

FARBY DLA KONSERWATORÓW MALARSTWA – WŁAŚCIWOŚCI APLIKACYJNE I STABILNOŚĆ

Materiały używane do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej winny, z racji ich przeznaczenia, zapewniać stabilność chemiczną i odpowiednią trwałość wyglądu uzyskiwanych warstw malarskich przez wiele dziesięcioleci. Co to oznacza w konserwatorskiej praktyce? Stosowane materiały mają gwarantować jak najdalej odsuniętą w czasie konieczność wymiany uzupełnień i umożliwiać ją bez ryzyka narażenia oryginalnej materii dzieła na uszczerbek.

Od wielu lat kolejni badacze poświęcali uwagę zwłaszcza kwestiom stabilności wyglądu farb, poddając analizie poszczególne materiały i ich grupy¹. Przegląd stanu uzupełnień wykonanych w obrazach eksponowanych w muzeach połączony z próbą ustalenia ich składu pozwolił przyjrzeć się obiektywnie opiniom na temat stosowanych dotąd środków i wskazać możliwe przyczyny widocznych niekorzystnych zmian w tych uzupełnieniach². Część materiałów i farb proponowanych konserwatorom jest używana już od lat, choć przekonanie o ich stabilności nie zawsze było oparte na wieloletnich obserwacjach. Pojawiały się też nowe farby dla konserwatorów, zyskujące od razu grono zwolenników, którzy sam fakt wprowadzenia ich do obiegu uznali za równoznaczny z uprzednim dokładnym zbadaniem ich jakości.

Opisana powyżej sytuacja skłoniła do przeprowadzenia badań właściwości aplikacyjnych i stabilności poszczególnych materiałów uznawanych za godne polecenia do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej. Badania pozwoliły jednocześnie na porównanie ich między sobą. W niniejszym opracowaniu przedstawione zostaną te środki, które są „farbami rozpuszczalnikowymi”, tj. takimi, w których spoiwo stanowi roztwór żywicy. Są to zarówno gotowe produkty handlowe, z uwzględnieniem najnowszych, jak i przygotowywane własnoręcznie, roztwarzane w trakcie pracy w rozpuszczalnikach organicznych³.

Badania porównawcze materiałów współcześnie używanych do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej

Wybór materiałów. Jak zaznaczono, badaniami objęto materiały uznawane za trwałe i w związku z tym powszechnie stosowane. W sumie zbadano osiem różnych zestawów zawierających spoiwa żywiczne. Sześć z nich to gotowe produkty handlowe, zaś dwa pozostałe oparte były na wykonywanych samodzielnie mieszaninach roztworu żywicy akrylowej Paraloid B-72 (Rohm & Haas, USA) oraz roztworu polioctanu winylu typu Mowilith 20 (G. Berger O.F. Inpainting Medium, CTS, Włochy) z pigmentami (Kremer Pigmente, Niemcy). Roztwory obu tych żywic są popularnie stosowane do punktowania w wielu europejskich pracowniach konserwatorskich oraz w USA⁴. Zbadane gotowe farby dla konserwatorów to: akrylowe Mineral Spirit Acrylics (MSA) Conservation Paints (Golden, USA), ketonowe RestaurArte (RestaurArte, Włochy) oraz ketonowe Restauro (Maimeri, Włochy), akrylowo-ketonowe Charbonnel (Lefranc & Bourgeois, Francja)⁵, mocznikowo-aldehydowe Gamblin Conservation Paints (Gamblin, USA) i mastyksowe Colori per Restauro (Maimeri, Włochy). Rodzaj żywicy w spoiwie farb określono na podstawie informacji producenta oraz istniejących publikacji, a przy niewystarczających informacjach żywicę scharakteryzowano na podstawie badań, jak w przypadku farb RestaurArte⁶. Po przeanalizowaniu zdolności rozpuszczania poszczególnych żywic, do wszystkich zestawów użyto tych samych rozpuszczalników z grupy eterów glikoli (inaczej polioli, o nazwie handlowej np. Dowanol): metoksypropanolu (1-metoksy-2-propanol, propylene glycol methyl ether – PGME, Dowanol PM) do rozpuszczenia Paraloidu B-72 i mieszaniny tego rozpuszczalnika z metoksydwupropanolem [1-(1-metoksy-propoksy)-2-propanol, dipropylene

Tabela 1. Skład farb poddanych badaniom
Table 1. Composition of tested paint

Nazwa farb	KREMER PIGMENTE (producent pigmentów)	RESTAURO VARNISH COLOURS MAIMERI	RESTAURO KETONIC RESIN COLOURS MAIMEIRI	CHARBONNEL COULEURS RESTAURATION				
żywica	Paraloid B-72; Mowilith 20	Mastyks	Policykloheksanon	Policykloheksanon+ pollimetakrylan izo- lub n-butylu				
pigmenty	nazwa farby skład	nazwa farby skład	nazwa farby skład	nazwa farby skład				
	Titanium white	PW 6 rutył*	Titanium white	PW 6 rutył* PW 4	Titanium white	PW 6 rutył* PW 4	Blanc de titane	PW 6 rutył*
	Cadmium yellow deep	PO 20, PR 108	Cadmium yellow medium	PY 37	Primary yellow	PY 97	Jaune de cadmium clair	PY 37
	Golden ochre	PY 43	Yellow ochre	PY 43	Yellow ochre	PY 43	Ocre jaune	PY 43
	Burnt Sienna, italian	PBr 7	Burnt Sienna	PBr 7, PW 18*	Burnt Sienna	PBr 7	Terre de Sienne brûlée	PR 108
	Cadmium red medium, english	PR 108*, PW 5*	Cadmium red orange	PO 20	Cadmium red medium	PR 108	Rouge de cadmium	PR 102
	Alizarine crimson, deep	PR 83	Alizarine Crimson	PR 83	Permanent carmine	PR 122: PR 206	Laque de garance cramoisie	PR 83
	Ultramarine Deep	PB 29	Ultramarine	PB 29	Ultramarine	PB 29	Ultramarine Blue	PB 29
	Cerulean cobalt	PB 35	Cerulean	PB 35	Primary blue cyan	PB 15:3	Bleu Hoggar	PB 15
	Viridian	PG 18	Emerald green	PG 18, PW 18*	Viridian (hue)	PG 18, PW 18*	Vert Armor	PG 7
	Green earth, bohemian	PG 23	Antique green earth	PG 23, PBr 7, PW 18*	Chrome oxide green	PG 17	Vert de Hooker	PG 8

glycol methyl ether – DPGME, Dowanol DPM], w ustalonych doświadczalnie optymalnych proporcjach do rozcieńczania wszystkich farb, także tych uzyskiwanych przez własnoręczne mieszanie pigmentów z roztworem żywicy.

