sup>

Paraloid B 72 jest stosowany w konserwacji zabyt-  
ków od ponad pół wieku. Pierwsze udokumentowane  
doniesienie pochodzi od producenta żywicy, firmy  
Rohm and Haas<sup>18</sup>. Popularność swą zawdzięcza dobrej  
rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych  
oraz dużej stabilności fizycznej, chemicznej i mikro-  
biologicznej. Paraloid B-72 jest kopolimerem meta-  
krylanu etylu i akrylanu metylu. Pierwotny stosunek  
komonomerów wynosił 68 do 32. W 1975 r. został  
nieco zmieniony i odtąd wynosi 70:30<sup>19</sup>. Spowodo-  
wało to nieznaczny wzrost współczynnika załamania  
światła, pogorszenie rozpuszczalności w rozpuszczal-  
nikach niepolarnych i polepszenie w polarnych<sup>20</sup>. Pa-  
raloid B-72 dostępny jest w handlu w postaci 100%,  
granulowanej żywicy oraz w postaci ok. 50% roztwo-  
ru w toluenie. Rozpuszcza się w wielu cieczach orga-  
nicznych, takich jak węglowodory aromatyczne, chlo-  
rowcopolochodne węglowodorów alifatycznych i aro-  
matycznych, estry, ketony oraz etery glikoli etyleno-  
wych, dając roztwory o stosunkowo niedużej lepko-  
ści (tab. 2).

W 96% etanolu Paraloid B-72 rozpuszcza się wolno,  
dając roztwory mętne, lepkie, współlistniejące z żelem.  
Nie rozpuszcza się w terpentynie i benzynie lakowej.

Miesza się z żywicami winylowymi, estrami celulo-  
zy i niektórymi polisiloksanami. Jest żywicą umiarko-  
wanie twardą, twardszą od poli(metakrylanu n-butylu)  
i poli(octanu winylu), ale znacznie bardziej miękką  
od poli(metakrylanu metylu). Stosunkowo łatwo mięk-  
nie i uplastycznia się (tab. 3). Paraloid B-72 jest trwały

do temperatury 200–250°C, zależnie od szybkości i cza-  
su ogrzewania.

**Tabela 2. Rozpuszczalność Paraloidu B-72 w niektó-  
rych cieczach organicznych<sup>21</sup>**

Rozpuszczalnik	Lepkość 40% roztworu, cP, temp. 25°C
Aceton	200
Dioksan	1300
Ksylen	980
Metyloetyloketon	250
Octan butylu	560
Octan etylu	500
Octan izobutylu	660
Octan propylu	480
Toluen	590

**Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne Paraloidu B 72<sup>22</sup>**

Właściwości	Jednostki	Wartości liczbowe
Współczynnik załamania światła		1,487
Masa cząsteczkowa:		
liczbowo średnia	g/mol	ok. 11 400
wagowo średnia	g/mol	ok. 65 100
Temperatura zeszklenia	°C	40
Temperatura mięknięcia*	°C	ok. 70
Temperatura topnienia*	°C	ok. 150

\* Wg E. de Witte i inni<sup>23</sup>.

W razie potrzeby Paraloid B 72 można zmiękczać  
pospolitymi plastyfikatorami — np. ftalanami lub pla-  
styfikatorami polecanymi przez producenta (Rhoplex  
G-30, G-33 lub G-50).

Istnieje uzasadnione przekonanie, że jest to jeden  
z najlepszych materiałów syntetycznych, jakimi dyspo-  
nuje obecnie konserwacja zabytków. R. L. Feller na  
podstawie badań starzeniowych szacuje, że powłoki  
wytworzone z Paraloidu B 72 nie żółkną i nie utracą  
rozpuszczalności przez ponad 100 lat<sup>24</sup>. Nie znaczy to,  
że żywica ta nie ulega żadnym przemianom chemicz-

17. Przez prawie pół wieku na rynku amerykańskim używana była  
równorzędna nazwa Acryloid B 72, która występuje w pracach  
autorów amerykańskich, kanadyjskich i australijskich. Producent  
zaniechał stosowania tej nazwy w 1997 r.

