

# Szmit-Naud, Elżbieta

---

## Uzupełniania ubytków warstwy malarskiej obrazów : badania materiałów stosowanych współcześnie

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 34 (357),  
65-102

---

2005

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

---

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach  
dozwolonego użytku.

*Instituť Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK  
Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowej*

*Elżbieta Szmit-Naud*

## UZUPEŁNIENIA UBYTKÓW WARSTWY MALARSKIEJ OBRAZÓW – BADANIA MATERIAŁÓW STOSOWANYCH WSPÓLCZEŚNIE

**Zarys treści.** Podjęto badania materiałów stosowanych współcześnie do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej. Przyjęta metoda badawcza miała na celu umożliwienie przeanalizowania cech użytkowych wybranych materiałów do retuszu w warunkach aplikacji zbliżonych do rzeczywistości występujących przy punktowaniu, a także ocenę właściwości optycznych uzyskanych warstw przed i po przyspieszonym (sztucznym) starzeniu pod wpływem światła w warunkach imitujących panujące we wnętrzach muzealnych.

Badaniami objęto sześć zestawów środków uznawanych powszechnie za godne polecenia – spoiw z Paraloidu B-72 oraz z Mowilithu 20 mieszanych z pigmentami oraz farb rozpuszczalnikowych mastyksowych Restoration Extrafine Varnish Colours Maimeri, ketonowych Conservation Paints RestaurArte (RestaurArte, Włochy) i akrylowych Golden MSA Conservation Paints (Golden Artists' Colors, USA) oraz akwarel Rembrandt Watercolours Artist's Quality Extra Fine (Talens, Holandia). Wykonanie próbek warstw malarskich poprzedziły wstępne doświadczalne testy. Dążono w nich do ustalenia właściwych proporcji składników w przypadku mieszanin pigmentów i spoiw. Te wstępne badania obejmowały określenie rodzaju rozpuszczalnika, ustalenie stężenia spoiwa, jego chłonności przez pigmenty i ilości niezbędnej do uzyskania odpowiednich warstw malarskich.

Wykonując próbki warstw malarskich przeznaczone do starzenia dokonano jednocześnie porównania cech aplikacyjnych poszczególnych materiałów. Dokonywano wizualnej oceny rozlewności testowanych farb podczas nakładania ich na podłoże i wyglądu otrzymywanych warstw w świetle dziennym rozproszonym. Porównano wygląd zewnętrzny wyschniętych warstw makro- i mikroskopowo, oceniając m.in. jednorodność zdyspergowania farb. Analizowano również barwę i połysk, dokonując ewaluacji wizualnej i wykonując instrumentalne pomiary połysku lustrzanego powierzchni warstw oraz spektrofotometryczne pomiary barwy.

Próbki warstw malarskich i błon żywic poddano sztucznemu starzeniu w Xenoteście. Po zakończeniu starzenia przeprowadzono ponowną ocenę próbek – wizualnie i instrumentalnie – i dokonano interpretacji zaobserwowanych zmian. Wykonano też podstawowe testy rozpuszczalności postarzonej warstw malarskich, by ocenić porównawczo ich odwracalność.

## WPROWADZENIE

Materiały malarskie przeznaczone do wykonywania uzupełnień ubytków oprócz oczywistych warunków, jakie muszą spełniać wszelkie wysokogatunkowe farby artystyczne, muszą posiadać określone cechy użytkowe i optyczne umożliwiające zastosowanie w sąsiedztwie zabytkowych warstw malarskich oraz szczególną trwałość chemiczną i stabilność optyczną. Farby formułowane z myślą o tym specyficznym zastosowaniu, tzw. „farby konserwatorskie”, są produktem stosunkowo młodym. W przeszłości wyłącznie, a obecnie także równoległe ze specjalistycznymi, stosowano materiały tradycyjne, adaptując je do potrzeb restauracji malarstwa.

W przypadku tych od dawna znanych materiałów malarskich zgromadzone przez wieki doświadczenie niesie dobrą znajomość właściwości, w tym też zmian w procesie starzenia. Zastosowanie ich w konserwacji malarstwa wymaga jednak spojrzenia pod innym kątem – niektóre właściwości akceptowane przy tradycyjnym użytkowaniu tu okazują się poważną wadą. Krytyczne ich omówienie zawierają publikacje o charakterze podręczników konserwacji malarstwa<sup>1</sup>. Kwestie te ujmują też, nie zawsze w sposób pełny, inne opracowania, w których podsumowano dotychczasowe doświadczenia i badania tradycyjnych i nowszych materiałów adaptowanych do restauracji malarstwa – farb olejnych i olejno-żywicznych<sup>2</sup>, woskowych w różnych wariantach<sup>3</sup>, różnych żywicznych – naturalnych<sup>4</sup>, syntetycznych – np. ketonowych<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> Najpełniej zagadnienie relacjonują: M. Roznerska, T. Malinowska, *Retusze w malarstwie sztalugowym, przydatność farb Maimeri do punktowania i rekonstrukcji obrazów olejnych na płótnie*, Toruń 1995, s. 14–32 oraz K. Nicolaus, *Manuel de Restauration des Tableaux*, Cologne 1998, s. 272–284. Szczegółowe informacje o poszczególnych spoiwach zawiera praca: L. Masschelein-Kleiner, *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Cours de Conservation, IRPA, Bruxelles 1978.

<sup>2</sup> M. Roznerska, *Farby i spoiwa malarskie używane do punktowania i rekonstrukcji malarstwa sztalugowego*, Ochrona Zabytków 1983, nr 3–4, s. 212; W. Ślesiński, *Konserwacja zabytków sztuki. Malarstwo sztalugowe i ścienne*, Warszawa 1989, s. 113–114; K. Nicolaus, op. cit., s. 274, 276–277.

<sup>3</sup> E. V. Kudriavcev, *Technika restavracji kartin*, Moskwa 1948, s. 123–127; H. Ruhemann, *Une méthode de restauration à la cire neutre*, Mousseion, 17–18, s. 167–168; B. Slánský, *Technika malarstwa. Materiały do malarstwa i konserwacji*, t. 1, Arkady, Warszawa 1960, s. 73; W. Ślesiński, *Dawne metody i środki chemiczne stosowane przy konserwacji malarstwa sztalugowego*, Ochrona Zabytków 1984, nr 1, s. 25–27; K. Klein, *Wachsseifen und Wachsemlusionen als Bindemittel*, *Möglichkeit ihrer Anwendung bei der Retusche*, Restauro 1995, No. 4, s. 270.

<sup>4</sup> M. Roznerska, *Farby...*, s. 213, 214; K. Nicolaus, op. cit., s. 276.

<sup>5</sup> R. E. Straub, *Retouching with synthetic resin paint*, The Museum Journal 1962, No. 62, s. 113–119; idem, *Note on AW2 and MS2A*, The Museum Journal 1963, No. 63, s. 123; *Malen mit MS2A-Harz*, Maltechnik 1971, nr 2, s. 52; *Lasuretsche Medium MS2A*, Restauro 1998, No. 4, s. 232.

polioctanu winylu<sup>6</sup>, akwarel<sup>7</sup>, tempery jajowej<sup>8</sup>, techniki białkowo-olejnej<sup>9</sup> etc.

Cennych informacji o trwałości materiałów stosowanych do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej dostarczają wyniki badań laboratoryjnych lub doświadczeń prowadzonych na sztucznych próbkach. Wiele miejsca poświęca się samym substancjom błonotwórczym i badania żywic stosowanych w konserwacji stanowią odrębną szeroką dziedzinę. Podejmowane były one m.in. w poszukiwaniu werniksów optymalnych dla konserwacji malarstwa. Same werniksy jako warstwy izolacyjne w punktowaniach wpływają na wygląd uzupełnień, mogłyby także pełnić funkcję spoiw i w tym sensie stanowią punkt odniesienia przy formułowaniu receptur farb konserwatorskich. Badania nad werniksami wciąż postępują, poszukuje się z jednej strony nowych stabilnych żywic oraz udoskonalania metody stabilizacji istniejących, naturalnych i syntetycznych – polioctanowych, akrylowych, ketonowych, aldehydowych, węglowodorowych. Prowadziło i nieprzerwanie prowadzi je nadal od pięćdziesięciu lat wielu badaczy<sup>10</sup>.

Rzadziej relacjonowano badania poświęcone bezpośrednio żywicom syntetycznym jako spoiwom malarskim stosowanym w farbách artystycznych i restauratorskich. Opisano próby dostosowania żywic damarowej i policykloheksanonowej do wymogów, jakie powinny spełniać spoiwa do punktowania<sup>11</sup>, omawiano właściwości warstw wykonanych z dyspersyjnym spoiwem akrylowym<sup>12</sup>. Znacznie rzadziej niż spoiwa badano współcześnie stosowane

<sup>6</sup> H. E. Ives, W. J. Clarke, *The use of polyvinyl acetate as an artist's medium*, Technical Studies in the Field of the Fine Arts 1935, No. , s. 36–41; G. A. Berger, *Inpainting using PVA medium*, [w:] *Cleaning, Retouching and Coating, IIC Preprints of the contributions to the Brussel Congress*, Brussel 1990, s. 150–155; idem, *Neue Malmittel und Firnisse*, Restaura 1994, No. 4, s. 248–254; idem, *Inpainting media and varnishes which do not discolor, part 1, 2*, The Picture Restorer, Autumn 1995, s. 5–8, Spring 1996, s. 5–8.

<sup>7</sup> M. Roznerska, *Farby...*, s. 214; K. Nicolaus, op. cit., s. 277, 278.

<sup>8</sup> H. Ruhemann, *The cleaning of paintings – problems and potentialities*, London 1968, s. 246; U. Dix, B. M. Jessel, *Inpainting: a panel presentation. Preprints to the AIC 4<sup>th</sup> Annual Meeting*, Deaborn, MI 1976, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Washington 1976, s. 127, 128; H. Lank, *Egg tempera as a retouching medium*, [w:] *Cleaning...*, s. 156–157; K. Nicolaus, op. cit., s. 281.

<sup>9</sup> Tzw. techniki A. Philippot – E. de Witte, R. Guislain-Wittermann, L. Masschelein-Kleiner, *Comparaison de quelques techniques de retouche*, Bulletin de l'IRPA 1980/1981, vol. 15, s. 36.

<sup>10</sup> M.in. G. Thomson, R. L. Feller w latach 50/70., E. DeWitte – w końcu lat 70. i w latach 80., E. R. de la Rie, J. Ciabach – od lat 80., oraz wielu innych. Obszerną literaturę podają: C. V. Horie, *Materials for Conservation*, London 1987; J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, Toruń 1994. Stan badań nad nowymi i stabilizowanymi werniksami do roku 1993 reasumuje artykuł: K. Wantuch, *Werniksy i werniksowanie dawniej i dziś*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki 1994, vol. 5, nr 1–4, s. 21–26.

<sup>11</sup> K. Potje, *Colour stabilizers in pigmented varnish films*, [w:] *Art conservation training programs conference*, Department of Conservation of Historic and Artistic Works, State University of New York College at Buffalo, Cooperstown 1984, s. 123–143.

<sup>12</sup> P. M. Whitmore, V. G. Colaluca, *The natural and accelerated aging of an acrylic artist's medium*, Studies in Conservation 1995, No. 40, s. 51–64; P. M. Whitmore, V. G. Colaluca, E. Farrel, *A note on the origin of turbidity in films of an artists' acrylic paint medium*, Studies in Conservation 1996, No. 41, s. 250–255.

pigmenty, głównie jakość i stabilność farb błękitnych<sup>13</sup>, bieli<sup>14</sup>, analizowano też wpływ białych pigmentów i wypełniaczy na syntetyczne spoiwa retuszerskie<sup>15</sup>. Pojedyncze publikacje poświęcone są badaniom składu składu współczesnych farb<sup>16</sup>.

Starzenie się warstw malarskich utworzonych z różnorodnych materiałów stosowanych w restauracji malarstwa podejmowane było jako odrębne zagadnienie badawcze już przed niemal pięćdziesięciu laty w Stanach Zjednoczonych. Pierwsze testy polegały na obserwacji efektów naturalnego starzenia warstw malarskich z kilkoma spoiwami, naturalnymi i syntetycznymi stosowanymi do punktowania, z biegiem lat stopniowo poszerzano zestaw testowanych materiałów<sup>17</sup>. Podobne testy polegające na ciągłym naturalnym starzeniu w witrynie serii warstw malarskich prowadzono nieprzerwanie od końca lat 60. XX wieku w IRPA w Brukseli, badając w ten sposób trwałość m.in. akwarel Sennelier, farb Restauro Maimeri, farb akrylowych Liquitex Lefranc, farb temperowych Rowney, warstw malarskich z pigmentów z Paraloidem B-72 oraz z damarą. Niestety, rezultaty tych ostatnich doświadczeń nie są publikowane.

Od lat 70. XX wieku przeprowadzano już podobne badania polegające na przyspieszonym, sztucznym starzeniu — np. dyspersyjnych farb akrylowych<sup>18</sup>, konserwatorskich farb mastyksowych Maimeri i porównawczo wybranych farb olejnych, akrylowych i akwarel<sup>19</sup>. Najnowsze poszukiwania nowego spoiwa do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej i zarazem formuły farb na nim opartych to badania nad zastosowaniem do tego celu nowych żywic mocz-

<sup>13</sup> B. Callède, *Stabilité des couleurs utilisés en restauration — pigments bleus*, Comité pour la Restauration de l'ICOM, 4<sup>ème</sup> réunion triennale, Venise 1975, 75/21/8; M. Stefanaggi, B. Callède, *Etude colorimétrique du vieillissement des couleurs utilisés en restauration*, Comité pour la Restauration de l'ICOM, 5<sup>ème</sup> réunion triennale, Zagreb 1978, 78/16/4.

<sup>14</sup> J. Ciabach, *Wpływ promieniowania nadfioletowego na właściwości optyczne niektórych farb artystycznych*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XVIII, Toruń 1991, s. 35–45.

<sup>15</sup> P. M. Whitmore, C. Bailie, *Studies on the photochemical stability of synthetic resin-based retouching paints: the effects of white pigments and extenders*, [w:] *Cleaning...*, s. 144–149.

<sup>16</sup> T. Pamer, *Modern Blue Pigments*, [w:] *The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Preprints of paper presented at the sixth annual meeting*, 1978, s. 107–118; idem, *Analysis of the pigments in acrylic paints*, International Symposium on the Conservation of Contemporary Art, Ottawa, July 1980, Abstracts, s. 6; I. Strauss, *Übersicht über synthetische organische Künstlerpigment und Möglichkeiten ihrer Identifizierung*, Restauro 1984, No. 4, s. 24–44.

<sup>17</sup> Tempera jajowa, damara, damara z temperą, polioctan winyłu testowane przez Modestinięgo, następnie spoiwa akrylowe badane przez Fellerę i in., testowane przez L. J. Majewskiego — L. J. Majewski, R. L. Feller, *Inpainting: a panel presentation...*, s. 125, 126; A. Berger, *Inpainting Using PVA Medium*, [w:] *Cleaning...*, s. 150–151.

<sup>18</sup> J. Wolski, B. Rouba, *Retusche mit Acrylharzfarben*, 1, 2, Maltechnik 1977, nr 3, 4, s. 172–178, 234–241; J. Ciabach, S. Skibiński, S. Kamiński, *Wpływ promieniowania nadfioletowego na parametry niektórych farb akrylowych*, Ochrona Zabytków 1979, nr 21, s. 139–143.

