

Jerzy Ciabach

Werniksy mastyksowe i damarowe

Ochrona Zabytków 54/3 (214), 265-271

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, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

WERNIKSY MASTYKSOWE I DAMAROWE

Werniksy mastyksowe

Mastyks jest żywicą naturalną, która wycieka po nacięciu kory pistacji kleistej (*Pistacia lentiscus*), znanej również jako pistacja lentyszek lub drzewo mastyksowe. Żywica pozyskiwana z krzewu rosnącego na wyspie Chios używana była już w starożytności jako środek leczniczy i była zapewne pierwszą gumą do żucia. Używano jej także jako lepiku¹.

Zastosowanie to odbiło się w nazwie masy asfaltowej zwanej dawniej asfaltem mastyksowym.

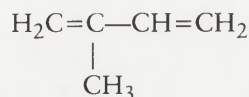
Najlepsze gatunki mastyksu pochodzą ze wspomnianej już greckiej wyspy i określane są w literaturze mianem „mastyksu Chios”, „mastyksu lewentyńskiego” lub „mastyksu electa”. Gatunki pochodzące z drzew rosnących w innych częściach świata uznawane są za gorsze (mastyks wschodnioafrykański, mastyks wschodnioindyjski). Często w literaturze używano też nazwy łacińskiej *maslix in lacrymis*, ale ta odnosi się do postaci, w której zastyga wyciekająca żywica (tzw. łezki). W handlu spotykane są różne gatunki mastyksu. Najbardziej cenione są gatunki zwane po grecku *Fliskari*, *Pitta* i *Daktilidopetra*².

Mastyks z wyspy Chios można bez trudu odróżnić od gorszych gatunków wschodnioindyjskich. Różnią się one rozpuszczalnością w benzynie, przy czym rozpuszczalność mastyksu z wyspy Chios jest kilkakrotnie większa. W przeciwieństwie do kalafonii i sandaraku mastyks nie rozpuszcza się w roztworze węgla sodowego. Właściwość ta była wykorzystywana do sprawdzania jakości mastyksu fałszowanego tymi, znacznie tańszymi żywicami³.

Pozyskiwanie mastyksu, jego gatunki oraz zastosowanie zostały opisane przez Yannisa Perikosa⁴.

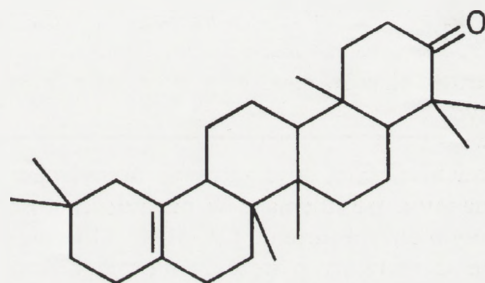
Do wyrobu werniksów mastyks stosowany jest od IX w. Pierwotnie był to werniks olejno-żywiczny otrzymywany przez gotowanie żywicy z olejem lnianym, ale już w XVI w. we Włoszech, a w XVII w. w Europie Zachodniej i Południowej używano roztworu mastyksu w olejku terpentynowym. Werniksy mastyksowe były uważane za bardzo dobre aż do czasu pojawienia się w XIX w. werniksów damarowych.

Pod względem chemicznym mastyks jest żywicą terpenową, w skład której wchodzi przede wszystkim trójterpeny, nienasycone węglowodory policykliczne. Formalnie można je wyprowadzić od 2-metylo-1,3-butadienu:



zwyczajowo zwanego izoprenem.

Głównymi składnikami frakcji niskocząsteczkowej są cztero- i pięciocykliczne trójterpeny⁵. Z frakcji oligomerycznej wyodrębniono *cis*-1,4-poli- α -mircen⁶.



1. Noroleanenon ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}$). Stosunkowo trwały składnik mastyksu, wykorzystywany do jego identyfikacji metodą chromatografii gazowej (J. Koller i in., op. cit.)

1. Noroleanenon ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}$). A relatively permanent component of mastic, used for its identification by means of the gas chromatography method (J. Koller and others, op. cit.)

Do tej samej grupy związków (trójterpenoidów) należy także damara.

Skład chemiczny mastyksu (rodzaj i ilość wchodzących w skład tej żywicy związków) nie jest stały. Zależy od pochodzenia żywicy i zmienia się w trakcie upływu czasu⁷.

Właściwości mastyksu podano w tabeli 1.

Werniks mastyksowy otrzymuje się przez rozpuszczenie żywicy w bezwodnym, rektyfikowanym olejku terpentynowym w temperaturze pokojowej. Werniksy otrzymane przez rozpuszczenie w wyższych tem-

1. Z. Podbielkowski, *Słownik roślin użytkowych*, Warszawa 1985.
2. J. Koller, U. Baumer, D. Grosser, E. Schmidt, *Mastix*, „Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege”, Arbeitsheft 81, s. 347.
3. M. Doerner, *Materiały malarskie i ich zastosowanie*, Warszawa 1975.
4. Y. Perikos, *Y Masticha tys Chio*, 2nd ed., Kallimasia, Chios 1990 (wg J. Koller i in., op. cit., poz. 2).
5. F.-J. Marner, A. Freyer, J. Lex, *Triterpenoids from Gum Mastic, the Resin of Pistacia Lentiscus*, „Phytochemistry” 1991, 11, s. 3709.