18. Rohm and Haas 1950, Anon. Acryloid Helps Preserve Art  
Treasures, „The Rohm and Haas Reporter” 8: 14.

19. E. De Witte, M. Goessens-Landrie, E. J. Goethals, R. Simonds,  
*The Structure of „old” and „new” Paraloid B 72. Preprints of the 5<sup>th</sup>*

*Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation, Zagreb  
1978, Paper 78/16/3.*

20. L. Carlyre, J. Bourdeau, op. cit.

21. Rohm and Haas 1986. Technical Information Sheet. Acryloid  
Solid Grade. Acrylic Resins.

22. R. de la Rie, op. cit.

23. E. De Witte, M. Goessens-Landrie, E. J. Goethals, R. Simonds,  
op. cit.

24. R. L. Feller, op. cit.



nym. Zarejestrowano je metodami FT-IR (spektroskopia w podczerwieni) i GC-MS (chromatografia gazowa połączona z spektroskopią masową)<sup>25</sup>.

Na podstawie zmian granicznej liczby lepkościowej w trakcie napromieniania można przyjąć, że Paraloid B 72 nie ulega sieciowaniu, lecz powolnej degradacji<sup>26</sup>.

Przy użyciu Paraloidu B 72 wytwarzane były werniksy i fiksatywy. Firma Martin E. Weber wytwarzała od lat sześćdziesiątych do początku lat dziewięćdziesiątych werniksy o nazwie Univar, a firma Lascaux — Restauro fiksatywę Lascaux Fixativ<sup>27</sup>.

**Receptury.** Werniks z Paraloidu B 72 można przygotować przez rozpuszczenie żywicy w toluenie lub ksylenie. Samorzutne rozpuszczanie się żywicy (bez ogrzewania i mieszania) wymaga od kilku do kilkunastu dni (zależy od stosunku żywicy do rozpuszczalnika, rodzaju rozpuszczalnika, wielkości powierzchni styku żywica — rozpuszczalnik itp.). Dużo łatwiej przygotować werniks przez rozcieńczenie ok. 40% roztworu w toluenie (jedna z postaci handlowych).

Najczęściej używanym roztworem Paraloidu B 72 jest roztwór o stężeniu ok. 10%, ale wygodniej jest dysponować roztworem o większym stężeniu i odpowiednim rozcieńczalnikiem. Czas schnięcia werniksu można wydłużyć przez dodanie mniej lotnego rozpuszczalnika, np. dietylobenzenu. Nadają się do tego celu także benzyny lakiernicze o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, np. CycloSol 100 (Shell) lub Aromatic 100 (Exxon).

Od rodzaju użytego rozpuszczalnika (lub ich mieszaniny) zależy w dużym stopniu efekt optyczny werniksu. Np. użycie bardziej lotnego toluenu daje mniejszy połysk niż użycie wolniej ulatniającego się ksylenu. Dotyczy to zarówno nakładania werniksu pędzlem jak i jego natryskiwania, choć w tym ostatnim przypadku stopień połysku zależy także od wielu innych czynników, np. od odległości i ciśnienia gazu nośnego.

Do uzyskania efektu matowego polecana jest krzemionka koloidalna (Cab-O-Sil lub Davison Syloid) w ilości 0,5–1,0% masy żywicy<sup>28</sup>. Można użyć także wosku mikrokryształicznego (mikrowosku), ale w ilości nie większej niż 3–4%<sup>29</sup>.

## Werniksy wytwarzane z mieszanin żywic akrylowych

### Werniks MSA

Werniks ten produkowany jest przez Golden Artists' Color, Inc. od 1982 r.

Zgodnie informacją producenta jest to roztwór poli(metakrylanu n-butylu) z niewielkim dodatkiem poli(metakrylanu izobutylu) w benzynie lakowej (nazwa handlowa pochodzi od określenia *Mineral Spirits soluble Acrylics*). Używana przez producenta benzyna lakowa należy do benzyn o małej zawartości węglowodorów aromatycznych (ok. 8%). Od 1985 r. werniks dostępny jest pod nazwą katalogową „MSA Varnish with UVLS” (gdzie UVLS jest skrótem z ang. *Ultraviolet Light Stabilizer*). Zawartość substancji nielotnych wynosi 33% wag. Jako fotostabilizatora użyto bis(1, 2, 2, 6, 6-pentametylo-4-piperidynolo)sebacynianu (fotostabilizator z grupy HALS). Jako środek matujący (w odmianach „Satin” i „Mat”) stosowana jest amorficzna krzemionka<sup>30</sup>.