<sup>19</sup> M. Roznerska, T. Malinowska, op. cit. Zbliżone badania porównawcze polegające na starzeniu w ksenoteście wykonano w tym samym czasie w Laboratoire de Recherche des Musées de France w ramach studiów magisterskich z dziedziny konserwacji dzieł sztuki, niestety ich wyniki nie ukazały się drukiem.

nikowo-aldehydowych. Przetestowano zarówno samą żywicę, jak i oceniono właściwości użytkowe i zachowanie pod wpływem sztucznego starzenia eksperymentalnie wyprodukowanych farb zestawionych z innymi popularnymi farbami konserwatorskimi<sup>20</sup>.

Stwierdzenie dobrych właściwości spoiwa i wystarczającej stabilności pigmentów traktowanych osobno może nie być dostateczną przesłanką do wyrokowania o satysfakcjonującej jakości farby i warstwy malarskiej. Upraszczając przyjmuje się, że w warstwach malarskich substancja błonotwórcza spoiwa spełnia ochronną funkcję w stosunku do pigmentu i zarazem odwrotnie, pigment może ekranować spoiwo, spowalniając proces jego degradacji. Rezultaty starzenia przeczą czasem tym pozytywnym założeniom. Oprócz możliwych wzajemnych oddziaływań podstawowych składników (pigmentu i substancji błonotwórczej) na wygląd uzyskanej warstwy malarskiej i przebieg procesu jej starzenia może czasem oddziaływać składnik spoiwa – rozpuszczalnik oraz obecne w farbach substancje pomocnicze. Stąd eksperymentalne badania wyrobów zawierających te składniki – gotowych farb lub mieszanin pigmentów ze spoiwami – są koniecznością jak najbardziej uzasadnioną. Długotrwałość procesów naturalnego starzenia stwarza konieczność wywoływania ich w sztuczny sposób przez symulację zintensyfikowanych w czasie warunków naturalnych. Przyspieszone badania starzeniowe, choć niejednoznaczne ze starzeniem naturalnym, pozwalają ocenić odporność testowanych materiałów na działanie tych samych czynników, które oddziałują w naturze.

## PRZEDMIOT I CEL BADAŃ

Badania materiałów do retuszy malarstwa podjęto po dokonaniu ich wstępnej selekcji. Pierwszym krokiem była ankieta przeprowadzona wśród konserwatorów w wielu krajach na temat stosowanych przez nich środków<sup>21</sup>. Jej rezultaty dowodzą, że gama materiałów aktualnie stosowanych do punktowania malarstwa sztalugowego jest bardzo szeroka. Konserwatorzy używają suchych pigmentów mieszanych ze spoiwami, farb wodorozcieńczalnych, takich jak akwarele czy gwasze, i dyspersyjnych, jak farby akrylowe, farb rozpuszczalnikowych na bazie żywic naturalnych i syntetycznych, kredek oraz różnego rodzaju werniksów. Zdarza się też w dalszym ciągu użycie farb olejnych.

<sup>20</sup> M. Leonard, J. Whitten, E. R. de la Rie, *The development of a new material for retouching*, [w:] *The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, Abstracts of paper presented at the 25<sup>th</sup> Annual Meeting, San Diego, California, June 9–15, 1997, s. 34–35; E. R. de la Rie, S. Quillen Lomax, M. Palmer, L. Deming Glinsman, C. A. Maines, *An investigation of the photochemical stability of urea-aldehyde resin retouching paints: removability tests and colour spectroscopy*, [w:] *Tradition and Innovation: Advances in conservation*, IIC Melbourne Congress 2000, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London 2000, s. 51–59.

<sup>21</sup> E. Szmit-Naud, *Trwałość optyczna retuszy w malarstwie sztalugowym, rezultaty ankiety*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki 1999, vol. 10, nr 1(36), s. 54–61.

Z asortymentu środków do punktowania wybrano materiały zawierające spoiwa rozpuszczalnikowe — farby, pigmenty i roztwory żywic — oraz porównawczo akwarele izolowane werniksem. Przy selekcji kierowano się względami praktycznymi — z jednej strony popularnością pewnych technik i materiałów w środowisku konserwatorskim w kraju i za granicą, łatwością ich użycia, a z drugiej strony przesłankami dotyczącymi ich stabilności optycznej.

## CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW

### ŻYWICE SYNTETYCZNE

Do wykonania spoiw łączonych z pigmentami zastosowano roztwory polimerów:

**Paraloid B-72** (Rohm & Haas), kopolimer akrylowy (70 : 30 metakrylan etylu i akrylan metylu); odkąd producent zmienił proporcje składowych, jest łatwiej rozpuszczalny w alkoholach, co znacznie ułatwiło jego stosowanie jako spoiwa do punktowań. Z racji wysokiej stabilności w procesie starzenia (optycznej, jak i z punktu widzenia degradacji i sieciowania wpływających na inne cechy fizyczne i rozpuszczalność) co najmniej od lat 80. propagowany i stosowany jako spoiwo do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej, zwłaszcza w Europie Zachodniej.

**Mowilith 20** w postaci gotowego roztworu polimeru o nazwie Gustav Berger's Original Formula PVA Inpainting Medium (CTS). Ze względu na łatwość rozpuszczania i niższą lepkość do punktowania stosuje się roztwory rozpuszczalnikowe polioctanu winylu o niższej masie cząsteczkowej (np. AYAB, mieszaniny AYAA i AYAC lub Mowilith 20). Istnieją gotowe farby dla konserwatorów na bazie polioctanu winylu<sup>22</sup>. Polioctan winylu w postaci czystej uznawany jest za jeden z najbardziej odpornych na starzenie światłem, zachowuje rozpuszczalność po ponad 30—40 latach<sup>23</sup>.

### FARBY

**Restoration Extrafine Varnish Colours Maimeri**, mastyksowe. Stosowane są od dłuższego czasu mimo zastrzeżeń dotyczących głównie możliwości ponownego rozpuszczania na palecie i połysku uzyskanych warstw. We wcześniejszych badaniach starzeniowych potwierdzono ich skłonność do matowienia, ale uzyskały pozytywną ocenę. Farby te oprócz żywicy mastyksowej w rozpuszczalniku, którym jest najprawdopodobniej  $\alpha$ -pinen (czystszy od olejku terpen-

<sup>22</sup> Polivinylacetate Conservation Paints z Golden Artists Colors Inc. (New Berlin USA).

<sup>23</sup> C. V. Horie, op. cit., s. 92.

tynowego, wchodzi w jego skład), zawierają dodatki stabilizujące — stwierdzone w niektórych farbach mydła glinowe, krzemionkę i glinki oraz prawdopodobnie wosk (zauważono obecność węglowodorów nasyconych)<sup>24</sup>. Mastyks, podobnie jak damara, jest żywicą podatną na autoutlenianie, starzejąc się staje się twardy, kruchy, żółknie, traci połysk, a do rozpuszczenia wymaga rozpuszczalników coraz bardziej polarnych.

**Conservation Paints RestaurArte** (RestaurArte, Włochy) zawierają żywicę ketonową w mieszaninie olejku terpentynowego i benzyny lakowej (*white spirit*). Ani spoiwo, ani pigmenty wchodzące w skład oferowanej palety nie są wystarczająco scharakteryzowane przez producenta. Po zbadaniu spoiwa stwierdzono, że farby zawierają żywicę ketonową alicykliczną, przypuszczalnie policykloheksanon, z niewykluczoną domieszką wosków. Roztwory żywicy policykloheksanonowej tworzą bardzo kruche błony, stąd konieczność plastyfikowania żywicy. Niestety, tak jak damara wykazują także skłonność do auto- i fotoutlenienia, choć mniejszą; starzeją się w podobny sposób i z podobnym skutkiem optycznym, można je stabilizować fotostabilizatorami, lecz — jak dotąd — w sposób nie w pełni satysfakcjonujący<sup>25</sup>. Żywica w farbach RestaurArte najprawdopodobniej nie jest stabilizowana.

**Golden MSA Conservation Paints** (Golden Artists' Colors, USA), akrylowe, są zbliżone do farb Magna (Bocour Artists' Colors USA), już nieprodukowanych i cieszących się dobrą opinią konserwatorów. Żywicą zastosowaną w farbach MSA (Mineral Spirit-based Acrylics) jest „polimetakrylan n-butylu w destylatach ropy naftowej”. Według danych przekazanych przez producenta farby nie zawierają wypełniaczy ani innych dodatków. Z danych cytowanych w literaturze wynika, że polimetakrylan n-butylu jest bardziej odporny na działanie wody niż polioctan winylu, w procesie starzenia pod wpływem światła zawierającego pasmo UV podlega zmianom związanym głównie z sieciowaniem, co wiąże się z częściową utratą rozpuszczalności.

**Rembrandt Watercolours Artist's Quality Extra Fine** (Talens, Holandia) w „kostkach”, stosowane w Polsce nieprzerwanie od wielu dziesięcioleci. Zawierają pigmenty zmielone do wielkości ziaren  $< 25 \mu\text{m}$ , roztarte z wodnym roztworem gumy arabskiej, jako plastyfikator stosuje się glicerynę. Farby akwarelowe są propagowane w Polsce szczególnie od początku lat 80. XX wieku także do uzupełniania ubytków malarstwa olejnego na płótnie<sup>26</sup>. Jest to technika dotąd często stosowana, uważana za łatwo odwracalną. Polega na

<sup>24</sup> M. Roznerska, T. Malinowska, *Retusze w malarstwie sztalugowym*, Toruń 1995, s. 11, 80 (Retouching in easel painting, stability of the Maimeri paints for inpainting and retouching of oil pictures on canvas — summary in English s. 103–107) and appendix — Analytical Report by R. Scott Williams, Canadian Conservation Institute, 1989.

<sup>25</sup> J. Ciabach, *Badania dotyczące...*, s. 74–76, 127, 131; K. Wantuch, op. cit., s. 23–24.

<sup>26</sup> M. Roznerska, *Farby i spoiwa malarzkie używane do punktowania i rekonstrukcji malarstwa sztalugowego*, Ochrona Zabytków 1983, nr 3–4, s. 211–214.



warstwowym wykonywaniu całego uzupełnienia, nie tylko podmalowania, akwarelą izolowaną werniksem<sup>27</sup>.

#### PALETA PIGMENTÓW

Starano się skompletować podstawową paletę, z konieczności ograniczoną, o jak najwyższej światłotrwałości, w miarę możliwości powtarzalną w poszczególnych zestawach. Kryterium doboru była zbliżona barwa i odcień, a nie identyczny pigment, co narzuciły różnice składu poszczególnych gotowych zestawów farb.

Zastosowano następującą paletę dziesięciu pigmentów:

**biele:** tytanowa PW 6 rutil lub biel cynkowa PW 4 – w przypadku akwarel tzw. „biel chińska”, lub mieszaninę obu – w farbie „biel tytanowa” Maimeri,

**żółcienie:** żółcień kadmowa PY 35 lub PY 37 (ciemna lub średnia – zależnie od zestawu farb),

ugier złoty lub żółty PY 42 (naturalny) lub PY 43 (syntetyczny);

**czerwienie:** czerwień kadmowa PR 108 (najczęściej średnia),

lak czerwony alizarynowy PR 83 tylko w farbach MSA kwinkrydonowy PR 206, PR 202,

sjena palona – tlenek żelaza PBr 7 lub PR 102, w farbach RestaurArte modyfikowana barwnikiem;

**błękity:** błękit ceruleum – pigment ceruleum PB 35, tylko w akwareli – ftalocyjanowe PB 15 z dodatkiem bieli tytanowej PW 6 anatazu; w zestawie RestaurArte pod nazwą „ceruleum” występuje mieszanina bieli cynkowej i barytu ze spinelem kobaltowo-chromowym i prawdopodobnie żółcieniem strontową,

ultramaryna PB 29, w farbie RestaurArte jej odcień modyfikowany jest dodatkiem czerwonego barwnika;

**zielenie:** laserunkowa zieleń w odcieniu szmaragdowym: viridian PG 18 lub lak zielony: w farbach RestaurArte jest to mieszanina pigmentów ftalocyjaninowych, a w MSA – zieleń ftalocyjaninowa w odcieniu niebieskim PG 7, zieleń w odcieniu ziemi zielonej – naturalna ziemia zielona PG 23 lub inne zielenie w zestawach, które nie zawierały tego pigmentu – chromoksyd w RestaurArte i Cobalt Titanate Green PG 50 w MSA.

Badania składu wykazały obecność neutralnych wypełniaczy – węgla wapnia (PW 18) w niektórych farbach Maimeri i tegoż oraz siarczanu baru (PW 21), w farbach RestaurArte występującego w większej ilości. Światłotrwałość wszystkich użytych pigmentów – w proszku i zawartych w farbach – jest określona w Colour Index jako doskonała, wyjątek stanowi lak alizarynowy<sup>28</sup>.

<sup>27</sup> Inny sposób użycia akwarel proponuje T. Caley, *Drained watercolour as a retouching medium*, The Picture Restorer, Spring 1997, s. 5–8.

<sup>28</sup> *Colour Index third edition*, ed. The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colorists, Bradford 1971, t. 1–4, t. 6 first supplement 1975, t. 7 second revision 1982, t. 5, 8 third revision, 1987.

Pigmenty wybrane do samodzielnego mieszania ze spoiwami pochodziły z Kremer Pigmente (Niemcy), przed użyciem rozcierano je wstępnie bez spoiwa.

#### WERNIKSY

Wybierając werniksy do izolacji próbek dążono do imitowania zestawów farba – werniks powszechnie stosowanych przez konserwatorów lub polecanych jako odpowiednie. Wybrano:

**Acrylic Varnish Glossy 114 for oil, acrylics** (Talens, Holandia). Zawiera polimetakrylan izobutyłu (Paraloid B-67). Rozpuszczalnikami żywicy w roztworze stanowiącym werniks Talensa są benzyna lakowa i olejek terpentynowy, ten ostatni wpływa wyraźnie na przebieg procesu starzenia werniksu<sup>29</sup>. Żywica ta starzejąc się nie żółknie, ale ulega degradacji i sieciowaniu, z przewagą tego ostatniego, co prowadzi do stopniowego pogarszania się rozpuszczalności, choć w początkowej fazie starzenia pod wpływem światła może ona wzrosnąć<sup>30</sup>. Użyty do izolacji próbek werniks najprawdopodobniej nie zawiera dodatków antyelektrostatycznych ani antyutleniaczy i fotostabilizatorów werniks ten jest w powszechnym użyciu;

**werniks damarowy** – przygotowany w pracowni 20% (m/v) roztwór damary w benzynie lakowej. Werniks zastosowany w badaniach do izolacji próbek akwarelowych (jako tzw. „międzywarstwa”) nie był stabilizowany – co odpowiada najczęstszej praktyce. Damara starzejąc się traci połysk i przejrzystość, żółknie, staje się bardziej krucha i trudniej rozpuszczalna. Za te zmiany starzeniowe odpowiedzialna jest skłonność tej żywicy do auto- i fotoutleniania. Żywicę tę można efektywnie stabilizować przez dodatek odpowiednich fotostabilizatorów, lecz wyłącznie po wyeliminowaniu promieniowania ultrafioletowego w warunkach ekspozycji<sup>31</sup>.

**Gustav Berger's Original Formula BEVA Finishing Varnish** (CTS, Italy) zawiera plastyfikowaną żywicę policykloheksanonową w rozpuszczalnikach węglowodorowych<sup>32</sup>. Polecany był przez G. Bergera do izolacji uzupełnień wykonywanych ze spoiwem z polioctanu winylu (i jako taki sprzedawany w zestawach G. Berger Original Formula, CTS).