6. K. J. van den Berg, J. van der Horst., J. J. Boon., O. Sudmeier, *Cis-1,4-poly- β -myrcen. The Structure of the Polymeric Fraction of Mastic Resin (Pistacia Lentiscus L.) elucidated*, „Tetrahedron Letters” 1998, 39, s. 2645.

7. E. Mention, *Mastic. Painting Cons. Catalog*, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1: *Varnishes and Surface Coatings*, The American Institute for Conservation, Washington D. C. 1998, s. 55.

Tab. 1. Właściwości fizyczne i chemiczne mastyksu⁸

Właściwości	Jednostki	Wartości liczbowe
Masa cząsteczkowa: — wagowo średnia; — liczbowo średnia	g/mol	ok. 2000 ok. 460
Temperatura zeszklenia	°C	ok. 35
Współczynnik załamania światła, n_D^{20}	—	1,536
Gęstość	g/cm ³	1,04–1,07
Liczba kwasowa	mg KOH/g	60–63
Liczba zmydlania	mg KOH/g	80–84
Zawartość kwasów żywicznych (rezenów)	% wag.	ok. 43
Zawartość substancji żywicznych	% wag.	ok. 50
Zawartość olejków eterycznych	% wag.	ok. 2

peraturach są żółte, gdyż zarówno mastyks jak i terpentyna łatwo się utleniają. W przeszłości stosowano roztwory o dużym stężeniu (25–50%). Obecnie preferowane są roztwory o stężeniu nie przekraczającym 10%⁹. Przygotowując roztwór mastyksu o określonym stężeniu należy pamiętać, że ok. 3% żywicy stanowią substancje, które w oleju terpentynowym się nie rozpuszczają. Alkohol etylowy powoduje wytrącanie się wosków w ilości od 15 do 20%¹⁰, natomiast niewielki dodatek alkoholu butylowego zwiększa klarowność roztworu. Ponieważ zmętnienie pochodzi w znacznej części od zawartej w żywicy wody, przed filtrowaniem dobrze jest roztwór wymieszać ze środkiem osuszającym, np. bezwodnym węglanem sodu lub potasu¹¹.

Werniks mastyksowy jest bardzo podatny na fotoutlenianie, zarówno w postaci roztworu jak i powłoki. Po rozpuszczeniu mastyksu i przefiltrowaniu należy go przechowywać w ciemnych butelkach. W przypadku zastosowania jasnych butelek, należy go przechowywać tak, aby dostęp światła był jak najmniejszy. Szczelnie zamkniętą butelkę można także umieścić w lodówce.

Do stabilizacji werniksu mastyksowego zalecany jest Tinuvin 292 (Ciba–Geigy). Dodaje się go w ilości

3–4% masy żywicy, najlepiej tuż przed użyciem werniksu. Niestety, stabilność fotochemiczna mastyksu jest na tyle mała, że fotostabilizator działa skutecznie tylko wtedy, gdy powerniksowane obrazy ekspozowane są w świetle pozbawionym ultrafioletu¹².

Najważniejsze objawy starzenia się werniksu mastyksowego to żółknięcie, utrata przezroczystości, ślepienie i tworzenie się siatki spękań. Trwałość werniksu mastyksowego nie przekracza 15 lat¹³. Dodatką cechą werniksu mastyksowego, oprócz właściwości optycznych, jest to, że przyciąga kurz i brud w stopniu dużo mniejszym niż werniksy z żywic syntetycznych.

Mastyks nie ulega sieciowaniu, ale tworzące się w wyniku fotoutleniania grupy polarne (hydroksylowe, aldehydowe, ketonowe i karboksylowe) sprawiają, że do jego usunięcia potrzeba rozpuszczalników o coraz to większej polarności¹⁴. Powstawanie wymienionych grup sprawia także, że kruchość werniksu mastyksowego nieprzerwanie i szybko wzrasta. Mechanizm fotoutleniania mastyksu jest bardzo podobny do mechanizmu fotoutleniania damary (patrz poniżej).