W każdym z zestawów badano zbliżone odcienie podstawowej palety, złożonej z dziewięciu tonów chromatycznych i bieli. Rodzaj pigmentów zawartych w farbach w większości przypadków podaje producent, całościowym badaniom poddano jedynie nieprecyzyjnie opisany skład farb RestaurArte oraz biele poszczególnych zestawów, aby określić typ krystaliczny dwutlenku tytanu⁷ (skład badanych farb – patrz tabela 1).

Badania objęły warstwy wymalowań uzyskane z poszczególnych farb, niewerniksowane oraz pokryte werniksem. W większości przypadków zastosowano werniks akrylowy Acrylic Varnish

Glossy 114 (Talens, Holandia), zawierający poli-metakrylan izobutylu. W przypadku zestawu warstw polioctanowych izolację stanowił werniks ketonowy, polecany w zestawie (G. Berger O.F. Finishing Varnish, CTS, Włochy)⁸. Na warstwach z farb mocz-nikowo-aldehydowych Gamblin izolację wykonano także z zalecanego przez producenta i twórców farb werniksu z żywicy węglowodorowej RegalRez 1094 (Eastman, USA). Do rozcieńczenia werniksów użyto benzyny lakowej zawierającej 17% związków aromatycznych (Lacknafta, Beckers).

Przygotowanie próbek. Na wstępie ustalono eksperymentalnie stężenie żywic Paraloid B-72 i Mowilith 20 w roztworach, aby uzyskać warstwy o określonych właściwościach. Inspirowano się przy tym znormalizowanym testem olejochłonności⁹. Wyjściowe stężenie roztworów tych żywic wynosiło 20% (wag.). Obliczono, że stężenie końcowe żywic

Nazwa farb	RESTAURARTE**	MSA GOLDEN	CONSERVATION PAINTS GAMBLIN			
żywica	Policykloheksanon (+dodatek akrylowy)	Polimetakrylan n-butylu	Mocznikowo-aldehydowa Laropal A81, BASF			
p i g m e n t y	nazwa farby skład	nazwa farby skład	nazwa farby skład			
	Bianco di titanio	PW 6 rutil PW 18	Titanium White	PW 6 rutil*	Titanium White	PW 6 rutil*
	Giallo di cadmio medio	PY 37:1, PY 35 lub PY 35:1; PW 18	Cadmium Yellow Medium	PY 35	Cadmium Yellow Medium	PY 37
	Ocra gialla	PY 42, PW 18	Yellow Ochre	PY 43	Yellow Ochre	PY 43
	Terra di Siena Bruciata	PBr 7 lub PR 102, barwnik niezidentyfikowany	Burnt Sienna	PR 102	Burnt Sienna	PR 102
	Rosso di cadmio medio	PR 108, PW 18, PW 25	Cadmium Red Medium	PR 108	Cadmium Red Medium	PR 108
	Lacca di garanza	PR 83; PW 21	Quinacridone Crimson	PR 206, PR 202	Alizarin Crimson Permanent	PV 9, PR 149, PB 29
	Blu oltmare	PB 29, PW 21, barwnik czerwony niezidentyfikowany	Ultramarine Blue	PB 29	Ultramarine Blue	PB 29
	Blu ceruleo	PW 4, PW 21 PB 36?	Cerulean Blue	PB 36:1	Manganese Blue hue	PB 15
	Lacca verde	PG 36 i PG 7 lub PB 15, PY 32?, PW 22, PW 18	Phtalo Green/Blue	PG 7	Viridian	PG 18
	Verde ossido di cromo	PG 17, PW 18	Shade Cobalt Titanate Green, Light Oxides of Ni, Co, Ti	PG 50	Chromium oxide green	PG 17

* – rodzaj pigmentu sprecyzowany na drodze analizy rentgenostrukturalnej (XRD)

** – analizom poddano wszystkie farby wchodzące w skład badanego zestawu RestaurArte. Wyniki skonfrontowano z informacjami o standardowo produkowanych pigmentach zawartymi w *Color Index*

* – type of pigment established by means of X-ray structural analysis (RED)

** – the examination involved all paint comprising the RestaurArte set. The results were confronted with information about standard produced pigments contained in the *Color Index*

w uzyskanych warstwach wymalowań stanowi dla Paraloidu B-72 między 14,1 a 18,6%, zaś dla polioctanu winylu – między 13,6 a 18,7%. Warstwy zawierające żywice w takim stężeniu posiadają połysk odpowiedni do uzupełniania ubytków warstw olejnych. Eksperymentalnie stwierdzono, iż stosując niższe stężenie wyjściowe roztworów żywic uzyskamy warstwy spoiste, lecz zbyt matowe. Przygotowując próbki „farb” z pigmentów ze spoiwami (tj. z powyższymi roztworami żywic), ustalono doświadczalnie niezbędne proporcje obu składników.

