

Bożena Soldenhoff

Wpływ impregnacji roztworami Epidianu 5 na zmiany barw warstw malarskich

Ochrona Zabytków 28/2 (109), 142-143

1975

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.

WPLYW IMPREGNACJI ROZTWORAMI EPIDIANU 5 NA ZMIANY BARW WARSTW MALARSKICH

Popularnie stosowana do utwardzania żywicy epoksydowych trójetylenocztteroamina (handlowa nazwa produktu polskiego — utwardzacz Z11) jest substancją o charakterze zasadowym. Istnieje więc możliwość jej ujemnego wpływu na pigmenty nie odporne na zasady. W trakcie strukturalnego wzmacniania zabytkowych przedmiotów drewnianych praktycznie niemożliwa jest całkowita izolacja warstwy malarskiej od przenikania impregnatu, gdyż w najlepszym razie możemy izolować jedynie powierzchnię farby, a roztwór żywicy może przenikać poprzez warstwy gruntu. Podjęto więc badania, których celem było ustalenie, jakie pigmenty lub grupy pigmentów ulegają zmianom pod działaniem aminy, w jakich warunkach mogą takie zmiany występować i jak temu zjawisku przeciwdziałać.

Przygotowanie próbek do badań. Paski płótna, zagruntowane białym gruntem emulsyjnym, pokryto farbami o różnym spoiwie: klejowym (pigmenty utarte z klejem króliczym), temperowym (tempery f-my Rowney i Talens) i olejnym. Użycie różnorodnych spoiw zmierzało do stwierdzenia, czy istnieją różnice w oddziaływaniu aminy na warstwy malarskie kładzione za pomocą różnych technik.

Pigmenty użyte do badań: biele (cynkowa i tytanowa), żółcienie (ugry, kadmy, chromiany), czerwienie (żelazowe, kadmowe, chromowe, czerwien van Dycka, cynober, minia, kraplak, karmin), brązy (umbry, sieny, ziemia kaselska i puccola), błękity (ultramaryna, błękit pruski, błękit kobaltowy), zielenie (szmaragdowa, chromowa, zieleń miedziowa — otrzymany laboratoryjnie $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), czerń sloniowa.

Przebieg i wyniki badań. Powierzchnię próbek pokryto trzema rodzajami substancji: czystą trójetylenocztteroaminą, 20% roztworem żywicy epoksydowej Epidian 5 w toluenie z 12% dodatkiem aminy i 20% roztworem Epidianu 5 bez dodatku aminy. Ten ostatni roztwór użyty był jako próba kontrolna w celu porównania ewentualnych zmian tonalnych, jakie mogłyby nastąpić w warstwach malarskich. Miało to szczególne znaczenie w wypadku warstw o spoiwie klejowym

lub temperowym, gdyż cienka błona żywicy pełni tu niejako funkcję werniksu, a więc substancji o innym kącie załamania światła. Próby te miały wykazać, czy ewentualne zmiany mają charakter czysto fizyczny, czy też — w wypadku mieszanin z dodatkiem aminy — zachodzą reakcje chemiczne z pigmentami. Część próbek kontrolnych nie pokryto żadną z wymienionych wyżej substancji.

Zmiany zachodzące w warstwach malarskich kontrolowano bezpośrednio po działaniu substancji oraz po upływie dwóch tygodni. W tym czasie próbki przykryte były kloszami szklanymi i znajdowały się w atmosferze rozpuszczalnika (toluenu). Sposób ten imitował warunki, w jakich przeprowadza się impregnację obiektów zabytkowych.

W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że wyraźnym zmianom uległy następujące pigmenty: (podane według intensywności zmian od najsilniejszych do najslabszych) czerwien van Dycka, błękit pruski, zielony barwnik miedziowy, żółcienie i oranże chromowe, kraplak, karmin i ultramarina. Zmiany polegały na ciemnieniu — czernieniu lub brunatnieniu pigmentów, z wyjątkiem zieleni miedziowej, która zmieniła kolor na intensywnie ciemnoniebieski. Zdecydowanie szybciej i silniej następowało ciemnienie pod wpływem samej aminy, znacznie mniej pod wpływem działania roztworów żywicy z aminą. Nie zaobserwowano pogłębiania się zmian poszczególnych barw z upływem czasu. Wyjątek stanowiły pigmenty chromowe (szczególnie żółcienie), które dość intensywnie ciemniały (brunatniały) w momencie zetknięcia się z aminą, potem ponownie jaśniały, jednak ich zabarwienie nie powracało do pierwotnego.

Zaobserwowano zdecydowane różnice w natężeniu zmian tych samych pigmentów zmieszanych z różnymi spoiwami. Najsilniej reagowały z aminą pigmenty ze spoiwem klejowym, następnie temperą, a najmniej z olejem. Należy zaznaczyć, że w czasie przygotowywania farb użyto niewielkie ilości kleju — warstwa malarska po wyschnięciu ścięła się. Miało to bowiem imitować zniszczoną warstwę malarską o rozłożonym spoiwie, a więc pigmenty pozbawione pełnej otoczki spoiwa i tym samym narażone na bezpośredni kontakt z aminą.

