

Jerzy Ciabach

Werniksy cykloheksanowe i werniksy otrzymane z uwodornionych żywic węglowodorowych

Ochrona Zabytków 55/2 (217), 186-190

2002

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 CYKLOHEKSANONOWE I WERNIKSY OTRZYMYWANE Z UWODORNIONYCH ŻYVIC WĘGLOWODOROWYCH*

Werniksy cykloheksanonowe zostały wprowadzone jako alternatywa dla werniksów wytwarzanych z żywic naturalnych. Pod względem właściwości optycznych ustępują one w pewnym stopniu werniksom mastyksowym lub damarowym, ale przewyższają je pod względem odporności na działanie światła. Powszechnie stosowane werniksy akrylowe są dużo bardziej stabilne niż werniksy mastyksowe, damarowe i cykloheksanonowe, ale mają znacznie gorsze właściwości optyczne, zwłaszcza w odniesieniu do olejnej warstwy malarskiej. Werniksy, które można otrzymać rozpuszczając uwodornione żywice węglowodorowe (HHC¹) w benzynach lakierniczych, są podobne pod względem właściwości optycznych do werniksów mastyksowych, damarowych i cykloheksanonowych, ale są w tej grupie najbardziej stabilne. W literaturze opisano szereg metod ich stabilizacji i uelastyczniania, ale pomimo tego są mało znane i rzadko stosowane.

Werniksy cykloheksanonowe

Do grupy żywic cykloheksanonowych należą produkty homopolikondensacji cykloheksanonu, produkty heteropolikondensacji cykloheksanonu i metylocykloheksanonu oraz produkty heteropolikondensacji cykloheksanonu i/lub metylocykloheksanonu z aldehydami. W tym ostatnim przypadku najczęściej stosowany jest aldehyd mrówkowy, rzadziej octowy i jeszcze wyższe aldehydy. Dla odróżnienia produkty polikondensacji cykloheksanonu i jego pochodnych z aldehydami nazywa się żywicami cykloheksanonowo-aldehydowymi i rozpatruje w ramach grupy żywic ketonowo-aldehydowych. Do wyrobu werniksów malarskich od początku lat pięćdziesiątych używa się policykloheksanonu znanego pod nazwami handlowymi Ketonhartz N (obecnie Laropal K 80, BASF) oraz kopolimerów cykloheksanonu i metylocykloheksanonu o nazwach handlowych AW2 (BASF) i MS2 (Howards of Ilford, później Laporte Ind.). Produkt redukcji tej żywicy o nazwie handlowej MS2A jest bardziej stabilny z uwagi na mniejszą zawartość grup karbonylowych, gorzej jednak rozpuszczalny w cieczach o małej polarności i droższy. Metylocykloheksanon spełnia rolę komonomera uelastyczniającego, zmniejszającego twar-

dość i nadmierną kruchość. Kopolimery cykloheksanonu i metylocykloheksanonu mają także niższą temperaturę topnienia. Żywic cykloheksanonowo-aldehydowych nie używa się do wyrobu werniksów malarskich, gdyż źle rozpuszczają się w cieczach o małej polarności (terpentyna, benzyny lakiernicze)².

Żywice cykloheksanonowe są oligomerami o niedużej masie cząsteczkowej. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa obecnie produkowanej żywicy cykloheksanonowej Laropal K 80 wynosi zaledwie ok. 400 g/mol, natomiast wagowo średnia masa cząsteczkowa ok. 700 g/mol³. Według danych producenta (BASF) można uzyskać 50-procentowe roztwory tej żywicy w alkoholach (z wyjątkiem metanolu, w którym się nie rozpuszcza), w estrach, ketonach, węglowodorach aromatycznych, benzynach lakierniczych, terpentynie, dekalinie i innych. Roztwory te nie mają zbyt dużej lepkości i nadają się do nakładania pędzlem. Laropal K 80 miesza się dobrze z żywicami naturalnymi, estrami celulozy, poliocetanem winylu, poliakrylanami i polimetakrylanami, poliamidami, żywicami mocznikowo- i melaminowo-formaldehydowymi, żywicami alkidowymi oraz olejami schnącymi: lnianym i tungowym. Jego gęstość wynosi ok. 1,1 g/cm³, a temperatura mięknięcia 75–85°C⁴.

