

Kinga Szczepińska

Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa WSP UMK

Badania nad wykorzystaniem eterów glikolu propylenowego jako rozpuszczalników w roztworach impregnatów stosowanych do wzmacniania polichromowanego drewna zabytkowego

Wstęp. Zagadnienie toksyczności impregnatów

Artykuł stanowi sprawozdanie z badań nad możliwościami wykorzystania do wzmacniania drewna polichromowanego roztworów żywic w rozpuszczalnikach z grupy eterów glikolu propylenowego¹. Jest efektem konicznego zainteresowania zagadnieniami szkodliwości dla człowieka stosowanych preparatów i faktu, że zabieg nasycania, mimo stosowania środków ochrony osobistej, wymusza niejako kontakt wykonawcy z roztworem i jego toksycznymi parami.

Mówiąc o toksyczności impregnatów należy brać pod uwagę wszystkie stosowane składniki kompozycji, a zwłaszcza żywice i ich utwardzacze oraz przede wszystkim rozpuszczalniki i rozcieńczalniki.

¹ Zagadnienia te stanowiły temat rozprawy doktorskiej autorki. Por. K. Szczepińska, *Dobór rozpuszczalników żywic o optymalnych właściwościach do wzmacniania drewnianej rzeźby polichromowanej*. Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem prof. dr art. kons. Bogumily Rouby, Uniwersytet Mikołaja Kopernika Wydział Sztuk Pięknych Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2007.

Wyboru stosowanych metod i środków konserwator dokonuje z dbałością o dobro dzieła sztuki, zgodnie z postępującą na ten temat wiedzą, tak aby wytypowany środek, będąc adekwatnym do potrzeb obiektu, był jednocześnie nieszkodliwy lub jak najmniej szkodliwy dla ludzi i środowiska².

Literatura przedmiotu stosunkowo mało uwagi poświęca problematyce zagrożenia jakie dla zdrowia ludzkiego niesie kontakt ze stosowanymi podczas zabiegu materiałami toksycznymi. Wskazuje jednak, że większość środków niezbędnych we wszelkich pracach konserwatorskich jest szkodliwa dla zdrowia właśnie ze względu na swoje toksyczne właściwości. Główne zagrożenie stanowią stosowane rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza przy przedłużającej się ekspozycji na działanie ich par. Trzeba pamiętać, że wielokrotnie używamy rozpuszczalników, które są przeznaczone do stosowania w środowisku, gdzie oddziaływania rozpuszczalnik – człowiek są lepiej monitorowane, niż pozwalają na to warunki pracowni konserwatorskich³. Bardzo celna wydaje się tu uwaga, którą uczynił A. Thorn, stwierdzając, że

² K. Chmielewski, *Uwagi do „Kodeksu etyki zawodowej konserwatorów dzieł sztuki”*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1998, nr 4, s. 21; E.C.C.O. *Europejska Konfederacja Związków Konserwatorów-Restauratorów*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1998, nr 4, s. 25; J. Furdyna, *Wybór wartości i inne zagadnienia teoretyczne w konserwacji dzieł sztuki*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1998, nr 4, s. 13; B. J. Rouba, *Potrzeba rozszerzenia Kodeksu Etyki Zawodowej*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1998, nr 4, s. 33; eadem, *Zasady postępowania etycznego w ochronie dóbr kultury*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 2000, nr 2, s. 84, 87; J. Wolski, *Kodeks etyki zawodowej konserwatorów dzieł sztuki*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1998, nr 4, s. 16; idem, *Kodeks etyki zawodowej konserwatorów-restauratorów dzieł sztuki*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 2000, nr 2, s. 91.

³ J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Toruń 1997, s. 32; R. L. Feller, N. Stolow, E. H. Jones, *On picture varnishes and their solvents*, Washington 1985, s. 38; S. Jędrzejewska, P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, *Substancje szkodliwe dla zdrowia stosowane w konserwacji dzieł sztuki*, Warszawa 1974, s. 1; Ch. McGlinchey, *A note on some alternatives to ethylene glycol ethers*, *Studies in Conservation*, 1992, nr 4, s. 275; R. Munnikendam, *Consolidation of fragile wood with low viscosity aliphatic epoxy resins*, [w:] *Conservation of Wood in Painting and Decorative Arts*, Preprints of the Contributions to the Oxford Congress, 17–23 September 1978, London (1978), s. 71; idem, *Low molecular epoxy resins for consolidation of decayed wooden objects*, *Studies in Conservation*, 1972, nr 4, s. 202; S. M. Nakhla, *A comparative study of resins for the consolidation of wooden objects*, *Studies in Conservation*, 1986, nr 1, s. 39; G. Torraca, *Solubility and solvents for conservation problems*, Rome 1984, s. 38; J. Whitten, R. Proctor, R. de la Rie, P. Ackroyd, *Workshop: Materials for Conservation and Restoration: Varnishes and Retouching Media*, Northumbria University, Conservation of Fine Art Burt Hall,