<sup>29</sup> J. Ciabach, *Badania dotyczące...*, s. 120, 128.

<sup>30</sup> E. de Witte, *Viellissement naturel et artificiel des produits synthétiques comparé à celui des produits naturels*, [w:] *Produits Synthétiques pour la Conservation et la Restauration des Oeuvres d'Art*, Séminaire SCR, Bern – Stuttgart 1987, s. 89.

<sup>31</sup> J. Ciabach, *Badania dotyczące...*, s. 70 – 71, 73; idem, *Stabilizowany werniks damarowy*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki 1992, nr 3 – 4, s. 27.

<sup>32</sup> G. A. Berger od 1994 r. poleca inny, lepszy werniks końcowy „UVS Finishing Varnish”, o formule wypracowanej przez E. R. de la Rie, zawierający uwodornioną żywicę węglowodorową z antyutleniaczem. Werniks ten nie był dostępny w momencie prowadzenia badań.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne substancji błonotwórczych zawartych w badanych materiałach

SUBSTANCJA BŁONOTWÓRCZA (POLIMER, ŻYWICA), GUMA	MASA CZĄSTECZKO- WA (WAGOWO ŚREDNIA)	WSPÓLCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA $n_D^{33}$	TEMPERATURA ZESZKLENIA $T_z^{34}$	ROZPUSZCZALNIKI (DLA SUBSTANCJI NIE STA- RZONYCH)
Paraloid B-72 (spoiwo)	ok. 65 000	1,487	ok. 49°C	węglowodory aromatyczne i ich chlorowcopochodne, chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych, estry, ketony, pochodne glikoli, etanol (trudniej)
Mowilith 20 (spoiwo – G. Berger's OF <i>Inpainting...</i> , CTS)	–	1,467	25°C	niskie alkohole z kilkuprocentowym dodatkiem wody, glikole, estry, ketony, toluen
Policykloheksanon (farby RestaurArte, werniks końcowy G. Berger's OF, CTS)	ok. 700	1,520–1,525 (1,529 dla Laropalu K-80)	75–80°C tempera- tura mięknięcia	benzyna lakowa, węglowodory aromatyczne, alkohole, estry, olejki terpentynowy
Polimetakrylan n-buty- lu (farby MSA Golden)	–	1,476	19°C	węglowodory aromatyczne, estry i ketony, etery glikolu etylenowego, chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, benzyna lakowa dla nisko spolimeryzowanych gatunków
Polimetakrylan izobutyli (werniks Acrylic Glossy 115)	45 000	1,476	ok. 50°C	benzyna lakowa, węglowodory aromatyczne, estry, ketony, etery glikolu etylenowego, chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych i aromatycznych
Mastyks (farby Restoration Varnish Colours, Maimeri)	ok. 1900	1,536	72°C	węglowodory aromatyczne, alkohole, ketony, estry, etery, olejki terpentynowy
Damara (werniks)	ok. 1400	1,539	ok. 60°C	benzyna lakowa, węglowodory aromatyczne, alkohole, ketony, estry, olejki terpentynowy
Guma arabska (farby akwarelowe Rembrandt, Talens)	250–300	1,45	–	woda

## ROZPUSZCZALNIKI

W badaniach zastosowano etery glikolowe. Niektóre związki z tej grupy poleca się jako rozpuszczalniki dla Paraloidu B-72 używanego jako spoiwo,

<sup>33</sup> Dane na podstawie: E. R. de la Rie, *The influence of the varnish on the appearance of paintings*, Studies in Conservation 1987, No. 3, s. 1 oraz w przypadku polimetakrylanu n-butyli – informacji producenta farb MSA Golden.

<sup>34</sup> Dane za: L. Masschelein-Kleiner, *Liants...*, s. 88; R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting*

alternatywnie dla toluenu czy ksylenu<sup>35</sup>. Zastosowano 1-metoksy, 2-propanol – popularnie metoksypropanol (methylproxitol, propylene glycol monomethyl ether – PGME), a jako dodatkowy rozpuszczalnik opóźniający parowanie roztworu wybrany został inny eter glikolowy – 1-(1-metoksy-propoksy)-2-propanol (DPGME), czyli metoksydipropanol.

Paraloid B-72 rozpuszczono w metoksypropanolu. Spoiwo z Mowilithem 20 (Gustav Berger's Original Formula PVA Inpainting Medium), będące roztworem w mieszaninie etanolu z acetonem i cellosolwem, rozcieńczono także metoksypropanolem (stanowił ostatecznie 54% objętości wszystkich rozpuszczalników spoiwa).

Do rozrzedzania gotowych farb i obu spoiw syntetycznych już po zmieszaniu z pigmentami stosowano mieszaninę PGME z DPGME o ustalonych doświadczalnie proporcjach.

Do rozcieńczania stosowanych do izolacji werniksów użyto benzyny lakowej (Beckers, Szwecja), a do akwarel – wody destylowanej.

## METODYKA BADAŃ MATERIAŁÓW DO RETUSZY KONSERWATORSKICH

Celem podjętych badań było przeanalizowanie wybranych cech użytkowych materiałów do retuszu w warunkach aplikacji zbliżonych do rzeczywistości występujących przy punktowaniu, a także ocena właściwości optycznych uzyskanych warstw przed i po przyspieszonym (sztucznym) starzeniu pod wpływem światła oraz ocena ich odwracalności, tj. rozpuszczalności po starzeniu.

### BADANIA WSTĘPNE

#### UZUPELNIAJĄCE ANALIZY SKŁADU TESTOWANYCH MATERIAŁÓW

Niewystarczające informacje producenta odnośnie do niektórych materiałów przeznaczonych do badań oraz wątpliwości pojawiające się już w trakcie wykonywania prób i testów starzeniowych zrodziły konieczność wykonania analiz służących lepszej identyfikacji składu niektórych farb i pigmentów. Badań wymagały szczególnie farby RestaurArte.

Spoiwo tych farb analizowano głównie metodą spektroskopii w podczerwieni<sup>36</sup>. Pomocniczo, w celu określenia domieszek, wykonano analizy

---

*materials – a short encyclopedia*, New York 1966, wyd. 2, s. 34, 39; E. de Witte, M. Goessens-Landrie, *The influence of light on the appearance and the stability of varnishes*, Bulletin de l'IRPA 1978/1979, s. 111.

<sup>35</sup> A. Phenix, *Solvents for Paraloid B-72*, Conservation News 1993, No. 50, s. 39–40; także wcześniejsze publikacje autora w Conservation News, 1992, No. 48, s. 20–23 i No. 49, s. 23–25.

<sup>36</sup> Spektrometr Specord 75IR (Carl Zeiss, Jena),  $\lambda_p$  4000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_k$  500  $\text{cm}^{-1}$  – badania spoiwa

mikrochemiczne, testy stapiania oraz badanie derytograficzne w atmosferze azotu<sup>37</sup>. Pigmenty farb RestaurArte, kilku Maimeri oraz pojedynczych akwarel identyfikowano poczynając od obserwacji mikroskopowej i podstawowych analiz mikrochemicznych, następnie uzupełnionych analizą metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), w pojedynczym przypadku metodą mikroskopii skaningowej (SEM), w uzasadnionych przypadkach także dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), pozwalającej na określenie rodzaju pigmentów nieorganicznych o budowie krystalicznej<sup>38</sup>.

Pigmenty wchodzące w skład badanych zestawów poddano także testowi rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych – zgodnie z normą ISO 788:1974 – w celu stwierdzenia obecności barwników organicznych, dodawanych czasem dla zmodyfikowania odcienia. Wyniki przeprowadzonych analiz ujęto powyżej, charakteryzując poszczególne materiały.

#### DOBÓR ROZPUSZCZALNIKÓW I PRZYGOTOWANIE SPOIW POLIMEROWYCH

Wstępne testy miały na celu odpowiedni dobór rozpuszczalnika, ustalenie stężenia spoiwa, jego chłonności przez pigmenty i ilości niezbędnej do uzyskania odpowiednich warstw malarskich – ustalenie receptur tworzonych „farb” i zarazem zredukowanie elementu przypadkowości, który mógłby mieć wpływ na ostateczne wyniki testów.

#### Wybór rozpuszczalników

Rozpuszczalniki do rozpuszczenia obu żywic syntetycznych oraz do rozcieńczenia farb rozpuszczalnikowych wybrano zwracając uwagę na zdolność rozpuszczania żywic określoną parametrami rozpuszczalności, jak i toksyczność (tabela 2).

Starano się zastosować ten sam rozpuszczalnik lub zestaw dla wszystkich testowanych materiałów, aby zredukować liczbę czynników mogących wpłynąć na wyniki badań. Po wykonaniu serii testów z różnymi rozpuszczalnikami oraz orientacyjnym oznaczeniu gęstości i lepkości uzyskanych roztworów Paraloidu

---

w IR wykonała i zinterpretowała dr Maria Kęsy-Lewandowska, konsultacje – dr. hab. Jerzy Ciabach w Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK.

<sup>37</sup> Próby określenia temperatury topnienia – mikroskop Boetiusa, derytografia – SDT 2960 simultaneous DS–TGA, TA Instruments – mgr Bożena Peszyńska, Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK.

<sup>38</sup> Część analiz XRF, XRD oraz SEM wykonano w Laboratorium IRPA, Bruksela. Pozostałe analizy XRF na spektrometrze rentgenowskim Philips MiniPal 4025 z układem helowym wykonał pod kierunkiem dr hab. Marii Poksińskiej mgr Adam Cupa na UMK w Toruniu w Zakładzie Technologii i Technik Malarskich Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK. XRD – dyfraktometrem HZG4/A-2 na promieniowaniu Cu mgr Jerzy Rauchfleisch w Zespole Pracowni

Tabela 2. Wybrane właściwości metoksypropanolu (PGME) i metoksydipropanolu (DPGME) oraz innych rozpuszczalników Paraloidu B-72<sup>39</sup>

Lp.	Właściwość	ROZPUSZCZALNIKI							
		PGME	DPGME	KSYLEN	TOLUEN	ETANOL	ALKOHOL DWUACE- TONOWY	OCTAN ETYLU	OCTAN AMYLU
1	temperatura wrzenia [°C]	117–125	184–190	138,7– 142,3	110,4– 110,8	78,3	168	76–77	146–149
2	prężność par [kPa w 20°C]	1,17	0,072	1	3	5,9	0,10	10,3	0,6
3	gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	0,920– –0,923	0,952– 0,956	0,874	0,873	0,789	0,937– 0,940	0,900	0,876
4	lepkość [mPas w 20°C]	1,9	3,71	0,65	0,61	1,19	3,6	0,45	0,92
5	lotność względna nBuAc=1	0,75	0,035	0,76	2	2,4	0,15	4,2	0,8
6	lotność względna eter=1	22	360	13,5	6,1	8,3	150	2,9	15
7	masa cząsteczkowa	90,12	148,2	92	106	46,07	116,16	88,1	130,2
8	napięcie powierzchniowe [mN/m w 20°C]	28,4	29,4	28,7	28,6	22	30,9	24,2	25,8
9	współczynnik załamania światła [w 20°C]	1,403	1,422	1,495	1,499	1,361	1,423	1,372	1,403
10	mieszalność z wodą – woda w rozpuszczalniku [% w 20°C]	∞	∞	0,02	0,05	∞	∞	3,3	
11	Norma bezpieczeństwa TLV [ppm]	100	100	100	100	1000	50	400	100
12	norma bezpieczeństwa TLV [mg/m <sup>3</sup> ]	369	606	435	375	1880	238	1440	332

B-72 i polioctanu winylu wytypowano rozpuszczalniki z gamy eterów glikolowych<sup>40</sup>.

Analizując parametry rozpuszczalności stwierdzono, że metoksypropanol i metoksydipropanol są nie tylko dobrymi rozpuszczalnikami Paraloidu B-72, lecz także polioctanów winylu typu AYAA, AYAC czy Mowilith 20, jak i żywic obecnych w testowanych farbach. Paraloid B-72 tworzy w tych rozpuszczalnikach roztwory mniej lepkie niż w toluenie czy ksylenie, a także w mieszaninie etanolu z alkoholem dwuacetonowym polecanej do przygotowywania spoiwa do punktowania<sup>41</sup>. Wybrane etery glikoli są mniej lotne od toluenu i ksylenu i znajdują się w tej samej grupie pod względem dopuszczalnych stężeń (OEL czy TLV w mg/<sup>3</sup> i ppm), jednakże nie stwierdzono dotąd oddziaływania mutagennego, o jakie podejrzewa się toluen czy ponadto teratogenne i reproduktywne przypisywanego ksylenowi. Wolno parujący DPGME jest mniej szkodliwy

Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK oraz w Pracowni Dyfrakcji Promieni X dyfraktometrem Siemens D5000 na promieniowaniu Cu dr Stanisław Gierlotka w CBW PAN w Warszawie.

<sup>39</sup> Na podstawie: *Paints, coatings and solvents*, red. D. Stoye, Weinheim 1993, s. 336–342; L. Masschelein-Kleiner, *Les Solvants*, Cours de Conservation 2, Bruxelles 1981 oraz *Shell Chemicals Safety Data Sheet* dla PGME i DPGME.

<sup>40</sup> Gęstość wyznaczono piknometrycznie w Zakładzie Chemii Fizycznej, gęstość obliczono na podstawie pomiarów lepkościomierzem Hoeplera w Zakładzie Chemii Ogólnej Wydziału Chemii UMK pod kier. dr. T. Czerniawskiego.

<sup>41</sup> Popularnej za granicą i propagowanej od lat 80. przez IRPA, Belgia.

od stosowanego czasem jako „opóźniacz wysychania” cellosolwu czy alkoholu dwuacetonowego, który ponadto utleniając się silnie żółknie.

### Przygotowanie spoiw polimerowych

Uzupełnienia ubytków powinien cechować połysk zbliżony do oryginalnej warstwy malarskiej obrazu, przy czym łatwiej go skorygować, gdy uzupełnienia są bardziej matowe niż zbyt błyszczące. Ilość spoiwa, jaka zostanie zmieszana z daną ilością pigmentu decyduje o właściwościach i jakości błony otrzymanej po wyschnięciu, ma wpływ m.in. na jej połysk. Podczas punktowania przy użyciu spoiw będących roztworami istotne jest stężenie żywicy w roztworze. Nie może być ono zbyt niskie, gdyż podczas mieszania z pigmentami cząstki żywicy, a nie głównie cząstki rozpuszczalnika, powinny adsorbować się na ziarnach pigmentu. W przeciwnym razie grozi to niewystarczającą ilością żywicy w błonie po odparowaniu rozpuszczalnika.

Próby wykonane z roztworami obu żywic w stężeniu 10% dały warstwy zbyt matowe i w przypadku pigmentów takich jak żółcień kadmowa i zieleń szmaragdowa powstawały wyraźne aglomeraty źle rozproszonych cząstek.

Do ucierania z pigmentami użyto więc roztworów żywic o stężeniu 20%.