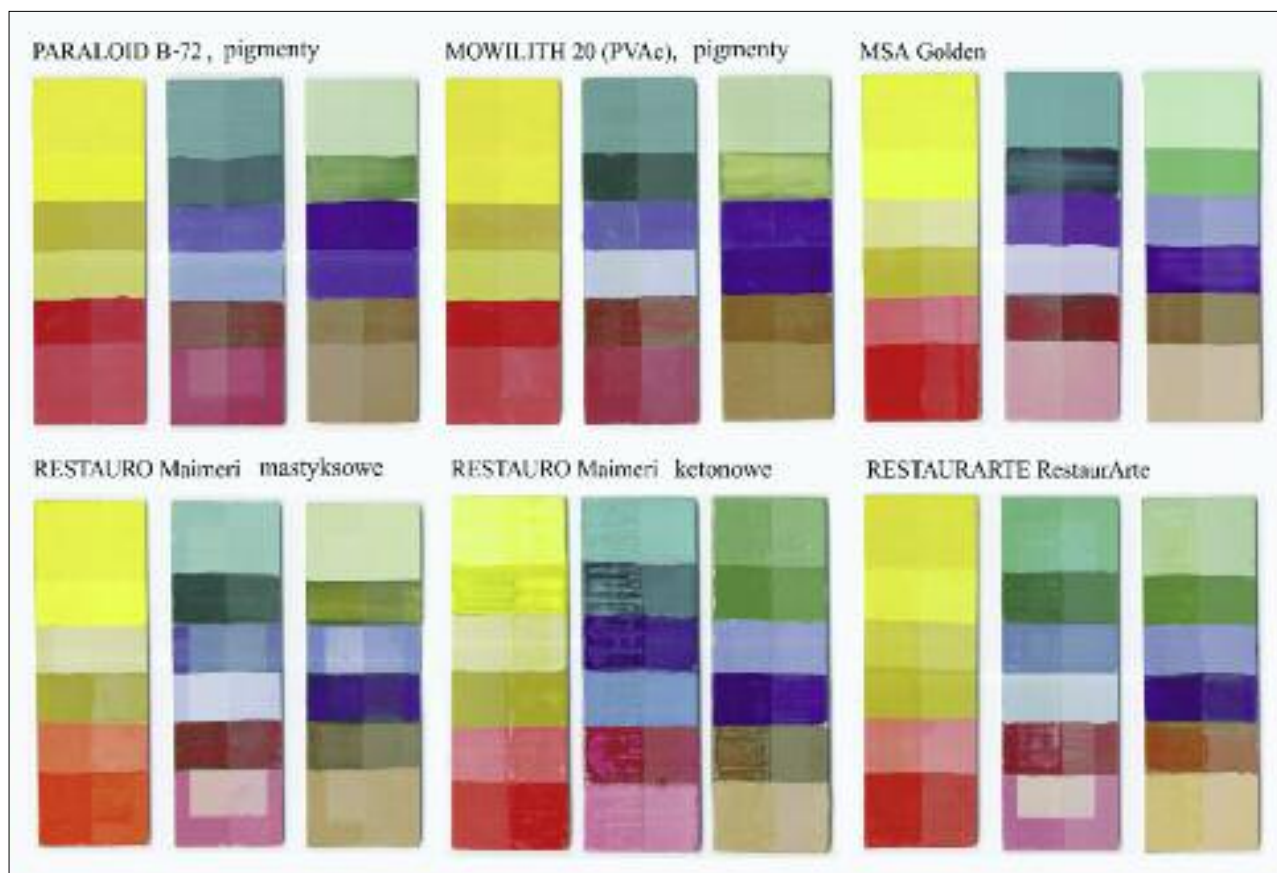
Gotowe farby zostały rozcieńczone w stopniu pozwalającym na nanoszenie ich pędzlem. Próbki wykonano w postaci pasków warstw wymalowań na szklanych płytkach. Łącznie przebadano osiem zestawów próbek¹⁰. Pierwszych pięć zestawów zawierało oprócz warstw w pełnym tonie, zwyczajowo ocenianych w badaniach trwałości barwy¹¹, także tony rozbielone dodatkiem bieli tytanowej, obecnej w dostępnych paletach farb. Rozjaśnienie dodatkiem bieli miało na celu zwiększenie odbicia światła w warstwie, a tym samym ocenę trwałości bardziej odpowiadającą rzeczywistości niż ma to miejsce

przy ewaluacji samych tylko tonów pełnych (il. 1). Ilość dodawanej bieli w pierwszej serii badań była identyczna dla każdej z próbek mieszanych z pigmentów. Próbki wykonane z gotowych farb zostały rozjaśnione w podobnym stopniu. W ostatniej serii, obejmującej trzy zestawy, przebadano wyłącznie warstwy rozjaśnione do odbicia (R) 30-40% (il. 2).

Po kilku dniach od wykonania wymalowań pokryto ich powierzchnię werniksem, co odpowiada rzeczywistej praktyce stosowanej przy uzupełnianiu ubytków. Następnie próbki sezonowano przez dwa miesiące przed poddaniem ich sztucznemu starzeniu, by uniknąć niepożądanego oddziaływania pozostałości rozpuszczalników podczas tego procesu.

Sztuczne starzenie. Przeprowadzono sztuczne starzenie próbek pod wpływem światła w aparacie Xenotest® wyposażonym w lampę ksenonową, której widmo zbliżone jest do światła dziennego (illuminant D65). Zastosowano warunki imitujące ekspozycję wewnątrz pomieszczeń poprzez zastosowanie

odpowiednich filtrów. Spektrum promieniowania, któremu poddawano próbki, zawierało się w przedziale 310-800 lub 320-800 nm¹². Wraz z próbkami starzono niebieski wzorzec (ISO 105), co umożliwiło korelację cykli starzeniowych¹³. Dawki energii (w kJ/m²)¹⁴, które pochłonęły próbki podczas napromieniania w Xenotestie®, przeliczono na natężenie oświetlenia (w luksach), a następnie oszacowano czas ekspozycji w warunkach naturalnych. Wykonane przyspieszone starzenie odpowiadałoby w przybliżeniu okresowi od 85 do 113 lat optymalnej ekspozycji muzealnej, tj. w oświetleniu 150 lx po osiem godzin dziennie. W przypadku zastosowania źródeł światła o natężeniu przekraczającym 150 lx i dłuższym czasie oświetlania, szacowany okres ekspozycji odpowiadający warunkom badania będzie oczywiście krótszy. Przy natężeniu oświetlenia 300 lx przez 10 godzin dziennie wyniesie on już tylko od ok. 34 do 45 lat. Oczywiście, jeśli w warunkach rzeczywistych widmo źródeł światła obejmowałoby więcej fal z zakresu ultrafioletu,



1. Próbki warstw malarskich poddane sztucznemu starzeniu w Xenotestie (połowa powierzchni izolowana werniksem, ekspozowane wewnętrzne pola próbek), zestawy pierwszej serii. Wszystkie il. E. Szmit-Naud.
1. Samples of painted layers subjected to artificial aging in Xenotest (half of the surface was isolated with varnish, with exposed inner sample), first series sets. All illustrations: E. Szmit-Naud.

a atmosfera zawierałaby zanieczyszczenia w stężeniach przewyższających bezpieczne, prognozowany czas, odpowiadający efektom starzenia przeprowadzonego w opisywanych badaniach, ulegnie także wydatnemu skróceniu¹⁵.

Metody oceny badanych materiałów. W trakcie nanoszenia warstw farb porównywano ich konsystencję i rozlewność. Zmiany połysku próbek w trakcie wysychania rejestrowano wzrokowo, natomiast różnice połysku warstw niewerniksowanych i pokrytych werniksem oceniono instrumentalnie oraz wizualnie, porównując odbicie lustrzane powierzchni próbek¹⁶. Do rejestracji zmian barwy zachodzących zarówno wskutek werniksowania warstw wymalowań, jak i powstających w wyniku starzenia użyto spektrofotometrów odbiciowych o identycznej geometrii pomiaru¹⁷. Pomiary składowych tróchromatycznych opracowane zostały w przestrzeni barwometrycznej CIELAB (obowiązującej od 1976 r. na mocy ustaleń Commission Internationale d'Eclairage). Ocena została dokonana w układzie $L^*a^*b^*$, gdzie każda barwa określona jest trzema współrzędnymi: L^* oznacza jasność barwy, zaś a^* oraz b^* jej chromatyczność (a^* to czerwono-zieloność, b^* – żółto-niebieskowość), a także, dla czytelniejszego zobrazowania typu i kierunku zmian, w układzie $L^*C^*h^*$, gdzie L^* oznacza jasność barwy, C^* jej chromatyczność (w uproszczeniu – nasycenie), a h^* kąt odcienia (odcień, ton np. zielony, zielonobłękitny, błękitny, fioletowy itd.).

