

Justyna Olszewska-Świetlik, Tomasz Szymczak  
Zakład Technologii i Technik Malarskich UMK

## **Wybrane rodzaje żółtych, brązowych i czerwonych laków organicznych – wstępna metodyka badawcza**

Dążeniem autorów prezentowanej pracy było określenie przydatności do celów malarskich wybranych, opisanych w literaturze laków organicznych<sup>1</sup>. Eksperyment polegał na ocenie możliwości historycznego zastosowania laków pod względem barwy, siły krycia oraz ziarnistości. Najważniejszą metodę badawczą, wiążącą się w tym przypadku z wykluczeniem pomiarów instrumentalnych, stanowiła ocena wizualna możliwości malowania badanymi lakami z wykorzystaniem różnych spoiw na odpowiednio przygotowanych podobrazach. Dodatkowym aspektem było przeprowadzenie analiz powierzchni malarskich z zastosowaniem metod fizycznych w celu zgromadzenia wyników i ułatwienia wstępnego określenia rodzaju laków. Aby zestawzić wyniki analizy optycznej, wykonano dokumentację fotograficzną badanych obiektów w świetle widzial-

---

<sup>1</sup> Inspiracją do napisania niniejszego artykułu były badania nad żółtymi, brązowymi i czerwonymi lakami organicznymi przeprowadzone w ramach pracy magisterskiej pt. „Laserunki, wybrane opracowania malarskie i wstępna metodyka badawcza”, Toruń 2010, napisanej przez Tomasza Szymczaka pod kier. dr hab. Justyny Olszewskiej-Świetlik, prof. UMK.

nym<sup>2</sup>, ultrafioletowym<sup>3</sup>, a także w kolorowej podczerwieni<sup>4</sup>. Ważnym aspektem, który należało wziąć pod uwagę podczas oceny kolorystycznej laków, był wpływ podmalowania na kolor laserunku w promieniowaniu optycznym, fluorescencję w promieniowaniu ultrafioletowym oraz zmianę barwy w kolorowej podczerwieni. Obok analizy wizualnej w ramach pracy przeprowadzono również badania przekrojów poprzecznych próbek metodą porównawczą z wykorzystaniem mikroskopii standardowej w świetle widzialnym i mikroskopii fluorescencyjnej UV wraz z dokumentacją fotograficzną<sup>5</sup>. Ze względu na fakt, że w latach wcześniejszych w Zakładzie Technologii i Technik Malarskich IZK UMK przeprowadzono serię badań nad żółtymi i czerwonymi lakami, niniejszy artykuł może być traktowany jako kontynuacja tamtych prac<sup>6</sup>. Dzięki wcześniej-

---

<sup>2</sup> Fotografie w świetle VIS wykonano za pomocą aparatu Canon 5D MARK II, obiekty oświetlono za pomocą czterech żarówek rtęciowych o temp. 5400 K ustawionych pod kątem 45°. Czas naświetlania wynosił 0,25 sekundy. Zdjęcia wykonano z zastosowaniem przesłony 16 i czułości 100 ISO. Fotografie wykonał mgr A. Skowroński w Pracowni Fotograficznej IZK UMK.

<sup>3</sup> Fotografie w świetle UV wykonano za pomocą aparatu Canon 5D MARK II z filtrem Wooda. Czas naświetlania wynosił 10 sekund. Zdjęcia wykonano z zastosowaniem przesłony 16 i czułości 400 ISO. Fotografie wykonał mgr A. Skowroński w Pracowni Fotograficznej IZK UMK.

<sup>4</sup> Fotografie wykonano za pomocą aparatu Fujifilm S3 Pro z filtrem ES 77 UV-0 SH-PMC, zdjęcia zostały wykonane w Zakładzie Technologii i Technik Malarskich UMK przez mgr. A. Cupę, obróbkę fotografii z filtrem podczerwieni wykonał dr J. Rogóż.

<sup>5</sup> Badania zostały przeprowadzone w Zakładzie Konserwacji i Restauracji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej pod kier. dr Zuzanny Rozłuckiej.

<sup>6</sup> Szczegółowe badania nad lakami organicznymi oraz substratami zostały zapoczątkowane przez prof. dr. Zbigniewa Brochwicza, a następnie były kontynuowane m.in. przez dr hab. Justynę Olszewską-Świetlik, prof. UMK, mgr Małgorzatę Górczyńską, mgr Sabinę Cyroń oraz dr Zuzannę Rozłucką. Wyniki badań zostały opublikowane w pracach naukowych: Z. Brochwicz, *Interpretacja siarczanu ołowiu  $PbSO_4$  w trakcie identyfikacji barwników organicznych w zabytkowych obiektach polichromowanych*, „Materiały Muzeum Budownictwa Ludowego w Sanoku”, 1977, nr 23, s. 43–55; S. Cyroń, *Żółte barwniki organiczne pochodzenia roślinnego w świetle dawnych traktatów – sposób otrzymywania i właściwości*, praca magisterska napisana pod kier. prof. dr. Z. Brochwicza, Toruń 1972 [mps], Biblioteka

szym publikacjom dotyczącym zagadnienia laków organicznych możliwe było posłużenie się częścią przygotowanych uprzednio materiałów badawczych. Istotnym atutem związanym z zastosowaniem identycznych materiałów jest możliwość zestawienia wyników niezależnych prac bez obawy o niezgodność właściwości surowców użytych w odrębnych analizach.

Na potrzeby doświadczeń przygotowano podobrazia, wykorzystując płyty wiórowe, które zagruntowano zaprawą kredowo-klejową. Ze względu na kolory farb na bazie laków podobrazia podzielono na dwie grupy, wykonując dwa rodzaje monochromatycznych podmalowań:

- „en grisaille” (naniesione na podobrazjach przewidzianych pod żółte i brązowe laki) – wykonane za pomocą mieszaniny bieli ołowiowej i czerni roślinnej;
- różnobarwne (wykonane na podobrazjach przewidzianych pod czerwone laki) – w ramach tego opracowania wykonano cztery typy podmalowania w postaci równoległych pionowych pasów o barwie:
  - I – szarej („en grisaille” za pomocą mieszaniny bieli ołowiowej i czerni roślinnej),
  - II – czerwonej (na szare „en grisaille” podmalowanie I naniesiono półkryjąco warstwę cynobru),

---

Zakładu Technologii i Technik Malarskich, UMK, Toruń; M. Górzyńska, J. Olszewska-Świetlik, *Wybrane żółte laki: rekonstrukcja technologiczna*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki”, 2002, t. 13, nr 1–3, s. 26–33; eadem, *Wybrane żółte laki – właściwości fizykochemiczne*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki”, 2003, t. 14, nr 3–4, s. 126–131; J. Olszewska-Świetlik, W. Nowik, *Czerwone laki w malarstwie śląskim Mistrza lat 1486/1487*, „Ochrona Zabytków”, 2001, R. 54, nr 1, s. 36–48; W. Nowik, J. Olszewska-Świetlik, *Identyfikacja czerwonych barwników organicznych w tablicowym malarstwie gdańskim 2. poł. XV wieku*, „Ochrona Zabytków”, 2004, nr 1–2, s. 71–78; J. Olszewska-Świetlik, Z. Rozłucka, *Badania czerwonych laserunków metodą mikroskopii fluorescencyjnej UV*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, 2005, t. 34, s. 141–160; eadem, *Możliwości diagnozowania stanu zachowania warstw malarskich przy pomocy ultrafioletu na przykładzie ołtarza antwerpskiego z Bazyliki Mariackiej w Gdańsku*, [w:] *Badania technologii i technik malarskich, konserwacja dzieł sztuki. Księga pamiątkowa z okazji jubileuszu 50-lecia pracy dedykowana prof. dr. art. kons. Józefowi Flikowi*, pod red. J. Olszewskiej-Świetlik, Toruń 2007, s. 285–297.

- III – czerwonej (mieszanina minii z dodatkiem bieli ołowiowej),
- IV – czerwonej (na czerwone podmalowanie III naniesiono półkryjąco warstwę cynobru).

Na il. 1 jest widoczne podobrazie z „en grisailowym” podmalowaniem pierwszego rodzaju, na il. 2 z różnobarwnymi podmalowaniami drugiego rodzaju (aby zobrazować rozmieszczenie pasów, u dołu fotografii umieszczono cyfry rzymskie odpowiadające numerom podmalowań, zgodnym z powyższym zestawieniem).



