

Ciabach, Jerzy

Starzenie się werniksu Van Gogh S3 pod wpływem promieniowania nadfioletowego

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 20 (265), 119-125

1993

Artykuł został 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.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

JERZY CIABACH

STARZENIE SIĘ WERNIKSU VAN GOGH S.3 POD WPLYWEM PROMIENIOWANIA NADFIOLETOWEGO

Zarys treści. Praca dotyczy wpływu promieniowania nadfioletowego na powłoki werniksu końcowego firmy Talens o nazwie handlowej Van Gogh Picture Varnish Series 3. Badano przebieg sieciowania i jego wpływ na rozpuszczalność, twardość oraz współczynnik załamania światła napromienianych powłok. Stwierdzono, że użyta przez producenta żywica akrylowa należy do żywic bardzo łatwo ulegających procesowi sieciowania, przez co werniks bardzo szybko staje się tylko częściowo rozpuszczalny. Nie stwierdzono żółknięcia powłok.

Werniksy, które producenci określają jako przeznaczone do werniksovania obrazów olejnych, produkowane są z żywic naturalnych i sztucznych. Spośród żywic naturalnych stosuje się przede wszystkim damarę, natomiast spośród żywic sztucznych żywice cykloheksanonowe i akrylowe. Polioctan winylu (bardzo popularny w latach 50 w USA) nie jest obecnie używany. Firmy produkujące werniksy z reguły nie podają nazwy chemicznej lub chociażby handlowej żywicy użytej do produkcji. Można jednak przypuszczać, że podobnie jak Lascaux-Restauro, Lefranc and Bourgeois oraz Schmincke (tab. 1)¹, większość firm wykorzystuje przede wszystkim polimetakrylan n-butylu, polimetakrylan izo-butylu oraz kopolimery metakrylanów n-butylu i izo-butylu z metakrylanem metylu. W przeciwieństwie do damary i żywic cykloheksanowych wymienione żywice akrylowe w czystej postaci nie żółkną pod wpływem światła, mają jednak kilka istotnych wad. Są to gorsze właściwości optyczne uwarunkowane zbyt małym współczynnikiem załamania światła i zbyt dużym stopniem polimeryzacji², duża skłonność do trwałego brudzenia

¹ E. de Witte, A. Terfve, *Science and Technology in the Service for Conservation* (IIC Reprints of the Contributions to the Washington Congress, 3—9 Sept., 1982), 1982, s. 16.

² Współczynnik załamania światła damary, żywicy cykloheksanonowej (Laropal K 80, BASF) i polimetakrylanu izo-butylu (Paraloid B 67, Rohm and Haas) wynoszą odpowiednio 1,539, 1,529 i 1,477, natomiast ich wagowo średnie masy cząsteczkowe 1361, 680 i 44764. Według: E. Rene de la Rie, *The influence of varnishes on the appearance of paintings*, *Studies in Conservation* 1; 1987, s. 1.

Tabela 1
Przykłady werniksów produkowanych z żywicy akrylowych
(wg E. de Witte, A. Terfve, *Science and Technology*)

Producent i numer katalogowy werniksu	Rodzaj żywicy użytej do produkcji
Lefranc and Bourgeois 811	Polimetakrylan n-butyłu
Lefranc and Bourgeois 828	Polimetakrylan n-butyłu
Lefranc and Bourgeois 1186	Polimetakrylan n-butyłu
Lefranc and Bourgeois 1188	Polimetakrylan izo-butyłu
Schmincke 50020	Polimetakrylan izo-butyłu
Lascaux-Restauro Acryl Transparent	Kopolimer metakrylanu izo-butyłu
Lack 575	z metakrylanem metylu
Lascaux-Restauro Acrylglazur	Kopolimer metakrylanu n-butyłu
	z metakrylanem metylu