Laropal K 80 można uelastycznić olejem rycynowym, stosowanym w tym celu w przypadku farb olejnych oraz werniksów mastyksowych i damarowych. Olej rycynowy przyspiesza jednak reakcje fotoutleniania. Alternatywą dla tego klasycznego rozwiązania może być użycie typowych plastyfikatorów żywic sztucznych, np. ftalanu di-n-butyłu lub sebacynianu dioktylowego. Jednakże i one sprzyjają szybszemu utlenianiu się werniksu, jego żółknięciu i utracie rozpuszczalności. Wady tej nie posiadają niektóre żywice akrylowe, np. polimetakrylan izobutyłu o niedużym stopniu polimeryzacji (tabela 1).

Polimery i kopolimery cykloheksanonu otrzymywane są w wyniku polikondensacji prowadzonej w podwyższonej temperaturze, pod ciśnieniem kilku atmosfer i w obecności metanolanów metali alkalicznych. Żywice cykloheksanonowe, podobnie jak damara są mieszaniną związków chemicznych o zróżnicowanej masie cząsteczkowej. Stosunek wagowo średniej i liczbowo

* Jest to kolejny artykuł dot. werniksów malarskich. Autor wcześniej opublikował na łamach „Ochrony Zabytków”: *Werniksy akrylowe* (2001, nr 1, s. 30–35) i *Werniksy mastyksowe i damarowe* (2001, nr 3, s. 265–271).

1. Skrót HHC pochodzi z języka angielskiego i oznacza nasycone żywice węglowodorowe (*hydrogenated hydrocarbons*).

2. J. S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, London 1987.

3. E. R. de la Rie, *The Influence of the Varnish on the Appearance of Paintings*, „Studies in Conservation” 1987, 3, s. 1.

4. Technical information on Laropal K 80, TI/ED 1038 e., BASF AG.

Tabela 1. Wpływ żywic akrylowych i plastyfikatorów na właściwości werniksów cykloheksanonowych⁵

Żywica lub plastyfikator	Twardość względem szkła	Elastyczność Φ walca (w mm)	Lepkość (20% roztw. w toluenie, cSt, 25°C)
Bez dodatków	0,85	55	2,30
Plexizol P 550	0,76	35	2,85
Plexigum PQ 610	0,51	20	2,92
Plexigum P 28	0,51	20	3,20
Ftalan di-n-butylu	0,47	14	2,18
Sebacynian di-n-oktylu	0,56	10	2,18

średniej masy cząsteczkowej wynosi dla damary 2,79, natomiast dla Laropalu K 80 1,54⁶. Ich liczbowo średnie masy cząsteczkowe są praktycznie takie same (ok. 490 i ok. 440 g/mol)⁷. Zastosowanie żywic cykloheksanonowych do wyrobu werniksów malarskich zostało opisane przez Wernera (werniksy końcowe) i Strauba (werniksy retuszarskie)⁸. Typowy werniks końcowy otrzymuje się przez rozpuszczenie ok. 100g żywicy cykloheksanonowej w 220 cm³ benzyny lakowej. Dodatek kilku cm³ alkoholu n-butylowego poprawia rozlewność werniksu na olejnej warstwie malarskiej. Jest to ważne wtedy, gdy werniks nakładany jest pędzlem⁹. Połysk tych werniksów daje się regulować albo przez zmianę warunków natrysku, albo poprzez zdyspergowanie niedużej ilości bielonego wosku pszczelego lub wosku mikrokrystalicznego¹⁰. W wielu werniksach malarskich czynnikiem matującym jest krzemionka koloidalna.

Dużą zaletą żywic cykloheksanonowych jako surowca do wyrobu werniksów jest mała masa cząsteczkowa, doskonała rozpuszczalność w cieczach o małej polarności oraz duży współczynnik załamania światła. Mała masa cząsteczkowa, podobnie jak w przypadku