W technice olejnej, poza czerwiecią van Dycka i błękitem pruskim, pigmenty reagujące z aminą zmieniły się w minimalnym stopniu. Stąd wniosek, że intensywność zmian barw zależy od charakteru izolacji, jaką stwarza błona spoiwa — jej spoiowości i grubości. Jeżeli mamy w obiekcie zabytkowym polichromię wykonaną w technice olejnej, a spoiwo nie wykazuje wyraźnych oznak rozkładu, wtedy prawdopodobieństwo zmian pod wpływem roztworu impregnującego będzie niewielkie.

W następnym etapie badań próbki z warstwą malarską o spoiwie klejowym pokryto warstwą dodatkowego spoiwa w celu stwierdzenia możliwości izolacji od wpływu aminy i ewentualnego zabezpieczenia w czasie prowadzenia zabiegów konserwatorskich. Jako substancji izolujących użyto 1 i 2% roztworu polimetakrylanu metylu w toluenie i 5% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego. Zabezpieczone próbki pokrywano trójetylenoczteroaminą i roztworem Epidian 5 z aminą. Okazało się, że w dalszym ciągu wszystkie zmieniające się pod wpływem aminy pigmenty ciemniały, jednak w nieco mniejszym stopniu niż w poprzednich badaniach. Natomiast pod działaniem roztworu żywicy z aminą nie stwierdzono żadnych zmian w próbkach zabezpieczonych 2% polimetakrylanem metylu i 5% alkoholem poliwinylowym, a minimalne przy 1% polimetakrylanie metylu i to tylko w warstwach z błękitem pruskim, czerwiecią van Dycka i zielenią miedziową. Wydaje się, że stosowanie wspomnianych zabezpieczeń może chronić warstwę malarską przed działaniem aminy w czasie procesu impregnacji obiektów zabytkowych. Warunkiem jednak skutecznego zabezpieczenia będzie znaczna chłonność warstwy barwnej, która pozwoli na całkowite jej przesylenie środkiem izolującym. W przeciwnym bowiem wypadku, stworzenie jedynie warstwy powierzchniowej nie uchroni

pigmentów przed szkodliwym działaniem aminy, przenikającej od strony podłoża.

W czasie badań kilkakrotnie stwierdzono zmiany w farbach o spoiwie temperowym, będących gotowymi produktami fabrycznymi. Nie uzyskano potwierdzenia tych zmian w farbach przygotowanych w pracowni z czystych pigmentów. Okazało się bowiem — po przeprowadzeniu badań — że produkty fabryczne posiadały dodatki syntetycznych barwników organicznych i one prawdopodobnie reagowały z aminą. Tak było np. w wypadku cynobru, viridianu i innych.

Wnioski. Stosowanie żywicy epoksydowej utwardzanej trójetylenoczteroaminą powinno być bezwzględnie zawsze poprzedzone badaniami pigmentów, określającymi ich skład chemiczny. Można również przeprowadzać tego typu próby bezpośrednio na obiekcie, na bardzo małej powierzchni, lub wykorzystywać próbki pobrane do badań, np. stratygrafii warstw. Nie wskazane jest stosowanie kompozycji z trójetylenoczteroaminą tam, gdzie występują w warstwach malarskich pigmenty miedziowe, chromowe, błękitem pruskim i pigmenty organiczne. Szczególnie te ostatnie — sprawiające zwykle sporo trudności w identyfikacji — powinny być sprawdzone *in situ* na działanie aminy.

Powyższe uwagi należy traktować jako ostrzeżenie konserwatorów przed stosowaniem do impregnacji polichromowanych obiektów drewnianych (a także kamiennych) roztworów żywicy epoksydowej utwardzanej trójetylenoczteroaminą bez uprzedniego sumiennego sprawdzenia rodzajów pigmentów stosowanych w polichromii.

mgr Bożena Soldenhoff

Pracownia Konserwacji Zabytków — Toruń

EFFECTS OF IMPREGNATION BY THE USE OF EPIDIAN 5 ON CHANGES OF COLOURS IN THE PAINTED LAYERS OF PAINTINGS

Dealt with in the present report is the action of Epidian 5 hardened with triethylenetetramine being a basic compound. A series of tests have been undertaken aimed at establishing which pigments in the painted layers of paintings are changing as a consequence of amine action. A number of samples consisting of canvas strips covered with paints containing different binders and pigments were prepared for tests. As the next step the surfaces of samples were covered with three kinds of substances, namely (1) pure triethylenetetramine, (2) 20 per cent solution of Epidian 5 in toluene with 12 per cent addition of amine, and (3) 20 per cent solution of Epidian 5 with no amine addition. The apparent changes were

observed in pigments as, e.g. red paint, Prussian blue, the green copper dye and those of yellow paint group who darkened. Most strongly reacted with amine the pigments containing the glue binder and those in which tempera was present.

It has been found as a result of the tests carried out that the intensity of changes in colour is depending upon the nature of barrier formed by the binder film. It follows from the above that the application of epoxide resin hardened with triethylenetetramine is in each individual case to be preceded by a suitable testing of pigments. Pigments can be tested immediately within a selected small area of a painted layer.