Il. 1. Podmalowanie wykonane bielą ołowiową z dodatkiem czerni (fot. T. Szymczak)



Il. 2. Podobrazie z czterema rodzajami podmalowania; cyfry rzymskie odpowiadają rodzajom podmalowań oznaczonych cyframi I–IV (fot. T. Szymczak)

Substancjami barwnymi wykorzystanymi w eksperymencie były laki przygotowane z barwników organicznych uzyskanych z następujących roślin: aloesu drzewiastego (*Aloë arborescens* Mill.), berberysu zwyczajnego (*Berberis vulgaris* L.), kruszyny pospolitej (*Frangula alnus*), szakłaku pospolitego (*Rhamnus cathartica* L.), kurkumy (*Curcuma* L.), rzewienia lekarskiego (*Rheum officinale* Baill.), rezedy żółtawej (*Reseda luteola* L.), janowca barwierskiego (*Genista tinctoria* L.), marzanny barwierskiej (*Rubia tinctorum* L.), drewna brazylijskiego (*Caesalpinia* spp.) oraz z larw koszenili amerykańskiej (*Dyctalopius coccus*). Z wszystkich wyżej wymienionych surow-



ców przygotowano laki organiczne z zastosowaniem czterech<sup>7</sup> metod. Pierwsza polegała na ekstrakcji barwnika alunem  $KAL(SO_4)_2 \times 12H_2O$  i zobojętnieniu roztworu kredą  $CaSO_4 \times 2H_2O$ . W drugiej, analogicznej metodzie, zamiast kredy wykorzystano biel ołowiową  $2PbCO_3 \times Pb(OH)_2$ . Substratami dla strąconych barwników były kolejno siarczan wapnia  $CaSO_4 \times 2H_2O$  oraz w drugiej reakcji siarczan ołowiu  $PbSO_4$ . Trzecia metoda polegała na ekstrakcji barwnika alunem i zobojętnieniu roztworu potażem  $K_2CO_3$ . Ostatnia metoda stanowiła odwrotność trzeciej i polegała na ekstrakcji barwnika potażem i zobojętnieniu roztworu alunem. W obu przypadkach substratem laków był wodorotlenek glinu  $Al(OH)_3$ .

W celu wyboru techniki, w jakiej na podobrazjach miałyby zostać wykonane barwne laserunki, przygotowano cztery spoiwa:

- olejne (olej lniany), oznaczone skrótem „O”;
- dwa olejno-żywiczne (10% żywica mastyksowa – różnego rodzaju Tranen Ia i z wyspy Chios – rozpuszczona w pokoście), oznaczone skrótami „O-ŻI” i „O-ŻII”;
- żywiczne (20% żywica mastyksowa – z wyspy Chios – rozpuszczona w olejku terpentynowym), oznaczone skrótem „Ż”.

Każdy z laków przed nałożeniem na podobrazia został dokładnie utarty ze spoiwem w moździerzu. Farby przygotowane w ten sposób nałożono na podobrazia w postaci poziomych pasów, jeden pod drugim.

W poniższej części dokonano zestawienia wybranych barwnych warstw malarskich uzyskanych dzięki naniesieniu na podobrazia laków w przygotowanych spoiwach. Przykładami laków o barwie brązowej są produkty otrzymane z aloesu drzewiastego, o barwie żółtej z rezedy żółtawej, o barwie czerwonej z marzanny barwierskiej. Aby ocenić stopień fluorescencji laserunków w promieniowaniu ultrafioletowym oraz zmiany kolorystycznej w kolorowej podczerwieni, dokonano zestawienia fotografii powłok w świetle widzialnym, UV i IR. Obok fotografii makroskopowych umieszczono zdjęcia przekrojów poprzecznych próbek wybranych laków w świetle widzialnym i promieniowaniu ultrafioleto-

---

<sup>7</sup> Wyjątek stanowią laki z jagód kruszyny, które przygotowano tylko za pomocą metod 3 i 4, janowca – za pomocą metod 1, 2 i 4, z marzanny barwierskiej – za pomocą metod 1, 2, 3 oraz koszenili amerykańskiej – za pomocą metod 1, 2 i 3.

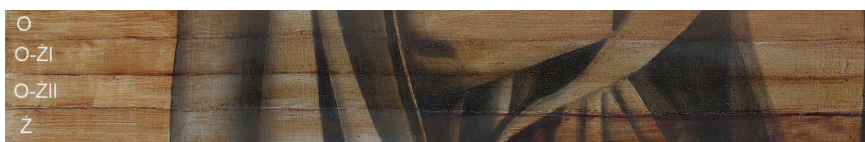
wym. Selekcję próbek do badania mikroskopowego przeprowadzono na podstawie wyników fluorescencji farb w promieniowaniu emitowanym przez lampy UV. Obok analizy zmian kolorystycznych zwrócono uwagę między innymi na takie parametry, jak ziarnistość oraz siła krycia farby.

## Przykłady laków o barwie brązowej

### Aloes drzewiasty (*Aloë arborescens* Mill.)

#### 1. Lak na substracie gipsowym $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ :

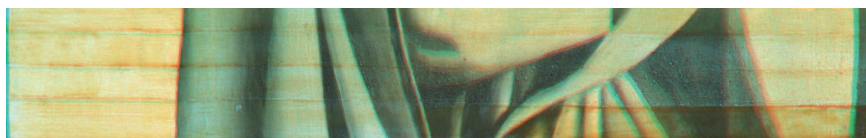
Lak aloesu uzyskany za pomocą pierwszej metody ma postać drobnego proszku o barwie beżowobrazowej. Ze względu na drobną cząsteczkę lak dobrze uciera się spoiwem olejnym, dając jednolitą brązową farbę. Lak wymieszany ze spoiwem nanosi się dobrze w jednolitej transparentnej warstwie, bez grudek i „aglomeratów” laku. Kolor laserunku na neutralnym – szarym – podmalowaniu to ciepły brąz (il. 3a). Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego powłoki uzyskane za pomocą farb olejno-żywicznych wykazują lekką fluorescencję o odcieniu mlecznożółtawym (il. 3b). Spoiwo olejne oraz żywiczne wygasza fluorescencję powłok. W kolorowej podczerwieni powłoki uzyskane za pomocą farb na bazie laku aloesu drzewiastego przyjmują zabarwienie żółtougrowe (il. 3c).



Il. 3a. Lak aloesu na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



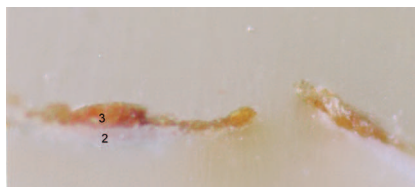
Il. 3b. Lak aloesu na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



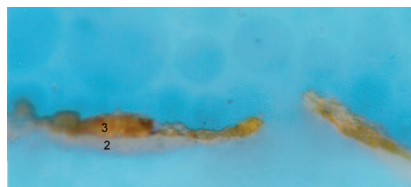
Il. 3c. Lak aloesu na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

Poniżej zestawiono zdjęcia przekroju próbki laku aloesu osadzonego na  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym oraz w UV. Cyfrą 2 oznaczono warstwę podmalowania z bieli ołowiowej, która pod wpływem promieniowania ultrafioletowego zmienia barwę na szarą. Cyfrą 3 oznaczono warstwę laku ze spoiwem olejnym. Farba na bazie laku aloesu osadzonego na substracie gipsowym nie wykazuje wyraźnej fluorescencji pod wpływem UV (il. 4b).

a)



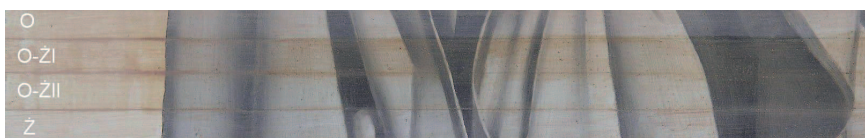
b)



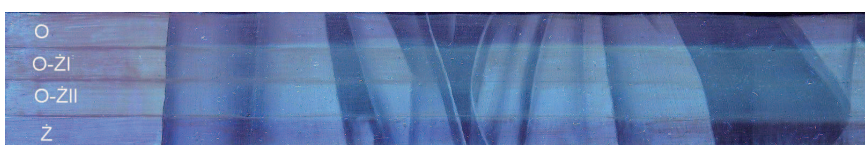
Il. 4a i 4b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika aloesu drzewiastego osadzonego na gipsie w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie 500 $\times$  (fot. Z. Rozłucka)

## 2. Lak na substracie $\text{PbSO}_4$ :

Lak aloesu osadzonego na  $\text{PbSO}_4$  ma postać drobnego proszku o znacznie jaśniejszej, ciepłoróżowej barwie. Podobnie jak lak osadzony na gipsie, dobrze uciera się ze spoiwem olejnym. W zależności od stosunku laku do spoiwa farbę o barwie mlecznoróżowej można nakładać w warstwach laserunkowych lub półkryjących (il. 5a). Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego farby olejno-żywiczne wykazują rozbieloną fluorescencję. Powłoki uzyskane za pomocą farb na bazie spoiwa olejnego oraz żywicznego zmieniają kolor na fioletowy (il. 5b). W kolorowej podczerwieni powłoki przyjmują zabarwienie zielonkawożółte (il. 5c).