damary, pozwala na uzyskanie stężonych roztworów o niedużej lepkości. Roztwory takie tworzą po wyschnięciu gładkie powłoki likwidujące chropowatość warstwy malarskiej, zwiększające połysk i nasycenie barwy. Wadą tych żywic jest natomiast skłonność do fotoutleniania; mniejsza niż w przypadku damary, ale znacznie większa niż w przypadku żywic akrylowych. Podobnie jak damara, polimery i kopolimery cykloheksanonu żółkną, tracą elastyczność oraz rozpuszczalność w olejku terpentynowym, benzynach lakierniczych, toluenie, ksylenie itp. cieczach odznaczających się niedużą polarnością¹¹. Elementem najbardziej podatnym na działanie promieniowania nadfioletowego jest grupa karbonylowa. Jedną z przemian wywołanych absorpcją energii jest bowiem jej dysocjacja otwierająca drogę do powstawania wolnych rodników, grup aldehydowych, karboksylowych i wiązań podwójnych. Izomeryzacja tych ostatnich stwarza możliwość pojawienia się wiązań sprzężonych ze sobą i z grupami karbonylowymi. W ten sposób powstają układy absorbujące promieniowanie w zakresie widzialnym. Drugim słabym punktem są atomy wodoru związane z trzeciorzędowymi atomami węgla, stosunkowo łatwe do odszczępienia.

Mechanizm starzenia się żywic cykloheksanonowych nie odbiega zasadniczo od mechanizmu starzenia się damary. Produkty redukcji policykloheksanonu (np. wspomniana już żywica MS2A) wykazują nieco mniejszą skłonność do fotoutleniania, wynikającą z mniejszej ilości grup karbonylowych. Ich cząsteczki mają jednak znacznie większą polarność, w związku z czym rozpuszczalność w cieczach mało polarnych jest gorsza a kruchość większa. Redukcja policykloheksanonu, a następnie estryfikacja bezwodnikiem octowym prowadzi do żywic bardziej stabilnych i bardziej elastycznych niż produkt wyjściowy. Ich rozpuszczalność w benzynie lakowej jest nieco gorsza, a współczynnik załamania światła nieco niższy (1,515 wobec 1,529 dla produktu wyjściowego). Żywica ta nie jest dostępna w handlu. Konserwatorzy z The Metropolitan Museum of Art w Nowym Jorku stwierdzili, że werniksy przygotowane na bazie estru nie są gorsze od werniksów cykloheksanonowych produkowanych przez wyspecjalizowane firmy¹².

Podobnie jak inne werniksy (mastyksowe, damarowe, a nawet akrylowe), werniksy cykloheksanonowe

5. J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, UMK, Toruń 1994.

6. Stosunek ten jest miarą zróżnicowania makrocząstek polimeru pod względem ich wielkości (masy cząsteczkowej) i okreśłany mianem „polidispersyjności” lub „polimolekularności”. Dla hipotetycznego polimeru o identycznych pod względem wielkości makrocząstek (masy cząsteczkowej) stosunek ten ma wartość minimalną i równy jest jedności.

7. E. R. de la Rie, op. cit.

8. A. E. A. Werner, *Plastic Aid in Conservation of Old Paintings*, „British Plastics” 1952, 25, s. 363.

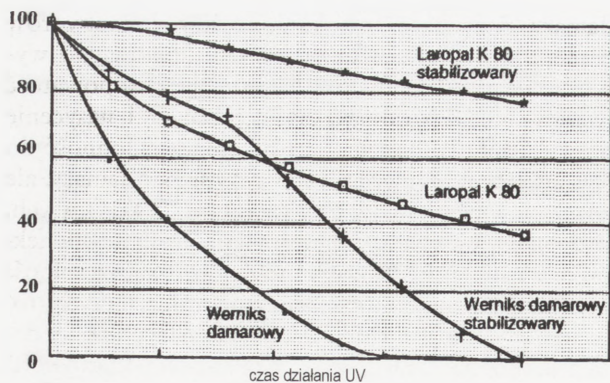
9. H. Lank, *Picture Varnishes Formulated with Resin MS2A*, (w:) N. S. Brommelle, P. Smith (ed.), *Conservation and Restoration of*

Pictorial Art, Butterworths, London 1976, s. 148; C. V Horie, *Materials for Conservation*, Butterworths, London 1987.

10. E. De Witte, *The Influence of Light on the Gloss of Matt Varnishes*, (w:) ICOM Committee for Conservation, 4th Meeting, Venice 1975, paper 75/22/6.

11. R. L. Feller, *Studies on Photochemical Stability of Thermoplastic Resins*, (w:) ICOM Committee, 4th Meeting, Venice 1975, paper 75/22/4; R. L. Feller., M. Curran., *Changes in Solubility and Removability of Varnish Resins with Age*, „Bulletin of the American Institute for Conservation” 1975, 15, s. 17.