Różnice barwy zostały wyrażone według wzoru ΔE^*_{94} (pochodny ΔE^*_{CIELAB}):

$$\Delta E^*_{94} = [(\Delta L^*/k_L S_L)^2 + (\Delta C^*_{ab}/k_C S_C)^2 + (\Delta H^*_{ab}/k_H S_H)^2]^{1/2}$$
 gdzie S_L , S_C , S_H to wagi udziałów jasności, nasycenia i odcienia w łącznym odczuciu różnicy barwy, a k_L , k_C , k_H to odpowiednie współczynniki proporcjonalności. Wzór ten uwzględnia zróżnicowanie zdolności wzrokowego postrzegania zmian zależnie od obserwowanej barwy i jest przystosowany do wyrażania małych różnic barw.

Równolegle dokonano oceny wizualnej próbek poddanych starzeniu zgodnie z normą ISO 105-A2 (ocena różnicy kontrastu za pomocą szarej skali).

Odwracalność badanych materiałów, czyli ich rozpuszczalność po starzeniu, oceniona została na podstawie metody opracowanej przez R. L. Fellerę, polegającej na testach rozpuszczalności w rozpuszczalnikach o wzrastającej polarności¹⁸. Badanie przeprowadzono na wybranej próbce żółtej, niewerniksowanej i werniksowanej, dla każdego z testowanych zestawów.



2. Próbkę warstw malarskich poddane sztuczemu starzeniu w Xenoteście (połowa powierzchni izolowana werniksem, eksponowane wewnętrzne pola próbek), zestawy drugiej serii.
 2. Samples of painted layers subjected to artificial aging in Xenotest (half of the surface was isolated with varnish, with exposed inner sample), second series sets.

Rezultaty badań

Obserwacje podczas nanoszenia farb, w trakcie i po werniksowaniu. Wykonując próbki zwracano uwagę m.in. na właściwości kryjące badanych farb, zachowanie podczas rozcieńczania do konsystencji odpowiedniej do nanoszenia pędzlem, widoczną podczas tej czynności równomierność rozproszenia pigmentów w farbie oraz rozlewność farb. Ostatnie z wymienionych właściwości w sposób wymierny wpływają na połysk uzyskanych warstw malarskich, decydując o reliefie powierzchni.

Mieszając samodzielnie farby można, w znacznie większym stopniu niż podczas korzystania z produktów gotowych, regulować ich siłę krycia.

Za najmniej kryjące spośród badanych zestawów farb uznano farby MSA (Golden) i Conservation Paints (Gamblin). Charakteryzuje je zarazem drobne i równomierne roztarcie pigmentów, w przeciwieństwie do farb RestaurArte (RestaurArte), które wyróżnia niejednorodne zdyspergowanie pigmentów i występowanie zaglomerowanych cząsteczek wypełniacza (patrz tabela 1, PW 18), dobrze widoczne pod powiększeniem. W przypadku ręcznego mieszania farb z pigmentów z roztworem żywicy oczywiście trudno o idealne zdyspergowanie pigmentów. Wcześniejsze ich przygotowanie przez roztarcie z etanolem i pozostawienie do wyschnięcia należy uznać za zabieg konieczny, zwłaszcza w przypadku ziem (ugrów, sjen, czerwieni żelazowych, umbr), zbyteczny jednak w przypadku pigmentów o bardzo drobnej cząsteczce (biel tytanowa rutil, czerń sadza) i, jak doświadczalnie stwierdzono, niewskazany w przypadku chromowej zieleni szmaragdowej, alizaryny i ceruleum, gdyż nasila flokulację cząstek powodującą tworzenie się grudek. Mieszanie farb zawierających różne pigmenty – tu dodatek bieli – czasem w widoczny sposób poprawia, a czasem pogarsza dyspersję cząstek w tworzonej warstwie, zależnie od rodzaju pigmentu. Przy zastosowaniu do wszystkich zestawów opisanych wcześniej rozpuszczalników, farby na bazie roztworu Paraloidu B-72, o podanym wyżej stężeniu, okazały się najbardziej rozlewne – po naniesieniu pędzlem tworzyły najrówniejsze warstwy. Najsilniejszy relief powierzchni po wyschnięciu zachowywały warstwy uzyskane z farb ketonowych (RestaurArte i Maimeri) oraz ketonowo-akrylowych (Charbonnel) i mastyksowych (Maimeri).

Podczas przeprowadzanych obserwacji stwierdzono, że właśnie zdyspergowanie pigmentów i rozlewność farby w większym stopniu niż rodzaj żywicy w spoiwie wpływały na połysk uzyskiwanych warstw.

Wszystkie z badanych farb utworzyły warstwy matowe lub półmatowe. Zmiany połysku podczas wysychania były najmniej widoczne w przypadku farb utworzonych z roztworem Paraloidu B-72. Duży kontrast połysku mokrej i wyschniętej warstwy prezentowały wymalowania utworzone z farb ketonowych RestaurArte i one też utworzyły powierzchnie najbardziej matowe. Na połysk uzyskiwanych warstw można w pewnym zakresie wpłynąć, sterując procesem tworzenia błony poprzez odpowiedni dobór rozcieńczalników, a w przypadku farb mieszanych samodzielnie na pałecie także poprzez regulację stężenia żywicy¹⁹.

Naniesienie werniksu na wyschnięte wymalowania najbardziej zmieniło wygląd warstw z farb ketonowych. One też (RestaurArte i Maimeri) okazały się najbardziej chłonne i wymagały wielokrotnego werniksowania, w trakcie którego nastąpiło częściowe odspajanie się warstw od podłoża. Porównanie danych barwometrycznych pozwoliło ustalić, że werniksowanie w najmniejszym stopniu zmieniło wygląd warstw zawierających żywice akrylowe (Paraloid B-72, farby MSA Golden). Istotne z praktycznego punktu widzenia jest spostrzeżenie, że naniesienie werniksu nie znosi w obrębie danego zestawu farb różnic połysku uwarunkowanych cechami morfologicznymi danego pigmentu. Warstwy wykonane pigmentami zasychającymi matowo pozostają także po werniksowaniu bardziej matowe niż te, które zasychając tworzą powierzchnie bardziej błyszczące.