### Ustalenie chłonności testowanych spoiw przez pigmenty

Chłonność obu roztworów żywic przez poszczególne pigmenty wyznaczono eksperymentalnie w sposób zbliżony do określonego normą PN-93/C-04401-09 i porównano z liczbami olejowymi znanymi z literatury. Otrzymane wartości spoiwochłonności częściej leżały bliżej górnych granic liczb olejowych poszczególnych pigmentów lub je przewyższały – w przypadku alizaryny i ultramaryny z roztworem polioctanu winylu nawet bardzo znacznie (o ponad 60 i 100%). Można podejrzewać, że określana przez masę zużytego spoiwa chłonność spoiwa jest „zawyżana” w pewnym stopniu wskutek obecności w nim lotnych substancji, których ubytek w trakcie rozcierania pasty pigmentowej wymusza dodawanie kolejnych porcji. Wykonane próby potwierdziły jednocześnie, że zawartość w roztworze lotnych rozpuszczalników niekoniecznie musi wpływać podwyższająco na chłonność spoiwa<sup>42</sup>. Z pewnością większy wpływ ma zdolność zwilżania pigmentu przez rozpuszczalnik i jego adsorpcja. Wartości chłonności rozpuszczalnikowych spoiw pozornie zbliżone do liczb olejowych faktycznie nie odzwierciedlają pochłaniania samej substancji błonotwórczej, ale głównie rozpuszczalników, które w analizowanych przypadkach stanowiły 80%

<sup>42</sup> Dla spoiwa z Mowilithu 20 w celu porównania wykonano równoległe próby z roztworem wyjściowym (zawierającym etanol, aceton i cellosolve) rozrzedzonym do stężenia 20% etanolem i uzyskane wartości były dla większości pigmentów niższe od tych ze spoiwem zawierającym wolniej odparowujący metoksypropanol.

zawartości spoiw. Uzyskane wartości spoiwochłonności nie mogą więc być traktowane jako wyznaczniki ilości spoiwa gwarantujące otrzymanie warstwy malarskiej o niezbędnej minimalnej ilości żywicy w suchej błonie. Wykonanie testu pochłaniania spoiw przez pigmenty nie jest jednak bezużyteczne. Masy pochłoniętych spoiw rozpuszczalnikowych wskazują pośrednio na ich zdolność dyspergowania poszczególnych pigmentów.

W przypadku dwu badanych spoiw o tym samym stężeniu żywicy zawierających Paraloid B-72 lub Mowilith 20 pochłanianie przez wybrane pigmenty tego pierwszego było mniejsze – z wyjątkiem bieli tytanowej rutyli i błękitu ceruleum, który najprawdopodobniej był lepiej zwilżalny i dyspergowalny w roztworze polioctanu. Z kolei znacznie większe pochłanianie obu roztworów polimerów przez alizarynę i ultramarynę, niż wskazywałyby ich liczby olejowe, sugeruje, że pigmenty te są gorzej dyspergowane w zastosowanych spoiwach aniżeli w oleju.

### Wyznaczenie ilości spoiw niezbędnych do uzyskania farby

Wyznaczono eksperymentalnie ilości roztworów obu polimerów konieczne do uzyskania farb dających półmatowe warstwy malarskie z poszczególnych pigmentów. Następnie roz tarto pigmenty z wyznaczonymi ilościami spoiw. Uzyskane w ten sposób farby są za gęste do nanoszenia pędzlem. Rozcieńczano je mieszaniną rozpuszczalników (PGME i DPGME) do odpowiedniej konsystencji. Obliczono ostateczne stężenie żywic. Wahalo się ono w granicach kilku procent zależnie od rodzaju pigmentu, średnio wynosiło dla pigmentów rozcieranych z Paraloidem B-72 13,7% (m/v), a z Mowilithem 20 – 12,8% (m/v).

### OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH FARB

Przygotowując farby do wykonania warstw malarskich i podczas ich wykonywania obserwowano cechy ujawniające się przy mieszaniu ze spoiwami czy rozrzedzaniu rozpuszczalnikami, podczas malowania pędzlem i wysychania. Brano pod uwagę cechy określające reologię farb przygotowanych do nanoszenia (tj. zachowania związane z płynięciem i odkształceniami pod wpływem naprężeń), takie jak: łatwość nanoszenia pędzlem, rozlewność, zachowanie pigmentów, a także zmiany połysku w trakcie pracy i łatwość werniksowania po wyschnięciu.

### PRZYGOTOWANIE PRÓBEK MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO UZUPEŁNIEŃ DO SZTUCZNEGO STARZENIA

Jako bezpośrednie podłoże próbek wszystkich testowanych materiałów wybrano płytki szklane zgodnie z zaleceniami norm PN-EN 605 : 1994 i PN-EN



ISO 1513 : 1999. Zalecane w normach szklane podłoże pozwala zbadać nakładane na nie warstwy w sposób obiektywny (eliminując czynnik różnego pochłaniania rozpuszczalników przez podłoże). Przygotowując próbki przyjęto zasadę imitowania w pewnym zakresie sposobu posługiwania się materiałami do punktowania – warstwy nanoszono pędzlem i pędzlem werniksowano, wizualnie kontrolując ich wygląd. Sposób ten pozwala na uzyskanie powierzchni o wyglądzie zbliżonym do tego, jaki mają błony farb restauratorskich w praktyce. Jest to utrudnieniem przy instrumentalnej ocenie barwy i połysku z racji niejednorodności powierzchni i grubości warstw. Zaakceptowano, że wyniki instrumentalnych pomiarów barwy będą posiadały, zwłaszcza dla przejrzystych warstw akwarel i innych laserunkowych, charakter orientacyjny.

Wykonano warstwy malarskie w pełnym tonie oraz rozjaśnione przez mieszanie z bielami zawartymi w zestawach. Przy ocenie trwałości pigmentów barwnych mieszanie ich z bielą jest wskazane, ponieważ skłonność do ewentualnej zmiany barwy w procesie starzenia jest wówczas łatwiej dostrzegalna nie tylko w sensie wizualnym. Przy małym stężeniu substancji barwiącej (pigmentu, barwnika) na jedną barwną cząsteczkę przypada większa ilość światła (padającego i odbitego od białych cząsteczek) niż w przypadku dużych stężeń. Wskutek częstszego „zderzenia się” z kwantami światła przechodzenie cząstki w stan wzbudzony i związane z tym zmiany mogą zachodzić w sposób bardziej efektywny.

W cytowanych we wprowadzeniu badaniach farb do uzupełnień ubytków malarstwa światłotrwałość farb i mieszanin retuszerskich badana była wyłącznie w warstwach malarskich w pełnym tonie, za wyjątkiem testów Modestinięgo, Majewskiego i Fellerę. Wyniki tych badań nie są więc w pełni miarodajne. W rzeczywistości przy imitacyjnej metodzie punktowania do uzyskania wielu tonów w jasnych partiach malowideł konieczny jest dodatek bieli lub innych silniej rozpraszających światło pigmentów, więc istotna także z punktu widzenia konserwatora jest nie tylko światłotrwałość „czystego” pigmentu barwnego (w tzw. „pełnym tonie”), ale również ta, jaką wykazuje on w rozbiale.

Po całkowitym wyschnięciu warstw malarskich zawerniksowano połowę powierzchni próbek. W przypadku warstw malarskich z pigmentów z Paraloidem B-72, farb Restauro Maimeri, RestaurArte, MSA Golden do izolacji użyto werniksu akrylowego (Acrylic Varnish Glossy 114, Talens), natomiast próbki z pigmentów z polioctanem winylu zawerniksowano werniksem końcowym policykloheksanonowym, wchodzącym w skład firmowego zestawu do punktowania. W przypadku akwarel połowę powierzchni próbek zawerniksowano werniksem akrylowym rozrzedzonym benzyną lakową. Drugą połowę pokryto werniksem damarowym w benzynie lakowej i po wyschnięciu nałożono na nią jeszcze jedną warstwę akwarel, postępując według zasady stosowanej przy akwarelowym retuszu kilkuwarstwowym. Nie stosowano dodatku środków powierzchniowo czynnych, aby nie wprowadzać substancji mogących mieć dodatkowy wpływ na przebieg starzenia uzyskanych warstw malarskich. Całość zaizolowano ponownie werniksem akrylowym.

Warstwy malarskie przed poddaniem ich sztuczemu starzeniu sezonowano ponad miesiąc, a błony żywic — spoiw i werniksów ponad dwa tygodnie w warunkach  $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $RH = 60 \pm 1\%$ .

#### SZTUCZNE STARZENIE POD WPLYWEM ŚWIATŁA

Przyspieszone sztuczne starzenie próbek wykonano w aparatach Xenotest<sup>43</sup>. Źródłem światła są lampy ksenonowe, których rozkład widmowy promieniowania odpowiada iluminantowi CIE D<sub>65</sub>, tzw. „światło dzienne łącznie z obszarem nadfioletu”. W cyklu starzeniowym zastosowano odpowiednie filtry odcinające promieniowanie w zakresie dalekiego UV i dalekiego IR, by stworzyć warunki imitujące światło dzienne wewnątrz pomieszczeń. Proces starzenia wykonywano z obrotem próbek wokół własnej osi, wilgotność względną utrzymywano na stałym poziomie. Wraz z próbkami warstw malarskich poddawano starzeniu wzorce skali niebieskiej zgodne z międzynarodową normą ISO R105.

W celu lepszej korelacji badań prowadzonych z użyciem różnej aparatury czas napromieniania uzależniono od stopnia zmian niebieskich wzorców starzonych wraz z próbkami i cykle starzeniowe prowadzono zgodnie z normami do odbarwienia 7 niebieskiego wzorca (ISO 105) do stopnia 4 skali szarej. Obliczono otrzymane przez próbki dawki napromienienia w poszczególnych cyklach starzeniowych. Wobec braku możliwości prowadzenia automatycznej pomiarowej kontroli napromienienia próbek w przypadku Xenotestu 150 S porównanie zmian zestawów niebieskich wzorców pozwoliło zweryfikować obliczone wartości dawek.

Podjęto próbę szacunkowego przeliczenia przyspieszonego starzenia, jakim poddano badane próbki na czas ekspozycji w warunkach galerii muzealnych, w którym otrzymałyby one tę samą dawkę promieniowania.

Przyjęto optymalne dawki naświetlenia w warunkach ekspozycji muzealnej. Roczne naświetlenie według uznanych międzynarodowych ustaleń w przypadku malarstwa olejnego nie może przekraczać 650 000 luksogodzin, a natężenie oświetlenia na wysokości wzroku winno wynosić  $200 \pm 850$  luksów<sup>44</sup>.

Przy codziennym oświetlaniu przez 8 godzin źródłami światła o natężeniu 150 lx roczna dawka wyniosłaby 438 000 lx h. Jednakże natężenie oświetlenia w muzeach, których galerie malarstwa są oświetlane zarówno światłem sztucznym, jak i dziennym, lokalnie w miesiącach letnich może osiągać wartości wyższe od zalecanych. Jeżeli przyjąć za średnie natężenie 200 lx, przy tym samym czasie dziennej ekspozycji dawka roczna wyniosłaby 584 000 lx h.

<sup>43</sup> Xenotest 150 S (Heraeus, Hanau — Niemcy) w Instituut Collectie Nederland w Amsterdamie i w Instytucie Barwników Politechniki Łódzkiej oraz w przypadku ostatniej serii próbek w aparacie ALPHA High Energy (Atlas) w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu.

<sup>44</sup> G. Thomson, *The Museum Environment*, second edition, London 1986, s. 25, 33, 269.

W celu przeliczenia dawek napromienienia uzyskanych przez próbki w cyklach starzeniowych konieczne było wykonanie przybliżonego przeliczenia natężenia napromienienia wyrażanego w  $W/m^2$  (oświetlenie obiektywne), na natężenie oświetlenia wyrażane w luksach (oświetlenie subiektywne), którym operuje się określając warunki oświetlenia w galeriach muzealnych<sup>45</sup>.

Dla określonego widma promieniowania źródła, natężenie napromienienia w pewnym, dowolnie wybranym zakresie widmowym ( $\lambda_1 - \lambda_2$ ) jest proporcjonalne do oświetlenia wyrażonego w luksach. Wprowadzamy współczynnik proporcjonalności  $k(\lambda_1, \lambda_2)$ :

$$k(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{683 \left[ \frac{lx}{W/m^2} \right] \int_0^\infty E_E(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_E(\lambda) d\lambda}, \text{ gdzie:}$$

$E_E(\lambda)$  – natężenie oświetlenia wyrażone w  $W/m^2 \text{ nm}$ ,

$V(\lambda)$  – Międzynarodowa Krzywa Czułości Oka (MKCO).

Ponieważ widmo lampy ksenonowej odpowiada w przybliżeniu widmu światła białego wg CIE  $D_{65}$ , ten sam współczynnik może być użyty do wyznaczenia czasu  $t$  ekspozycji na światło dzienne odpowiadającego pewnej dawce energii promienistej z zakresu  $\lambda_1$  do  $\lambda_2$  dostarczonej próbce podczas cyklu sztucznego starzenia:

$$t = \frac{D(\lambda_1, \lambda_2) \cdot k(\lambda_1, \lambda_2)}{DR}, \text{ gdzie:}$$

$D(\lambda_1, \lambda_2)$  – dawka energii otrzymanej przez próbkę w Xenoteście,

$DR$  – dawka roczna naświetlenia przyjęta według podanych wyżej założeń.

Na podstawie powyższych wzorów i uzyskanych przez próbki dawek promieniowania obliczono przybliżony czas ekspozycji ( $t$ )<sup>46</sup>. Odpowiadający przeprowadzonym cyklom przyspieszonego starzenia przybliżony czas ekspozycji w zakładanych warunkach ekspozycji muzealnej oszacowano na ponad 60 do ponad 100 lat.

<sup>45</sup> Przeliczenia wykonał dr Piotr Targowski z Zakładu Optoelektroniki Instytutu Fizyki UMK na podstawie danych spektralnego rozkładu energii lamp ksenonowych Xenotestu Alpha HE z filtrem Xenochrome 320 oraz Xenotestu 150 S Heareus symulujących „oświetlenie zza szyby”.

<sup>46</sup> W przypadku cyklu II można na podstawie zaobserwowanych i obliczonych zmian niebieskich wzorców uznać obliczony czas  $t$  za zaniżony o ok. 10 lat.

Tabela 3. Przybliżony czas ekspozycji naturalnej odpowiadający przeprowadzonym cyklom starzeniowym

LP.	XENOTEST	$\lambda_1$ [nm]	$\lambda_2$ [nm]	$k(\lambda_1, \lambda_2)$ [lx/W/m <sup>2</sup> ]	t [LATA]*	t [LATA]**
1	150 S Heraeus, ICN Amsterdam	310	800	210,609	106	80
2	150 S Heraeus, Politechnika Łódzka	310	800	210,609	85	64
3	Alpha HE Atlas, ZK MiRP, UMK Toruń	320	400	2219	113	85

\* – przy rocznej dawce 438 000 lx h; \*\* – przy rocznej dawce 584 000 lx h.

### OCENA WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH (POŁYSKU I BARWY)

Oceniano porównawczo takie cechy warstw, jak gładkość powierzchni, zdolność krycia, zmianę wyglądu po zawerniksowaniu, dokonując obserwacji okiem nieuzbrojonym i pod powiększeniem.

Ewaluacji połysku i barwy błon żywic (spoiw i werniksów) oraz warstw malarskich dokonano wizualnie i instrumentalnie przed poddaniem ich starzeniu, w trakcie i po jego zakończeniu<sup>47</sup>. Wizualna ocena połysku polegała na obserwacji wyrazistości odbicia obrazu na powierzchni próbek, oceny instrumentalnej dokonano połyskomierzem, mierząc odbicie lustrzane<sup>48</sup>. Różnice połysku partii nie starzonych i starzonych oceniono wizualnie oraz porównano wartości uzyskane pomiarowo.