głównym kryterium wyboru rozpuszczalników pozostaje ich znana charakterystyczna siła rozpuszczania, przy mniejszym nacisku na odparowywanie, penetrację i toksyczność. Zbyt często toksyczny rozpuszczalnik, posiadający określone właściwości, pozostaje w użyciu, dopóki powszechna, publiczna krytyka nie doprowadzi do jego wycofania, jak to miało miejsce w przypadku benzenu czy czterochloru węgla⁴. Bardziej zdecydowanie problem szkodliwości stosowanych środków akcentują S. M. Blackshaw i S. E. Ward sugerując, że w trakcie prac powinny być używane tylko materiały bezpieczne, a jeżeli mają one działanie szkodliwe to należy mieć świadomość problemów zdrowotnych, które mogą spowodować⁵. C. V. Horie wskazuje na zasadność podejmowania prób zastępowania niebezpiecznych dla zdrowia rozpuszczalników mniej szkodliwymi⁶.

Postulat braku toksyczności dla człowieka stosowanego preparatu pojawia się niekiedy również jako jeden z wymogów względem impregnatów wzmacniających drewno⁷, a niekiedy nawet mu ustępuje⁸.

Newcastle upon Tyne, UK 11th–12th September 2003, s. 3; K. Wieczorek, *Krajowe środki do ochrony i konserwacji drewna w zabytkach*, Warszawa 1992, s. 80, 188.

⁴ A. Thorn, *Safer solubility*, Studies in Conservation, 1992, nr 1, s. 12.

⁵ S. M. Blackshaw, S. E. Ward, *Simple tests for assessing materials for use in conservation*, [w:] *The proceedings of the symposium Resins in conservation held at the University of Edinburgh 21st–22nd May 1982*, Edinburgh 1988, s. 2–1.

⁶ C. V. Horie, *Materials for Conservation*, Butterwarths London Boston Durban Singapore Toronto Wellington 1978, s. 59.

⁷ R. L. Barclay, *Wood consolidation on an eighteenth century English fire engine*, Studies in Conservation, 1981, nr 4, s. 135; S. M. Nakhla, op. cit., s. 38; M. Makowska, *Problemy konserwacji i restauracji rzeźby drewnianej polichromowanej na przykładzie krucyfiksu z Izbicy Kujawskiej*. Praca magisterska napisana w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu pod kierunkiem doc. dr hab. Marii Roznerskiej, Toruń 1985, s. 53, 54 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 116); M. Mietlicka, *Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazj drewnianych*. Praca magisterska została napisana w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej Uniwersytetu im Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr Bożeny Soldenhoff, Toruń 1998, s. 58 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 203); D. Stoye, *Paintings, Coatings and Solvents*, Weinheim 1993, s. 275; K. Wieczorek, op. cit., s. 79.

⁸ K. Lutomski, B. Gaida, *Stan aktualny i niektóre problemy konserwacji drewna w skansenach polskich*, [w:] *Zabytkowe drewno. Konserwacja i badania*, Warszawa 1987, s. 69; J. Ważny, *Stan i perspektywy w konserwacji drewna zabytkowego*, Ochrona Zabytków, 1991, nr 2, s. 82.

Jednakże przeważająca większość substancji chemicznych stosowanych przy pracach konserwatorskich, a w zasadzie wszystkie stosowane w zabiegach wzmacniania drewna stanowią zagrożenie dla zdrowia. Działając na organizm człowieka mogą one powodować:

- uszkodzenia budowy anatomicznej narządów i przez to zakłócenie prawidłowości ich funkcjonowania,
- zaburzenia niektórych funkcji organizmu⁹.

Należy tu przywołać funkcjonujące w toksykologii pojęcie trucizny, określające substancję, która po wchłonięciu do organizmu lub w nim wytworzona powoduje zaburzenie jego funkcji lub śmierć. Substancje uchodzące za szkodliwe to zaś takie, które wywołują określone efekty zdrowotne, występujące podczas narażenia, w późniejszym okresie lub nawet w następnych pokoleniach. Silnie toksyczne wywołują wspomniane skutki już w przypadku bardzo małych dawek, natomiast mało toksyczne wywierają działanie szkodliwe w odpowiednio dużej ilości¹⁰.