się oraz do sieciowania pod wpływem światła. To ostatnie dotyczy szczególnie polimetakrylanu n-butyłu i polimetakrylanu izo-butyłu³. Kopolimery, w których występuje metakrylan metylu, wykazują mniejszą skłonność do sieciowania (czysty polimetakrylan ulega degradacji, procesowi przeciwnemu w skutkach), ale też gorzej rozpuszczają się w benzynie lakowej. Wskutek procesu sieciowania wzrasta twardość powłoki werniksu, maleje jej elastyczność i ograniczeniu ulega rozpuszczalność. Jest to więc proces ze wszech miar niepożądany. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu promieniowania nadfioletowego na powłoki szeroko rozpowszechnionego i dostępnego w Polsce werniksu firmy Talens o nazwie handlowej Van Gogh Picture Varnish Series 3. Jest to werniks końcowy, produkowany z bliżej nieokreślonej żywicy akrylowej, zalecany przez producenta do werniksowania obrazów olejnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. METODYKA BADAŃ

1.1. SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Próbki do badania rozpuszczalności napromienianego werniksu przygotowano w postaci powłok naniesionych na folię aluminiową, natomiast próbki przeznaczone do badania zmian twardości w postaci powłok naniesionych na płytki szklane z napyłoną warstwą aluminium. Wszystkie próbki suszono w suszarce próżniowej do stałej masy w temperaturze 30°C. Grubość powłok wynosiła $0,04 \pm 1$ mm.

³ R. L. Feller, *Speeding up photochemical deterioration*, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique* (Bruxelles, Belgium) 15, 1975, s. 136.

1.2. NAPROMIENIANIE PRÓBEK

Do napromieniania próbek użyto komory klimatyzującej Feutron 3001 zaopatrzonej w promiennik rtęciowy średniociśnieniowy oraz filtr odcinający promieniowanie o długości fali mniejszej niż 290 nm. Temperatura powietrza w komorze wynosiła 20°C, a wilgotność względna 50%. Kontrolę napromienienia prowadzono przy użyciu aktynometru szczawianowo-uranylowego⁴. Natężenie napromienienia promieniowaniem nadfioletowym (mierzone ilością fotolitycznie rozłożonego kwasu szczawowego) wynosiło $0,005 \pm 0,5$ mmol/cm²h.

1.3. OKREŚLANIE ZMIAN MASY PRÓBEK

Zmiany masy badanych próbek określano jako różnicę między masą próbki zważonej natychmiast po zakończeniu napromieniania a masą próbki przed napromienianiem, lecz po 24-godzinnej klimatyzacji w warunkach późniejszego napromieniania.

1.4. OZNACZANIE UŁAMKA WAGOWEGO ŻELU

Ułamek wagowy frakcji nierozpuszczalnej (żelu) wyznaczano na podstawie pomiarów masy próbki po napromienieniu, ubytku masy próbki wskutek ekstrakcji oraz masy podłoża. Do ekstrakcji używano toluenu.

1.5. OZNACZANIE TWARDOŚCI POWŁOK WZGLĘDEM SZKŁA

Pomiary twardości względnej wykonano przy użyciu wahadła Koeniga w sposób opisany w PN-73/C-81530.

1.6. POMIAR WSPÓLCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Do pomiarów współczynnika załamania światła użyto refraktometru Abbego. W wypadku błon werniksu użyto jako cieczy imersyjnej nasyconego roztworu chlorku cynkowego.

2. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

2.1. ZMIANY WYGLĄDU ZEWNĘTRZNEGO I MASY PRÓBEK

W trakcie napromieniania nie zauważono żółknięcia powłok, utraty połysku, pękania itp. Nie zarejestrowano też takich zmian masy napromienianych próbek, które mogłyby świadczyć o szybkiej fotooksydacji werniksu, jego rozkładzie na produkty lotne itd.

