

Ciabach, Jerzy

Fotooksydacyjne starzenie się powłok werniksu końcowego Rembrandt S.3 firmy Talens

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15 (189), 23-32

1990

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Jerzy Ciabach

FOTOOKSYDACYJNE STARZENIE SIĘ POWŁOK WERNIKSU KOŃCOWEGO REMBRANDT S. 3 FIRMY TALENS

Zarys treści. Praca dotyczy fotooksydacyjnego starzenia się żywic sztucznych pod wpływem promieniowania z zakresu bliskiego nadfioletu. Przedmiotem badań były zmiany zachodzące w powłokach werniksu końcowego firmy Talens opartego na żywicy cykloheksanonowej. Badano przyrosty masy, zmiany rozpuszczalności w benzynie lakowej, toluenie i acetonie, zmiany pojawiające się w widmie IR oraz zmiany twardości powierzchniowej. Wnioski końcowe podkreślają fakt, że żywica cykloheksanonowa — słusznie uznawana za odporną na sieciowanie — łatwo traci rozpuszczalność w benzynie lakowej i w toluenie wskutek fotooksydacji (wzrostu polarności cząsteczek).

Werniksy końcowe używane są z dwóch powodów: po pierwsze, wytworzona warstwa działa optycznie, uszlachetnia kolory; po drugie, zabezpiecza warstwę malarską przed brudzeniem. Ze względu na powyższe funkcje werniksów końcowych, żywice używane do ich wytwarzania podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej z nich należą żywice naturalne, np. damara oraz niektóre żywice syntetyczne, np. cykloheksanonowe. W grupie drugiej wymienić można szereg żywic akrylowych z Paraloïdem B-72 na czele oraz niektóre żywice winylowe, np. polioctan winylu.

Cechą wspólną werniksów opartych na żywicach pierwszej grupy są bardzo dobre właściwości optyczne warstw tworzonych na olejnej warstwie malarskiej. Niestety, nie idzie to w parze z odpornością na starzenie pod wpływem światła. Żywice grupy drugiej wykazują wielokrotnie większą odporność na starzenie, ale z kolei ich właściwości optyczne są daleko gorsze. Wynika to przede wszystkim z różnic w wartościach współczynników załamania światła¹. Dla damary i żywic cykloheksanonowych wynosi on od 1,52 do 1,53. Żywice akrylowe i winylowe mają współczynniki załamania światła z reguły dużo niższe,

¹ E. de Witte, M. Goessens-Landrie, E. J. Goethals, K. Van Lerberghe, C. Van Springel, *ICOM Comm. for Cons.*, 81/18/4 (6 spotkanie robocze, Ottawa 1981, grupa „Powłoki ochronne, tradycyjne i nowoczesne”).

w granicach od 1,47 do 1,50. Wyjątek stanowią żywice z układami pierścieniowymi w cząsteczce, takie, jak żywice naturalne, cykloheksanowe, polistyren, polimetakrylan fenylu itp.

Substytutem żywic naturalnych w zakresie wyrobu werniksów do technik olejnych są, jak dotąd, żywice cykloheksanowe². Otrzymuje się je w wyniku polikondensacji cykloheksanonu i metylocykloheksanonu z formaldehydem. Ich najistotniejszą wadą jest mała odporność na działanie światła (większa w wypadku produktów kokondensacji niż kondensacji). Dla jej zwiększenia poddaje się żywice cykloheksanowe modyfikacji, polegającej na redukcji grup ketonowych do grup alkoholowych³. Zabieg ten pociąga jednak za sobą pogorszenie się rozpuszczalności w cieczach apolarnych (węglowodorach alifatycznych, benzynach).

Wobec pogłębiającego się deficytu żywic naturalnych większość werniksów produkowanych jest na bazie żywic syntetycznych, lecz producenci nie określają rodzaju użytej żywicy lub ograniczają się do zaznaczenia tego w sposób bardziej identyfikujący przeznaczenie werniksu, niż jego skład chemiczny (akrylowy, do techniki akrylowej, na bazie żywicy cykloheksanowej)⁴.