12. E. 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, 1, s. 9.



1. Wpływ Sanduvoru 3050 (Sandoz Inc.) na zmiany rozpuszczalności werniksów damarowego i werniksów cykloheksanonowych w toluenie (stężenie fotostabilizatora 1,9% wag.)

1. The influence of Sanduvor 3050 (Sandoz Inc.) on the solubility of dammar and cyclohexanone varnishes in toluene (concentration of the photostabiliser was equal 1.9% by weight)

można i należy stabilizować. Najbardziej efektywne są fotostabilizatory z grupy HALS¹³. Ilustruje to wykres 1. Wynika z niego, że efektywność działania fotostabilizatora na werniks damarowy¹⁴ jest dużo mniejsza niż na werniks cykloheksanonowy¹⁵.

Werniksy komercyjne

Talens Picture Varnish. Takiej nazwy handlowej używa firma Royal Talens B. V., założona przez emerytowanego bankiera Martena Talensa. Jest to werniks cykloheksanonowy, występujący w odmianach "Glossy" i "Matt". Werniks pojawił się w handlu ok. 1930 r. pod nazwą Rembrandt Picture Varnish, która była używana aż do 1994 r. Do produkcji pierwszych partii użyto żywicy AW 2 (lata 1930–1943). W latach 1943–1947 werniks nie był produkowany. Przez krótki czas używano żywicy MS2 (1947–1949), po czym powrócono do żywicy AW 2. W latach 1966–1967, w związku z zaniechaniem przez BASF produkcji tej żywicy, zaczęto używać pokrewnego produktu tej firmy — żywicy Keton Hartz N, której nazwa w 1979 r. została zmieniona na Laropal K 80. Werniks matowy (Rembrandt Picture Varnish–Matt) pojawił się na początku lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia.

Rembrandt Picture Varnish–Glossy to roztwór Laropalu K 80 w mieszaninie benzyny lakowej, terpentyny i oleju rycynowego. Ten ostatni pełni rolę plastyfikatora. Dotyczy to werniksu przeznaczonego do nanoszenia pędzlem, sprzedawanego w butelkach. Werniks przeznaczony do nanoszenia przez natrysk jest

roztworem Laropalu K 80 w benzynie lakowej z niewielkim dodatkiem izopropanolu. Gazem nośnym jest mieszanina butan — propan.

Rembrandt Picture Varnish–Matt to roztwór Laropalu K 80 w terpentynie z dodatkiem środka matującego. W przypadku werniksu przeznaczonego do nakładania pędzlem jest nim mieszanina wosku pszczelego i wosku syntetycznego, natomiast w przypadku werniksu przeznaczonego do nanoszenia pędzlem oraz krzemionki koloidalnej w przypadku werniksu przeznaczonego do nakładania przez natrysk. Do werniksu matowego nie dodaje się oleju rycynowego (rolę plastyfikatora pełni wosk).

Werniks retuszowski (Rembrandt Retouching Varnish) to roztwór Laropalu K 80 w benzynie lakowej z niewielkim dodatkiem terpentyny i izopropanolu (wersja przeznaczona do natrysku nie zawiera terpentyny)¹⁶.

Stabilność fotochemiczna powłok wytworzonych na folii aluminiowej przy użyciu Rembrandt Picture Varnish series 3 była przedmiotem badań przeprowadzonych w warunkach naturalnych i sztucznych¹⁷. Badania wykazały, że werniks łatwo ulega fotoutlenianiu, czego makroskopowym przejawem jest żółknięcie, utrata elastyczności oraz rozpuszczalności w rozpuszczalnikach o małej polarności. Skutki fotoutleniania można zaobserwować już po upływie roku. Wyraźnie wzrasta absorpcja w podczerwieni przy $1/\lambda = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (grupy ketonowe) oraz $1/\lambda = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (grupy aldehydowe). Utratę rozpuszczalności w benzynie lakowej obserwuje się już po 3 latach (tab. 2). Badania wykonane w warunkach sztucznych potwierdziły te obserwacje i wykazały wyraźny wzrost twardości powłok w trakcie ich napromieniania promieniowaniem nadfioletowym¹⁸.