Pomiary barwy wyschniętych błon żywic, warstw malarskich bez werniksu i tych zaizolowanych werniksem wykonano spektrofotometrem odbiciowym i przedstawiono je w układzie CIE L\*a\*b\* oraz L\*C\*h\*<sup>49</sup>. Układ współrzędnych kartezjańskich L\*a\*b\* jest obecnie powszechnie używany do określania barw na podstawie pomiarów składowych trójchromatycznych, układ L\*C\*h\* jest układem współrzędnych cylindrycznych i przypomina układ Munsella.

<sup>47</sup> Pierwszej wstępnej oceny zmian dokonano po osiągnięciu zmiany w stopniu 4 – 5 szarej skali na niebieskim wzorcu nr 6.

<sup>48</sup> Połyskomierz Multi-Angle Glossmeter, Gardner Lab. Inc., kąt pomiaru 60°C (farby) lub 45°C (błony żywic – werniksy i spoiwa) po odpowiednim przystosowaniu wielkości otworu norma dla 60°C ASTM D523-53T lub ASTM D523-89 – pomiar w laboratorium Institut Royal du Patrimoine Artistique w Brukseli.

<sup>49</sup> Minolta CM 2002, geometria d/8, obserwator kolorymetryczny CIE 1964, dodatkowy normalny 10°C, iluminant normalny CIE D<sub>65</sub>, pomiar w zakresie długości fali 400 – 700 nm co 10 nm, SCI (Specular Component Included); średnica pola pomiaru 8 mm – w Instituut Collectie Nederland w Amsterdamie; Macbeth 2020 Color Eye w takiej samej geometrii pomiarowej i warunkach: ten sam iluminant i obserwator i zakres długości fali, pomiar co 20 nm, SCI, pole pomiaru 9,5 x 5 mm – pomiary wykonano w Pracowni Barwometrii Instytutu Barwników i Produktów Organicznych w Łodzi.

Ocenę wizualną zmian barwy wykonano na podstawie odpowiednich norm. Standardowa wizualna ocena opiera się na porównywaniu w określonych warunkach oświetlenia różnic między próbką nie starzoną i starzoną z kontrastem pięcio- lub dziewięciostopniowej skali szarej (ISO 104 A2). Różnice pomiędzy poszczególnymi stopniami skali szarej wzrastają w postępie geometrycznym. Jak wykazują przeprowadzone badania międzylaboratoryjne, ocena wizualna wykonana nawet przez doświadczonych kolorystów-analizatorów okazuje się mało precyzyjna – średnie odchylenie standardowe wynosić może ponad pół stopnia skali szarej, która określa różnice właśnie co pół stopnia. W celu zobiektywizowania oceny wizualnej i dążąc do precyzyjniejszego określenia kierunku zaobserwowanych zmian dokonano także oceny na podstawie instrumentalnych pomiarów.

Opierając się na pomiarach spektrofotometrycznych wykonano obliczenia całkowitych różnic barwy. Obliczono różnice barwy  $\Delta E^*_{ab}$ . Stwierdzono jednakże, że do zobrazowania dopuszczalnych różnic barwy w sposób bardziej przystający do postrzegania wzrokowego lepiej nadaje się w przypadku badanych próbek wzór  $\Delta E^*_{CMC}$  (1:c). Tu różnice barwy określane są elipsoidami, których półosie reguluje się przez odpowiedni dobór współczynników l oraz c. Samo wyznaczenie różnicy barwy nie informuje o rodzaju i kierunku zmiany, tj. o tym, jakie parametry określające barwę zmieniły się w jaki sposób. W trakcie opracowywania danych stwierdzono, że charakteryzowanie barwy za pomocą współrzędnych układu  $L^*C^*h^*$  najbardziej nadaje się do określania kierunku zmian.

Obliczone różnice barwy próbek porównano też z różnicami określonymi wizualnie według szarej skali.

#### TESTY ROZPUSZCZALNOŚCI – ODWRACALNOŚĆ PO STARZENIU

Ocena przydatności do punktowania badanych materiałów byłaby niekompletna bez sprawdzenia ich rozpuszczalności po starzeniu, warunkującej w dużej mierze możliwość ich usunięcia, czyli tzw. odwracalność. Wykonano uproszczone testy rozpuszczalności. Porównywano skuteczność rozpuszczania warstw z tym samym pigmentem w pełnym tonie i w rozbiale, werniksowaną i nieizolowaną w każdym z zestawów badanych materiałów. Wykonano testy punktowo, nanosząc kroplę rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników o stopniowo wzrastającej polarności i sprawdzając efektywność rozpuszczania w czasie 45 s przez dociśnięcie bibuły<sup>50</sup>. Zastosowano benzynę lakową (Beckers), toluen i aceton w różnych proporcjach objętościowych. Szklane podłoże próbek w pewnym stopniu było czynnikiem ułatwiającym rozpuszczanie, gdyż rozpuszczalniki dłużej utrzymywały się na powierzchni, nie penetrując poza warstwę malarską. W przypadku warstw malarskich na chłonnym podłożu należałoby

<sup>50</sup> Wg metody proponowanej przez R. L. Fellera – C. V. Horie, op. cit., s. 43.

wykonać próby z użyciem kompresów i wtedy oczekiwać bardziej długotrwałego rozpuszczania.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

### PORÓWNANIE CECH UŻYTKOWYCH POSZCZEGÓLNYCH MATERIAŁÓW

Generalnie gotowe farby w tubach miały różną konsystencję, co jest uwarunkowane tak indywidualnymi cechami pigmentów (np. chłonnością spoiwa), jak i zawartością dodatków dyspergujących, stabilizujących i przeciwdziałających zasychaniu. Jedynie farby MSA Golden (w słoiczkach) miały konsystencję identyczną. Zaobserwowano, że niektóre farby RestaurArte i wszystkie testowane farby MSA wymagały kilka razy większej ilości rozpuszczalników, by można było nanosić je pędzlem, niż farby Maimeri. MSA Conservation Paints Golden w zestawieniu z RestaurArte i Restoration Colours Maimeri okazały się najbardziej wydajne i jednocześnie najmniej kryjące.

Farby rozlewne, dające warstwy najbardziej jednorodne w sensie grubości, faktury powierzchni i krycia uzyskano z roztworem Paraloidu B-72. Stosując jako spoiwo roztwór w metoksypropanolu można dłużej manipulować farbą, rozkłada się ona dużo lepiej i równiej niż farba z pigmentów i handlowego spoiwa z polioctanu winylu rozrzedzonego tym samym rozpuszczalnikiem do identycznego stężenia, mimo iż lepkość tego drugiego spoiwa jest niższa. Większą skłonność do tworzenia deformacji powierzchni warstwy malarskiej niż farby z polioctanu winylu wykazały farby mastyksowe Restauro Maimeri i akrylowe MSA Golden, największą – farby ketonowe RestaurArte. Zastosowane rozpuszczalniki, scharakteryzowane na podstawie parametrów rozpuszczalności jako odpowiednie do wszystkich typów żywic występujących w badanych materiałach, najlepiej spełniały swą funkcję w przypadku żywicy Paraloid B-72. Obecność innych rozpuszczalników w gotowych wyrobach (G. Berger's O.F. Inpainting Medium, Restoration Colours Maimeri, RestaurArte, MSA Golden) w połączeniu z dodawanymi przy rozprowadzaniu farb eterami glikolowymi mogła być powodem niezadowolającej rozlewności – skutek szybszego odparowywania lotnych składników mieszaniny i gwałtownie wzrastającej lepkości i być może także pogarszania rozpuszczalności żywicy w roztworze, a w konsekwencji powstania fakturalnych warstw malarskich. Inną przyczyną obserwowanej małej rozlewności w przypadku gotowych farb rozpuszczalnikowych mogły być obecne w farbach dodatki stabilizujące. Cecha ta może być niedogodnością przy wykonywaniu większych uzupełnień oraz przy konieczności uzyskania kryjących warstw o gładkiej powierzchni nawet w małych uzupełnieniach, w innych przypadkach jest bez znaczenia.

Przeprowadzając próby dokonano kilku obserwacji zachowania się poszczególnych pigmentów w testowanych spoiwach i farbach.

Oczywiście mieszając farby ręcznie nie można uzyskać tak jednorodnej dyspersji (in. „roztarcia” wg terminologii stosowanej w normach) pigmentów jak w przypadku gotowych produktów. Te też prezentowały się różnie. W warstwach otrzymanych z farb akwarelowych Rembrandt (Talens) nie zaobserwowano aglomeratów pigmentu — wszystkie pigmenty były dobrze roztarte. Bardzo dobrze roztarte są farby MSA, dobrze — farby Maimeri, najgorzej — RestaurArte. Pigmenty w proszku na ogół dość dobrze pozwalały się zwilżać zarówno roztworem Paraloidu B-72, jak polioctanu winylu. Trudności w roztarciu sprawiała ziemia zielona. W roztworze polioctanu winylu pigment ten tworzył ciągliwe grudki, być może pod wpływem chłonięcia rozpuszczalników spoiwa (w tym zaadsorbowanej wody) przez krzemiany. Z roztworem Paraloidu B-72 tworzył farbę o właściwej konsystencji, lecz mleczną, może wskutek pochłaniania wilgoci. W obu spoiwach po dodaniu ich w większej ilości pigment oddzielał się. Mieszany z bielą tytanową lepiej łączył się ze spoiwem z Paraloidu B-72. Farba ziemia zielona Maimeri mimo dość znacznego rozcieńczenia nie spływała z pędzla — podobnie jak w przypadku pigmentu ziemi zielonej mieszanego z polioctanem winylu. Podobnie zachowywał się kraplak alizarynowy ze spoiwem z Paraloidu B-72.

Flokulaty widoczne jako nierówności powierzchni warstwy farby tworzyła żółcień kadmowa. Pigment ten znany jest z trudności, jakie sprawia przy dyspergowaniu go w spoiwach. W farbach MSA (Golden) w odróżnieniu od pozostałych nie zaobserwowano tej wady. Podczas mieszania pigmentów ze spoiwami flokulowały: ugier, sjena palona, kraplak alizarynowy, w mniejszym stopniu ceruleum i zielen szmaragdowa. Zmieszanie ich z bielą w znacznym stopniu poprawiało rozproszenie cząstek w przypadku, gdy spoiwem był Paraloid B-72, jedynie w przypadku ceruleum i kraplaku większą jednorodność uzyskano w polioctanie winylu. Przy mieszaniu ziemi zielonej z bielą w obu spoiwach rezultat był odwrotny — pojawiły się wyraźne flokulaty.

Tendencję do rozdzielania się w spoiwie, tj. do wypływania w połączeniu z bielą tytanową wykazały zielen szmaragdowa (viridian), ceruleum, sjena palona i ultramaryna z rotworami polimerów. Pigment w farbie ultramaryna w zestawie RestaurArte rozdzielał się od spoiwa w trakcie wysychania (już w warstwie), a przy mieszaniu ultramaryny z bielą zaobserwowano rozdzielanie się i wypływanie bieli — powstawanie smug. W akwarelach podczas mieszania z bielą chińską stwierdzono zauważalną gołym okiem tendencję do rozdzielania się pigmentów i grupowania (flokulacji): ziemi zielonej, alizaryny, ultramaryny.

Zmiany połysku zaobserwowano już w początkowej fazie wysychania warstw malarskich. Zarówno warstwy wykonane ze spoiwem zawierającym Paraloid B-72, jak Mowilith 20 wysychając wyraźnie matowiały. W przypadku warstw z polioctanem winylu utrata połysku wysychającej warstwy była bardziej drastyczna i nastąpiła w ciągu kilku dni. W przypadku warstw

malarskich otrzymanych z Paraloidu B-72 zmatowienie następowało szybciej i wydawało się słabsze w porównaniu z pierwotnym wyglądem warstwy. Bardzo wyraźnie matowiały warstwy z farb RestaurArte, niezależnie czy rozcieńczano je wybraną mieszaniną rozpuszczalników czy — dla porównania — benzyną lakową. Warstwy farb MSA wysychając matowieją w mniejszym stopniu niż farby RestaurArte.

Po powierzchniowym wyschnięciu warstwy malarskie wykazywały różnicowaną plastyczność. Warstwy malarskie z poliocetanem winylu następnego dnia po ich wykonaniu były jeszcze wyraźnie miękkie, uzyskane z farb Maimeri pozostawały dłużej lepkie, plastyczne i wysychały dłużej niż warstwy utworzone ze spoiw mieszanych z pigmentami. Warstwy z farb MSA wysychając też pozostawały długo plastyczne. W przypadku farb RestaurArte jeszcze przed wykonaniem sztucznego starzenia stwierdzono wzrost kruchości warstw nimi wykonanych.

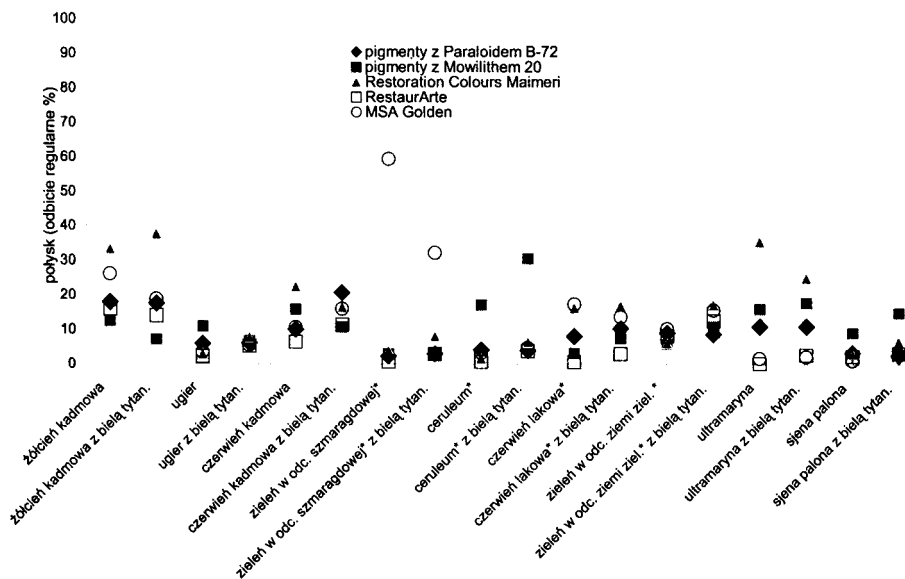
Odrębnym problemem było werniksowanie uzyskanych warstw malarskich. Najłatwiej pozwalały się werniksować pędzlem warstwy akwarelowe oraz z Paraloidem B-72 — z racji nierozpuszczalności w benzynie lakowej (rozpuszczalniku werniksu). Mimo długotrwałego sezonowania warstwy mastyksowe, ketonowe, akrylowe MSA łatwo było uszkodzić. Należałoby werniksować je z rozpylacza. Zaobserwowano ponadto nieznaczne mętnienie powierzchni wyschniętych warstw malarskich farb mastyksowych Maimeri bezpośrednio po zawerniksowaniu, związane prawdopodobnie z pęcznieniem niektórych składników farby. Warstwy ketonowych farb RestaurArte bardzo silnie chłonęły werniks, wymagały wielokrotnego werniksowania, a podczas wysychania werniksu stwierdzono lokalne odpajanie się od podłoża, szczególnie w miejscach o mniejszej grubości warstwy, i związane z tym jaśnienie.