Werniksy damarowe

Mianem damary określa się grupę żywic naturalnych pochodzących z drzew należących do rodziny *Dipterocarpaceae* (dwuskrzydłowatych), a ściślej do podrodziny *Dipterocarpaceideae*, obejmującej 15 rodzajów i ponad 400 gatunków. Do Europy importowana jest damara pochodząca z drzew rosnących w Malezji i Indonezji, a należących do gatunku *Hopea* i *Shorea*. Główne porty, w których odbywa się handel damarą to Singapur i Dżakarta (dawna Batavia). Stąd wywodzą się nazwy pospolite damary: „Singapur” (singapurska) i „Batavia” (batawska). Można też spotkać nazwy: „damara indonezyjska”, „Padong”, „Sumatra” i „Borneo”¹⁵. Damara sprzedawana w Indiach znana była pod nazwami handlowymi „Chunduraz”, „Ral” i „Hollong”. Ral pochodziła z gatunku *Shorea*, pozostałe z *Vateria* lub *Vatica*¹⁶.

Damarę singapurską dzieli się na trzy gatunki oznaczane cyframi 1, 2 lub 3. Pierwszy gatunek to żywica bez zanieczyszczeń, prawie przezroczysta. W ramach gatunku istnieją jeszcze podziały uzależnione od wielkości okruchów żywicy. W przypadku damary batawskiej rozróżnia się gatunki oznaczone literami A (okruchy pozostające na sicie o średnicy oczka 1,25 cm) do F (drobny proszek).

8. R. de la Ric, *The Influence of Varnishes on the Appearance of Paintings*, „Studies in Conservation” 1987, 1, s. 1; E. Mention, op. cit., poz. 7; K. Pajewski, *Technologia i technika malarsko-lakiernicza*, t. II: *Pokosty, lakiery i inne surowce lakiernicze*, Warszawa 1952.

9. M. Doerner podaje stosunek mastyksu do terpentyny 1: 3 (1: 2 w przypadku tempery emulsyjnej) — M. Doerner, op. cit.

10. L. Masschelein–Kleiner, *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, ICCROM, Rome 1985, s. 85.

11. Wyniki niepublikowanych badań J. Ciabacha.

12. R. de la Ric, *The Influence...*

13. R. L. Feller, N. Stolow, E. H. Jones, *On Picture Varnishes and Their Solvents*, National Gallery of Art., Washington D. C. 1985, s. 173.

14. R. de la Ric, *The Influence...*

15. K. Pajewski, op. cit.

16. Gohar Khan, M. I. H. Farogi, *Chemical Characteristics of Damars Sold in Indian Markets*, „Research and Industry” 1994, 1, s. 35.

Według R. L. Feller werniks damarowy został użyty po raz pierwszy w 1829 r. przez Lucanusa, a w 15 lat później był już w powszechnym użyciu¹⁷. Potwierdza to H. Ruhemann¹⁸. Zdaniem Horiego damara zawdzięcza swą karierę konserwatorom niemieckim, którzy uznali ją za znacznie stabilniejszą niż mastyks i zaczęli stosować do wytwarzania werniksów końcowych i retuszerskich¹⁹. W późniejszym okresie damarę mieszano z innymi mediami olejnymi oraz dodawano do farb olejnych w charakterze ekstendera (napelniacza).

Wiele podręczników zaleca dodawanie damary przy wykonywaniu laserunków i retuszy. Poza malarstwem i konserwacją malowideł damarę stosowano od dawna do innych celów. W Indonezji stosowano ją do lakierowania naczyń glinianych, a w Europie, już w XVIII w., w połączeniu z olejem lnianym do lakierowania drewnianych instrumentów muzycznych²⁰. Następnie, w 1 poł. XIX w., damara stosowana była powszechnie do wyrobu lakierów olejnych, spirytusowych i nitrocelulozowych. Damarą przeznaczoną do modyfikacji nitrocelulozy lakierniczej (dwuazotanu celulozy) była poddawana procesowi oczyszczania. Polegał on na rozpuszczeniu damary w benzenie i wytrąceniu wosku damarowego oraz β -damarorezenu przez dodanie bezwodnego etanolu. Tak oczyszczoną damarę nazywano cellodamarą. Rozpuszcza się ona łatwo, daje roztwory klarowne, zwiększa połysk, twardość oraz przyczepność lakierów nitrocelulozowych do podłoża.

W przeszłości, gdy damara miała duże znaczenie dla przemysłu farb i lakierów, fałszowano ją czasami kalafonią. Według K. Pajewskiego z damary można wyodrębnić trzy frakcje:

- ok. 23 % dwuzasadowego kwasu damarowego,
- ok. 40 % α -damarorezenu rozpuszczalnego w alkoholu etylowym,
- ok. 22,5 % β -damarorezenu nierozpuszczalnego w alkoholu etylowym (rozpuszczalnego w chloroformie)²¹.