Zmiany wyglądu i rozpuszczalności po starzeniu. Rezultaty badań ośmiu typów farb zrelacjonowano, poczynając od tych, które jako zestaw okazały się najbardziej stabilne.

Zmiany praktycznie pomijalne wykazała większość warstw otrzymanych z farb mocznikowo-aldehydowych (Gamblin Conservation Paints). Wyjątek stanowiły: zieleń chromowa ($\Delta E^*_{94} = 2,58$), ultramaryna ($\Delta E^*_{94} = 1,84$) oraz sjena palona ($\Delta E^*_{94} = 1,92$) – jedynie te zmiany są zauważalne. Pomiar barwometryczny pozwala dodatkowo stwierdzić, że zmiany nasycenia barwy występują przede wszystkim w warstwach nie izolowanych werniksem. Warstwa malarska z aryliadowej farby „żółcieni indyjskiej permanentnej” (PY 83), badana dodatkowo poza zestawem, okazała się niestabilna barwnie ($\Delta E^*_{94} 2,40$ niewerniksowana i $2,72$ werniksowana), co nie pozwala wykluczyć, że w pałecie farb Gamblin Conservation Paints mogą się znajdować i inne mniej trwałe farby.

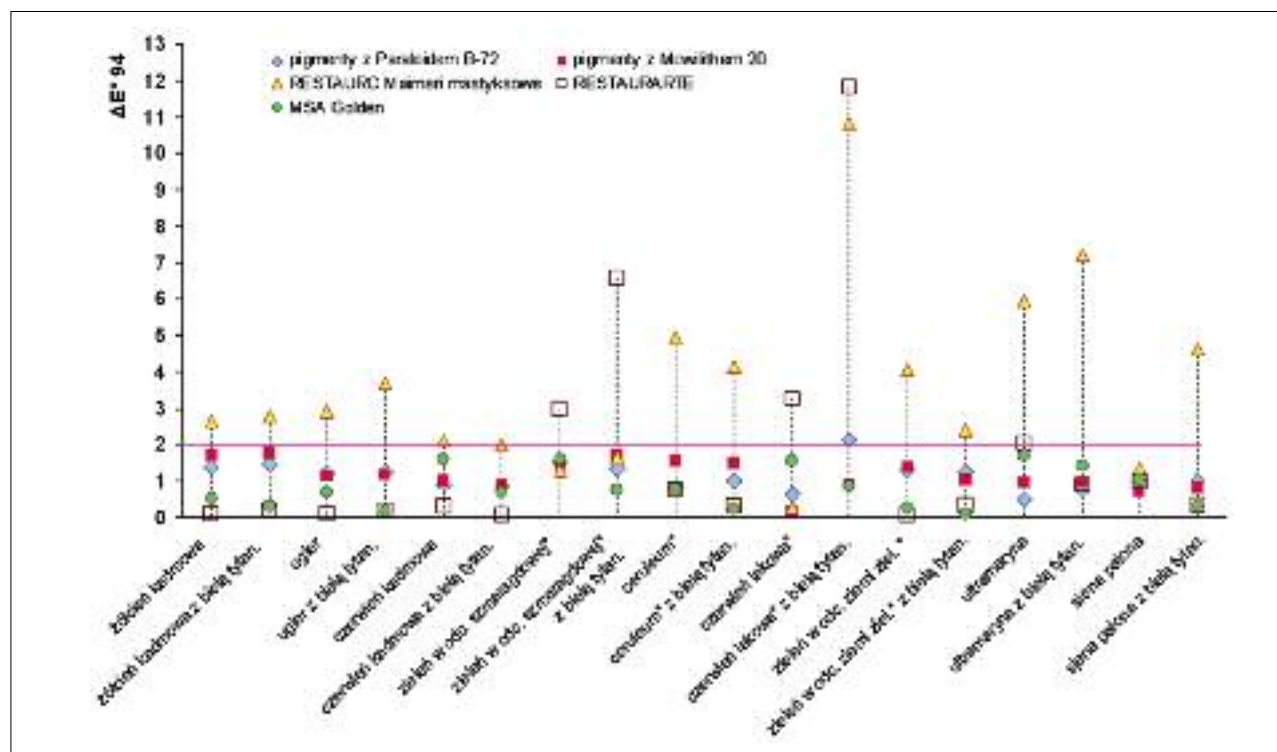
Bardzo małe zmiany barwy ΔE^*_{94} po starzeniu prezentowały akrylowe farby MSA Golden. Dla próbek niewerniksowanych wartość ΔE^*_{94} była niższa niż 1, z wyjątkiem ultramaryny, a próbki werniksowane wykazały nieco większe zmiany, jednak nieprzekraczające $\Delta E^*_{94} 1,70$. W przypadku próbek werniksowanych zarejestrowano instrumentalnie niewielki spadek nasycenia barwy wynikający z nieznacznej utraty połysku. Jest to jedyna dostrzegalna zmiana w zestawie traktowanym jako całość. Poza tym jedynie w warstwach wykonanych ultramaryną wykazana pomiarowo zmiana odcienia jest nieznacznie widoczna.

Inne warstwy akrylowe – z Paraloidem B-72 – wykazały dużą stabilność barwy i połysku. Wartości ΔE^*_{94} dla tego zestawu są niższe od 2, z wyjątkiem warstw zawierających alizarynę z bielą. W większości przypadków nie ma istotnych różnic dla warstw w pełnym tonie (tj. bez bieli) i warstw rozbielonych. Różnice wyglądu próbek niez izolowanych oraz pokrytych werniksem są nieznaczne. Stwierdzonemu instrumentalnie spadkowi nasycenia (C^* , chroma) i jasności (L^*) towarzyszy nieznaczny spadek połysku, wyraźniejszy w przypadku próbek werniksowanych.

Warstwy wymalowań zawierające polioctan winylu (Mowilith 20 z G. Berger O.F. Inpainting Medium, CTS), z wyjątkiem alizaryny z bielą, również wykazały zmiany barwy ΔE^*_{94} mniejsze niż 2. Spłwienie alizaryny jest silniejsze niż w przypadku identycznej mieszaniny z Paraloidem B-72 i jest wyraźnie widoczne. W pozostałych próbkach odnotowano również spadek nasycenia i jasności, a zmiany te, z nielicznymi wyjątkami, są istotniejsze w przypadku próbek rozbielonych. Zauważalne są jednak przede wszystkim niejednorodne zmiany połysku: jego spadek w przypadku warstw zaizolowanych werniksem (ketonowym) i wzrost

w przypadku warstw niez izolowanych. Należy nadmienić, iż istnieje małe prawdopodobieństwo zaobserwowania tej ostatniej zmiany, tj. wzrostu połysku w warunkach starzenia naturalnego.