Doświadczenia zdobyte podczas przygotowania farb z mieszanin spoiw rozpuszczalnikowych i pigmentów potwierdzają konieczność dobrego zdyspergowania pigmentów w spoiwie, którego nie można osiągnąć przez zwykłe szybkie wymieszanie na palecie, choć z pewnością użycie pigmentów lepiej rozartych w procesie produkcji i mniej zaglomerowanych znacznie ułatwiłoby łączenie ich ze spoiwem. Obserwacje potwierdziły, że nie tylko pierwotna lepkość spoiwa, lecz także dobór rozpuszczalników wyraźnie zaznacza się w reologii uzyskiwanych farb.

#### OCENA WYGLĄDU WYSCHNIĘTYCH WARSTW MALARSKICH I BŁON ŻYWIC

Oceniano porównawczo takie cechy warstw, jak gładkość powierzchni, zmiany wyglądu po zawerniksowaniu, dokonując obserwacji także pod powiększeniem. Połysk oceniono wizualnie i połyskomierzem, jego wpływ na odbiór właściwości barwnych warstw malarskich oceniono na podstawie spektrofotometrycznych pomiarów barwy.





Il. 1. Porównanie połysku niewerniksowanych warstw malarskich farb rozpuszczalnikowych przed starzeniem

Obserwacje zestawione z oceną połysku potwierdzają wyraźny wpływ stopnia rozdrobnienia pigmentu i jego prawidłowego zdyspergowania w spoiwie na połysk uzyskanych warstw. Warstwy otrzymane z pigmentów ręcznie ucieranych ze spoiwem bez dodatków zapobiegających flokulacji i ułatwiających rozproszenie przedstawiają się pod tym względem gorzej od gotowych produktów, choć nie w przypadku wszystkich pigmentów. Także inne cechy decydujące o fakturze uzyskanej warstwy w większej skali – rozlewność farby i związana z nią łatwość nakładania – czytelnie zaznaczyły swój wpływ przy ocenie połysku. Poza wymienionymi powyżej czynnikami na różnice połysku farb rozpuszczalnikowych wpływał sam rodzaj żywicy, decydujący o charakterze powierzchni uzyskanej warstwy malarskiej oraz w pewnych wypadkach jej ilość w stosunku do pigmentów i wypełniaczy. Zauważalny wpływ miał także rodzaj pigmentu.

Niewerniksowane warstwy malarskie badanych zestawów były matowe lub najwyżej o satynowym połysku (il. 1). Nie można mówić o wyrównanym połysku w obrębie zestawów. Po uśrednieniu wyników pomiarów w porządku malejącego połysku następują: warstwy malarskie Restoration Colours Maimeri, warstwy z pigmentów z poliocetanem winylu, z pigmentów z Paraloïdem B-72 oraz z farb MSA Golden i jako ostatnie farby RestaurArte – najbardziej

matowe. Nieco wyższy średni połysk farb mastyksowych Maimeri tłumaczy się bardzo dobrym zdyspersowaniem (roztarciem) pigmentów i właściwościami żywicy mastyksowej — jej niskocząsteczkową budową i wyższym od wielkocząsteczkowych akrylanów i polioctanu winylu współczynnikiem załamania światła. Wyższy połysk warstw malarskich z Mowilithem 20 w porównaniu z Paraloidem B-72 wynika również z ilości zastosowanych spoiw w stosunku do pigmentów, i z cech samych żywic. Masa cząsteczkowa Mowilithu 20 jest niższa od Paraloidu B-72, jego cząsteczki mają więc możliwość „ulożyć się” bardziej gładko w wysychającej warstwie. Silna matowość warstw malarskich otrzymanych z farb ketonowych RestaurArte zapewne tylko częściowo może być wyjaśniona niejednorodnym zdyspersowaniem stałych składników farby. Z racji zawartości żywicy ketonowej — niskocząsteczkowej i o wyższym współczynniku załamania światła — można by spodziewać się większego połysku. Wpływ na bardzo matowe wysychanie tych farb (także w benzynie lakowej o średniej lotności) mają przypuszczalnie inne, niezidentyfikowane dodatki w nich zawarte.

Warstwy zawierające pigmenty barwne zmieszane z białym miały najczęściej wyższy połysk od warstw z tych samych pigmentów bez tej domieszki, gdyż połączenie z bielą powodowało bardziej jednorodne rozproszenie. Wyjątkiem są czerwień kadmowa i ultramaryna Maimeri. W warstwach z Paraloidem B-72 różnice są niewielkie.

Pokrycie próbek warstw malarskich werniksem w pewnym zakresie zniwelowało różnice połysku występujące w przypadku warstw niewerniksowanych — podniosło połysk w różnym stopniu, zależnie od rodzaju żywicy werniksu i grubości naniesionej warstwy. Nie nastąpiło jednak „wyrównanie połysku” w obrębie stosowanej palety danego zestawu do tego samego poziomu. Większe szanse na wyrównanie połysku przy kilkukrotnym werniksowaniu najbardziej matowych warstw dał werniks ketonowy z racji niskocząsteczkowej budowy żywicy (il. 3: zieleń szmaragdowa, ceruleum). Ogólnie warstwy malarskie, które charakteryzował niski połysk przed werniksowaniem, zawierające określone pigmenty, pozostają najmniej błyszczące także po werniksowaniu (zwłaszcza werniksem akrylowym) — np. warstwy zawierające ugier, sjenę paloną, zieleń szmaragdową, ziemię zieloną, ceruleum. Zawerniksowanie powoduje także inny odbiór cech barwnych próbek, co jest zjawiskiem powszechnie znanym i obserwowanym w malarstwie i konserwacji. Generalnie warstwy kryjące prezentowały mniejsze zmiany barwne (w przypadku laserunkowych trudno je oceniać z racji oddziaływania podłoża). W obrębie badanych zestawów średnio najmniejsze różnice po werniksowaniu odnotowano w warstwach zawierających spoiwa akrylowe. W przypadku półmatowych warstw malarskich pokrycie ich werniksem akrylowym spowodowało na ogół nieznaczne nasycenie ich barwy i jednocześnie wrażenie nieznacznego pociemnienia — w niektórych przypadkach warstw z Paraloidem B-72, w warstwach farb MSA i Maimeri potwierdzone pomiarowo. Pomiar spektrofotometryczny warstw z polioctanem winylu zawerniksowanych werniksem ketonowym wykazały, że w przypadku dużej zmiany połysku następującej wskutek zawerniksowania ta zależność nie jest

prawidłowością — duże odbicie lustrzane może powodować jednocześnie wrażenie pojaśnienia.

#### OCENA ROZPUSZCZALNOŚCI POSTARZONYCH WARSTW

Spośród błon żywic postarzonych oddzielnie (niepigmentowanych i nie naniesionych jako izolacja na warstwy malarskie) najłatwiej pęczniał i pozwalał się usuwać Paraloid B-72 — w benzynie z dodatkiem toluenu (50 : 50). Pliocctan winylu Mowilith 20 (w formie spoiwa Gustav Berger's Original Formula PVA Inpainting Medium, CTS) wymagał większego dodatku toluenu. Nieco trudniej zachodziło rozpuszczanie werniksu akrylowego (Rembrandt Varnish Glossy, 114, Talens), który w powyższej mieszaninie tylko pęczniał, a rozpuszczał się w toluenie. Werniks ketonowy (Gustav Berger's Original Formula BEVA Finishing Varnish, CTS) był łatwiej rozpuszczalny od damarowego, oba wymagały jednak już bardziej polarnych mieszanin toluenu z acetonem (25 : 75). Wydaje się, że niepigmentowane, cienkie warstwy spoiw akrylowego i z pliooctanu winylu rozpuszczały się nieznacznie trudniej niż pigmentowane, grubości warstw nie były jednakowe, więc osąd nie jest miarodajny. Określenie, czy istnieje tu ogólna prawidłowość i jaki wpływ mają poszczególne pigmenty, wymagałoby wykonania szeregu dalszych prób na większych powierzchniach i w próbkach o zbliżonej grubości.



Najłatwiej rozpuszczalne spośród badanych okazały się akrylowe farby rozpuszczalnikowe MSA Conservation Paints (Golden), które nie utraciły rozpuszczalności w benzynie lakowej. Rozpuszczalność pozostałych postarzonych warstw malarskich zawierających spoiwa syntetyczne okazała się bardzo zbliżona — warstwy zawierające Paraloid B-72 i ketonowe złożone z farb RestaurArte dobrze rozpuszczały się w tym samym czasie w identycznej mieszance benzyny i toluenu z przewagą tego ostatniego (25 : 75), z wyjątkiem bieli, która wymagała bardziej polarnych mieszanin. Ta sama mieszanka powodowała wolniejsze rozpuszczanie warstw malarskich ze spoiwem z polioc-tanu winylu. Najtrudniej rozpuszczalne były postarzone warstwy malarskie z farb mastyksowych Restauro (Maimeri). Wymagały najbardziej polarnej ze stosowanych mieszanin — toluenu z przewagą acetonu (25 : 75), w której nie rozplływały się ani nie pęczniały w tak wyraźny sposób jak poprzednie i w celu usunięcia wymagały dodatkowo tarcia lub kilkakrotnego nanoszenia rozpuszczalnika. Warstwa samej bieli rozpuszczała się najbardziej opornie.

Powyższe rezultaty testów dotyczą warstw malarskich nie izolowanych werniksem. Werniksowanie, jak można się spodziewać, wpłynęło na rozpuszczalność warstw malarskich. Werniks może chronić warstwy malarskie m.in. przed zmianami prowadzącymi do utraty rozpuszczalności spoiwa, ale zarazem jego rozpuszczalność może też ulec ograniczeniu w stopniu utrudniającym usunięcie uzupełnień. Warstwy malarskie z mastyksowych farb Maimeri zaizolowane werniksem akrylowym były łatwiej usuwalne w porównaniu z nie posiadającymi izolacji (toluen i aceton 75 : 25). Akrylowe warstwy malarskie złożone z farb MSA i z Paraloidu B-72 z pigmentami pokryte werniksem akrylowym rozpuszczały się trudniej niż nie izolowane (benzyna lakowa i toluen 25 : 75, w przypadku Paraloidu B-72 różnica polegała na nieco dłuższym czasie rozpuszczania w tej samej mieszance rozpuszczalników). W warstwach z farb MSA zaizolowanych werniksem odnotowano różnicę szybkości rozpuszczania między próbkami zawierającymi dodatek bieli i bez bieli — warstwy z bielą rozpuszczały się nieznacznie wolniej, ale w tym samym zestawie rozpuszczalników. Rozpuszczalność warstw z farb ketonowych RestaurArte izolowanych tym samym werniksem akrylowym i nie izolowanych była podobna, z wyjątkiem warstwy bieli tytanowej — werniksowana rozpuszczała się łatwiej. Warstwy malarskie z pigmentów ze spoiwem z polioc-tanu winylu zaizolowane werniksem ketonowym były trudniej rozpuszczalne niż nie posiadające izolacji (w toluenie).

Rozpuszczalność postarzonych warstw malarskich z farb akwarelowych izolowanych werniksem — na powierzchni akrylowym, w międzywarstwie damarowym — przedstawiała się odmiennie z racji heterogenicznej budowy tych warstw, zawierających jednocześnie gumę i żywice. Mieszaniny rozpuszczające opisane wyżej warstwy malarskie w przypadku akwarelowych powodowały jedynie ich pęcznienie i ułatwiały usunięcie mechaniczne, najskuteczniej, gdy stosowano mieszaniny bardziej polarne (toluen z acetonem 25 : 75). Zastosowanie naprzemiennie mieszanin mniej polarnych i wody w postaci kompresu pozwala ograniczyć stosowanie silnie polarnych rozpuszczalników

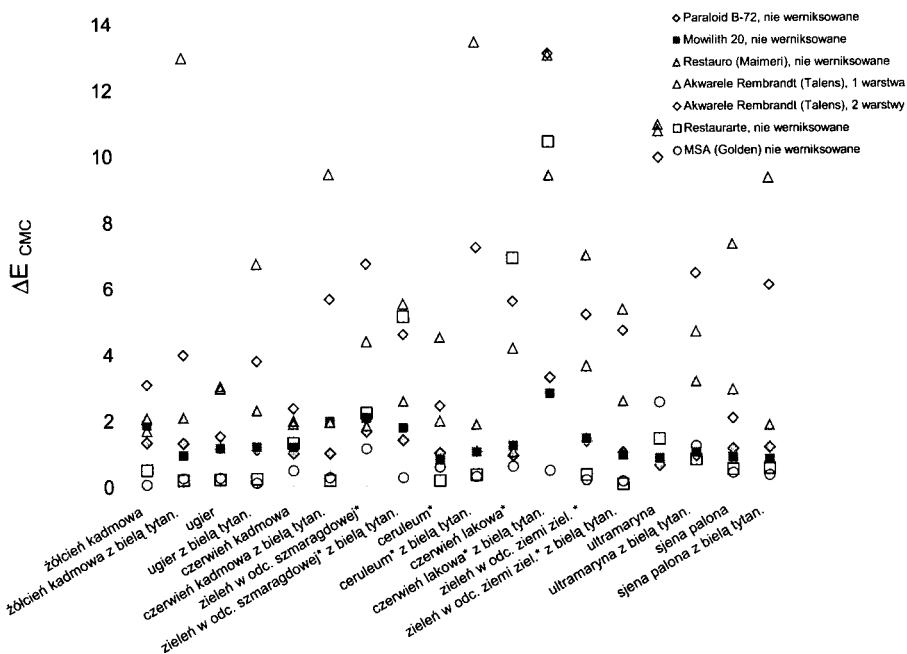
organicznych, co znajduje potwierdzenie w doświadczeniach z własnej praktyki konserwatorskiej. Zachodzi wówczas stopniowe spęcznianie i naruszanie warstw punktowań, które trzeba usunąć mechanicznie.

Warstwy malarskie wykonane z poddanych badaniom materiałów polecanych do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej w wyniku starzenia w Xenoteście nie stały się nieodwracalne, choć najczęściej w różnym stopniu utraciły początkową rozpuszczalność. Największe ograniczenie rozpuszczalności nastąpiło w przypadku farb mastyksowych Restauro Maimeri. Oznacza to konieczność stosowania silniej działających rozpuszczalników i tarcia powierzchni. W przypadku uzupełnień wykonywanych tymi farbami na oryginalnej warstwie malarskiej, tzn. w jej powierzchniowych ubytkach, tzw. przetarciach, usuwanie punktowań może zagrażać oryginalnej warstwie, jeśli izolacja naniesiona przed punktowaniem nie stanowi wystarczającej bariery. Najczęściej obawy konserwatorów dotyczą farb o spoiwach syntetycznych, te jednak, poddane starzeniu w takich samych warunkach, okazały się łatwiej usuwalne, a akrylowe farby rozpuszczalnikowe MSA (Golden) zachowały rozpuszczalność w rozpuszczalniku zalecanym do ich roztwarzania – benzynie lakowej. Rodzaj werniksowej izolacji punktowań, nanoszonej najczęściej bezpośrednio po ich ukończeniu, więc dobrze z nimi zespolonej, może w widoczny sposób wpływać na odwracalność uzupełnień. Przeprowadzone testy wykazały, że nie można określać odwracalności danych farb nie biorąc pod uwagę, czym będą izolowane.