Obecnie wiadomo, że głównymi składnikami damary są trój- i czterocykliczne terpeny. Oprócz nich występują niewielkie ilości seskwiterpenów oraz oligomerycznej substancji o masie cząsteczkowej od 1800 do 4000 g/mol. Z frakcji trojterpenów wyodrębniono alkohole, ketony i kwasy karboksylowe (il. 2)²². Liczbowo średnia masa cząsteczkowa damary wynosi ok. 500 g/mol, natomiast wagowo średnia masa cząsteczkowa ok. 1400 g/mol²³. Inne, podstawowe właściwości damary podano w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne damary²⁴

Właściwości	Jednostki	Wartości liczbowe
Gęstość	g/cm ³	1,05–1,12
Współczynnik załamania światła	—	1,535–1,538
Temperatura mięknięcia	°C	ok. 75
Temperatura topnienia	°C	100–150
Liczba kwasowa	mg/g	ok. 35
Liczba zmydlenia	mg/g	ok. 39

Damarą rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, toluenie, ksylenie, w benzynach o zawartości związków aromatycznych powyżej 15 % oraz w terpentynie. Roztwory są mętne, ale zmętnienie to (jeśli niewielkie) znika po dodaniu niewielkiej ilości bezwodnego alkoholu etylowego lub innych, niższych alkoholi, np. n-butanolu. W etanolu rozpuszcza się jedynie α -damarorezen stanowiący ok. 40% masy żywicy. Występujący w ilości ok. 20% masy żywicy β -damarorezen (tzw. wosk damarowy) nie rozpuszcza się w alkoholach, ale rozpuszcza się w chloroformie i olejach²⁵. Rozpuszczalność damary zależy od jej pochodzenia, co ilustrują dane zawarte w tabeli 3.

Tabela 3. Rozpuszczalność różnych gatunków damary w % wag²⁶

Pochodzenie damary	Rozpuszczalnik				
	Metanol	Etanol	Aceton	Benzen	Terpentyna
Borneo	69	76	80	92	95
Padang	47	80	85	100	100
Singapur	75	81	86	100	100
Sumatra	48	55	55	80	87

W handlu dostępne są różne gatunki damary. Np. niemiecka firma Kremer-Pigmente oferuje damarę ręcznie zbieraną na Sumatrze, a francuska firma Art et Conservation damarę singapurską nr 2 i 3. W ofercie firmy Utrecht Manufacturing Corp. znajduje się dama-

17. R. L. Feller, *First Description of Dammar Picture Varnish*, „Bulletin of the International Institute for Conservation — American Group” 1966, 2, s. 72.

18. H. Ruhemann, *The Cleaning of Paintings: Problems and Potentialities*, New York 1968, s. 272.

19. C. V. Horie, *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, London 1987.

20. L. Merz-Lê, *Damar*, (w:) W. Samet (compiler), op. cit., s. 63.

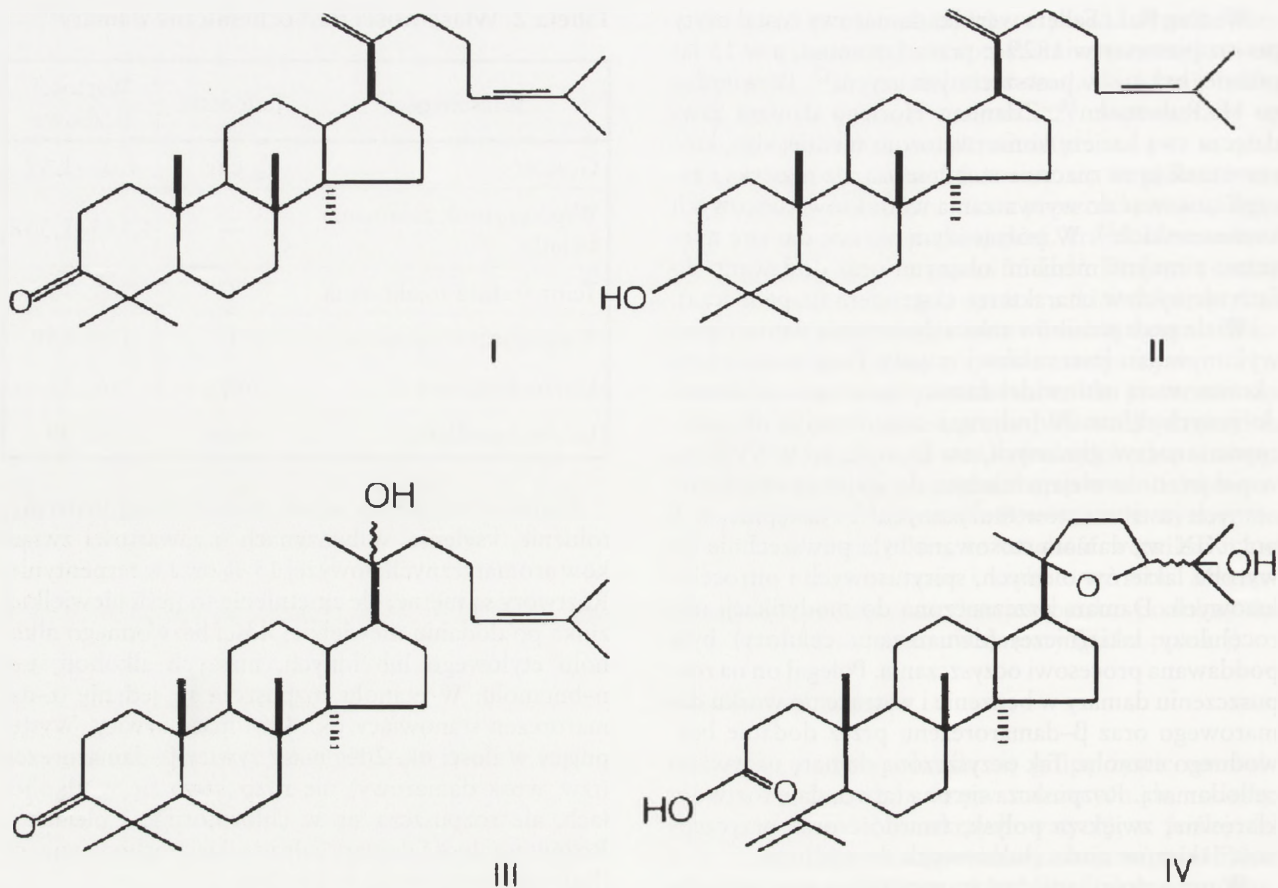
21. K. Pajewski, op. cit.