### Solubar

Werniks, którego nazwa pochodzi od określenia *Soluble Varnish* został opracowany przez H. W. Levisona i od końca lat sześćdziesiątych wytwarzany jest przez firmę Binney & Smith, Inc. Według danych producenta jest to roztwór poli(metakrylanu n-butylu) z niewielkim dodatkiem poli(metakrylanu izobutylu) w benzynie lakowej o małej zawartości związków aromatycznych. Nie wiadomo jaki jest stosunek wagowy obu żywic i czy przez cały czas był ten sam. Podobnie jak inne werniksy tego typu rozpuszcza się w terpentynie, ksylenie, toluenie, etanolu i acetonie.

### Werniks Conserv-Art

Firma Winsor & Newton wprowadziła ten werniks ok. 1990 r. jako alternatywę do produkowanego od 1950 r. werniksu cykloheksanonowego Winton. W przeciwieństwie do tego ostatniego oraz jego następców werniks Conserv-Art jest modyfikowanym werniksem akrylowym, w skład którego wchodzi Paraloid B-67 [poli(metakrylanu izobutylu)] oraz Laropal K 80 (żywica cykloheksanonowa) w stosunku wagowym 9:1.

Zawiera rozpuszczalnik węglowodorowy o małej zawartości związków aromatycznych oraz substancje stabilizujące. Do stabilizacji użyto dwóch antyutleniaczy (Irganox 1010 i Carbstab DLTDF) oraz pochłaniacza UV (Tinuvin 328)<sup>31</sup>. Współczynnik załamania światła tego werniksu  $n_D^{22} = 1,484$  jest tylko nieco wyższy od współczynnika załamania światła poli(metakrylanu izobutylu) wynoszącego 1,477<sup>32</sup>.

Producent wyraża nadzieję, że powłoki werniksu Conserv-Art będą rozpuszczalne w benzynie lakowej przez co najmniej 100 lat<sup>33</sup>.

25. Howels i inni wg B. A. Buckley, H. Houpp, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 137.

26. J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych...*; tenże, *Investigation...*

27. B. A. Buckley, H. Houpp, op. cit.

28. Tamże.

29. M. Curran, *Scattering of Light Over a Black Background by Matt Varnishes Based on Paraloid B 72*, (w:) *Preprints of the 4<sup>th</sup> Triennial*

*Meeting of the ICOM Committee for Conservation*, Venice 1975, paper 75/22/3/1.

30. M. Van Gelder, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 179.

31. S. S. Blakney, N. A. Roth-Wells, *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 185.

32. Wyniki niepublikowanych badań autora.

33. Winsor & Newton Technical Leaflet. Conserv-Art Varnishes.



### New Formula Artists' Matt Varnish

Werniks bliźniaczy w stosunku do Conserv-Art Varnish (patrz powyżej). Wytwarzany na bazie żywicy akrylowej i cykloheksanonowej oraz rozpuszczalników węglowodorowych pochodzących z destylacji ropy naftowej (petroleum solvents). Jako środka matującego użyto krzemionki powlekaną. Współczynnik załamania światła powłok stworzonych przez ten werniks wynosi 1,485<sup>34</sup>. Zmiany w recepturze, które firma Winsor & Newton sygnalizuje w nazwie są nieznane.

### Stabilizacja werniksów akrylowych

Werniksy akrylowe uważane są za bardzo odporne na starzenie się pod wpływem światła. Pogląd ten jest „względnie słuszny”. Jego względność polega na tym, że punktem odniesienia są werniksy o małej stabilności: mastyksowe, damarowe i nieco bardziej stabilne werniksy cykloheksanonowe. Poli(metakrylany n-butylu i izobutylu) nie żółkną, ale ulegają procesowi sieciowania. W wyniku tego procesu zwiększa się twardość (maleje elastyczność) powłoki i — po pewnym czasie — maleje rozpuszczalność. Korzyści płynące ze stabilizacji werniksów akrylowych ilustrują dane zawarte w tabelach 4 i 5.

Istotne jest to, że wyraźny wzrost twardości (obniżenie elastyczności) pojawia się już w pierwszej fazie działania promieniowania nadfioletowego. W przypadku obecności nawet niewielkich ilości fotostabilizatora (zazwyczaj wprowadza się nie 0,1, lecz 1–2% wag.) te niekorzystne zmiany zachodzą wolniej.