Werniks końcowy o nazwie Rembrandt Picture Varnish Series 3 określony jest przez firmę Talens jako produkowany na bazie żywicy cykloheksanowej. Jest on dostępny w Polsce i używany nie tylko przez artystów malarzy, ale także przez konserwatorów dzieł sztuki. Badania dotyczące niektórych właściwości tworzonych przez niego powłok przyniosły wyniki częściowo niezadowolające. Dotyczy to szczególnie odporności na działanie promieniowania nadfioletowego oraz wilgoci. Zachodzące podczas sztucznego starzenia zmiany parametrów barwy (współczynnika luminacji, czystości pobudzenia i długości fali dominującej) wskazują, że charakter wymalowań pokrytych werniksem zmienia się znacznie wyraźniej niż charakter wymalowań bez werniksu. Jeśli połączyć to z uzasadnionym podejrzeniem, że powłoka werniksu utraci w krótkim czasie rozpuszczalność w cieczach słabo oddziałujących na olejne warstwy malarskie, stosowanie tego werniksu w odniesieniu do obiektów o szczególnej wartości staje się problematyczne⁵.

² E. de Witte i współpracownicy otrzymali kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem fenylu o współczynniku załamania światła 1,547. Według wstępnych badań żywica ta nie żółknie i nie ulega sieciowaniu, a pod względem właściwości optycznych jest porównywalna z damarą — E. de Witte et al., op. cit.

³ G. Thomson, *Recent Advances in Conservation*, Butterworths, London 1963, s. 176—184.

⁴ E. de Witte, A. Terfve, *Science and Technology in the Service for Conservation*, IIC Reprints of the Contributions to the Washington Congress, 3—9 Sept. 1982, s. 16—18.

⁵ E. Roznerska, Badanie przydatności werniksu końcowego Rembrandt seria 3 do prac konserwatorskich i restauratorskich (mps pracy magisterskiej, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu), Toruń 1984.

Niniejszy artykuł poświęcony jest fotooksydacyjnemu starzeniu się powłok omawianego werniksu, badaniu jego skutków i przyczyn.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

METODYKA BADAŃ

Sposób przygotowania próbek

Do oznaczeń zmian masy i rozpuszczalności przygotowano próbki w postaci powłok naniesionych na cienką folię aluminiową, natomiast do oznaczeń zmian twardości względnej w postaci powłok naniesionych na płytki szklane z napyłoną warstwą aluminium. Wszystkie próbki po zestaleniu się powłok suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Grubość naniesionych powłok wynosiła $0,04 \pm 1$ mm.

Napromienianie próbek

Napromienianie próbek promieniowaniem nadfioletowym przeprowadzono w komorze klimatyzującej Feutron 3001 zaopatrzonej w promiennik rtęciowy średniociśnieniowy oraz filtr odcinający promieniowanie o długości fali mniejszej niż 290 nm. Temperatura powietrza w komorze wynosiła $20 \pm 1^\circ\text{C}$, a jego wilgotność względna $50 \pm 5\%$. Kontrolę napromieniowania przeprowadzono za pomocą aktynometru szczawiano-uranylowego⁶. Natężenie napromienienia promieniowaniem z zakresu 290—425 nm (mierzone ilością fotolitycznie rozłożonego kwasu szczawowego) wynosiło $0,005 \pm 1$ mmol/cm² · h.

Określanie zmian masy

Zmiany masy określano jako różnicę między masą próbki zważonej natychmiast po zakończeniu napromieniania i masą próbki przed napromieniowaniem, lecz po 24-godzinnej klimatyzacji w warunkach napromieniania.

Oznaczanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność powłok wyznaczano na podstawie pomiarów masy próbki po napromienieniu, ubytku masy próbki wskutek ekstrakcji oraz masy podłoża.

⁶ J. Ciabach, *Badania nad przemianami żywic termoplastycznych pod wpływem promieniowania nadfioletowego*, Toruń 1982.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni

Badania te wykonane zostały przy użyciu spektrofotometru Specord 75 IR. Działaniu promieniowania nadfioletowego poddano powłokę wytworzoną na płytce z bromku potasu⁷, wysuszoną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Oznaczanie względnej twardości powłok

Pomiary twardości względem szkła wykonano przy użyciu wahadła Koeniga w sposób opisany w PN — 73/C — 81530.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Identyfikacja żywicy występującej w werniksie

Widmo IR powłoki badanego werniksu posiada pasma absorpcji charakterystyczne dla żywic cykloheksanonowych (3448 — 1701 — 1266 — 1205 — 1131 — 1064 — 962 — 892 cm^{-1}), ale nie występuje w nim pasmo odpowiadające liczbie falowej 1376 cm^{-1} (grupa metylowa pochodząca z metylocykloheksanonu)⁸.