22. J. S. Mills, A. Werner, *The Chemistry of Dammar Resin*, „Journal of Chemical Society” 1950, 56, s. 3132; J. S. Mills, *The Constitution of Neutral Tetracyclic Triterpens of Dammar Resin*, „Journal of Chemical Society” 1956, 62, s. 2196.

23. R. de la Rie, *The Influence...*

24. K. Pajewski, op. cit.

25. Tamże.



2. Przykłady związków chemicznych wchodzących w skład damary: I — damardienon, II — damardienol, III — hydroksydamarenon, IV — kwas eichleranowy

2. Examples of the chemical compounds, which constitute dammar: I — dammardienon, II — dammardienol, III — hydroxydammarenon, IV — eichleranic acid

ra singapurska nr 1 w postaci okruchów wielkości ptasiego jaja.

W trakcie starzenia się werniksów damarowych obserwuje się utratę połysku i przezroczystości, żółknięcie, wzrost kruchości i ograniczenie rozpuszczalności. Ponadto, w miarę upływu czasu wzrasta fluorescencja, co wykorzystuje się w praktyce do identyfikacji werniksów w trakcie ich usuwania²⁷.

U podłoża tych zjawisk leży fotoutlenianie damary. Jest ono szczególnie łatwe, gdyż w skład damary wchodzi substancje zawierające grupy karbonylowe oraz wiązania nienasycone. Damara utlenia się już w temperaturze pokojowej i to bez udziału światła. Pierwszy etap fotoutleniania następuje w trakcie produkcji i przechowywania werniksu. Używany do produkcji werniksów olejek terpentynowy przyspiesza utlenianie się damary. Z licznych badań dotyczących starzenia się

damary i werniksów damarowych wynika, że szybkość żółknięcia i stopień zażółcenia bardzo wyraźnie zależą od warunków starzenia. Najszybciej i najmocniej żółkną one w warunkach naturalnych, nieco wolniej pod wpływem bliskiego nadfioletu, dużo wolniej w trakcie starzenia termicznego (bez udziału światła). Dowodzi to, że główną przyczyną żółknięcia damary i przygotowywanych z niej werniksów jest starzenie się w wyniku fotoutleniania.

Żółknięcie werniksów damarowych, podobnie jak żółknięcie olejów schnących, opisuje się następującym schematem²⁸:

1) w wyniku fotoutleniania powstają liczne związki z grupą karbonylową,

2) związki te ulegają kondensacji aldolowej, katalizowanej przez tworzące się w trakcie fotoutleniania kwasy karboksylowe,

26. Tamże.

27. R. L. Feller, *Dammar and Mastic Varnishes: Hardness, Brittleness and Change in Weight Upon Drying*, „Studies in Conservation” 1958, 4, s. 162; R. L. Feller, C. V. Bailie, *Solubility of Aged Coatings Based on Dammar, Mastic and Resin AW-2*, „Bulletin of the Inter-

national Institute for Conservation — American Group” 1972, 2, s. 72.

28. O. S. Privet, M. L. Blank, J. B. Covell, W. O. Lundberg, *Yellowing of Oil Films*, „Journal of the American Oil Chemistry Society” 1961, 38, s. 22.

3) powstające w wyniku kondensacji β -hydroksyketony lub β -hydroksyaldehydy ulegają dehydratacji i tworzą α , β -nienasycone aldehydy lub ketony,

4) seria takich reakcji prowadzi do związków z dużą liczbą wiązań nienasyconych, z których w wyniku izomeryzacji powstają układy chromoforowe absorbujące promieniowanie w zakresie w bliskiego nadfioletu i zakresie widzialnym. Absorbpcję zwiększają liczne grupy karbonylowe i karboksylowe, położone w sąsiedztwie sprzężonych ze sobą wiązań nienasyconych.