2.2. ZMIANY ROZPUSZCZALNOŚCI POWŁOK

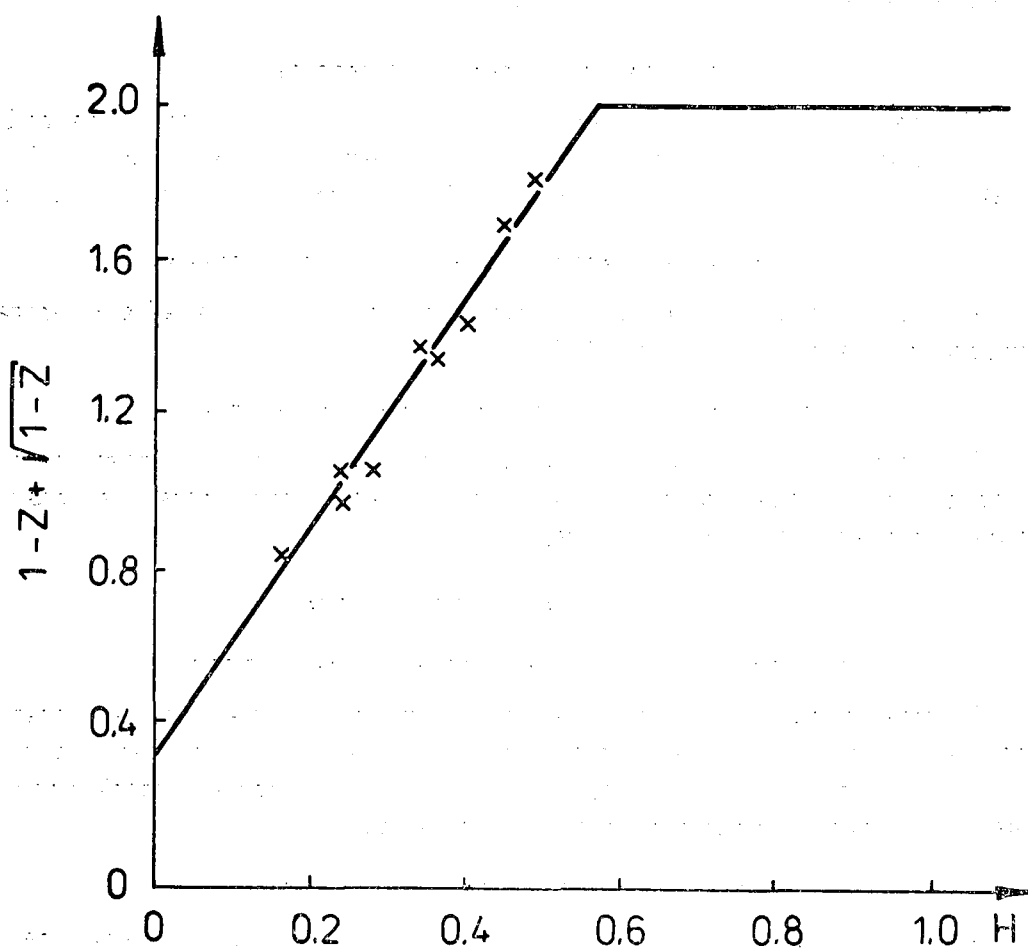
W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczeń ułamka wagowego żelu i odpowiadających im wartości napromienienia próbek. W celu zinter-

⁴ J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, Wyd. UMK, Toruń 1982.

pretowania tych wyników posłużono się zmodyfikowanym równaniem Charlesby'ego-Pinnera⁵:

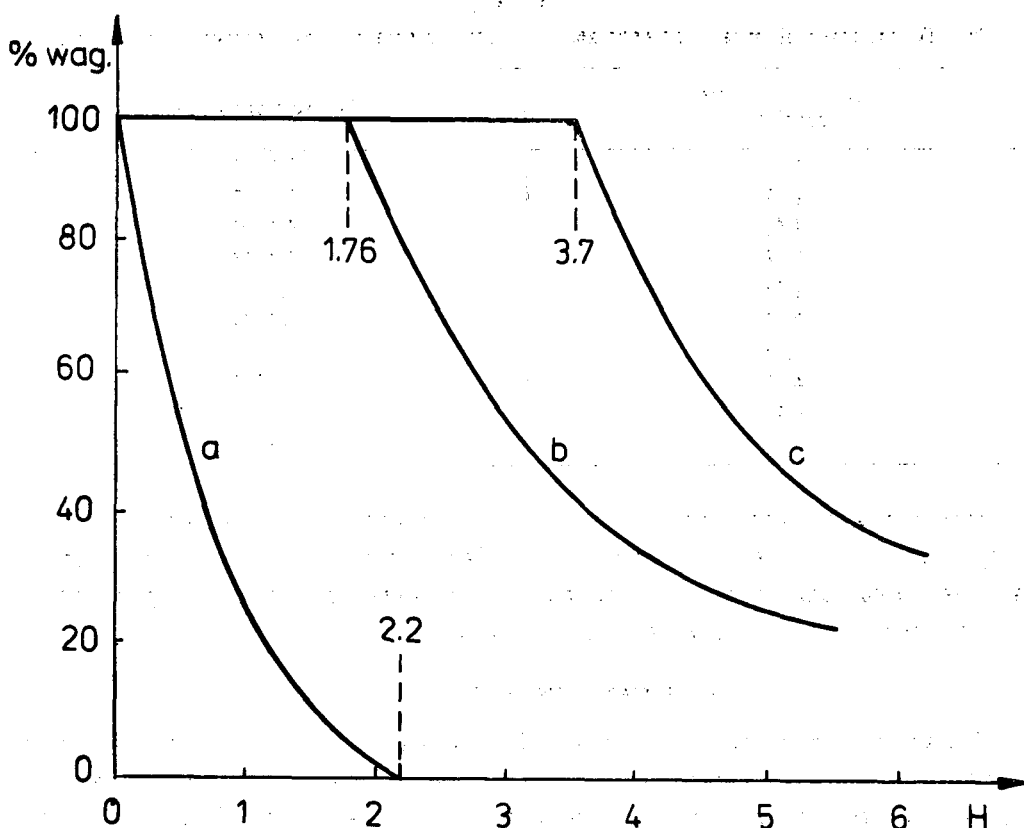
$$1 - \bar{Z} + (1 - \bar{Z})^{0,5} = \frac{A}{H} + B,$$

w którym \bar{Z} oznacza ułamek wagi żelu, natomiast H napromienienie próbki. Wartości A i B są stałe dla danego polimeru i danych warunków napromieniania, przy czym wartość B odpowiada stosunkowi wydajności procesów degradacji (pękania łańcuchów) i sieciowania (tworzenia wiązań poprzecznych). Opracowanie wyników metodą najmniejszych kwadratów dało wartość współczynnika korelacji liniowej zmiennych $r = 0,911$ oraz wartości $A = 2,96$ i $B = 0,32$. Graficzny obraz tego równania z naniesionymi danymi eksperymentalnymi przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Powstawanie żelu w powłokach werniksu Van Gogh S. 3

⁵ A. Charlesby, *Chemia radiacyjna polimerów*, Warszawa 1963; J. Ciabach, *Badania nad przemianami*.



Rys. 2. Zmiany rozpuszczalności napromienianych powłok werniksu akrylowego (Van Gogh s. 3, krzywa b — toluen) i werniksu opartego na żywicy cykloheksanowej (Rembrandt s. 3, krzywa a — benzyna lakowa, krzywa c — toluen)

Przez podstawienie do równania $\dot{Z} = 1$ otrzymano wartość napromienienia żelującego (odpowiadającego początkowi żelowania) $H_z = 1,76$ mmol/cm². Jest to wartość nieco większa niż wcześniej otrzymana dla Osolanu KL (1,23) i dużo mniejsza niż dla Osolanu K (3,40) lub Mowitalu B 60H (5,09) ⁶. Jedną z przyczyn małej wartości napromienienia żelującego badanego werniksu jest zdecydowana dominacja procesu sieciowania nad procesem degradacji. Na rys. 2 przedstawione są zmiany rozpuszczalności wywołane działaniem promieniowania nadfioletowego na powłoki dwóch różnych werniksów. Krzywe a i c dotyczą werniksu produkowanego z żywicy cykloheksanonowej (wcześniej badany Rembrandt Picture Varnish Series 3) ⁷, natomiast krzywa b dotyczy werniksu produkowanego z żywicy akrylowej (opisany w niniejszej pracy Van Gogh Picture Varnish Series 3). Z tego porównania wynika, że werniks produkowany

⁶ J. Ciabach, *Badania nad przemianami*.