Artists' Gloss Varnish. W 1950 r. firma Winsor & Newton wprowadziła na rynek werniks cykloheksanonowy o nazwie Winton, który stanowił alternatywę dla werniksu damarowego. Do jego produkcji w latach 1950–1967 stosowano żywicę AW2, a przez następne 22 lata żywicę Keton Hartz N.

Od 1979 r. używano żywicy Laropal K 80, którą BASF zaczął produkować zamiast żywicy Keton N. Zmiana nazwy związana była jedynie ze zmianą parametrów procesu technologicznego (obie żywice, podobnie jak żywica AW 2, są policykloheksanonami).

W 1994 r. nazwę werniksu zmieniono z Winton na Artists' Gloss Varnish. Werniks ten nie zawiera plastyfikatorów i stabilizatorów. Rozpuszczalnikiem jest benzyna lakowa.

Verniss à tableaux à séchage rapide 829. Werniks ten produkowany przez firmę Lefranc & Bourgeois jest ok. 40% roztworem żywicy cykloheksanonowej

13. Od angielskiego *hindered amine light stabilizers* (fotostabilizatory z grupy amin z zawadą przestrzenną).

14. Dammar Picture Varnish firmy Liquitex (roztwór damary w olejku terpentynowym).

15. Roztwór Laropalu K 80 w benzynie lakowej.

16. S. Fisher, (w:) W. Samet (compiler), *Painting Conservation Catalog*, vol. 1, *Varnishes and Surface Coatings*, The American Insti-

tute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 99.

17. J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia...*

18. J. Ciabach, *Fotooksydacyjne starzenie się powłok werniksu końcowego Rembrandt Picture Varnish s. 3 firmy Talens*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici”, seria Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 1990, z. VI, s. 23.

Tabela 2. Zmiany rozpuszczalności powłok werniksów Rembrandt Picture Varnish series 3 w warunkach naturalnych (ekspozycja wewnętrzna)¹⁹

Czas ekspozycji (lata)	Zawartość substancji nierozpuszczalnych (% wag.)		
	Benzyna lakowa	Toluen	Ksylen
1	0,0	0,0	0,0
2	78,8	—	0,0
3	86,9	2,2	0,0
4	99,7	3,0	0,0
5	100	8,1	0,0
6	100	23,2	0,0

w benzynie lakowej. Współczynnik załamania światła $n_D = 1,529^{20}$.

Werniksy otrzymywane z uwodornionych żywic węglowodorowych

Werniksy otrzymywane z żywicy Excorez 538. Excorez 538 (Exon Chemical Co.) jest nasyconą żywicą węglowodorową o bliżej nieokreślonej budowie cykloalifatycznej. Otrzymuje się ją w dwóch etapach. Pierwszy polega na polimeryzacji nienasyconych węglowodorów (głównie styrenu) zawartych w jednej z frakcji destylacyjnych ropy naftowej, drugi na uwodornieniu powstałych polimerów. Głównym składnikiem żywicy Excorez 5380 jest uwodorniony polistyren określany często mianem HPS (hydrogenated polystyrene).

Dzięki obecności układów pierścieniowych żywica ta ma duży współczynnik załamania światła ($n_D^{20} = 1,548$), małą masę cząsteczkową ($M_w = 518$, $M_n = 349$) oraz temperaturę zeszklenia ($T_z = 32^\circ\text{C}$) większą od polioctanu winylu, polimetakrylanu n-butylu i polibutyralu winylowego. Pod względem odporności na starzenie ustępuje nieco innym żywicom z grupy HHC, jak np. Arkon P 90 i Regalrez 1094.

Jej przydatność do wytwarzania werniksów malarzkich była badana przez de la Rie i McGlincheya²¹ oraz Bergera²². Na podstawie tych badań Berger opracował stabilizowany werniks końcowy²³, który począwszy od 1991 r. dostarczany był przez Conservator's Products Company pod nazwą UVS Finishing Varnish. W lutym 1996 r. żywica Excorez została wycofana, a jej miejsce

w wspomnianym werniksie zajęła żywica Regalrez 1094²⁴. Stało się tak w wyniku badań przeprowadzonych przez chemików z Canadian Conservation Institute²⁵.