#### OCENA ZMIAN BARWY I POŁYSKU PO STARZENIU

Zastosowane w badaniach warunki starzenia można w przybliżeniu oszacować na około 100 lat ekspozycji w prawidłowych warunkach muzealnych dla malarstwa sztalugowego, tj. przy oświetleniu o natężeniu nie przekraczającym 150 luksów i przy świetle filtrowanym przez szyby oraz stabilnej temperaturze i wilgotności. W przypadku zastosowania podczas ekspozycji filtrów zupełnie odcinających UV rokowania dotyczące trwałości w czasie badanych materiałów będą oczywiście jeszcze korzystniejsze, natomiast przy oświetleniu silniejszym, bardziej długotrwałym czy o innej charakterystyce widmowej (z większym udziałem ultrafioletu) przewidywania muszą być mniej optymistyczne. Podczas starzenia w Xenoteście skutek przyjęcia przez próbki w krótkim czasie bardzo dużej globalnej dawki promieniowania przebieg zachodzących zmian może być nieco inny niż w warunkach naturalnych, co nie zmienia faktu, że ta metoda przyspieszonego starzenia w świetle dotychczas najlepiej z nimi koreluje.

Materiały, które w warunkach badania wykazały zmianę nie większą niż 4 stopień wizualnej szarej skali, tj. zmianę wzorców niebieskich (ISO R 105) 8–7, a w ocenie barwometrycznej  $\Delta E^*_{CMC}$  poniżej 2,5, uznano za bardzo

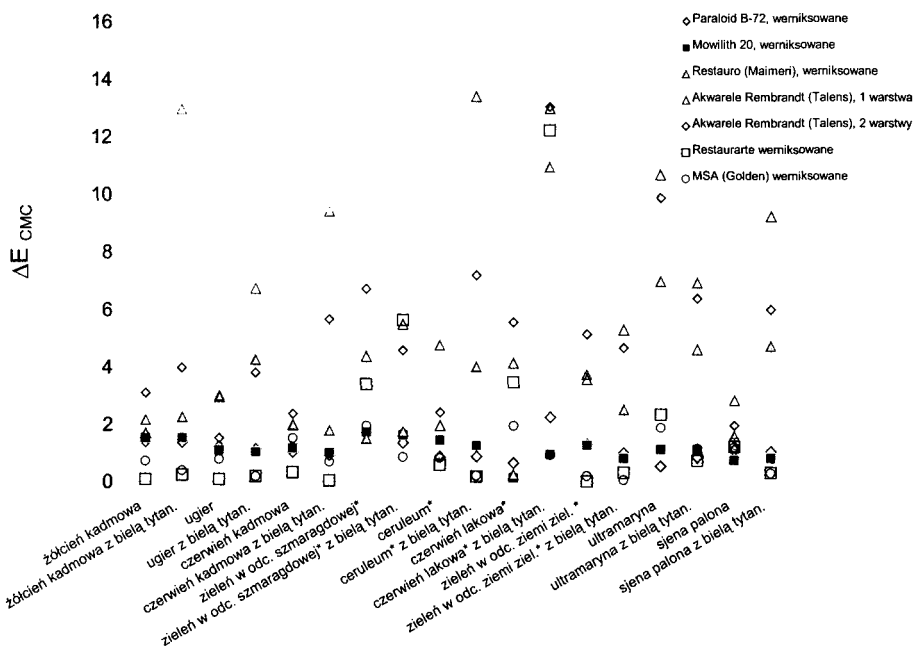


Il. 3. Porównanie zmian barwy niewerniksowanych zestawów postarzonych warstw malarskich ocenionych na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych

odporne na działanie światła<sup>52</sup>. Materiały, których zmiany zostały oszacowane na stopień 3–4 i 3 skali szarej, co odpowiadało zmianom między wzorcem niebieskim 7 a 6 (powyżej 6), zaliczono do stabilnych, w ocenie barwometrycznej osiągnęły maksymalną wartość  $\Delta E_{CMC}$  nieznacznie powyżej 3. Materiały średnio trwale wykazujące w postarzonych warstwach malarskich zmianę porównywalną z wzorcami niebieskimi 6 do > 3 (co w skali szarej odpowiadało kontrastom od 3 do 1) należałoby już uznać za nietrwałe i tym samym niewskazane do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej. Niemal w każdym z przypadków zauważalnych zmian barwy zaobserwowano je już w trakcie cyklu starzeniowego, co oznacza, że mniejsza odporność optyczna tych materiałów ujawni się także w krótszym czasie ekspozycji.

Porównanie wyglądu postarzonych próbek niepigmentowanych błon żywic syntetycznych potwierdza wysoką stabilność obu. Nieznacznie wyższe wartości  $E^*$  dla Paraloidu B-72 są skutkiem silniejszego zmatowienia błon tej żywicy. Obecne w spektrum lampy ksenonowej przy imitacji warunków „światła z za

<sup>51</sup> R. L. Feller, R. Johnston-Feller, *Continued investigation involving the ISO Blue-Wool Standards of Exposure*, [w:] *ICOM Committee, 6th Triennial Meeting*, Ottawa 1981, 81/18/1, s. 2. Klasyfikacja stabilności fotochemicznej Fellera zamieszczona jest też w pracy: M. Roznerska, T. Malinowska, op. cit., s. 55.



II. 4. Porównanie zmian barwy werniksowanych zestawów postarzonych warstw malarskich ocenionych na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych

szyby” promieniowanie z zakresu bliskiego ultrafioletu (320–400 nm) w przypadku Paraloidu B-72 powoduje jego depolimeryzację i matowienie może być optycznym rezultatem tego procesu. Bezpośrednio po starzeniu w Xenoteście nie stwierdzono zauważalnego w warunkach naturalnych szarzenia warstw wykonanych ze spoiwem G. Berger’s Original Formula Inpainting Medium zawierającym polioctan winylu Mowilith 20. Warunki w komorze Xenotestu, choć drastyczne z punktu widzenia dawki napromieniowania, pod względem zawartości pyłów w powietrzu należą raczej do lepszych niż spotykane w rzeczywistości — powietrze, którym chłodzona jest komora, pozbawiane jest pylistych zanieczyszczeń przez filtr. W przypadku ekspozycji muzealnej odbywa się to jedynie w pomieszczeniach posiadających zewnętrzny system klimatyzacji. W trakcie kilkuletniego przechowywania próbek, już po zakończeniu przyspieszonego starzenia, potwierdzono jednak niekorzystną przy użytkowaniu w konserwacji cechę spoiwa z polioctanu winylu — jego miękniecie w temperaturze pokojowej w okresie letnim i związaną z tym podatność na zarysowanie i trwałe zabrudzenie powodujące szarzenie.

Spośród ocenianych werniksów zgodnie z przewidywaniami najstabilniejszy barwnie okazał się akrylowy zawierający polimetakrylan izobutyłu (Acrylic Varnish Glossy, 114 Talens), następnie ketonowy (policykloheksanonowy



G. Berger's Original Formula BEVA Finishing Varnish), najmniej – damarowy – oba ostatnie poźółkły, przy czym damarowy silnie zmatowiał. Werniks akrylowy zmatowiał w większym stopniu niż ketonowy i mniejszym niż damarowy (il. 2). Naniesiony w grubszej warstwie na część próbek farb RestaurArte po poddaniu starzeniu spowodował zauważalne ocieplenie ich barwy – prawdopodobnie wskutek poźółknięcia nielotnych frakcji oleju terpentynowego stosowanego oprócz benzyny w handlowym produkcie i przypuszczalnie także wskutek jego oddziaływania na żywice.

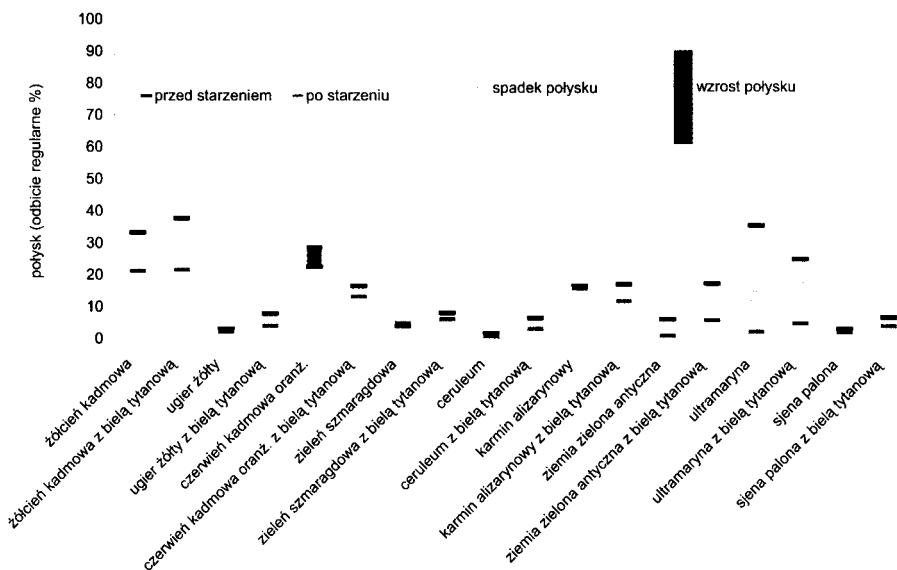
Biele występujące w zestawach warstw malarskich zasługują na odrębne omówienie. Na wstępie oceny zaznaczyć należy, iż rodzaj białego pigmentu użytego w zestawach decydująco wpłynął na rezultaty starzenia. Aktywność fotochemiczna tlenku cynku (i w pojedynczym przypadku tlenku tytanu anatazu) niekorzystnie wpłynęła na zachowanie się zawierających go warstw akwarel i warstw farb mastyksowych Maimeri, wywołując degradację spoiw i kredowanie międzywarstwowe. Ich optycznym objawem było bielenie barwnych warstw. Pigmenty te mogą więc stanowić zagrożenie trwałości tworzonych z ich udziałem warstw malarskich<sup>52</sup>.

Warstwy zawierające pigment biel tytanowa rutyl w spoiwach z Paraloidu B-72 i polioctanu winylu (Mowilith 20) uzyskały najwyższą ocenę – wizualnie się nie zmieniły, zmiana rejestrowana instrumentalnie jest pomijalna, zmatowiały tylko – bardziej w warstwie z Paraloidem B-72 i w obu warstwach werniksowanych (werniksem akrylowym). W gotowych farbach pigment dwutlenek tytanu rutyl w czystej postaci występował tylko w MSA Golden i ta farba zachowała się najlepiej – podobnie jak opisany wyżej pigment w spoiwie akrylowym. Warstwa farby „biel tytanowa” RestaurArte zawierająca biel tytanową rutyl z kredą była żółtawa już przed starzeniem i po starzeniu w Xenoteście jej żółtawy odcień nieznacznie się pogłębił, nieco silniej w warstwie werniksowanej (werniksem akrylowym). Izolowane werniksem warstwy farby mastyksowej „biel tytanowa” (Restauro Maimeri), zawierające biel tytanową rutyl z bielą cynkową, w wyniku starzenia zmatowiały i poźółkły. Próbką tej farby bez izolacji wykazuje nieznaczne tendencje do żółknięcia i jednoczesnego jaśnienia.

Na osobną wzmiankę zasługują też spostrzeżenia odnośnie do niebieskiej ultramaryny. Zmian barwy nie dostrzeżono jedynie w warstwach, gdzie spoiwem był Paraloid B-72 i polioctan winylu, użyte w obu wypadkach z dużym nadmiarem. Pomiarowo stwierdzono jednak i w tych warstwach zmiany nasycenia barwy. Zmiany tego typu były większe w pełnym tonie – z wyjątkiem warstw akrylowych – i silniejsze od innych zmian (jasności czy odcienia). Najintensywniej wystąpiły w farbach Restauro Maimeri. Ultramaryna syntetyczna jest powszechnie uznana za pigment bardzo stabilny

<sup>52</sup> Co potwierdzono w dotąd niepublikowanych odrębnych badaniach tego zagadnienia na sztucznych próbkach. Wstępne badania i teoretyczne wyjaśnienie tego typu zbieżeń naświetlono w: E. Szmít-Naud, *Analiza przykładów zabeleń retuszy konserwowanych obrazów sztalugowych w polskich zbiorach*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XXXII, Toruń 2002, s. 187 – 209.

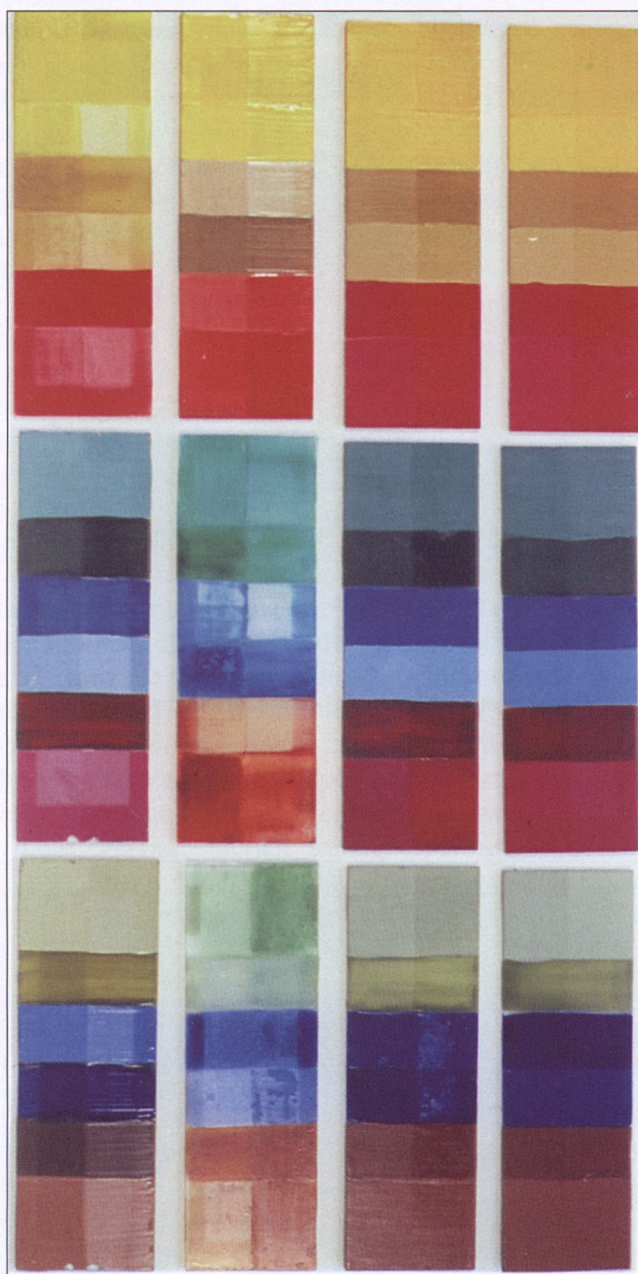




II. 5. Zmiany połysku niewerniksowanych warstw malarskich z Colori per Restauro Maimeri po starzeniu

w świetle. Zaobserwowanych i stwierdzonych pomiarowo zmian nie można jednak wiązać wyłącznie ze spoiwochłonnością ultramaryny i małą trwałością spoiw. Stwierdzono je nie tylko w warstwach zawierających spoiwo mastyksowe czy ketonowe, gdzie za powód można by uznać powstawanie kwaśnych produktów degradacji tych żywic, ale i w warstwach z poliocetanem winylu i akrylowych, zarówno w izolowanych, jak i nieizolowanych werniksem. Zmianie nasycenia towarzyszyła niezależnie od spoiwa, w którym pigment się znajdował, zmiana odcienia z niebiesko-fioletowego na bardziej niebieski. Instrumentalnie stwierdzona jako większa, w pełnym tonie lepiej widoczna jest w rozbialach, zwłaszcza w farbach mastyksowych Maimeri, ketonowych RestaurArte i akrylowych MSA. Brak dotychczas wyjaśnienia tego zjawiska. Przypuszczalnie zmiany barwy ultramaryny są wynikiem jej oddziaływań ze spoiwami. W przypadku farby „ultramaryna” RestaurArte zmianę można też wiązać z odbarwieniem czerwonego barwnika, którym pigment jest modyfikowany.