Il. 5a. Lak aloesu na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)

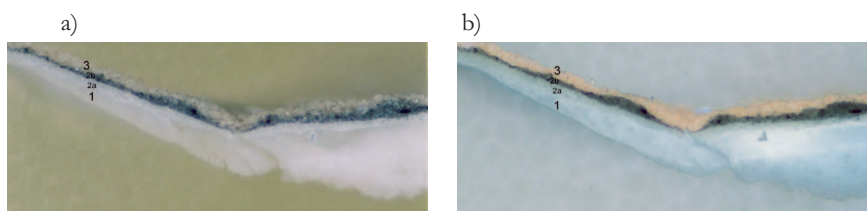


Il. 5b. Lak aloesu na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)

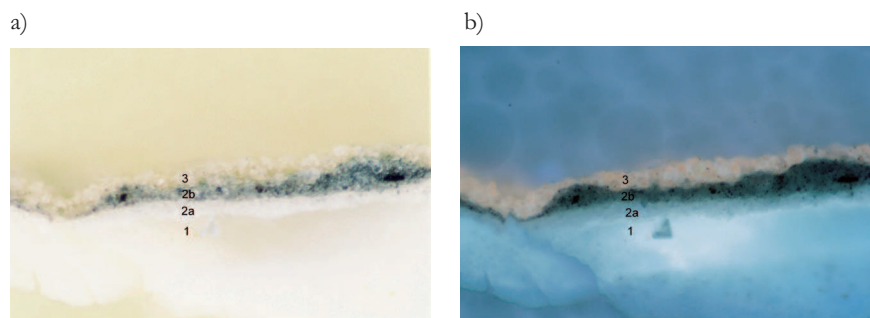


Il. 5c. Lak aloesu na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

W poniższym zestawieniu przekrojów próbek farby olejnej na bazie laku aloesu drzewiastego w świetle widzialnym oraz w ultrafiolecie cyfrą 1 oznaczono zaprawę kredowo-klejową, 2a i 2b – dwuwarstwowe szare – „en grisaille” – podmalowanie z bieli ołowiowej i czerni roślinnej oraz cyfrą 3 – lak w spoiwie olejnym. Na fotografiach przekroju próbki w UV jest zauważalna wyraźna fluorescencja laku na substracie  $\text{PbSO}_4$  o barwie żółtej i odcieniu bladnoróżowym (il. 6b, 7b).



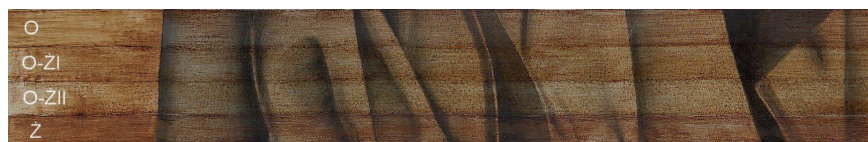
Il. 6a i 6b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika organicznego z aloesu osadzonego na  $\text{PbSO}_4$  w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie  $250\times$  (fot. Z. Rozłucka)



Il. 7a i 7b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika organicznego z aloesu osadzonego na  $\text{PbSO}_4$  w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie  $500\times$  (fot. Z. Rozłucka)

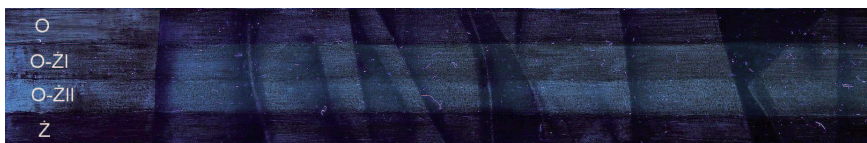
3. Lak na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (otrzymany metodą nr 3, przez zobojętnienie potażem roztworu ałunu):

Lak osadzony na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ma postać brązowego proszku o większej ziarnistości niż produkty otrzymane za pomocą dwóch wcześniejszych metod. Barwa laku jest zbliżona do koloru aloesu na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , mimo że jest wyraźnie ciemniejsza i chłodniejsza. Lak ten wymaga długotrwałego ucierania ze spoiwem, co i tak nie daje pewności uzyskania jednolitej powłoki farby na podłożu. Farby na bazie laku aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dają powłoki laserunkowe o wyraźnie ziarnistej fakturze (il. 8a). W promieniowaniu ultrafioletowym powłoki otrzymane za pomocą farb na bazie spoiw olejno-żywicznych wykazują fluorescencję o odcieniu żółtawym. Spoiwo olejne oraz żywiczne powoduje wygaszenie fluorescencji (il. 8b). W kolorowej podczerwieni powłoki uzyskane za pomocą farb na bazie laku aloesu przyjmują zabarwienie żółtougrowe (il. 8c).

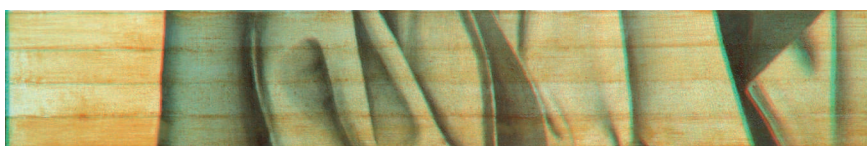


Il. 8a. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



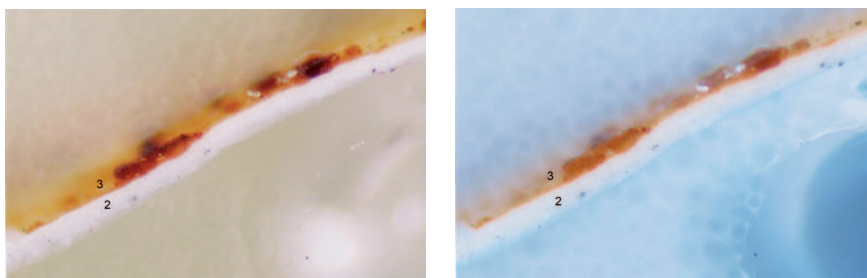


Il. 8b. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



Il. 8c. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym ( $2\times$ ) oraz żywicznym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

W poniższym zestawieniu zdjęć przekroju poprzecznego próbki farby olejnej na bazie laku aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w świetle widzialnym i w podczerwieni cyfrą 2 oznaczono podmalowanie z bieli ołowiowej, cyfrą 3 zaś warstwę laku w spoiwie olejnym. Drobinny lak widoczny na przekroju mają barwę ciepłego brązu wpadającego w czerwień (il. 9a), pod wpływem promieniowania UV fluoryzują w kolorze ceglastopomarańczowym (il. 9b).



Il. 9a i 9b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika organicznego z aloesu osadzonego na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie  $250\times$  (fot. Z. Rozłucka)



4. Lak na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (otrzymany metodą nr 4, przez zobojętnienie ałunem roztworu potażu):

Lak aloesu otrzymany metodą nr 4 ma postać krystalicznego proszku o barwie brunatnoczarnej. Lak wymaga długotrwałego ucierania ze spoiwem. Farba uzyskana na bazie laku aloesu ma barwę czarną i daje niejednolite laserunkowe powłoki o wyraźnie ziarnistej fakturze (il. 10a). W promieniowaniu ultrafioletowym farby olejno-żywiczne na bazie laku wykazują subtelną, rozjaśnioną, żółtawą fluorescencję (il. 10b). Spoiwo olejne oraz żywiczne wygasza fluorescencję. W kolorowej podczerwieni powłoki przyjmują zabarwienie czerwono-brązowe (il. 10c).



Il. 10a. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



Il. 10b. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



Il. 10c. Lak aloesu na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ze spoiwami: olejnym, olejno-żywicznym (2 $\times$ ) oraz żywicznym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

## Wyniki

Laki otrzymane z aloesu drzewiastego osadzonego na różnych substratach przyjmują różnorodne zabarwienie. Zbliżonymi do siebie pod względem kolorystycznym lakami są produkty otrzymane metodą nr 1 (na substracie gipsowym  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) i nr 3 (na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), oba po utarciu ze spoiwem umożliwiającą uzyskanie transparentnych powłok o barwie ciepłego brązu. Lak aloesu osadzonego na siarczanie ołowiu ma znacznie jaśniejszą, różową barwę, farba wykazuje się także większą siłą krycia niż produkty reakcji nr 1 i 3. Lak otrzymany metodą nr 4 (na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ma barwę czarną, farba na jego bazie ma jednak wyraźniejszą, ziarnistą fakturę. Wszystkie badane laki aloesu za wyjątkiem produktu otrzymanego w metodzie nr 4 ze względu na interesującą barwę i drobną ziarnistość produktu mogły mieć zastosowanie w dawnych warsztatach malarskich, jak również mogą być wykorzystywane współcześnie.