Werniksy otrzymywane z żywicy Regalrez 1094. Żywica Regalrez 1094 (Hercules Co.) jest uwodornionym kopolimerem styrenu i α -metylostyrenu. Stosuje się ją do wytwarzania taśm samoprzylepnych, klejów, materiałów powłokotwórczych i mas uszczelniających²⁶. W 1990 r. uznana została za obiecujący surowiec do wyrobu werniksów²⁷. W rok później firma Gamblin Artists' Colors Co. zaczęła wytwarzać werniks końcowy Gamvar, którego Regalrez 1094 jest głównym składnikiem²⁸.

Żywica ta rozpuszcza się w benzynach o małej i dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, w terpentynie i toluenie. Nie rozpuszcza się w etanolu, izopropanolu i acetonie. Miesza się bardzo dobrze z parafiną, woskami mikrokryształicznymi oraz kopolimerami etylen-octan winylu o udziale etylenu nie mniejszym niż 30%.

Jej właściwości fizykochemiczne przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne Regalrez 1094²⁹

Właściwości	Jednostki	Wartości liczbowe
Współczynnik załamania światła	—	1,526 ³⁰
Temperatura zeszklenia	$^\circ\text{C}$	33
Temperatura mięknięcia	$^\circ\text{C}$	90–98
Masa cząsteczkowa		
— liczbowo średnia (M_n)	g/mol	630
— wagowo średnia (M_w)	g/mol	900
— polidispersyjność (M_w/M_n)	—	1,4

Receptury. Werniksy przeznaczone do nakładania pędzlem uzyskuje się przez rozpuszczenie 10–40g żywicy w 100 ml rozpuszczalnika. Jeśli werniks stosuje się jako drugą warstwę (na inny, istniejący już werniks), to zaleca się nieco mniejsze stężenie, 15–20g/100 ml. Zalecane stężenie werniksu przeznaczonego do natryskiwania to 20–25g/100 ml (pierwsza warstwa) lub 15–20g/100 ml (druga warstwa). Do stabilizacji werniksu polecany jest Tinuvin 292 w ilości 2% masy

19. Tamże.

20. M. McGinn, (w:) W. Samet (compiler), op. cit., s. 93.

21. E. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, *New Synthetic Resins for Picture Varnishes*, (w:) *Proceedings of the International Congress „Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture”*, Brussels 1990, s. 168.

22. M. Swicklik, M. & G. Berger, *Painting Conservation Catalog*, vol. 1: *Varnishes and Surface Coatings*, American Institute for Conservation, Washington, D. C., 1998, s. 125.

23. G. A. Berger, *Inpainting Media and Varnishes which do not Dis-*

color, part 1: *Preparation for Inpainting*, „The Picture Restorer” 1995, 8, s. 5.

24. M. Swicklik, M. & G. Berger, op. cit.

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

26. Hercules Co., Product data. Regalrez Hydrocarbon Resin 1999, 07.01.9

27. E. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, op. cit.

28. J. Whitten, R. Proctor, (w:) W. Samet (compiler), op. cit., s. 109.

29. Hercules Co., op. cit.

30. Według niepublikowanych badań autora.

żywicy³¹. Niewielki dodatek żywicy Kraton G 1650 lub Kraton G 1657 zwiększa elastyczność i odporność na zarysowanie³².

Werniksy orzmywane z żywicy Arkon P 90

Arkon to nazwa handlowa używana przez firmę Arakawa Chemical Industry dla grupy uwodornionych żywic węglowodorowych (HHC). Otrzymuje się je z nienasyconych związków cyklicznych zawierających 5 lub 9 atomów węgla. Proces produkcji, podobnie jak w przypadku innych żywic tej grupy, składa się z dwóch etapów: polimeryzacji i uwodornienia. Dzięki temu produkty polimeryzacji nie zawierają wiązań nienasyconych i odznaczają się odpornością na starzenie większą niż damara, policykloheksanon, politerpeny, estry kalafonii itp. Liczba występująca po nazwie Arkon P oznacza temperaturę mięknięcia żywicy³³. Żywica ta rozpuszcza się w n-heksanie, w benzynach lakierniczych, benzenie, toluenie, octanie butylu, chloroformie, czterochlorku węgla, pirydynie, dwusiarczku węgla i wyższych alkoholach, np. n-oktanolu. Nie rozpuszcza się natomiast w niższych alkoholach (metanol, etanol itd.), w acetonie i metyloetyloketonie, octanie etylu i dioksanie. W ograniczonym stopniu Arkon P 90 miesza się z poliolefinami (polietylen, polipropylen, poliizobutylen), polichlorkiem winylu, parafiną i woskami mikrokryształicznymi. Nie miesza się z żywicami akryłowymi. Właściwości tej żywicy przedstawiono w tabeli 3.