Czynniki wpływające na toksyczność substancji dzieli się na zewnątrzstrojowe oraz biologiczne wewnątrzstrojowe. Pierwsze wynikają z właściwości fizykochemicznych materiałów i związane są z ich rozpuszczalnością, zdolnością dysocjacji i jonizacji, temperaturą wrzenia i parowania oraz budową chemiczną, opisywaną w przypadku związków organicznych wielkością cząsteczek, obecnością wiązań nienasyconych, długością łańcucha i jego rozgałęzieniem, izomerią strukturalną i optyczną oraz obecnością podstawników. Wszystkie one warunkują aktywność biologiczną, a tym samym toksyczność związku.

Wśród czynników biologicznych ważną rolę odgrywają: wiek, płeć, stan zdrowia, w tym nabyte lub wrodzone stany chorobowe, a zatem czynniki genetyczne oraz czynniki środowiskowe¹¹.

⁹ S. Jędrzejewska, P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, op. cit., s. 1–2; K. Wieczorek, op. cit., s. 80.

¹⁰ *Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów*, red. W. Seńczuk, Warszawa 1999, s. 32; Definicję substancji trujących i ich podziału na trucizny i środki szkodliwe przytaczają też: S. Jędrzejewska, P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, op. cit., s. 2.

¹¹ C. V. Horie, op. cit., s. 61; S. Jędrzejewska, P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, op. cit., s. 3; M. Matuszczyk, *Retusze na malowidłach ściennych z wykorzystaniem wybranych spoiw akrylowych*, praca magisterska wykonana w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Poli-

Związki z grupy eterów glikolu propylenowego i ich pochodnych stwarzają pewne nadzieje na ograniczenie toksyczności roztworów żywic sztucznych, również tych mogących mieć zastosowanie w zabiegach impregnacji wzmacniającej¹². Dają one konserwatorowi wachlarz rozpuszczalników o właściwościach podobnych do eterów glikolu etylenowego, zapewniających jednocześnie bezpieczniejsze przemiany metaboliczne. Ch. W. McGlinchey, powołując się na badania Millera, podaje, że etery glikolu propylenowego są w organizmie przetwarzane do stosunkowo nieszkodliwych glikoli propylenowych. Autor ten, jako że rozpuszczalniki te są stosowane głównie w procesach przemysłowych, powołuje się na opinię firmy Arco Chemicals, która sugeruje, że każdy eter glikolu etylenowego, nawet jeśli niemożliwy do zastąpienia pojedynczym eterem glikolu propylenowego, może być zastąpiony jego połączeniami. Opinię taką prezentuje również D. Stoye¹³.

Wybór rozpuszczalników i program badań

Dokonany na potrzeby przeprowadzonych badań wybór konkretnych związków był trudny, brakował mu oparcia we wcześniejszych pracach tego typu. Informacje zawarte w literaturze przedmiotu pozwalały przypusz-

chromowanej Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK pod kierunkiem prof. dr Marii Roznerskiej i mgr Ewy Roznerskiej-Świerczewskiej, Toruń 1997, s. 59–60 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 195); *Medycyna pracy dla lekarzy rodzinnych*, skrypt, t. 1, red. P. Krasucki i H. Kuczkowska-Domines, Warszawa 1998, s. 99; *Medycyna pracy*. Skrypt dla studentów medycyny, red. J. T. Marcinkowski, Poznań 1996, s. 22; *Medycyna pracy w praktyce lekarskiej*, red. Z. Byczkowska i L. T. Dawydziaik, Łódź 1999, s. 173–177, 179; D. Stoye, op. cit., s. 303; *Toxycologia*, s. 40–41, 46, 51–57.

¹² Ch. W. McGlinchey, op. cit., s. 275, 277; M. Matuszczyk, op. cit., s. 66–67, 71; idem, *Rozpuszczalniki Paraloidu B-72*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, t. XXX, 1998, s. 253–254; J. Stachera, *Techniki wykonania oraz metody konserwacji i restauracji powierzchni srebrzonych i lakierowanych w rzeźbie drewnianej polichromowanej*. Rozprawa doktorska. Promotor prof. dr Bogumila Rouba, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2003, s. 140–141.