Tab. 1. Wpływ rodzaju substratu i zastosowanego spoiwa na barwę laków aloesu drzewiastego w świetle widzialnym, ultrafiolecie i w kolorowej podczerwieni

Farba na bazie laku organicznego		Barwa powłoki		
Substrat	spoiwo	w świetle widzialnym	fluorescencja w ultrafiolecie	kolorowa podczerwień
1	2	3	4	5
1. $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	olejne	brązowa	wygaszenie	żółtougrowa
	olejno-żywiczna I	brązowa	żółtawobrązowa	żółtougrowa
	olejno-żywiczna II	brązowa	żółtawobrązowa	żółtougrowa
	żywiczne	brązowa	wygaszenie	żółtougrowa
2. $\text{PbSO}_4$	olejne	mlecznoróżowa	fioletowa	zielonkawożółta
	olejno-żywiczna I	mlecznoróżowa	rozbielona	zielonkawożółta
	olejno-żywiczna II	mlecznoróżowa	rozbielona	zielonkawożółta
	żywiczne	mlecznoróżowa	fioletowa	zielonkawożółta

Ciąg dalszy tab. 1

1	2	3	4	5
3. Al(OH) <sub>3</sub> (w reakcji nr 3)	olejne	brązowa	wygaszenie	żółtougrowa
	olejno-żywiczna I	brązowa	żółtawobrązowa	żółtougrowa
	olejno-żywiczna II	brązowa	żółtawobrązowa	żółtougrowa
	żywiczne	brązowa	wygaszenie	żółtougrowa
4. Al(OH) <sub>3</sub> (w reakcji nr 4)	olejne	brunatnoczarna	wygaszenie	czerwonobrązowa
	olejno-żywiczna I	brunatnoczarna	żółtawa	czerwonobrązowa
	olejno-żywiczna II	brunatnoczarna	żółtawa	czerwonobrązowa
	żywiczne	brunatnoczarna	wygaszenie	czerwonobrązowa

## Wnioski

Farby olejno-żywiczne na bazie laków na substratach  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  oraz na obu  $\text{Al(OH)}_3$  wykazują pod wpływem promieniowania ultrafioletowego żółtawomleczną fluorescencję. W przypadku powłok uzyskanych przy użyciu farb na bazie  $\text{PbSO}_4$  jest zauważalna fluorescencja o jasnej, mlecznobiałej barwie. Spoiwo olejne oraz żywiczne powoduje wygaszenie fluorescencji we wszystkich przypadkach. Spośród przekrojów poprzecznych najsilniejszą fluorescencję wzbudzoną promieniowaniem ultrafioletowym wykazuje lak otrzymany metodą nr 2 (substrat  $\text{PbSO}_4$ ), uzyskując barwę żółtobladoróżową. Produkty osadzone na  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) zmieniają barwę na ceglastopomarańczową. Rodzaj spoiwa nie wpływa na kolor powłok w podczerwieni kolorowej. Farby na bazie laków osadzonych na  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  oraz na  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) wykazują żółtougrowe zabarwienie. Farba na bazie laku na substracie  $\text{PbSO}_4$  zmienia barwę na zielonkawożółtą, na  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 4) zaś na czerwonobrązową.

W wyniku obserwacji w promieniowaniu ultrafioletowym naniesionych na podobrazie laserunków stwierdzono, że laki nałożone w spoiwach olejno-żywicznych wykazują bardzo subtelną fluorescencję bądź

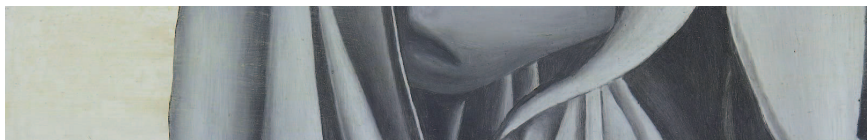
nie wykazują jej wcale, natomiast w przypadku spoiwa olejnego oraz żywicznego jest zauważalna zmiana barwy powłok. Zbliżona fluorescencja spoiwa żywicznego do olejnego podyktowała wybór spoiwa olejnego do przeprowadzenia dalszych prób z pozostałymi lakami.

## Przykłady laków o barwie żółtej

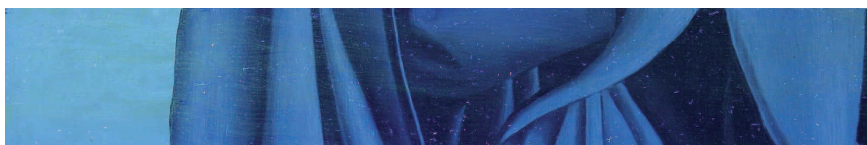
### Rezeda żółtawa (*Reseda luteola* L.)

#### 1. Lak na substracie gipsowym $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ :

Laki rezedy żółtawej otrzymane za pomocą metody nr 1 mają postać drobnego, jasnożółtego proszku. Produkt reakcji dobrze uciera się ze spoiwem, dając jednolitą farbę. Lak rezedy utarty z olejem daje powłoki transparentne o barwie jasnożółtej (il. 11a). W przypadku zastosowania większego stężenia produktu w użytym spoiwie może być zauważalne pojawienie się niewielkiej, ziarnistej faktury. Farba olejna na bazie laku pod wpływem promieniowania ultrafioletowego wykazuje lekką fluorescencję o barwie żółtawej (il. 11b). W kolorowej podczerwieni powłoka przyjmuje barwę jasnożółtą (il. 11c).



Il. 11a. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



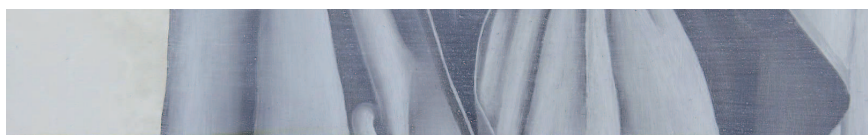
Il. 11b. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w ultrafioletocie (fot. A. Skowroński)



Il. 11c. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

### 2. Lak na substracie $\text{PbSO}_4$ :

Rezeda żółtawa osadzona na  $\text{PbSO}_4$  ma barwę jaśniejszą od produktu otrzymanego za pomocą pierwszej metody, niemal w kolorze bieli o odcieniu żółtym. Farba olejna na bazie laku daje powłoki półkryjące o barwie mlecznej (il. 12a).



Il. 12a. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



Il. 12b. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwem olejnym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



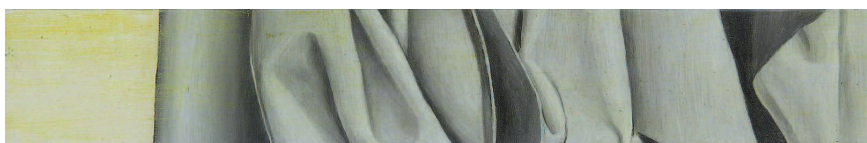
Il. 12c. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

### 3. Lak na substracie $\text{Al}(\text{OH})_3$ (otrzymany metodą nr 3, przez zobojętnienie potażem roztworu ałunu):

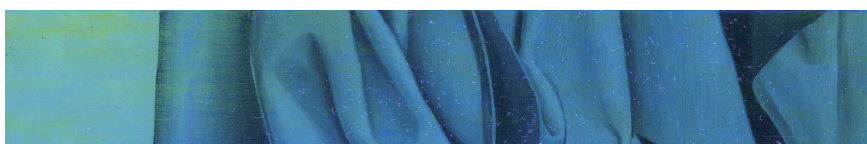
Rezeda osadzona na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ma postać drobnego proszku o barwie żółtej. Farba olejna na bazie laku daje intensywnie żółte, transparentne



powłoki (il. 13a). Mankamentem farby jest ziarnista faktura, szczególnie w przypadku zastosowania laku w większym stężeniu. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego powłoka wykazuje fluorescencję o barwie żółtej (il. 13b), w kolorowej podczerwieni przybiera barwę jasnożółtą (il. 13c).



Il. 13a. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



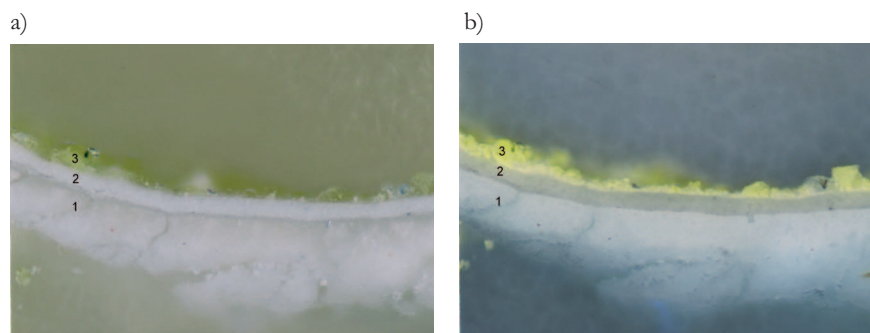
Il. 13b. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



Il. 13c. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

W poniższym zestawieniu fotografii przekroju poprzecznego próbki farby na bazie laku rezedy żółtawej osadzonej na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w metodzie nr 3) w świetle widzialnym oraz w promieniowaniu ultrafioletowym cyfrą 1 oznaczono zaprawę kredowo-klejową, cyfrą 2 – dwuwarstwowe podmalowanie, cyfrą 3 – farbę na bazie laku. Na zdjęciach jest widoczna wyraźna fluorescencja laku wzbudzona promieniowaniem ultrafioletowym. Żółtozielonkawa rezeda osadzona na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (il. 14a) przybiera pod wpływem promieniowania UV barwę cytrynowożółtą (il. 14b).