Dane zawarte w tabeli 5 pokazują, że werniksy stabilizowane tracą rozpuszczalność dużo wolniej niż werniks niestabilizowany, a ostateczny efekt zależy od rodzaju fotostabilizatora. Najmniej korzystne jest użycie absorbera UV (Tinuvin 171), a najbardziej korzyst-

**Tabela 4. Wzrost twardości względnej powłok stabilizowanego i niestabilizowanego werniksu Van Gogh Picture Varnish for Oil Paintings, Gloss, Series 3 (Royal Talens) pod wpływem promieniowania nadfioletowego<sup>35</sup>**

Czas napromieniania (doby)	Werniks stabilizowany Tinuvin 292 (0,1% masy żywicy)	Werniks niestabilizowany
0	0,37	0,37
22	0,51	0,60
39	0,54	0,65
63	0,53	0,68

34. Wyniki niepublikowanych badań autora.

35. J. Ciabach, *Starzenie i stabilizacja współczesnych werniksów malarskich*, wyd. UMK, Toruń 1994; tenże, *Modern Varnishes. Ageing and Possibility of Stabilization*, (w:) A. Harmseen (ed), *Firnis*.

ne użycie fotostabilizatorów z grupy HALS (Tinuvin 292, Tinuvin 700).

### Podsumowanie

Werniksy akrylowe mają już ponad 60-letnią historię i bez wątpienia zasługują na uwagę konserwatorów dzieł sztuki i technologów sztuk plastycznych.

W chwili obecnej występują one w wielu gatunkach handlowych i różnią się istotnie pod względem właściwości użytkowych (zwilżalność warstwy malarskiej, przydatność do nanoszenia pędzlem i/lub natrysku), estetycznych i ochronnych. Zazwyczaj rozróżnia się werniksy dające efekt matowy, półmatowy lub wysoki połysk. Warto jednak zwrócić uwagę na to, że werniksy akrylowe wytwarzane są z różnych żywic lub z ich mieszanin, zawierają różne substancje pomocnicze (środki matujące, poprawiające zwilżanie lub stabilizujące). Ma to bardzo istotny wpływ na ich właściwości. Np. werniksy, które efekt matowy zawdzięczają obecności wosku pszczelego, są bardziej elastyczne niż werniksy, w których ten efekt osiągnięto przy pomocy krzemionki koloidalnej, lecz łatwiej się brudzą.

Korzyści, które uzyskuje się przez wprowadzenie odpowiedniego fotostabilizatora są niebagatelne. Pozwalają przedłużyć okres stabilności cech estetycznych i ochronnych w bardzo istotnym stopniu. Z tego względu, przy wyborze werniksu należy kierować się nie ceną, nie renomą producenta, lecz składem chemicznym. Producenci powoli odstępują od ignorowania odbiorcy i ujawniają jakościowy skład werniksów, farb i innych materiałów używanych w konserwacji dzieł sztuki. Coraz częściej prowadzi się też badania, które ten skład ujawniają zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.

**Tabela 5. Zmiany rozpuszczalności werniksu Van Gogh Picture Varnish for Oil Paintings, Gloss, Series 3 (Royal Talens) pod wpływem promieniowania nadfioletowego (benzyna lakowa, % wag.)<sup>36</sup>**

Rodzaj fotostabilizatora (0,1% masy żywicy)	Czas napromieniania (doby)	
	33	66
Bez fotostabilizatora	49,7	8,7
Tinuvin 171	63,0	18,6
Sanduvor 3050	89,4	51,4
Tinuvin 292	100	73,1
Tinuvin 770	100	85,5

Material — *Ästhetik-Geschichte. Preprints of the International Colloquium*, Braunschweig 1998, s. 105.

36. Tamże.

## Acrylic Varnishes

The article presents the properties of frequently used acrylic varnishes, with special mention of the history of their application and the state of current knowledge. The author indicates assorted ways in which the producers obtain a certain degree of matte effects (beeswax, monocrystal wax, colloidal silica), increase resilience against the impact of light

(UV absorbents, photostabilisers from the HALS group), and employ different organic solvents, enabling the regulation of the time needed for drying. The presented article is a survey, containing the results of heretofore unpublished studies conducted by the authors.