¹³ Ch. W. McGlinchey, op. cit., s. 275, 277; D. Stoye, op. cit., s. 362, 364, 368; Uwaga o malej toksyczności glikolu propylenowego zamieszczona jest również w: *Medycyna pracy dla lekarzy rodzinnych*, skrypt, t. 2, red. P. Krasucki i H. Kuczkowska-Domines, Warszawa 1998, s. 67.

czać, że zastosowanie ich może powodować niekorzystne zmiany, zarówno w samym drewnie, jak i w warstwach opracowań malarskich i pozłotniczych. Ich zakres pozostawał jednak niewiadomą.

O wyborze 1-metoksy-2-propanolu¹⁴ i eteru metylowego glikolu dipropylenowego¹⁵ zdecydowały wcześniejsze, zakończone sukcesem, badania możliwości wykorzystania ich w pracach konserwatorskich¹⁶, jak też pozytywne przykłady ich zastosowania¹⁷. Dotyczyły one warstw opraco-

¹⁴ 1-metoksy-2-propanol (1-methoxy-propan-2-ol lub w języku polskim 1-metoksypropan-2-ol, methoxypropanol, Propylene glycol monomethyl ether, Methyl proxitol, PM, PGME) jest bezbarwną cieczą o eterowym zapachu, temperaturze wrzenia 117–125°C, gęstości 0,922 g/cm³, lepkości 1,89 mPa×s dla 20°C, lotności 22 (eter = 1) lub 0,75 (dla octanu n-butyłu = 1) i prężności par wynoszącej 1,12–1,17 kPa w 20°C. Jego parametry rozpuszczalności wynoszą $\delta = 19,8$; $\delta_d = 15,6$; $\delta_p = 18,2$; $\delta_h = 14,3$. Bez ograniczeń miesza się z wodą. Podaję za: *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Proxitol*. Wersja 2. Data wejścia w życie 19.12.2004 zgodnie z Dyrektywą Wspólnot Europejskich 2001/58/EC. Informacje zamieszczone na <http://www.shellchemicals.com> (2005.03.16), s. 1, 6; D. Stoye, op. cit., s. 324, 335, 342, 246, 368. Wymienione właściwości rozpuszczalnika przytacza również E. Szmit-Naud, *Uzupełnianie warstwy malarskiej obrazów – badania materiałów stosowanych współcześnie*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, t. XXXIV, 2005, s. 77.

¹⁵ Eter metylowy glikolu dipropylenowego ((2-methoxymethyloethoxy) propanol albo też w języku polskim (2-metoksymetyloetoksy) propanol, Methyl dipropylenglycol, dipropylene glycol metyl ether, Methoxy dipropanol, Methyl diproxitol, DPM, DPGME) jest również bezbarwną cieczą o eterowym zapachu, temperaturze wrzenia 184–192°C, gęstości 0,957 g/cm³, lepkości 3,71 mPa×s, lotności 360 (dla eteru = 1) lub 0,035 (dla octanu n-butyłu = 1) i prężności par 0,025 kPa w 20°C. Jego parametry rozpuszczalności wynoszą $\delta = 18,1$; $\delta_d = 16,4$; $\delta_p = 8,0$; $\delta_h = 11,6$. Bez ograniczeń miesza się z wodą. Podaję za: *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Diproxitol*. Wersja 1. Data wejścia w życie 30.12.2003 zgodnie z Dyrektywą Wspólnot Europejskich 2001/58/EC. Informacje zamieszczone na <http://www.shellchemicals.com> (2005.03.16), s. 1, 5; D. Stoye, op. cit., s. 324, 325, 335, 342, 369; E. Szmit-Naud, op. cit., s. 77.

¹⁶ M. Matuszczyk, *Retusze*, s. 66–71, 73–75, 77–78, 80–137; idem, *Retusze na malowidłach ściennych z wykorzystaniem wybranych spoiw akrylowych*, [w:] *Od badań do konserwacji. Materiały z konferencji 23–24 października 1998*, Toruń 2002, s. 263–264, 266; idem, *Rozpuszczalniki*, s. 253–259; E. Szmit-Naud, op. cit., s. 74–75; J. Stachera, *Badania skuteczności zabezpieczenia powłokami lakierów powierzchni srebrzonych w środowisku H₂S*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, t. XXXIV, 2005, s. 123–124, 128, 130–132, 135, 137–138; idem, *Techniki*, s. 140–149, 151–152, 154, 163–164, 166–167, 169–170, 172–174, 187–188; idem, *Werniksy i lakiery barwne do ochrony powierzchni posrebrzonych*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 2004, nr 3–4, s. 20–25.