Il. 14a i 14b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika organicznego z rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3) w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie  $250\times$  (fot. Z. Rozłucka)

4. Lak na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (otrzymany metodą nr 4, przez zobojętnienie ałunem roztworu potażu):

Lak rezedy osadzony na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  za pomocą ostatniej z metod przyjmuje barwę beżowougrową. Lak wymaga długotrwałego ucierania ze spoiwem w celu rozbicia większych drobin produktu. Farba na bazie laku rezedy daje ugrowe, transparentne błony z wyczuwalną ziarnistą fakturą (il. 15a). Pod wpływem światła UV fluoryzuje na kolor zielonkawy (il. 15b). W kolorowej podczerwieni powłoka przybiera barwę jasnożółtą (il. 15c).



Il. 15a. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 4) ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



Il. 15b. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 4) ze spoiwem olejnym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



Il. 15c. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 4) ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

## Wyniki

Laki organiczne z rezedy przybierają barwę żółtą o różnym stopniu nasycenia podyktowanym rodzajem zastosowanego substratu. Najintensywniejszą barwę ma lak rezedy osadzonej na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3). Pod wpływem ultrafioletu jest widoczna wyraźna fluorescencja tego produktu o barwie zielonożółtej. Jaśniejsze żółcienie są uzyskiwane z rezedy osadzonej na  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  oraz w reakcji nr 4 (na  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Najjaśniejszą farbę o barwie mlecznej daje lak rezedy na  $\text{PbSO}_4$ . Farby na bazie produktów reakcji nr 1, 3 i 4 dają powłoki transparentne o ziarnistej fakturze, co może stanowić utrudnienie w przypadku zastosowania laków do celów malarskich.

Tab. 2. Wpływ rodzaju substratu na barwę farb olejnych na bazie laków rezedy żółtawej w świetle widzialnym, ultrafiolecie i w kolorowej podczerwieni

Substrat	Barwa farby olejnej		
	w świetle widzialnym	fluorescencja w ultrafiolecie	kolorowa podczerwień
1. $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	jasnożółta	żółta	jasnożółta
2. $\text{PbSO}_4$	białożółta	mleczna	brak
3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (w reakcji nr 3)	żółta	żółta	jasnożółta
4. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (w reakcji nr 4)	ugrowa	zielonkawa	jasnożółta

## Wnioski

Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego farby olejne na bazie laku osadzonego na  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  fluoryzują w kolorze żółtym. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w metodzie nr 3) w UV zmienia barwę na inny odcień żółcieni. Próbkę laserunku na przekroju poprzecznym przybiera zabarwienie cytrynowożółte. Powłoka uzyskana za pomocą farby na

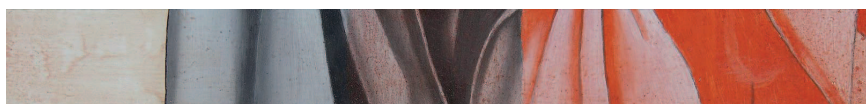
bazie  $\text{PbSO}_4$  fluoryzuje pod wpływem promieniowania ultrafioletowego w kolorze mlecznobiałym, z kolei farba olejna na bazie laku na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w metodzie nr 4 przyjmuje zielonkawe zabarwienie. W kolorowej podczerwieni farby, z wyjątkiem produktu osadzonego na  $\text{PbSO}_4$ , który nie fluoryzuje, mają kolor jasnożółty.

## Czerwienie

### Marzanna barwierska (*Rubia tinctorum* L.)

#### 1. Lak na substracie gipsowym $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ :

Lak marzanny barwierskiej osadzonej na substracie gipsowym ma postać proszku o barwie ciepłego różu. Farba olejna na bazie laku daje transparentne powłoki o barwie czerwonej (il. 16a). Ze względu na wysoki stopień przezroczystości laserunku farba, w celu uzyskania intensywnej barwy, powinna być nakładana w kilku warstwach na odpowiednio przygotowane barwne podmalowanie. Farba olejna na bazie laku fluoryzuje pod wpływem promieniowania UV na kolor malinowy (il. 16b). Intensywniejsza zmiana barwy następuje w przypadku zastosowania czerwonych podmalowań z minii i cynobru. W kolorowej podczerwieni powłoka przyjmuje zabarwienie żółtawe, z kolei czerwone podmalowania silnie żółte o odcieniu cytrynowym (il. 16c).



Il. 16a. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)

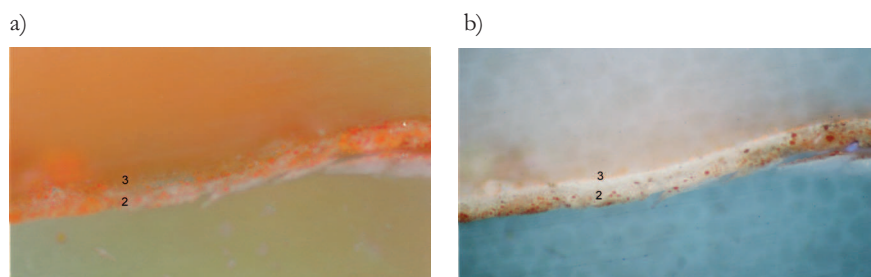


Il. 16b. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w ultrafiolecie (fot. A. Skowroński)



Il. 16c. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

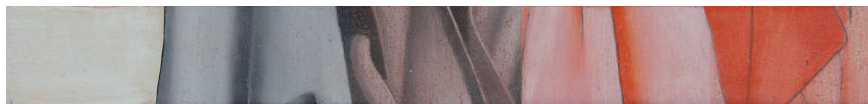
W poniższym zestawieniu fotografii przekroju poprzecznego próbki farby na bazie laku marzanny barwierskiej w świetle widzialnym oraz w promieniowaniu ultrafioletowym cyfrą 2 oznaczono trójwarstwowe podmalowanie z minii, mieszaniny bieli ołowiowej z dodatkiem minii oraz cynobru, cyfrą 3 – farbę olejną na bazie laku. Lak marzanny barwierskiej osadzonej na substracie gipsowym (il. 17a) przybiera pod wpływem promieniowania ultrafioletowego barwę oranżową (il. 17b).



Il. 17a i 17b. Przekrój poprzeczny próbki barwnika organicznego z marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie  $250\times$  (fot. Z. Rozłucka)

## 2. Lak na substracie $\text{PbSO}_4$ :

Lak marzanny barwierskiej osadzonej na  $\text{PbSO}_4$  ma barwę minimalnie ciemniejszą od laku na substracie gipsowym. Farba na bazie laku daje jednorodne, transparentne powłoki o barwie różowej (il. 18a). Podobnie jak w przypadku farby na bazie laku na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , uzyskane powłoki charakteryzują się wysokim stopniem przezroczystości wymagającym nałożenia laserunku w wielu warstwach. Farba olejna na bazie laku fluoryzuje pod wpływem promieniowania ultrafioletowego na kolor malinowy (il. 18b). W kolorowej podczerwieni powłoka przyjmuje zabarwienie żółtawe (il. 18c).



Il. 18a. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



Il. 18b. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwem olejnym w ultrafioletcie (fot. A. Skowroński)



Il. 18c. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

3. Lak na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (otrzymany metodą nr 3, przez zobojętnienie potażem roztworu alunu):

Marzanna osadzona na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ma kolor najbliższy barwie barwnika organicznego uzyskanego z marzanny – czerwieni alizarynowej. Lak wymaga dokładnego utarcia ze spoiwem olejnym w celu uniknięcia pojawienia się ziarnistej faktury. Farba daje czerwone, laserunkowe powłoki o wysokim stopniu przezroczystości (il. 19a). Podobnie jak w przypadku farb na bazie laków na substratach  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{PbSO}_4$ , laserunki były nakładane wielokrotnie. Farba olejna na bazie laku fluoryzuje pod wpływem promieniowania ultrafioletowego na kolor malinowy (il. 19b). W kolorowej podczerwieni powłoka olejna przyjmuje zabarwienie żółtawe (il. 19c).