Na skalę przemysłową żywice z tej grupy stosuje się do wyrobu taśm samoprzylepnych, klejów topliwych, nasycania papierów do pakowania oraz atramentów.

Żywicę Arkon P 90 uznano za obiecujący surowiec do wytwarzania werniksów malarskich. Eksperymenty przeprowadzone na początku lat dziewięćdziesiątych przez amerykańskich chemików i konserwatorów wykazały, że werniksy te mają właściwości reologiczne

Tabela 3. Właściwości uwodornionej żywicy węglowodorowej Arkon P 90³⁴

Właściwości	Jednostki	Wartości liczbowe
Masa cząsteczkowa ³⁵		570
Współczynnik załamania światła	—	1,525
Liczba kwasowa	mg KOH/100g subst.	0,00
Barwa wg Hansena	—	30
Temp. mięknięcia	oC	90

i optyczne zbliżone do właściwości werniksów cykloheksanonowych, ale przewyższają je pod względem odporności na termo- i fotoutlenianie. Dzięki temu znacznie dłużej zachowują rozpuszczalność w cieczach o małej polarności (np. benzynach lakierniczych) i wolniej żółkną.

Mechanizm starzenia się żywicy Arkon P 90 jest podobny do mechanizmu starzenia się damary i żywicy cykloheksanonowej. Jest to postępujące szybko fotoutlenianie, które prowadzi do utraty rozpuszczalności w cieczach o małej polarności (benzyny, cykloheksan, toluen) z jednoczesnym zachowaniem jej w cieczach polarnych, np. w acetonie. Fotoutlenianie odpowiedzialne jest także za żółknięcie i wzrost kruchości³⁶. Ich najistotniejszą wadą jest duża kruchość, podobna do tej, jaką mają niemodyfikowane werniksy cykloheksanonowe.

Receptury. Typowy werniks przeznaczony do nanoszenia pędzlem lub przez natrysk to ok. 25% roztwór w benzynie lakowej³⁷. Jako plastyfikatory polecane są żywice Kraton G 1650 i Kraton G 1637, a jako fotostabilizator — Tinuvin 292³⁸.

31. J. Whitten, R. Proctor, op. cit.

32. E. R. de la Rie, *Polymer Additives for Synthetic Low-Molecular-Weight Varnishes*, (w:) *Firnis. Material, Ästhetik, Geschichte. Proceedings of the International Colloquium Braunschweig 1998*, Herzog Anton Ulrich Museum, Braunschweig 1999, s. 142.

33. Arakawa Technical Data. ARK-001.

34. Tamże.

35. E. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, op. cit. poz. 18.

36. E. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, *Stabilized Dammar Picture Varnish*, „Studies and Conservation” 1989, 3, s. 137; E. R. de la Rie, C. W. McGlinchey, op. cit., s. 168; R. E. de la Rie, *Polymer*

Additives for Synthetic Low-Molecular-Weight Varnishes, (w:) *ICOM Committee for Conservation, Preprints of the 10th Triennial Meeting*, Washington, D. C. 1990, vol. 2., s. 566; R. E. de la Rie, op. cit., s. 142.

37. M. Leonard, *Some Observations on the Use and Appearance of Two New Synthetic Resins for Picture Varnishes*, (w:) *Proceedings of the International Congress „Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture*, Brussels 1990, s. 174.

38. E. R. de la Rie, op. cit.

Varnishes Based on Cyclohexanone and Hydrogenated Hydrocarbon Resins

The article refers to two groups of picture varnishes, which were evaluated as an alternative solution to classical varnishes based on mastic and dammar. The author describes the physical and chemical properties of the resins, their resistance to light, and possibilities of stabilisation. Trade varnishes and proposals by many authors are also presented.

The author underlines the fact that varnishes prepared from hydrogenated hydrocarbon resins, high quality white spirit and HALS stabilisers are more stable than most of the trade varnishes produced from mastic, dammar and cyclohexanone resins.