W dalszych etapach procesu starzenia obserwuje się dysocjację wiązań i destrukcję pierścieni z jednoczesnym uwalnianiem się lotnych związków małowartościowych (aldehidów, ketonów i kwasów karboksylowych)²⁹.

Werniksy damarowe, przygotowane bez użycia olejów schnących, uchodzą za łatwo i trwale usuwalne, co utożsamiane bywa z ich rozpuszczalnością. Badania dotyczące starzenia się werniksów z żywic naturalnych i sztucznych w warunkach naturalnych wykazały, że chude werniksy damarowe są znacznie trwalsze od werniksów mastyksowych, ale i one w miarę upływu czasu stają się coraz trudniej rozpuszczalne. Po ok. 20 latach ekspozycji próbki werniksów damarowych nie rozpuszczały się w toluenie i chlorku etylenu, słabiej i wolniej w acetonie. W przypadku metanolu obserwowano pogarszającą się rozpuszczalność po 10 i 20 latach, natomiast bliską pierwotnej po 30 latach³⁰.

Z tych badań oraz badań przyspieszonego starzenia się werniksów damarowych wynika, że do ich rozpuszczenia w miarę upływu czasu potrzebne są rozpuszczalniki o coraz większej polarności i coraz większej mobilności. Ta ostatnia właściwość pozostaje w ścisłym związku z wielkością cząsteczek i ich zdolnością do dyfuzji w głąb warstwy. Świeżo przygotowane powłoki chudego werniksu damarowego rozpuszczają się nawet w apolarnym cykloheksanie, natomiast poddane starzeniu w miarę upływu czasu wymagają użycia jego mieszanin z tolueniem, toluenu, mieszanin toluenu z acetonem i wreszcie samego acetonu³¹.

Charakter zmian rozpuszczalności werniksów damarowych dowodzi, że ich główną przyczyną nie jest sieciowanie, lecz fotoutlenianie prowadzące do powstawania coraz większej liczby cząsteczek o coraz większej polarności. Świadczy o tym także niewielki

wzrost masy cząsteczkowej w czasie starzenia³². Brak utraty rozpuszczalności we wszelkich cieczach, a jedynie konieczność stosowania coraz to bardziej polarnych rozpuszczalników, uznawane są czasami za argument na rzecz trwałej i łatwej odwracalności werniksów damarowych. Formułując taką tezę należy jednak pamiętać, że rozpuszczalniki nie będące węglowodarami, zawierające w swej cząsteczce atomy tlenu (np. aceton, alkohol), oddziałują silnie na olejną warstwę malarską. Oddziaływanie to polega głównie na ekstrakcji nieusieciowanych cząsteczek oleju oraz spęcznianiu usieciowanej warstwy. Proces pierwszy jest nieodwracalny, ale i drugi prowadzi do nieodwracalnych zmian — naprężeń mechanicznych. Wskutek tych procesów warstwa malarska staje się bardziej krucha i bardziej skłonna do pęknięcia.

Procesy ekstrakcji i pęcznienia następują nawet wtedy, gdy nie dojdzie do wyraźnego przemycia, a ich skutki zależą zarówno od rodzaju rozpuszczalnika, jak i czasu jego kontaktu z podłożem³³. Pierwsze próby stabilizacji werniksów damarowych podjęto w latach siedemdziesiątych. De Witte rozważał możliwość połączenia dobrych właściwości optycznych damary z relatywnie dużą stabilnością żywicy akrylowej poprzez nakładanie na werniks damarowy cienkiej warstwy werniksu akrylowego, przygotowanego np. z Paraloidu B-72. Myśl tę rozwinął ostatnio J. Bourdeau proponując użycie werniksu akrylowego zawierającego pochłaniacze UV³⁴.

Z badań innych autorów wynika natomiast, że choć warstwa żywicy akrylowej w dużym stopniu hamuje dopływ tlenu i światła do leżącej pod nią warstwy damarowej, to zastosowanie werniksu dwuwarstwowego może sprawić wiele kłopotów. Dotyczy to zwłaszcza nakładania werniksu akrylowego na stary werniks damarowy. Mogą się pojawić zmętnienia, wykwyty i zmiany kolorystyczne³⁵. Wynika to stąd, że damara nie miesza się z żywicami akrylowymi³⁶.

Gruntowne badania nad stabilizacją werniksów damarowych przy użyciu antyutleniaczy i/lub fotostabilizatorów podjął R. H. Lafontaine. Prowadząc badania w warunkach starzenia czysto termicznego (bez udziału światła) zbadał ponad dwadzieścia dostępnych w handlu antyutleniaczy i ustalił, że dodatek niektórych z nich może hamować procesy utleniania w god-

29. J. Boon., G. Van der Doelen, *Advances in the Current Understanding of Aged Dammar and Mastic Triterpenoid Varnishes on the Molecular Level*, (w:) *Firnis. Material, Ästhetik, Geschichte. Proceedings of the International Colloquium Braunschweig 1998*, Herzog Anton Ulrich Museum, Braunschweig 1999, s. 92.