Il. 19a. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w świetle widzialnym (fot. A. Skowroński)



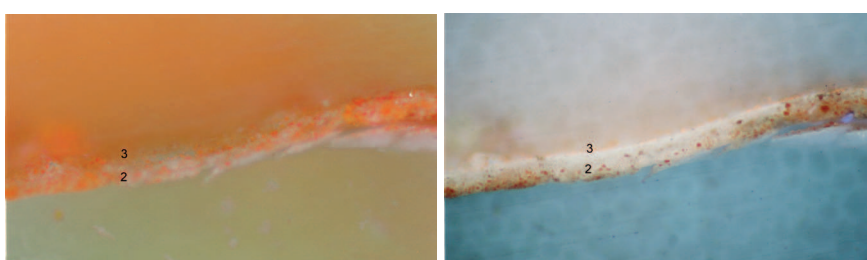


Il. 19b. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w ultrafioletcie (fot. A. Skowroński)



Il. 19c. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (metoda nr 3) ze spoiwem olejnym w kolorowej podczerwieni (fot. A. Cupa, J. Rogóż)

W poniższym zestawieniu fotografii przekroju poprzecznego próbki farby na bazie laku marzanny barwierskiej w świetle widzialnym oraz w podczerwieni cyfrą 1 oznaczono zaprawę kredowo-klejową, cyframi 2a, 2b i 2c – trójwarstwowe podmalowanie z minii, mieszaniny bieli ołowiowej z dodatkiem minii oraz cynobru, cyfrą 3 – farbę na bazie laku. Lak marzanny barwierskiej osadzonej na  $\text{Al(OH)}_3$  przybiera pod wpływem promieniowania ultrafioletowego barwę różowopomarańczową (il. 20b). Na poniższych zdjęciach są widoczne dodatkowo „kryształy” cynobru fluoryzujące pod wpływem UV na kolor wiśniowy (il. 20b). Pomarańczowa minia przybiera pod wpływem promieniowania UV barwę czerwoną (il. 20b).



Il. 20a i 20b. Przekrój poprzeczny barwnika organicznego z marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (metoda nr 3) w świetle widzialnym (po lewej) i UV (po prawej), powiększenie 250× (fot. Z. Rozłucka)



## Wyniki

Laki marzanny barwierskiej w zależności od zastosowanego substratu przybierają barwę od różowej do intensywnie czerwonej. Farby na bazie laków dają jednorodne, transparentne powłoki o wysokim stopniu przezroczystości. Farba na bazie laku osadzonego na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  daje powłoki o drobnej fakturze, której wyeliminowanie jest możliwe przez wydłużenie procesu ucierania produktu reakcji z zastosowanym spoiwem.

Tab. 3. Wpływ rodzaju substratu na barwę farb olejnych na bazie laków marzanny barwierskiej w świetle widzialnym, ultrafiolecie i w kolorowej podczerwieni

Substrat	Barwa farby olejnej		
	w świetle widzialnym	fluorescencja w ultrafiolecie	kolorowa podczerwieni
1. $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	czerwona	malinowa	żółtawa
2. $\text{PbSO}_4$	czerwona	malinowa	żółtawa
3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (w reakcji nr 3)	jasnoczerwona	malinowa	żółtawa

## Wnioski

Farby olejne na bazie laków marzanny barwierskiej fluoryzują w świetle UV na kolor malinowy. Rodzaj podmalowania ma wpływ na barwę fluorescencji, w przypadku czerwonego podkładu z minii bądź cynobru występuje intensywniejsza zmiana barwy powłok. Analiza przekrojów poprzecznych próbek farby uwidacznia jasną, różowopomarańczową fluorescencję laków marzanny barwierskiej. W kolorowej podczerwieni powłoki przybierają barwę żółtawą.

\*\*\*

W poniższej części opracowania zestawiono fotografie laserunków o zbliżonej fluorescencji w UV oraz o podobnej reflektografii w kolorowej podczerwieni. O ile wcześniej opisano jedynie wybrane laki o barwie brązowej, żółtej i czerwonej, o tyle w poniższym zestawieniu uwzględniono wszystkie przebadane w ramach wykonanych prac produkty barwne.

[320]

## Zestawienie fotografii laserunków o zbliżonej fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem ultrafioletowym

(fot. A. Skowroński)

1. Laki w spoiwach o fluorescencji mlecznobiałej (rozbielonej):



Il. 21. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $\text{PbSO}_4$  (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)

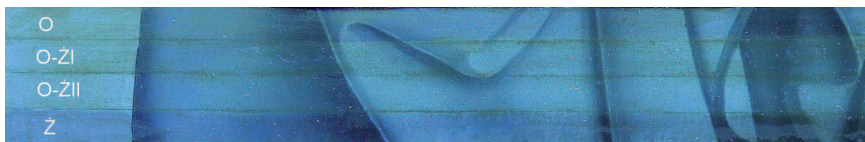


Il. 22. Lak kurkumy na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym

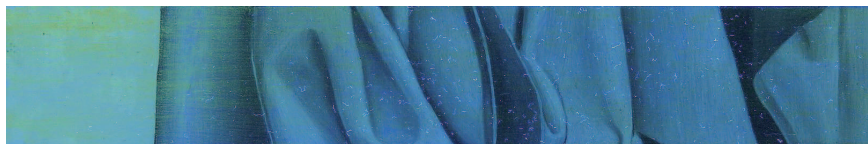


Il. 23. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym

2. Laki w spoiwach o fluorescencji żółtawej:



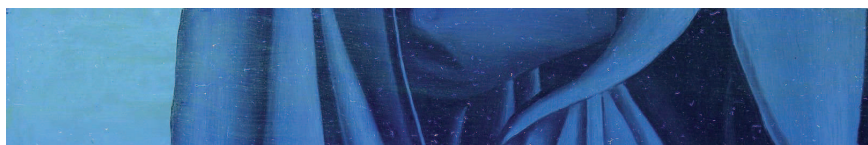
Il. 24. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)



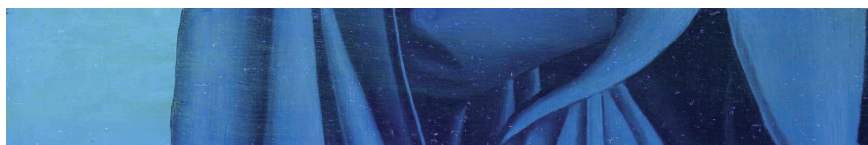
Il. 25. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 26. Lak kurkumy na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

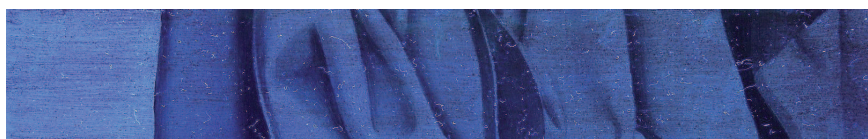


Il. 27. Lak rezedy na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 28. Lak rezedy na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym

3. Laki w spoiwach o fluorescencji fioletowobrazowej:

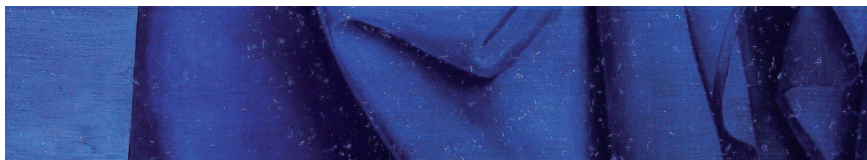


Il. 29. Lak z kory kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 30. Lak z kory szklaku pospolitego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

[322]



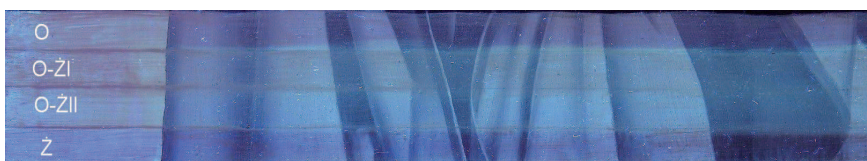
Il. 31. Lak z rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym

4. Laki w spoiwach o fluorescencji żółtawobrazowej:

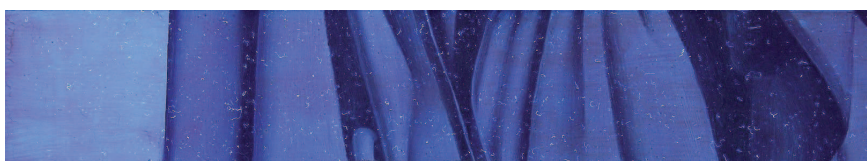


Il. 32. Lak z jagód kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

5. Laki w spoiwach o fluorescencji fioletoworóżowej:



Il. 33. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{PbSO}_4$  (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)



Il. 34. Lak z kory kruszyny pospolitej na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym



Il. 35. Lak z kory szakłaku pospolitego na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym





Il. 36. Lak z rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

6. Laki w spoiwach o fluorescencji malinowej:



Il. 37. Lak z marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 38. Lak z marzanny barwierskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym



Il. 39. Lak z marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

7. Laki w spoiwach, w przypadku których następuje wygaszenie fluorescencji:



Il. 40. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)

[324]



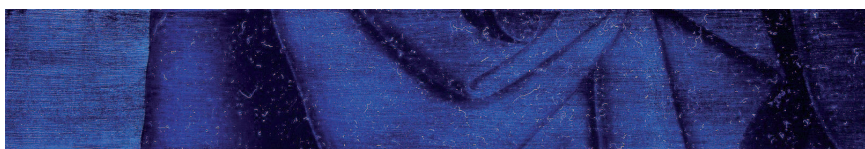
Il. 41. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)



Il. 42. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) (w spoiwie olejnym „O”, dwóch olejno-żywicznych „O-Z” oraz żywicznym „Z”)



Il. 43. Lak kory kruszyny na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 44. Lak kory szklaku na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym

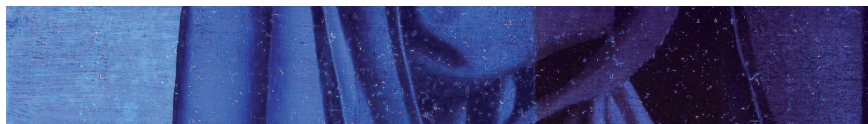


Il. 45. Lak rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 46. Lak koszenili na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



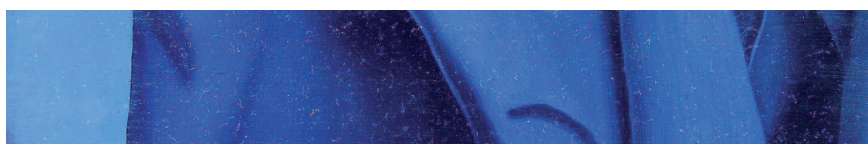


Il. 47. Lak drewna brazylijskiego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym

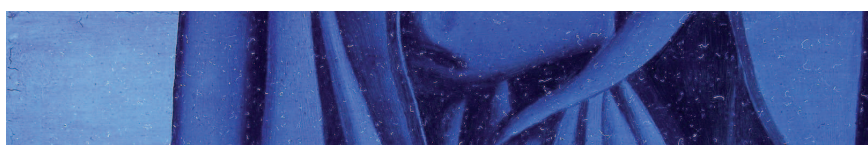
8. Laki w spoiwach, w przypadku których stwierdzono brak fluorescencji:



Il. 48. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 49. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 50. Lak kory kruszyny pospolitej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym

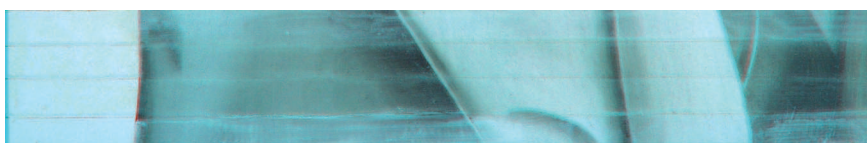


Il. 51. Lak kory szakłaku pospolitego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym

## Zestawienie fotografii laserunków o zbliżonej barwie w podczerwieni kolorowej

(fot. A. Cupa, J. Rogóż)

1. Laki w spoiwach o barwie białej o odcieniu żółtym:



Il. 52. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $PbSO_4$  (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)



Il. 53. Lak kurkumy na substracie  $PbSO_4$  w spoiwie olejnym



Il. 54. Lak kory kruszyny pospolitej na substracie  $PbSO_4$  w spoiwie olejnym

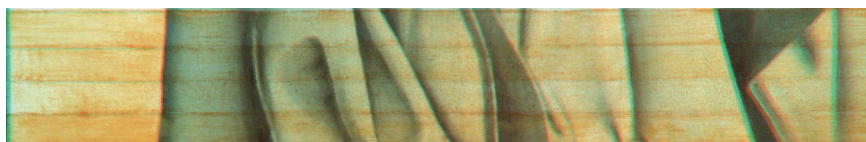


Il. 55. Lak kory szakłaku pospolitego na substracie  $PbSO_4$  w spoiwie olejnym

2. Laki w spoiwach o barwie żółtougrowej:



Il. 56. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)



Il. 57. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)



Il. 58. Lak rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



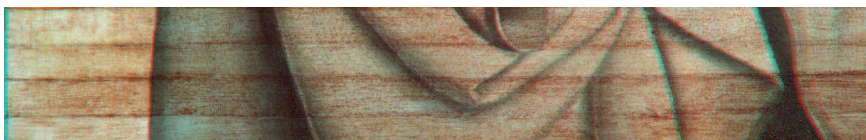
Il. 59. Lak rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 60. Lak koszenili amerykańskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym

[328]

3. Laki w spoiwach o barwie czerwono-brązowej:



Il. 61. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)



Il. 62. Lak kory kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 63. Lak kory szakłaku pospolitego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 64. Lak koszenili amerykańskiej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 65. Lak jagody kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym





Il. 66. Lak koszenili amerykańskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym

4. Laki w spoiwach o barwie żółtobrazowej:



Il. 67. Lak kory kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 68. Lak kory szakłaku pospolitego na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 69. Lak drewna brazylijskiego na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym

5. Laki w spoiwach o barwie jasnobrazowej:



Il. 70. Lak jagód kruszyny pospolitej na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



[330]



Il. 71. Lak rzewienia lekarskiego na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym

6. Laki w spoiwach o barwie żółtawej:



Il. 72. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 73. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym



Il. 74. Lak marzanny barwierskiej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 75. Lak drewna brazylijskiego na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 76. Lak berberysu zwyczajnego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)



Il. 77. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 78. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 79. Lak rezedy żółtawej na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 80. Lak kurkumy na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 81. Lak kurkumy na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 3) w spoiwie olejnym



Il. 82. Lak kurkumy na substracie  $\text{Al(OH)}_3$  (w reakcji nr 4) w spoiwie olejnym



Il. 83. Lak janowca barwierskiego na substracie  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  w spoiwie olejnym



Il. 84. Lak janowca barwierskiego na substracie  $\text{PbSO}_4$  w spoiwie olejnym



Il. 85. Lak aloesu drzewiastego na substracie  $\text{PbSO}_4$  (od góry do dołu: w spoiwie olejnym, olejno-żywicznym I, olejno-żywicznym II oraz żywicznym)

W tab. 4, 5, 6 i 7 zestawiono wszystkie przebadane w ramach pracy laki organiczne. Otrzymane produkty barwne można w zależności od wybranego parametru uszeregować w grupy związków o zbliżonych właściwościach. Parametrami tymi są takie cechy, jak: barwa, ziarnistość i siła krycia farby na bazie laku oraz oczywiście surowiec wykorzystany do otrzymania produktu. O ile rodzaj użytego surowca ma istotny wpływ na korelacje barwne laków osadzonych za pomocą różnych metod, o tyle farby na bazie laków przygotowywanych z różnych materiałów poddanych analogicznej reakcji osadzania na konkretnym substracie wykazują większe podobieństwo m.in. pod względem ziarnistości i siły krycia. Istotną cechą w kontekście zastosowania laków do celów malarskich jest także stopień nasycenia i przezroczystości laserunku – im jest on większy, tym liczba warstw umożliwiających uzyskanie pożądanego odcienia wzrasta, co przy naturalnej ziarnistości produktów pochodzenia organicznego nie jest oczywiście atutem.

Tab. 4. Zestawienie uwzględniające barwę laków organicznych w postaci proszkowej w świetle widzialnym oraz ultrafiolecie

		Sproszkowane laki organiczne otrzymane za pomocą czterech metod							
		ekstrakt ałunowy zobojętniony kredą substrat $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$		ekstrakt ałunowy zobojętniony bielą ołowiową substrat $\text{PbSO}_4$		ekstrakt ałunowy zobojętniony potażem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$		ekstrakt potażowy zobojętniony ałunem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$	
		światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Żółcienie	berberys zwyczajny								
	kurkuma								
	rezeda żółtawa								
	janowiec barwierski								
Brązy	aloes drzewiasty								
	kruszyna pospolita (kora)								
	kruszyna pospolita (jagody)								
	szakłak pospolity (kora)								
	rzewień lekarski								

[334]

Ciąg dalszy tab. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Czerwienie	marzanna barwierska								
	koszenila amerykańska								
	drewno brazylijskie								

Tab. 5. Zestawienie uwzględniające barwę laków organicznych w postaci proszkowej w świetle widzialnym oraz ultrafiolecie