¹⁷ Por. Dokumentację prac konserwatorskich wykonanych w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK przy obiektach o następujących numerach inwen-

wań malarskich i pozłotniczych, nie dotykając tematu drewnianego podłoża, jednakże ich pozytywne wyniki stanowiły zachętę, sugerując, że mądrze użyte znajdują, choć może ograniczone szeregiem przeciwwskazań, zastosowanie w zabiegach wzmacniania obiektów drewnianych.

Program badań konstruowano tak, aby objął on wachlarz zagadnień istotnych w oddziaływaniu drewno – impregnat, ze szczególnym naciskiem na użyty rozpuszczalnik, dając odpowiedź na pytanie czy i w jakim stopniu proponowane środki spełniają dopuszczające je do szerszego stosowania wymagania.

Określono gęstość i lepkość roztworów, właściwości spęczniające i tempo odparowywania rozpuszczalników z drewna. Przebadano rozmieszczenie wprowadzonego impregnatu i jego wpływ na warstwy malarskie.

Wybrane rozpuszczalniki zastosowano w połączeniu z żywicami akrylowymi Paraloidem B-72 (kopolimer metakrylanu etylu 70% i akrylanu metylu 30%) i Osolanem K16 (48% roztwór w toluenie kopolimeru metakrylanów metylu i butylu w stosunku 1:3).

Dla porównania analogiczne badania wykonano używając toluenu¹⁸, traktując ten powszechnie stosowany w praktyce konserwatorskiej rozpuszczalnik impregnatów i wyniki uzyskiwane dla jego roztworów jako materiał porównawczy i punkt odniesienia.

tarzowych: 1057, 1063, 1064, 1065, 1066, 1074, 1083, 1084, 1110, 1115, 1134, 1139, 1193, 1205, 1237, 1303, a ponadto: R. Szelwach, *Problematyka konserwatorska obrazów Xawerego Dunikowskiego*. Praca magisterska pod kierunkiem prof. dr Bogumily Rouby, Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2002, s. 52 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 231). Wszystkie wymienione opracowania zawierają informacje o stosowaniu do uzupełniania ubytków warstwy malarskiej farb przygotowanych na bazie Paraloidu B-72, rozpuszczanego i rozcieńczonego z zastosowaniem tychże rozpuszczalników.

¹⁸ Toluen jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 110–111°C, gęstości 0,878 g/cm³, lepkości 0,61 mPa·s, lotności 6,1 (dla eteru = 1) lub 2,0 (dla octanu n-butylu = 1) i prężności par 2,9 kPa w 20°C. Jego parametry rozpuszczalności wynoszą $\delta_d = 80$; $\delta_p = 7,0$; $\delta_h = 13$. Nie miesza się z wodą. Podaję za: J. Ciabach, op. cit., s. 102; M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie, t. 3, Kraków 1993, Tabela własności rozpuszczalników 1, lp. 2; E. Szmít-Naud, op. cit., s. 77, a także D. Stoye, op. cit., s. 324, który podaje inne wartości parametrów rozpuszczalności, a mianowicie $\delta = 18,2$; $\delta_d = 18,0$; $\delta_p = 1,4$; $\delta_h = 2,0$.

Badanie lepkości roztworów

Lepkość, czyli tarcie wewnętrzne jest to właściwość cieczy i gazów, charakteryzująca ich opór wobec płynięcia. Lepkość cieczy jest wynikiem istnienia sił kohezji pomiędzy jej cząsteczkami. Jest wielkością zależną od temperatury i ciśnienia. Przy podwyższeniu temperatury o 1° zmniejsza się ona o około 2%. Wzrost ciśnienia prowadzi do zwiększenia lepkości, przy czym obserwowany przyrost jest większy w zakresie wyższych stężeń¹⁹.

Lepkość roztworów polimerów zależy od rodzaju żywicy, rodzaju rozpuszczalnika, średniej masy cząsteczkowej żywicy, stężenia roztworu oraz temperatury, ze wzrostem której maleje. Wpływ zastosowanego polimeru i rozpuszczalnika wynika z faktu, że o lepkości decyduje między innymi siła oddziaływań polimer – rozpuszczalnik. Dla każdej pary polimer – rozpuszczalnik, w stałej temperaturze, lepkość roztworu zależy już tylko od stężenia i średniej masy cząsteczkowej polimeru²⁰.

W zabiegach impregnacji lepkość roztworu jest jednym z czynników determinujących zdolność głębokiej penetracji w głąb drewna²¹.