Zmiany wyglądu zewnętrznego

W trakcie badań zauważono, że powłoki żółkną i miejscami lekko matowieją. To ostatnie — jak stwierdzono w trakcie oglądania próbek pod mikroskopem — było wynikiem drobnych spękań powłoki.

Zmiany masy

Z danych przytoczonych w tab. 1 wynika, że wzrostowi napromienienia towarzyszy wzrost masy powłok. Jest to wywołane fotooksydacją, która zaczyna się bez wyraźnego etapu indukcji, prawdopodobnie wskutek tego, że spoiwo werniksu zostało częściowo utlenione przed rozpoczęciem napromieniania (w trakcie syntezy żywicy lub preparacji werniksu). Przyrost masy utrzymuje się do końca napromieniania i przy relatywnie dużych wartościach napromienienia wykazuje cechy wskazujące na autohamowanie. Nic nie wskazuje na to, że istotnym następstwem fotooksydacji jest rozkład na produkty lotne. Podkreślić należy, że ilość tlenu przyłączonego już w pierwszym okresie napromieniania jest bardzo duża.

⁷ Przygotowanie próbek i zapis widm — mgr W. Domagalski. Interpretacja — autor.

⁸ D. O. Hummel, F. Scholl, *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse*, 1—3, München 1968.

Tabela 1

Zmiany masy i rozpuszczalności powłok w wyniku ich napromieniania

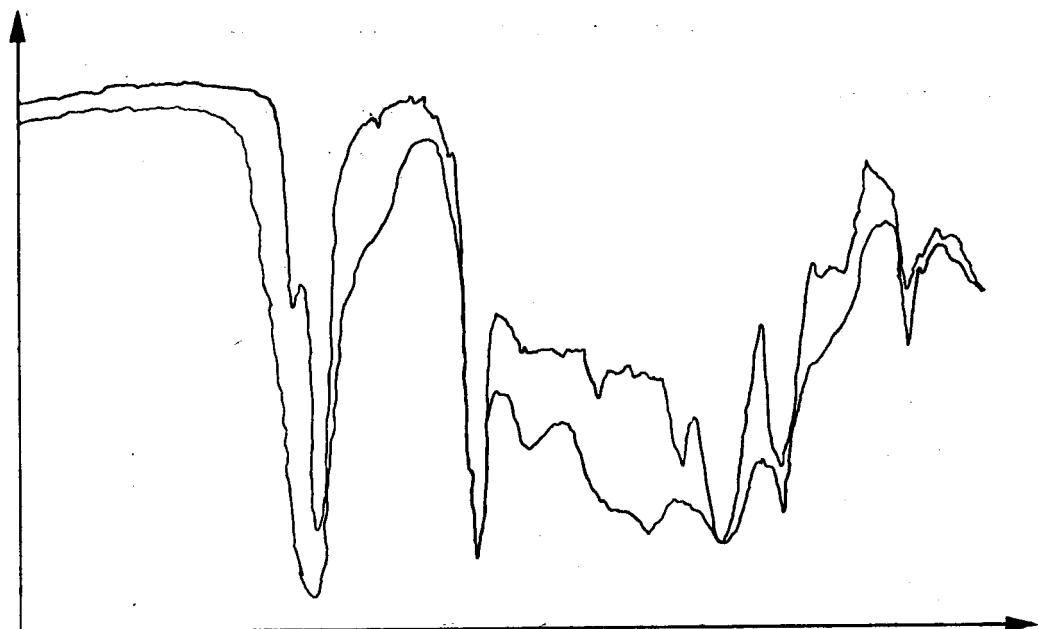
Napromienienie mmol/cm ²	Przyrost masy % wag.	Rozpuszczalność, % wag. udziału frakcji rozpuszczalnej	
		Benzyna lakowa	Toluen
0,00	0,00	100,0	100,0
0,34	0,95	80,6	—
0,66	1,12	51,2	—
0,86	1,45	26,4	—
1,14	1,47	27,2	—
1,30	—	19,6	—
2,41	1,86	0,0	—
3,72	2,52	—	90,2
4,45	3,26	—	59,8
5,15	3,35	—	50,8
6,28	—	—	54,0
6,70	3,54	—	47,1
7,01	3,42	0,0	—
7,16	—	—	62,6
7,57	3,66	—	59,1
8,16	3,60	—	51,3
9,26	3,99	—	22,4
10,73	4,17	—	29,6