1	2	Barwa sproszkowanego laku organicznego otrzymanego za pomocą jednej z czterech poniższych metod							
		ekstrakt alunowy zobojętniony kredą substrat $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$		ekstrakt alunowy zobojętniony bielą ołowiową substrat $\text{PbSO}_4$		ekstrakt alunowy zobojętniony potażem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$		ekstrakt potażowy zobojętniony alunem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$	
		światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet	światło widzialne	ultrafiolet
3	4	5	6	7	8	9	10		
Żółcienie	berberys zwyczajny	bladżółta	zielona	biała o odcieniu żółtym	biała	jasnobieżowa	biała	jasnobieżowa	jasnoszara
	kurkuma	biała o odcieniu żółtym	szarobłękitna	białokremowa	biała	jasnougrowa	biała	ugrowa	ciemnoszara
	rezeda żółtawa	jasnożółta	jasnozielona	biała o odcieniu żółtym	biała	żółta	jasnożółta	beżougrowa	jasnozielona
	janowiec barwierski	jasnożółta	zielona	jasnożółta	jasnożółta	-	-	-	-



Ciąg dalszy tab. 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Brazy	aloes drzewiasty	beżowo-brązowa	wygaszenie	różowa	brązowa	brązowa	wygaszenie	brunatno-czarna	wygaszenie
	kruszyna pospolita (kora)	bladoczysta	fioletowa	różowa (róż wenecki)	jasnofioletowa	brązowa	ciemnobłękitna	brunatno-czarna	wygaszenie
	kruszyna pospolita (jagody)	–	–	–	–	ugrowa	żółta	brunatna	wygaszenie
	szakłak pospolity (kora)	bladoróżowa	ciemnoszara	różowa (róż wenecki)	szara	fioletowa	fioletowoszara	brunatna	wygaszenie
	rzwień lekarski	ceglastoszara	wygaszenie	jasnoróżowa	ciemnoszara	różowa (róż indyjski)	wygaszenie	ciemnobrązowa	wygaszenie
Czerwienie	marzanna barwierska	różowa	czerwona	różowa	czerwona	czerwona	czerwona	–	–
	koszenila amerykańska	jasnofioletowa	wygaszenie	fioletoworóżowa	wygaszenie	karminowa	wygaszenie	–	–
	drewno brazylijskie	fioletoworóżowa	wygaszenie	fioletowoczerwona	ciemnofioletowa	fioletowa	wygaszenie	–	–

Tab. 6. Zestawienie uwzględniające barwę powłok uzyskanych za pomocą farb olejnych (w przypadku berberysu na  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{PbSO}_4$ , a także produktów z aloesu również w spoiwach olejno-żywicznych i żywicznych) na bazie laków organicznych (w świetle widzialnym, ultrafioletu i kolorowej podczerwieni)

		Laki organiczne otrzymane za pomocą czterech metod, nałożone na zaprawę kredowo-klejową (w świetle VIS, UV i IR)											
		substrat $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$			substrat $\text{PbSO}_4$			substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ (w reakcji nr 3)			substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ (w reakcji nr 4)		
		VIS	UV	IR	VIS	UV	IR	VIS	UV	IR	VIS	UV	IR
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Żółcienie	berberys												
	kurkuma												

[336]

Ciąg dalszy tab. 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Żółcienie	rezeda												
	janowiec							-	-	-	-	-	-
Brązy	aloes												
	kora kruszyny												
	jagody kruszyny	-	-	-	-	-	-						
	kora szakłaku												
	rzewień												
Czerwienie	marzanna barwierska										-	-	-
	koszenila										-	-	-
	drewno brazylijskie												

Tab. 7. Zestawienie uwzględniające ziarnistość powłok farb uzyskanych na bazie badanych laków organicznych (w skali czterostopniowej):

	barwniki naturalne	Laki organiczne otrzymane za pomocą czterech metod, nałożone na zaprawę kredowo-klejącą			
		ekstrakt alunowy zobojętniony kredą substrat $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	wekstrakt alunowy zobojętniony bielą ołowiową substrat $\text{PbSO}_4$	ekstrakt alunowy zobojętniony potażem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$	ekstrakt potażowy zobojętniony alunem substrat $\text{Al}(\text{OH})_3$
1	2	3	4	5	6
Żółcienie	berberys	1	1	3	3
	kurkuma	1	1	2	3
	rezeda	2	1	2	2
	janowiec	0	1	–	–
Brązy	aloes	0	0	2	3
	kora kruszyny	1	0	3	3
	jagody kruszyny	–	–	1	3
	kora szakłaku	0	0	1	3
	rzewień	1	1	2	3
Czerwienie	marzanna barwierska	1	1	2	–
	koszenila	1	1	2	–
	drewno brazylijskie	2	2	3	2

0 – powłoka jednolita, brak faktury, 1 – powłoka jednolita z nielicznymi drobinami laku, 2 – powłoka niejednolita ze skupiskami ziaren i aglomeratów laku, 3 – powłoka niejednolita z wyraźną ziarnistą fakturą.

Do próby oceny kolorystycznej laków o barwie żółtej, brązowej i czerwonej zdecydowano się wykorzystać monochromatyczne podmalowania wykonane za pomocą historycznych farb. Analizując kolorystykę powłok farb na bazie laków naniesionych na „en grisaille” – szare, oraz czerwone podmalowania, należy mieć na uwadze fakt, że badane produkty pochodzenia organicznego były stosowane głównie w postaci laserunków nakładanych na opracowane kolorystycznie partie bądź mieszane z innymi pigmentami w celu uzyskania pożądanej barwy. Ze względu na niską siłę krycia oraz, w znakomitej większości przypadków, jasną barwę farb na bazie laków – samodzielnie mogły być stosowane jedynie na neutralnych

bądź bardzo jasnych podmalowaniach z dużą ilością bieli. Wybrana metoda prezentacji kolorystycznej farb na bazie utrwalonych barwników organicznych miała na celu maksymalne uczytelnienie barw naturalnych produktów, o jakich wspominają dawne traktaty i rękopisy dotyczące malarstwa.

Metody badawcze wykorzystane w niniejszej pracy, takie jak analiza fluorescencji w UV, ocena zmiany barwy w kolorowej podczerwieni oraz badania przekrojów poprzecznych próbek metodą porównawczą z zastosowaniem mikroskopii standardowej w świetle widzialnym i mikroskopii fluorescencyjnej UV, w większości przypadków nie umożliwiają jednoznacznej identyfikacji omówionych laków organicznych. W przypadku badań w ultrafiolecie wynika to w dużej mierze z faktu, że na fluorescencję farby na bazie laku, poza rodzajem wykorzystanego surowca, mają również wpływ m.in. rodzaj zastosowanego spoiwa malarskiego, metoda osadzenia produktu oraz barwa podmalowania. Naturalnie subtelna fluorescencja samego laku organicznego może zostać skutecznie zafałszowana przez wspomniane wyżej czynniki, co zwłaszcza w przypadku braku dokładnej wiedzy na temat technologii dzieła może prowadzić do błędnej interpretacji otrzymanych wyników. W przypadku kolorowej podczerwieni trudność w identyfikacji określonych laków organicznych może być spowodowana tym, że wiele produktów o barwie żółtej, brązowej i czerwonej przybiera jednakowy, żółtawy kolor. Wyjątek stanowi część brązowych laków osadzonych na substracie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  charakteryzujących się wyraźnie odmiennym, brązowoczerwonym zabarwieniem. Metoda mikroskopii fluorescencyjnej UV, dzięki zminimalizowaniu fluorescencji spoiwa i podmalowania oraz zawężeniu obserwacji do zmian kolorystycznych w obrębie samych drobin laku, pozwala na najdokładniejszą analizę produktów barwnych. Jej zastosowanie umożliwia zidentyfikowanie części czerwonych laków otrzymanych z marzanny barwierskiej, o charakterystycznej oranżowej fluorescencji, oraz z koszenili amerykańskiej, o fluorescencji fioletowej. Spośród żółtych i brązowych laków organicznych swoiście fluoryzują nieliczne produkty, mianowicie lak rezedy żółtawej na  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , przybierający barwę cytrynowożółtą, czy lak aloesu drzewiastego na  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o barwie ceglastopomarańczowej. Identyfikacja większości przebadanych w niniejszej pracy laków organicznych nie jest możliwa jedynie za pomocą metod mikroskopowych i fizycznych, takich jak analiza w promieniowaniu ultrafioletowym oraz w kolorowej podczerwieni.

## Summary

### **Selected kinds of yellow, brown and red organic lake pigments – the preliminary research methodology**

The article presents the results of research into properties of paints, based on the selected yellow, brown and red organic lake pigments, including their granulation, opacity and colour in visible light, ultraviolet and coloured infrared. Paints were applied onto panels with monochrome groundings, made based on the pigments that were historically used for this purpose. In order to illustrate the differences in the properties of lakes resulting from the use of different substrates, a juxtaposition of photographs has been made, as well as a detailed description of the coloured products, obtained from the following raw materials: *Aloe arborescens* Mill., *Reseda luteola* L., *Rubia L. tinctorum*. The results have been arranged in tables, including, additionally, a comparative list of photographs of glazes, having similar fluorescence in the UV, and a similar tone in colour infrared.