30. E. H. Jones, *The Removal of Varnish*, (w:) R. L. Feller, N. Stolow, E. H. Jones, *On Picture Varnishes and Their Solvents*, Washington D. C. 1985.

31. N. Stolow, *Solvent Action*, tamże; R. de la Rie, *Photochemical and Thermal Degradation of Films of Dammar Resin*, „Studies in Conservation” 1988, 1, s. 53; R. de la Rie, C. W. McGlinchey, *Stabilized Dammar Picture Varnish*, „Studies in Conservation” 1989, 3, s. 137.

32. R. de la Rie, *Photochemical...*

33. N. Stolow, op. cit.

34. J. Bourdeau, *The Use of UV Absorbers in Acrylic Top Coats as a Remedial Treatment for Dammar Varnishes Containing Irganox 656*, (w:) *Varnishes: Authenticity and Permanence*, Proceedings on Audio Cassette, Canadian Heritage — Canadian Conservation Institute 1995, Ottawa 1995, cassettes 6–7.

35. J. Jakubiak, M. Nowakowska, *Stabilizacja werniksów damarowych. Metoda werniksów wielowarstwowych (dwuwarstwowych)*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2000, nr 1, s. 40.

36. Mieszalność zachodzi tylko w roztworze, we wspólnym dla obu żywic rozpuszczalniku. W trakcie tworzenia powłoki następuje rozdział fazowy.

nym uwagi stopniu. Najlepsze wyniki dał Irganox 565, antyutleniacz z grupy triazyn produkowany przez Ciba-Geigy. Zdaniem autora hamuje on wyraźnie żółknięcie werniksów damarowych³⁷ oraz ułatwia ich usuwalność³⁸. W dalszych badaniach uwzględniony został także udział światła oraz fotostabilizatory (m.in. pochłaniacze UV). Autor doszedł do wniosku, że najlepsze rezultaty dają niektóre mieszaniny antyutleniaczy i fotostabilizatorów. R. de la Rie potwierdził, że Irganox 565 bardzo skutecznie hamuje proces termicznego utleniania damary, ale w obecności światła szybko sam się utlenia i to z wytworzeniem silnie zabarwionych produktów³⁹. Kontynuując te badania, de la Rie i Mc Glinchey wykazali, że w obecności UV nawet najefektywniej działające fotostabilizatory nie są w stanie zahamować procesu starzenia damary.

W przypadku wyeliminowania UV przez użycie odpowiednich filtrów proces starzenia w niestabilizowanych warstwach werniksu przebiega nadal, ale może być efektywnie hamowany mieszaninami fotostabilizatorów należących do grupy amin z zawadą przestrzenną (HALS) i pochłaniaczy UV z grupy benzotriazolu⁴⁰. Wyniki te potwierdzili inni autorzy⁴¹.

Wnioski płynące z opisanych powyżej badań nie są w zgodzie z obiegowym poglądem o szczególnej trwałości i łatwej usuwalności chudych (bezolejowych) werniksów damarowych. Potwierdzają natomiast tezę sformułowaną już w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia przez G. Thomsona, że szybkiej destrukcji starych obrazów nie da się uniknąć bez odpowiedniego doboru źródeł światła, regulacji jego natężenia i stosowania filtrów eliminujących promieniowanie nadfioletowe oraz część światła niebieskiego⁴².

Receptury

Pomimo krytycznej oceny, werniksy damarowe są nadal stosowane zarówno przez malarzy jak i konserwatorów obrazów. Ważne jest zatem, aby wykorzystać wszelkie możliwości zwiększenia stabilności tych werniksów. Klasyczne werniksy damarowe przygotowywane są jako roztwory w bezwodnej terpentynie balsamicznej, nazywanej też olejkim terpentynowym. Recepturę takiego ok. 30% werniksu podaje firma Kremer-Pigmente. Według tej receptury 100 g damary

należy owinąć w gazę, zanurzyć w naczyniu z 200 g terpentyny i pozostawić na kilka dni. Jest to najbardziej klasyczna receptura. Podaje ją m.in. M. Doerner⁴³.

Nieco bardziej nowoczesna jest receptura firmy Utrecht Manufacturing Co. Przewiduje ona usunięcie zmętnienia werniksu przez dodanie niewielkich ilości acetonu, bezwodnego etanolu lub metanolu⁴⁴. Z malarzkiego punktu widzenia terpentyna jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem, gdyż przy jej użyciu werniksy i farby posiadają dobrą rozlewność i odpowiednio długi czas schnięcia. Inaczej należy ją jednak oceniać biorąc pod uwagę wpływ na stabilność werniksu. Świeżo przedestylowana i odwodniona terpentyna nie powinna zawierać więcej niż 0,5–1,0% substancji nielotnych. W trakcie przechowywania terpentyny, przy dostępie powietrza i światła ilość tych substancji znacznie rośnie. Ponadto, ok. 25-krotnie mniej lotna od eteru terpentyna przez długi czas pozostaje w powłoce, gdzie wchodzące w jej skład nienasycone związki terpenowe ulegają fotoutlenianiu i inicjują procesy starzenia się żywicy.