Jeśli przyjąć, że średnia masa cząsteczkowa żywic cykloheksanowych wynosi 400 daltonów, to 4% przyrost masy napromienianej powłoki oznacza, że na każdą cząsteczkę przypada jeden przyłączony atom tlenu. Pod tym względem powłoki badanego werniksu przypominają damarę⁹.

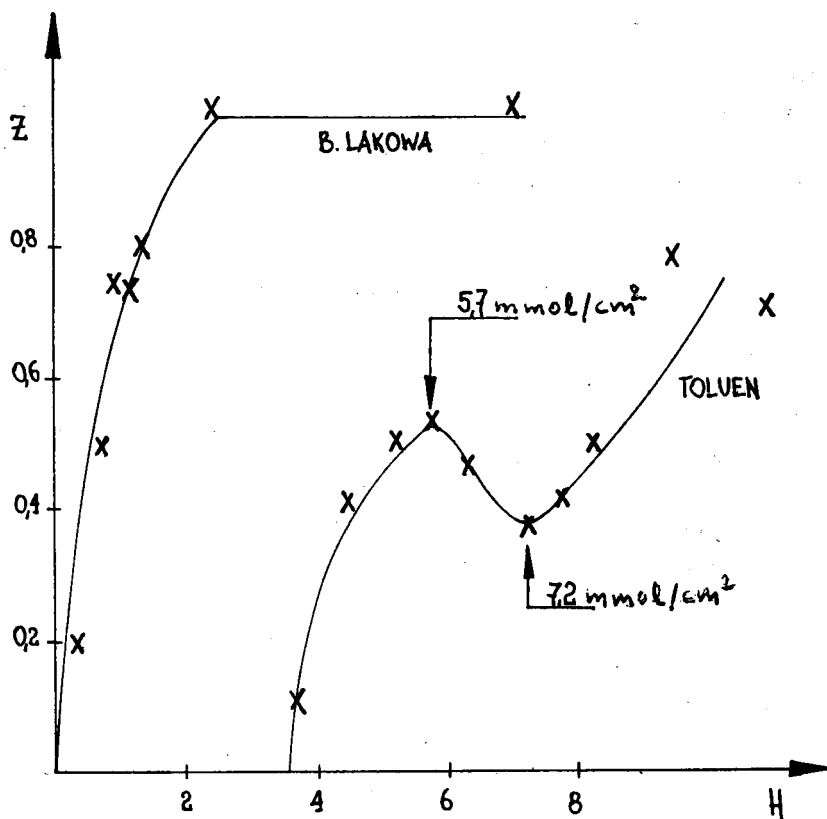
Zmiany rozpuszczalności

Rozpuszczalność napromienionych powłok badano w trzech cieczach: benzynie lakowej, toluenie i acetonie. W tab. 1 podano jedynie zmiany rozpuszczalności w dwóch pierwszych cieczach, gdyż rozpuszczalność w acetonie była całkowita bez względu na wartość napromienienia. Szybka, całkowita utrata rozpuszczalności w cieczy mało polarnej i całkowite jej zachowanie w cieczy o dużej polarności oraz nietypowa zależność udziału frakcji nierozpuszczalnej w toluenie od napromienienia (rys. 2) wykluczają proces sieciowania. Przyczyną zmian rozpuszczalności powłok w trakcie ich napromieniania jest fotooksydacja. Przyłączenie tlenu do cząsteczki żywicy powoduje wzrost jej polarności i tym samym ograniczenie rozpuszczalności w cieczach apolarnych.

⁹ R. L. Feller, *Advances in Chemistry*, series no. 164, *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, American Chemical Society, 1977, s. 314—335.