W przypadku farb Charbonnel, zawierających mieszaninę żywicy ketonowej i akrylowej, sztuczne starzenie światłem wywołało silniejsze zmiany wyglądu. ΔE^*_{94} warstw niez izolowanych werniksem wynosi we wszystkich przypadkach powyżej 2. Zmiana polega na spadku jasności i nasycenia barwy (obrazowo można to przedstawić jako zmianę barwy na nieco poszarzałą, mdłą). Zarówno te zmiany, jak i zmatowienie warstw niewerniksowanych, już wyjściowo matowych, są wyraźnie widoczne. Cztery z farb zestawu, niezależnie od tego, czy zostały zawerniksowane, czy nie, okazały się bardzo niestabilne: kraplak (*laque de garance*, ΔE^*_{94} warstwy niewerniksowanej 10,90 i werniksowanej 9,10), zieleń Hookera (6,30 i 3,24), błękit Hoggara (4,58 i 4,20) oraz ultramaryna (3,46 i 3,06). Zmiany te są zauważalne gołym okiem. W przypadku warstwy z bieli tytanowej zaobserwowano, że próbka zawerniksowana uległa większym zmianom barwnym (przede wszystkim zmianą odcienia – pożółknięcie) niż niewerniksowana.



3. Zmiany barwy (ΔE^*_{94}) werniksowanych warstw malarskich zestawów pierwszej serii (skład farb w przypadku oznaczonych gwiazdką * odmienny w poszczególnych zestawach, patrz tabela 1).

3. Changes of the colours (ΔE^*_{94}) of the first series of varnished painting layers (in cases marked * the paint composition differs in particular sets, see: table 1).

Badany zestaw warstw wymalowań wykonanych z farb RestaurArte, zawierających żywicę ketonową, przedstawia zmiany niewielkie (ΔE^*_{94} poniżej 1,40), z wyjątkiem warstw zielonego laku ftalocyjanowego (ΔE^*_{94} od 2,02 do 6,58 w przypadku warstwy rozbielonej) i laku czerwonego (ΔE^*_{94} od 3,28 do 11,82). Na tak duże wartości ΔE^*_{94} składają się zmiany wszystkich trzech parametrów: jasności, nasycenia i odcienia. Są one oczywiście łatwo zauważalne. W przypadku warstwy zawierającej ultramarynę zmianę także można zaobserwować, zwłaszcza w warstwie rozbielonej, choć wartość zmiany barwy określona instrumentalnie nie jest wielka (ΔE^*_{94} 0,97 i 0,91)²⁰. W całym zestawie zmiany barwy warstw werniksowanych są bardziej widoczne. Ich barwa sprawia wrażenie mniej nasyconej (il. 1). Oprócz opisanych zmian wyglądu zaszły także zmiany właściwości mechanicznych tych warstw: stały się one zdecydowanie kruche. Po starzeniu już pod niewielkim naciskiem pękają i odpajają się od podłoża.

Warstwy uzyskane z farb ketonowych Maimeri uległy widocznym zmianom w partii werniksowanej (il. 2). Werniks (nakładany w wielu warstwach, jak opisano wyżej) odpowiada za ich pożółkły wygląd, stąd też wartości ΔE^*_{94} warstw zawerniksowanych są na ogół wyższe. W przypadku warstw niewerniksowanych są niższe niż 1,20, z wyjątkiem bieli tytanowej ($\Delta E^*_{94} = 1,77$). Wyniki pomiarów pozwalają wskazać skłonność do zmian właśnie bieli tytanowej w tym zestawie oraz żółcieni arylidowej, błękitu ftalocyjanowego, zieleni chromowej i ultramaryny (il. 2, 3, 4). Pomiarowo stwierdzono także wzrost jasności i zmatowienie wszystkich próbek niewerniksowanych. Wszystkie warstwy stały się także, podobnie jak omówione powyżej próbki warstw z farb ketonowych, bardziej kruche.

Warstwy wymalowań z farb mastyksowych Maimeri uległy wskutek starzenia światłem zauważalnym zmianom. Próbki niepokryte werniksem wyraźnie zmatowiały, co częściowo wyjaśnia instrumentalnie stwierdzone duże różnice barwy warstw w pełnym tonie (tj. nierozbielonych). Wszystkie próbki cechuje spadek nasycenia barwy, spadek jasności natomiast jest mniej jednorodny. Poważniejsze zmiany dotyczą – poza wymienionymi – także odcienia ceruleum, ugru żółtego, zieleni zielonej antycznej, ultramaryny ($\Delta E^*_{94} = 7,30$) oraz rozbielonego kraplaku ($\Delta E^*_{94} = 6,47$). Rozbielone bielą tytanową warstwy pokryte werniksem uległy zbieleniu. Zmiana ta usytuowana jest między

werniksem a warstwą malarską. Powstała wskutek kredowania międzywarstwowego i spowodowanego nim większego rozpraszania światła. Samo kredowanie nastąpiło najprawdopodobniej wskutek obecności ZnO w farbie o nazwie „biel tytanowa”²¹.