⁷ Tamże, *Fotooksydacyjne starzenie się powłok werniksu końcowego Rembrandt S. 3 firmy Talens*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15, Toruń 1985.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń ułamka wagowego żelu i napromienienia powłok werniksu Van Gogh S. 3

Napromienienie mmol/cm ²	Ułamek wagowy żelu
2,03	0,1310
2,22	0,1930
2,51	0,3609
2,78	0,4135
2,96	0,3927
3,52	0,5372
3,56	0,5825
4,21	0,5839
4,23	0,6286
6,26	0,6950

z żywicy cykloheksanonowej ustępuje werniksowi produkowanemu z żywicy akrylowej jedynie pod względem rozpuszczalności w benzynie lakowej. Rozpuszczalność w cieczach o większej polarności, np. w toluenie, zachowuje on znacznie dłużej niż werniks akrylowy⁸.

2.3. ZMIANY TWARDOŚCI POWŁOK

Z danych przytoczonych w tab. 3 wynika, że badany werniks tworzy powłoki o niedużej twardości. Wielkość ta jednak w miarę gromadzenia się wiązań poprzecznych (sieciovania) szybko wzrasta. W punkcie żelowania ($H_2 = 1,76 \text{ mmol/cm}^2$) wzrost ten przekracza 30% wartości pierwotnej.

2.4. ZMIANY WSPÓLCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Wykonano trzy pomiary współczynnika załamania światła, które dały następujące rezultaty:

- werniks ciekły $n_D^{20} = 1,454$
- błona przed napromienianiem $n_D^{20} = 1,481$
- błona po napromienieniu, $H = 4,2 \text{ mmol/cm}^2$ $n_D^{20} = 1,489$.

Otrzymane wyniki wskazują, że sieciowanie żywicy wchodzącej w skład werniksu nie powoduje istotnej zmiany współczynnika załamania światła.

3. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że werniks końcowy firmy Talens o nazwie handlowej Van Gogh Picture Varnish Series 3 produkowany

⁸ Powłoki tego werniksu zachowały całkowitą rozpuszczalność w acetonie nawet przy napromienieniu przekraczającym 10 mmol/cm^2 .

Tabela 3

Wyniki oznaczeń twardości względnej napromienionych powłok werniksu Van Gogh S. 3

Napromienienie mmol/cm ²	Twardość względem szkła
0,00	0,33
0,91	0,38
1,25	0,41
1,67	0,43
2,08	0,43
2,86	0,48

jest z żywicy akrylowej o małej odporności na proces sieciowania, powodujący częściowe (rosnące w miarę upływu czasu) ograniczenie rozpuszczalności. Proces sieciowania powoduje także niepożądany wzrost twardości powłok, nie ma natomiast istotnego wpływu na wartość współczynnika załamania światła. Dużą, ale jedyną, zaletą tego werniksu w porównaniu z werniksami z żywicy cykloheksanonowych (np. Rembrandt Picture Varnish Series 3) jest odporność na żółknięcie.

AGEING OF THE "VAN GOGH S. 3" VARNISH UNDER THE ACTION OF ULTRA VIOLET RADIATION

Summary

Investigations described in the present work concern the role of UV radiation on a layer of varnish produced by Talens — commercial product known as "Van Gogh Picture Varnish Series 3".

This final varnish, produced of acrylic resin is recommended by the producer to cover oil pictures.

Experiments showed that the resin applied presents low resistance to networking, which leads to a rapid reduction of dissolution and increase in hardness of the layers. The varnish does not yellow under UV and not subject decomposition into volatile substances.