Rys. 1. Widmo IR żywicy występującej w werniksie przed napromienianiem (krzywa górna) i po napromienianiu (krzywa dolna)



Rys. 2. Zależność udziału frakcji nierozpuszczalnej od napromienienia

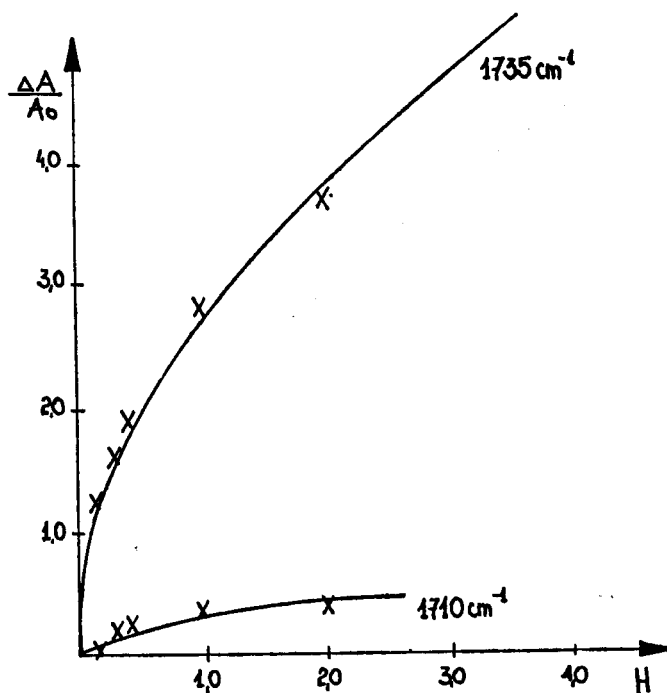
Zmiany w widmie IR

Jak wynika z rys. 1 zmiany w widmie IR są bardzo znaczne. Dotyczy to szczególnie obszaru absorpcji grup karbonylowych ($1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) oraz obszaru absorpcji grup wodorotlenowych ($1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$). W tab. 2 oraz na rys. 3 przedstawiono dane dotyczące zmian absorpcji charakterystycznej dla grup ketonowych (1710 cm^{-1}) i grup aldehydo-

Tabela 2

Wpływ promieniowania nadfioletowego na absorpcję w podczerwieni

Napromienienie mmol/cm^2	Absorbancja	
	1710 cm^{-1}	1735 cm^{-1}
0,00	0,74	0,17
0,04	—	0,23
0,07	—	0,28
0,14	0,81	0,38
0,29	0,88	0,44
0,42	0,92	0,49
1,00	1,00	0,64
2,01	1,13	0,79



Rys. 3. Względny przyrost absorpcji spowodowany tworzeniem się grup ketonowych (1710 cm^{-1}) i aldehydowych (1735 cm^{-1}) w zależności od napromienienia

wych (1735 cm^{-1}). Potwierdzają one hipotezy sformułowane na podstawie oznaczeń zmian masy dotyczące częściowego utlenienia spoiwa przed rozpoczęciem jego napromieniania oraz o przebiegu fotooksydacji bez ujawnienia się etapu indukcji. Materiał tworzący powłokę jest więc nie tylko podatny na utlenianie inicjowane przez promieniowanie nadfioletowe, ale w pewnym sensie także wstępnie przygotowany do tej reakcji.