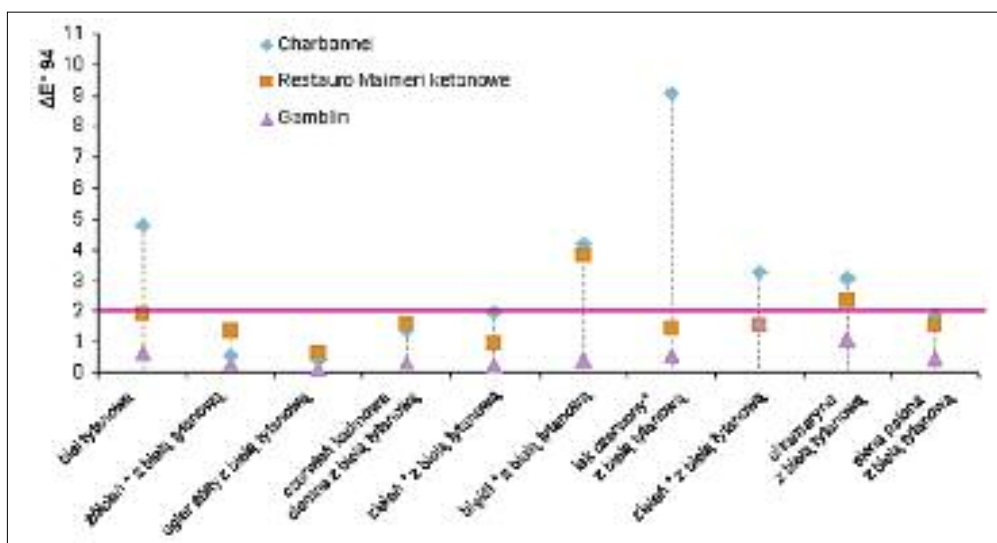
Wyniki testów rozpuszczalności po starzeniu, określające odwracalność badanych farb, wskazują, że farby akrylowe MSA Golden pozostają najłatwiej odwracalne spośród wszystkich testowanych zestawów – rozpuszczają się w tym samym rozpuszczalniku, który rozpuszczał je przed poddaniem starzeniu, czyli w benzynie lakowej zawierającej 17% węglowodorów aromatycznych. Postarzone warstwy otrzymane z pigmentów z Paraloidem B-72 i Mowilithem 20, warstwy z farb ketonowych RestaurArte oraz ketonowo-akrylowych Charbonnel rozpuszczają się w toluenie. Z kolei niewerniksowane warstwy wymalowań z farb mocznikowo-aldehydowych Gamblin Conservation Paints, mastyksowych, jak i ketonowych Maimeri wymagają w celu rozpuszczenia użycia silniejszej, bardziej polarnej mieszaniny rozpuszczalników, złożonej z toluenu i acetonu, przy czym do rozpuszczenia obu rodzajów farb Maimeri konieczny jest większy dodatek acetonu. Zaskakującym rezultatem przeprowadzonych testów było stwierdzenie, że zaizolowanie tych warstw, których rozpuszczalność ulega wydatnemu ograniczeniu, werniksem akrylowym (z akrylanu izobutyłu) pozwoliło rozpuścić je po starzeniu w rozpuszczalnikach mniej polarnych niż te, których użycie było konieczne do rozpuszczenia tych samych warstw bez izolacji.

Wnioski końcowe. Wbrew oczekiwaniom konserwatorów niemożliwe jest wskazanie doskonałego pod każdym względem rodzaju farb do uzupełnień. Jednak, mimo iż przeprowadzone badania nie pozwalają uznać żadnego z zestawów za idealny w całości, z punktu widzenia stabilności optycznej oraz odwracalności, żadnego z tych zestawów nie można też w całości odrzucić jako niewskazanego do stosowania w konserwacji-restauracji malarstwa.

Zmiany barwy wymalowań stwierdzone w badanych zestawach są w kilku przypadkach związane z obecnością niewystarczająco trwałych organicznych pigmentów czerwonych (antrachinonowy „kraplak”), zielonych i niebieskich oraz z obecnością ultramaryny lub też białych pigmentów oddziałujących fotokatalitycznie. W przypadku czerwonych i zielonych oraz niebieskich laków możliwa jest zamiana ich na stabilne pigmenty o zbliżonym odcieniu. *Permanent carmine* ketonowych

4. Zmiany barwy (ΔE^*_{94}) werniksowanych warstw malarskich zestawów drugiej serii (skład farb w przypadku oznaczonych gwiazdką * odmienny w poszczególnych zestawach, patrz tabela 1).

4. Changes of the colours (ΔE^*_{94}) of the second series of varnished painting layers (in cases marked * the paint composition differs in particular sets, see: table 1).



farb Maimeri zawiera np. stabilny lak kwinkrydonowy, podczas gdy farby mastyksowe Maimeri zawierają znacznie mniej odporny lak antrachinonowy. Jednocześnie farba „biel tytanowa”, zawarta w palecie obu rodzajów farb Maimeri, mastyksowych i ketonowych, i tym bardziej cynkowa, zawarta w palecie farb mastyksowych, nie zapewniają trwałości wyglądu uzupełnień²². Nie same jednak pigmenty stanowią o stabilności stosowanych farb. Mastyksowe spoiwo farb Maimeri nie gwarantuje całkowitej trwałości ich właściwości barwnych i czyni je zarazem najtrudniej odwracalnymi spośród badanych.

Przeprowadzone porównania dowodzą, że spośród testowanych najlepszą stabilność wyglądu oraz rozpuszczalność po starzeniu wykazują akrylowe farby rozpuszczalnikowe MSA oraz farby tworzone na palecie z pigmentów z roztworami polimerów Paraloid B-72, jak i Mowilith 20. Najnowsze farby mocznikowo-aldehydowe Gamblin Conservation Paints, mimo że na ogół wykazują lepszą trwałość optyczną, to jednak są w porównaniu z wymienionymi wyżej trudniej odwracalne po starzeniu.

Interesującym rezultatem przeprowadzonych badań jest stwierdzona eksperymentalnie różnica odwracalności werniksowanych i niewerniksowanych wymalowań, uzyskanych z tych samych farb. Pozostaje to nie bez znaczenia dla konserwatorskiej praktyki, jako że wszystkie uzupełnienia są

(a przynajmniej w większości przypadków powinny być), i to w krótkim czasie po ukończeniu prac, izolowane werniksem. Dla właściwej oceny materiałów istotna jest nie tylko stałość właściwości warstwy malarskiej uzupełnienia, ale też układu: warstwa malarska uzupełnienia-werniks. Świadomość zróżnicowania rozpuszczalności warstw uzyskanych z różnych farb, jak i z farb tego samego rodzaju, ale zaizolowanych różnymi werniksami, daje możliwość najodpowiedniejszego doboru środków (np. w przetarciach oryginalnej warstwy malarskiej). Tym samym ogranicza ryzyko uszkodzenia warstw oryginalnych w przypadku, gdy w przyszłości zaistnieje konieczność usunięcia uzupełnień.

Dr Elżbieta Szmit-Naud – konserwator-restaurator dzieł sztuki, adiunkt w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W 2006 r. odbyła studia z Konserwacji Zapobiegawczej Dziedzictwa (Conservation Préventive du Patrimoine) w Paryżu i uzyskała tytuł *master professionnel* w tej dziedzinie. Zajmuje się głównie badaniami stabilności materiałów stosowanych w konserwacji malarstwa i ich charakterystyką barwną oraz, w ostatnim czasie, problematyką dawnych scenografii teatralnych w kontekście konserwacji zapobiegawczej.