Alternatywą dla terpentyny jest benzyna lakowa. Werniksy przygotowane przy jej użyciu mają gorszą rozlewność, ale dają bardziej stabilne powłoki. Szczególnie dobre są jako werniksy retuszarskie. Czas schnięcia werniksu zależy od rodzaju benzyny.

Dalsze zwiększenie odporności na działanie światła można uzyskać dodając (najlepiej tuż przed użyciem) Tinuvin 292 w ilości ok. 3% masy żywicy⁴⁵. Werniksy matowe otrzymuje się przez dodanie bielonego wosku pszczelego do werniksu lub wcieranie pasty woskowej w wyschniętą warstwę. Pastę woskową otrzymuje się przez rozpuszczenie wosku w benzynie ogrzanej do temp. 80–90°C. Wosk zwiększa podatność na brudzenie się. Wady tej nie ma uzyskiwanie efektu matowego przez działania mechaniczne, np. pocieranie kawałkiem jedwabiu, sproszkowaną damarą, tlenkiem glinowym lub krzemionką koloidalną⁴⁶.

Receptura ochronnego werniksu akrylowego jest następująca:

Paraloid B 72 — 40 g
ksylen — 360 g
Tinuvin 327 — 1,2 g

Fotostabilizator (Tinuvin 327) rozpuszcza się w uprzednio przygotowanym roztworze Paraloidu B 72 tuż

37. R. H. Lafontaine, *Decreasing the Yellowing Rate of Dammar Varnish Using Antioxidants*, „Studies in Conservation” 1979, nr 1, s. 14.

38. R. H. Lafontaine, *The Effect of Irganox 565 on the Removability of Dammar Films*, „Studies in Conservation” 1979, nr 4, s. 179.

39. R. de la Rie, *Photochemical...*

40. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, op cit.

41. J. Jakubiak, M. Nowakowska, *Stabilizacja werniksów damarowych. Efekt synergiczny mieszaniny stabilizatorów UVA i HALS*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 1999, nr 4, s. 20.

42. G. Thomson, *The Museum Environment*, London 1978.

43. M. Doerner, op. cit.

44. L. Merz-Lê, op. cit., s. 63.

45. R. de la Rie, *The Effect of Hindered Amine Light Stabilizer on the Aging of Dammar and Mastic Varnish in an Environment Free of Ultraviolet Light*, (w:) J. S. Mills, P. Smith (wyd.), *Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture. Preprints of the Contributions to the Brussels Congress 1990*, London 1990, s. 160.

46. L. Merz-Lê, op cit.

47. J. Bourdeau, *Practical Consideration in the Use of Acrylic UV Barrier Top-Coats for the Protection of Dammar Picture Varnishes*, (w:) *Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren, Annual Conference*, Bremen 1995.

przed użyciem⁴⁷. Nie należy przekraczać podanej ilości Tinuvinu 327, gdyż jego nadmiar może krystalizować w powłoce czyniąc ją nieprzezroczystą. Jest to ogólna wada substancji pomocniczych (stabilizatory, plastyfikatory itp.) będących substancjami krystalicznymi. Zdolność werniksu ochronnego do pochłaniania UV zależy (przy danym stężeniu pochłaniacza) od grubości powłoki. Grubość zalecana to 3 do 4 μm . Nakładanie werniksu ochronnego obwarowane jest pewnymi ograniczeniami. Werniks damarowy dawnego typu to roz-

twór damary w olejku terpentynowym, a werniks nowego typu to roztwór tej żywicy w benzynie lakowej. Paraloid B 72 w obu tych cieczach się nie rozpuszcza. Zatem, aby w czasie nakładania nie wytrącił się z roztworu i nie spowodował zabielenia, werniks damarowy musi być całkowicie wyschnięty. Ma to miejsce po upływie 1–2 miesięcy w przypadku roztworów damary w benzynie lakowej i po upływie od 3 do 6 miesięcy w przypadku roztworów w terpentynie⁴⁸.

48. J. Jakubiak, M. Nowakowska, *Stabilizacja werniksów damarowych. Metoda werniksów...*

Mastic and Dammar Varnishes

The intention of the paper is to characterise the past and future of two kinds of varnishes: based on gum mastic and dammar resin. The author presents information on the origin of mastic and dammar, their commercial class, physical and chemical properties as well as resistance to aging. Special

attention is paid to the influence of certain additives, such as solvents, matting agents, plasticisers, UV absorbers and HALS photostabilisers.

The article describes commercially available varnishes and mentions assorted non-commercial formulas.