Zmiany twardości

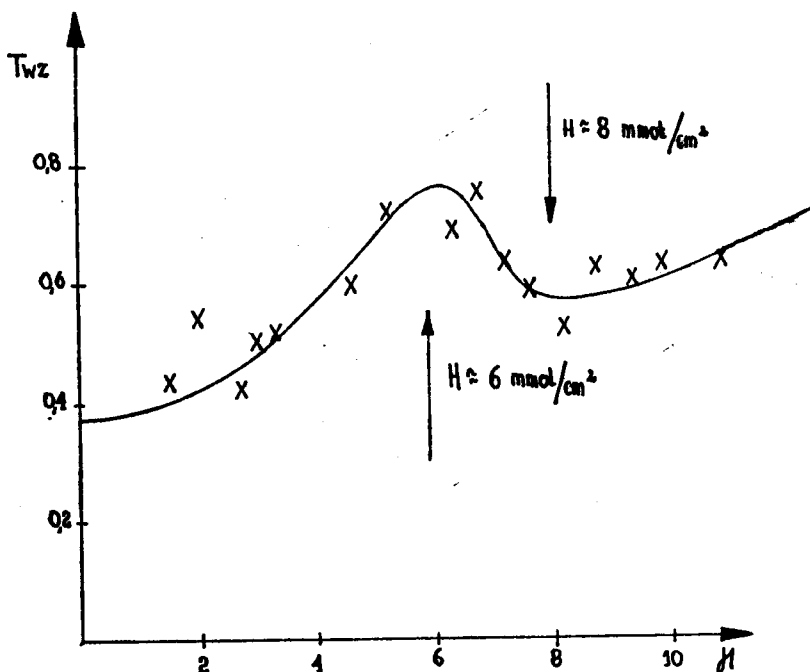
Z danych przytoczonych w tab. 3 wynika, że twardość napromienionych powłok jest zawsze wyższa od twardości powłok nienapromienionych. Przy wykluczeniu procesu sieciowania (a wskazują na to wyniki badań zmian rozpuszczalności) można to przypisać zmianom polarności

Tabela 3

Zmiany twardości względnej powłok w trakcie ich napromieniania promieniowaniem nadfioletowym

Napromienienie mmol/cm^2	Twardość względem szkła
0,00	0,37
1,45	0,43
2,02	0,54
2,99	0,50
3,32	0,51
4,59	0,59
5,15	0,71
5,70	0,76
6,28	0,69
6,69	0,65
7,16	0,63
7,57	0,59
8,16	0,52
8,69	0,62
9,26	0,60
9,77	0,70
10,73	0,63

cząsteczek żywicy cykloheksanonowej wskutek jej intensywnego utleniania. Na złożoność zachodzących procesów wskazują dwa przebiegi krzywej obrazującej zależność twardości od napromienienia (rys. 4). Są one w dużej zgodności z podobnymi przebiegami krzywej zależności udziału frakcji nierozpuszczalnej w toluenie od napromienienia (rys. 2).



Rys. 4. Zmiany twardości względnej powłok w zależności od napromienienia

WNIOSKI

Werniks końcowy firmy Talens o nazwie Rembrandt Picture Varnish Series 3 wytwarzany jest z żywicy będącej produktem polikondensacji cykloheksanonu i formaldehydu. Żywica ta nie wykazuje skłonności do sieciowania pod wpływem promieniowania nadfioletowego, ale nie świadczy to w żadnym stopniu o jej odporności na starzenie. Utworzone z tego werniksu powłoki ulegają bezzwłocznej fotooksydacji przejawiającej się w zmianach kolorystycznych (żółknięcie, matowienie), zmianach właściwości mechanicznych (wzrost twardości i kruchości) oraz w zmianach rozpuszczalności. Zmiany rozpuszczalności wywołane wzrostem polarności cząsteczek wskutek ich fotooksydacji dotyczą głównie węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, tzn. cieczy o małej zdolności do oddziaływań polarnych i oddziaływań siłami wiązań wodorowych. Nic nie wskazuje na to, że ograniczeniu może ulec rozpuszczalność w cieczach o dużej polarności, które w stosunku do olejnych warstw malarskich określa się mianem rozpuszczalników mocnych. Fotooksydacja powłok nie pociąga za sobą ich rozkładu na produkty lotne.

PHOTOOXIDATION WEATHERING OF PICTURE VARNISH FILMS
REMBRANDT S. 3 PRODUCED BY TALENS

Summary

The work deals with the process of photooxidation weathering of a film of Rembrandt Picture Varnish Series 3 produced by Talens on the basis of cyclohexanone resin.

Experiments were performed in ambient atmosphere at 20°C and 50% R.H. in a climatic chamber Feutron 3001 provided with a medium pressure mercury radiator and a short wave (less than 290 nm) filter.

The effects of mass increase of the varnish layers, the change of solubility, hardness and absorption in IR indicate photooxidation to be the cause of yellowing and dullness, loss of solubility in white spirit and the increase in hardness and brittleness.

No data were obtained that could indicate this process to be accompanied by photolysis or cross-linking.