Przypisy

1. Na przykład: R. E. Straub, *Retouching with synthetic resin paint*, „Museums Journal”, 1962, nr 62, s. 113-119; R. L. Feller, *Problems in retouching: chalking of intermediate layers*, „Bulletin of American Group IIC”, 1966, nr 5(1), s. 32-34;

P. Michaels i in., *Inpainting: a panel presentation*, (w:) *Preprints to the AIC 4th Annual Meeting*, Washington DC 1976, s. 123-143; B. Jessel, *Helmut Ruchemans inpainting technique*, „Journal of American Institute for Conservation”,

1977, nr 17, s. 1-8; J. Wolski, B. Rouba, *Retusche mit Acrylharzfarben*, cz. 1, cz. 2, „Maltechnik”, 1977, nr 3, s. 172-178, nr 4, s. 234-241; M. Stefanaggi, B. Calleda, *Etude colorimétrique du vieillissement des couleurs utilisées en restauration*, (w:) *Comité pour la Restauration de l'ICOM, 4^{ème} réunion triennale*, Zagreb 1978, 73/16/4; E. de Witte i in., *Comparaison de quelques techniques de retouche*, „Bulletin de l'IRPA”, 1980/1981, nr 15, s. 36; G. A. Berger, *Inpainting Using PVA Medium*, (w:) *Cleaning, Retouching and Coatings, IIC Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*, Brussel 1990, s. 150-151; M. Roznerska, T. Malinowska, *Retusze w malarstwie sztalugowym*, Toruń 1995.

2. E. Szmít-Naud, *Zmiany optyczne punktowań w malarstwie sztalugowym – przegląd w muzeach*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki”, 2002, vol. 13, nr 3-4, s. 108-118.

3. Oprócz farb żywicznych opisanych w tym artykule zbadano również serie artystycznych farb akwarelowych zaadaptowanych do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej. Badania te omówione zostaną w osobnym opracowaniu.

4. E. Szmít-Naud, *Trwałość optyczna retuszy w malarstwie sztalugowym, rezultaty ankiety*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki”, 1999, vol. 10, nr 1(36), s. 54-61.

5. W ostatnich latach zaprzestano produkcji tych farb.

6. Spektroskopia w IR, IZK UMK w Toruniu, dr M. Kęsy-Lewandowska; derywatografia, Wydział Chemii UMK w Toruniu, mgr B. Peszyńska.

7. Badania XRF – ZTiTM UMK w Toruniu, mgr A. Cupa, badania XRD – laboratorium IRPA w Brukseli, L. Maas, CBW PAN w Warszawie, dr S. Gierlotka, Wydział Chemii UMK w Touniu, mgr J. Rauchfleisz. W przypadku farb RestaurArte oprócz powyższych wykonano standardowe badania mikrochemiczne i test na obecność barwników rozpuszczalnych wg normy ISO 788:1974 (w konsultacji z dr E. Kamińską z IPTiF w Gliwicach).

8. Aktualnie polecana jest do tego celu żywica RegalRez 1094.

9. Norma PN-93/C-04401-09.

10. Badanych sukcesywnie w latach 1997-2003.

11. M. Roznerska, T. Malinowska, *Retusze...*, jw., a także: E. R. de la Rie i in., *An investigation of the photochemical stability of urea-aldehyde resin retouching paints: removability tests and colour spectroscopy*, (w:) *Contributions to the IIC*

Melbourne congress: Tradition and innovation: advances in conservation, 10-14 October 2000, London 2000, s. 51-59.

12. Zależnie od typu Xenotestu.

13. Wszystkie zestawy badanych warstw malarskich były starzone do zmiany siódmego wzorca w stopniu 4., ocenianym wg szarej skali kontrastu (ISO 105 A02).

14. Pełne dane doświadczalne w: E. Szmít-Naud, *Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów. Zmiany optyczne a stabilność stosowanych materiałów*, Toruń 2006, s. 139-176.

15. J. Tétreault, *Lignes directrices sur les concentrations de polluants dans les musées*, „Bulletin de l'ICC”, 06.2003, http://www.cci-icc.gc.ca/publications/newsletters/news31/pollutants_f.aspx

16. Polyskometriem Multi-Angle, Gardner, przystosowując pole pomiaru do wielkości próbki. Ocena miała charakter porównawczy. Wizualne porównanie przeprowadzono metodą uproszczoną, porównując ostrość obrazu odbitego na powierzchni próbek.

17. d/8°, illuminant CIE D65, obserwator standardowy normalny CIE 10°, spektrum odbite 400-700 nm, przy włączonej składowej zwierciadlanej SCI.

18. R. L. Feller, C. Bailie, *Solubility of aged coatings based on dammar, mastic and resin AW2*, „Bulletin of the American Group IIC”, 1972, vol. 12, nr 2, s. 72.

19. W przypadku gotowych produktów modyfikowanie polysku poprzez np. dodawanie werniksu do farby, często praktykowane przez konserwatorów, może – z powodu zmiany składu farby – nieprzewidywalnie wpłynąć na późniejsze zachowanie się warstw malarskich.

20. Tłumaczy się to większą zdolnością oka ludzkiego do dostrzegania różnic w niebieskiej strefie widma.

21. Farba zawiera dwutlenek tytanu rutyl, którego aktywność fotochemiczna jest jednak ograniczana już w procesie produkcji, oraz właśnie tlenek cynku (jego zawartość w farbie podaje sam producent), oddziałujący fotochemicznie – patrz: E. Szmít-Naud, *Zmiany wyglądu punktowań w malarstwie sztalugowym – bielenie powodowane przez niektóre białe pigmenty*, „Ochrona Zabytków”, 2000, nr 1, s. 69-76.

22. E. Szmít-Naud, *Zmiany wyglądu punktowań...*, jw.; tejsze, *Uzupełnienia ubytków...*, jw., s. 166-171.

PAINT FOR CONSERVATORS OF PAINTINGS – APPLICATION PROPERTIES AND STABILITY

We expect material used for retouchings to possess excellent stability throughout the process of aging and suitable application properties permitting their convenient use.

The article presents the outcome of studies on solvent conservation paint employed for long and recently introduced onto the market. The data supplement previous research. The author offers pertinent information and compares the outcome of investigations concerning eight basic sets of painted layers obtained with: Maimeri (Italy; two types), RestaurArte (Italy), Charbonnel (France),

Golden (USA), Gamblin (USA) and pigments (Kremer Pigmente, Germany) combined with acrylic binder Paraloid B-72 (Rohm & Haas, USA) as well as polyvinyl acetate Mowilith 20 (G. Berger O.F. Inpainting Medium, CTS, Italy).

The article assesses paint fluidity, sheen, and changes of the appearance of the painted layers after varnishing as well as changes of colour and solubility occurring due to accelerated aging under the impact of light. The discussion of the research results contains practical conservation directives.