Po starzeniu najmniejsze tendencje do zmiany walorów optycznych, czyli rozpatrywanych łącznie połysku i barwy, wykazały trzy spośród badanych zestawów: warstwy z pigmentów zmieszanych z Paraloidem B-72, ze spoiwem z poliocetanu winylu Mowilith 20 oraz warstwy utworzone z rozpuszczalnikowych farb akrylowych MSA Conservation Paints Golden zawierających polimetakrylan n-butyłu (fot. 1, 2). Poszczególne warstwy malarskie z tych zestawów

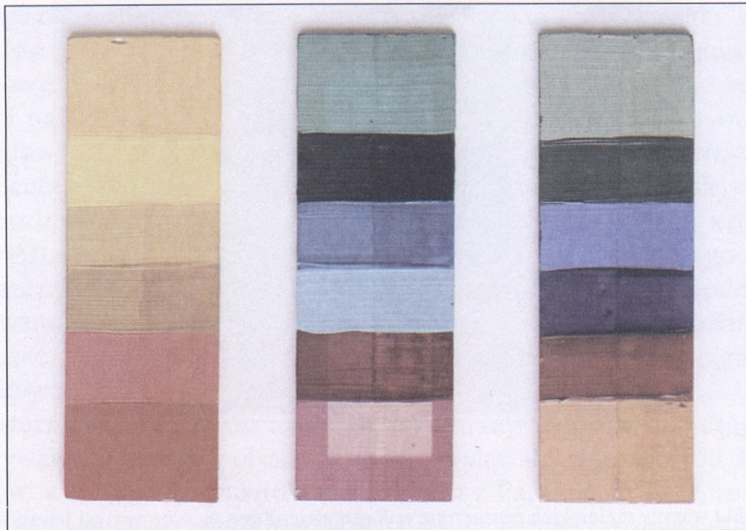


Fot. 1. Próbki warstw malarskich postarzone w Xenoteście. Zestawy pionowo od lewej: 1 – farby mastyksowe (Restauro, Maimeri), 2 – akwarele (Rembrandt, Talens), 3 – pigmenty (Kremer) rozarte z polioctanem winylu, 4 – z Paraloidem B-72. Połowa powierzchni próbek werniksowana, w przypadku akwarel – układ jedno- i dwuwarstwowy





Fot. 2. Próbkki warstw malarskich farb akrylowych MSA Golden postarzone w Xenoteście



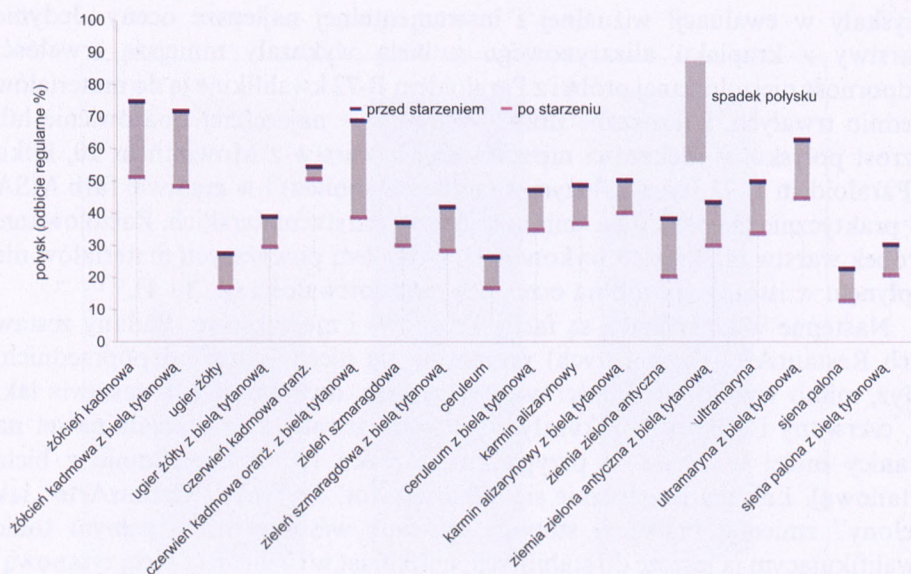
Fot. 3. Próbkki warstw malarskich farb ketonowych (RestaurArte) postarzone w Xenoteście

uzyskały w ewaluacji wizualnej i instrumentalnej najlepsze oceny. Jedyne warstwy z kraplaku alizarynowego z bielą wykazały mniejszą trwałość. Odporność niez izolowanej próbki z Paraloidem B-72 kwalifikuje ją do materiałów średnio trwałych. Nieznaczne zmiany połysku – najczęściej zmatowienie lub wzrost połysku w większości niez izolowanych warstw z Mowilithem 20, kilku z Paraloidem B-72 (tych z dużym nadmiarem spoiwa) i w zestawie farb MSA – praktycznie nie powodują zmiany wyglądu warstw malarskich. Zaizolowanie próbek warstw malarskich wykonanych z użyciem powyższych materiałów nie wpłynęło w istotny sposób na ocenę ich światłotrwałości (il. 3 i 4).

Następne w klasyfikacji są farby ketonowe i mastyksowe. Badany zestaw farb RestaurArte (ketonowych) prezentuje się nieco gorzej od poprzednich, gdyż, mimo wysokiej trwałości większości farb, dwa zawarte w zestawie laki – czerwony i zielony – okazały się średnio trwałe, a w rozbiele nawet na granicy małej trwałości w przypadku kraplaku (tj. w mieszaninie z bielą tytanową). Lak ten drastycznie się odbarwił (fot. 3). Farba RestaurArte „lak zielony” zmieniła barwę w stopniu wyraźnie widocznym, w pełnym tonie kwalifikującym ją jeszcze do stabilnych, natomiast w rozbiele (z bielą tytanową) zmiana jest większa i przesuwa ocenę już do kategorii średnio trwałych. Nastąpiła zmiana odcienia na bardziej niebieski i wzrost nasycenia, a w rozbialach także rozjaśnienie. Analizując krzywe odbicia badanej warstwy stwierdzono, że zmiany te nie są związane z kredowaniem, lecz z utratą właściwości barwnych składników farby zawierającej mieszaninę zielonych laków o różnej światłotrwałości i najprawdopodobniej także żółci strontową. Obecność w farbie wypełniacza barytu, nieekranującego a dobrze rozpraszającego światło wewnątrz błony, zapewne potęguje zniszczenia. Werniksowanie warstw uzyskanych z farb RestaurArte może wpłynąć na ich zmiany optyczne w procesie starzenia w większym stopniu niż w pozostałych badanych przypadkach z tej racji, że warstwy te, bardzo matowe i chłonne, potrzebują w celu zaizolowania większej ilości werniksu niż pozostałe.

Farby mastyksowe zestawu Colori per Restauro Maimeri w większości można zaliczyć do stabilnych, kilka jednak nawet bez dodatku bieli (czyli w stanie bardziej odpornym na zmiany) plasuje się wśród materiałów o średniej trwałości: ceruleum, ultramaryna, ugień żółty, ziemia zielona. Ta ostatnia pociemniała, utraciła nasycenie i zmieniła odcień na brązowy. Farba karmin alizarynowy w tym zestawie natomiast należy do materiałów z pogranicza średnio i mało trwałych, co ujawnia się w rozbiele. Farby restauratorskie Maimeri charakteryzuje rzutuująca na ich wygląd mniejsza odporność spoiwa, skłonność do kredowania, co ujawniają m.in. większe zmiany warstw w pełnym tonie w przypadku braku izolacji odporniejszym werniksem. Widoczna jest także skłonność do zmian odcienia, gdy farby zawierają pigmenty o wysokiej spoiwochłonności. Pośrednio na mniejszą odporność spoiwa wskazuje zachowanie warstw farb barwnych zmieszanych z farbą „biel tytanowa”, składającą się z bieli tytanowej i cynkowej. Zarazem jej obecność w badanym zestawie decyduje o gorszych efektach starzenia





Il. 6. Zmiany połysku werniksowanych warstw malarskich z Colori per Restauro Maimeri po starzeniu

tegoż w porównaniu z wyżej przedstawionymi (fot. 1). Zaizolowanie warstw farb Restauro Maimeri werniksem akrylowym nie wpłynęło w sposób decydujący na klasyfikację światłotrwałości poszczególnych farb, wyłączywszy niektóre przypadki zbieleń, bardziej intensywnych w izolowanych warstwach. W werniksowanych warstwach zmatowienie nastąpiło w całym zestawie dość jednorodnie (il. 5 i 6).

Badany zestaw artystycznych farb akwarelowych Rembrandt Talensa testowany w jednej i dwu werniksowanych warstwach w ewaluacji odporności na starzenie pod wpływem światła zostanie przytoczony jako ostatni, ponieważ rozpatrywany jako całość na tle pozostałych zestawów optycznie przedstawia się najmniej stabilnie (fot. 1.) Duża tendencja do zmian barwnych zaistniała przede wszystkim w warstwach farb zmieszanych z białą, którą w tym wypadku była tzw. *chinese white*, czyli cynkowa, zastosowana z racji braku bieli tytanowej w dostępnej palecie. Warstwy zawierające tę biel zmieniły się w stopniu klasyfikującym je na granicy średniej lub już w kategorii małej trwałości. Warstwy malarskie uzyskane z farb chromatycznych nie zawierających dodatku bieli w swym składzie i nie mieszanych z białą chińską zachowały się znacznie lepiej – mieszczą się wśród materiałów bardzo stabilnych. Niska ocena uzyskana w rozbiatach z białą cynkową nie może więc automatycznie dyskwalifikować pojedynczych farb. Ustalenie, jaka jest trwałość barwnych farb akwarelowych w niepełnym tonie, wymagałoby wykonania kolejnych

badan z użyciem bieli niepowodującej kredowania. Charakterystyczne odbarwienie — płowienie w rozbiale przy dobrym zachowaniu w pełnym tonie dotyczy tylko warstwy z kraplakiem alizarynowym. Wynik badania starzeniowego wskazuje na to, iż przy zastosowaniu akwarel jako środka do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej należałoby wykluczyć z palety biel chińską i liczyć się z możliwością zbielenia przy stosowaniu farb zawierających w swym składzie dodatki bieli cynkowej (jak np. w akwarelowej „ultramarynie kobaltowej” Talensa). Wadą, którą ujawniło przeprowadzone przyspieszone starzenie pod wpływem światła, jest pękanie i odspajanie się akwarelowych próbek o układzie dwuwarstwowym, wynikłe ze złej adhezji akwareli do werniksu i utraty elastyczności. Połysk i nasycenie warstw akwarelowych uległy w związku z tym pogorszeniu.

Przeprowadzone obserwacje poparte analizą danych pomiarowych dowiodły namacalnie, że zawarte w badanych próbkach pigmenty, których światłotrwałość standardowo jest określana jako doskonała lub dobra, mogą wykazywać tendencję do zmian w warstwach malarskich, zależną nie tylko od rodzaju spoiwa. Na ich zachowanie ma wpływ stężenie pigmentu, tj. zastosowanie go w pełnym czy słabszym tonie osiąganym np. przez dodatek bieli (w badanych przypadkach bieli tytanowej i cynkowej) czy wypełniaczy. Te dodatki, czasem zawarte już w gotowym handlowym produkcie, mogą potęgować zmiany właściwości barwnych pigmentów o mniejszej odporności lub katalizować destrukcję substancji błonotwórczych warstw malarskich i werniksów.

## PODSUMOWANIE

Rezultaty badań zestawów kilku polecanych współcześnie materiałów do retuszu konserwatorskiego potwierdzają, że jest możliwe uzyskanie trwałych optycznie, usuwalnych uzupełnień z ich udziałem. Żadnego z zestawów ostatecznie nie wyeliminowano w całości, a poznanie mankamentów i zalet uzyskiwanych z nich warstw malarskich oraz oszacowanie ich trwałości w procesie starzenia pozwoli na trafniejszy wybór tych środków do określonych zastosowań.

Stwierdzono, że największą trwałość optyczną po starzeniu pod wpływem światła wykazały zestawy akrylowych warstw malarskich — z farb MSA Conservation Paints (Golden), z pigmentów z Paraloidem B-72 oraz warstwy zawierające pigmenty z polioctanem winylu Mowilith 20. Farby uzyskiwane z roztworów powyższych żywic syntetycznych mieszanych z pigmentami wydają się, przy odpowiednim ich przygotowaniu, dobrą alternatywą dla innych materiałów, choć ich prawidłowe stosowanie wymaga początkowo od konserwatora większej dyscypliny. Przy odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach i stężeniu żywicy następuje bardzo niewielka zmiana połysku, jasności oraz nasycenia barwy w trakcie wysychania w warstwach akrylowych, a we wszystkich trzech rodzajach warstw — po werniksowaniu. Jest to istotna zaleta, znacznie

ułatwiająca osiągnięcie pożądanego efektu końcowego podczas uzupełniania ubytków warstwy malarskiej. Możliwość uzyskania z Paraloidem B-72 rozlewnej farby pozwalającej na stworzenie warstwy o powierzchni gładziej w porównaniu z innymi wskazuje na przydatność tej techniki do uzupełniania np. większych ubytków płaskich partii obrazów. Można z powodzeniem stosować powyższe materiały i do uzupełnień ubytków warstw malarskich obrazów wykonanych *alla prima* i w obrazach wykonanych techniką wielowarstwową do wykończenia punktowań na np. akwarelowym podmalowaniu. Pamiętając o różnicy współczynników załamania światła tych żywic i warstw olejnych efekt „emaliowych” powierzchni należałoby uzyskiwać ograniczając grubość akrylowego wykończenia i odpowiednio dobierając werniks końcowy. Werniksowanie warstw wykonanych z Paraloidem B-72 nie powoduje ich rozmywania, co także jest istotną zaletą. Poddane starzeniu warstwy malarskie zawierające powyższe żywice syntetyczne nie stały się nieodwracalne, czego na ogół obawiają się konserwatorzy. To farby Restoration Extrafine Varnish Colours Maimeri okazały się najtrudniej rozpuszczalne po starzeniu, a także, podobnie jak ketonowe RestaurArte mniej stabilne optycznie niż sądzono na podstawie wcześniejszych badań i bardziej kłopotliwe w użytkowaniu. Z racji zawartości w ich spoiwach niskocząsteczkowych żywic i ich współczynników załamania światła zbliżonych do starych warstw olejnych nie trzeba wykluczać tych farb z konserwatorskiej palety – jednakże po usunięciu nieodpowiednich farb i ograniczeniu stosowania do powierzchni kitów, gdzie pogorszenie rozpuszczalności nie będzie stanowiło zagrożenia dla oryginalnej warstwy malarskiej. W przypadku farb Rembrandt Watercolours Artist's Quality Extra Fine (Talens, Holandia) postarzone werniksowane warstwy pozostają usuwalne, choć trudniej niż się powszechnie uważa. Przy zastosowaniu do uzupełniania ubytków oprócz wyeliminowania nieodpowiednich farb z palety (zawierających biele cynkową i tytanową anataz) celowe wydaje się zminimalizowanie liczby nakładanych na siebie, izolowanych warstw.