¹⁹ R. Bradička, *Podstawy chemii fizycznej*, Warszawa 1970, s. 302, 304; *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, Warszawa 1963, s. 339–340; *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, Warszawa 1980, s. 477; T. Drapała, *Chemia fizyczna z zadaniami*, Warszawa–Poznań 1982, s. 93–95; *Encyklopedia dla wszystkich. Chemia*, Warszawa 2001, s. 204–205; *Encyklopedia techniki. Chemia*, Warszawa 1993, s. 404.

²⁰ J. Ciabach, op. cit., s. 106. Autor nie uzależnia wielkości mierzonej lepkości roztworów polimerów od ciśnienia.

²¹ *Adhesives and Coatings*, Conservation Science Teaching Series, Science for Conservators, vol. 3, Frome and London 1994, s. 124; P. Buksalewicz, M. Gajdziński, K. Lutomski, *Wzmacnianie drewna zabytkowego przy użyciu preparatów Petrifo i Paraloid*, [w:] *Zabytkowe drewno konserwacja i badania*, Warszawa 1987, s. 109; J. Bursze, *Podłoża drewniane w malarstwie sztalugowym*, Warszawa 1974, s. 23; M. Czajnik, *Konserwacja drewna zabytkowego w polskich parkach etnograficznych*, [w:] *Ogólnopolska Konferencja Muzeów i Parków Etnograficznych*, Opole 22–24 IX 1970 rok, Opole 1971, s. 130; P. Kotlik, *Impregnation under low pressure*, *Studies in Conservation*, nr 1, 1998, s. 42; W. Kurpik, *Utwardzanie zniszczonego drewna przy pomocy żywic syntetycznych. Wykonywanie plomb trocinowych*, *Materiały Muzeum Budownictwa Ludowego w Sanoku*, nr 6, 1966, s. 27; R. Munnikendam, op. cit., s. 71; U. Schiessl, *Probleme der Konservierungsstoffe zur Festigkeitserhöhung von degradiertem Holz*, [w:] *Konservierung von degradiertem Holz*, hrsg. M. Bilfinger, D. Meili, Bern Und Stuttgart 1989, s. 98; B. Soldenhoff, *Wzmacnianie drewna roztworami*

Pomiarów lepkości dokonuje się najczęściej za pomocą lepkościomierzy kapilarnych lub kulkowych²². W badaniach wykorzystano lepkościomierz kulkowy Höpplera²³.

W rezultacie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że roztwory Paraloidu B-72 i Osolanu K16, w których jako rozpuszczalników użyto 1-metoksy-2-propanolu i eteru metylowego glikolu dipropylenowego cechuje znacznie większa lepkość niż roztwory toluenowe. Jej wartość jest od 2,66 do 4,46 razy wyższa w przypadku 1-metoksy-2-propanolu i aż od 9,25 do 10,99 razy w przypadku eteru metylowego glikolu dipropylenowego. Koliduje to z wymogiem niskiej lepkości impregnatów.

Badanie wielkości i szybkości pęcznienia drewna

Wykonano je na podstawie *Polskiej Normy PN-82/D-04111 Drewno. Oznaczanie skurczu i spęcznienia*²⁴. Wykorzystano zawarte w niej informacje odnośnie metody oznaczania wartości spęcznienia drewna w kierunku stycznym i promieniowym oraz spęcznienia objętościowego.

Norma ta definiuje spęcznienie całkowite jako zwiększenie wymiaru liniowego lub objętości, zachodzące po nawilżeniu drewna od stanu całkowicie suchego do wilgotności punktu nasycenia włókien lub wyżej, odnosząc się do zjawiska występującego pod wpływem działania wody na drewno. W opisanych poniżej badaniach pojęcie to zastosowano do określenia skutków działania na drewno rozpuszczalnikami organicznymi.

życie termoplastycznych, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, t. XI, 1987, s. 102; I. Swaczyna, *Meble naprawa i odnawianie*, Warszawa 1995, s. 66; W. Ślesiński, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 1: *Malarstwo sztalugowe i ścienne*, Warszawa 1982, s. 22; idem, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 2: *Rzeźba*, Warszawa 1990, s. 20; K. Wieczorek, op. cit., s. 20.

²² J. Ciabach, op. cit., s. 106, 120, 130; J. Bardička, op. cit., s. 303–305; *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, Warszawa 1980, s. 478–479.

²³ Badania wykonano w Zakładzie Chemii Fizycznej UMK dzięki życzliwości Prof. dr hab. Wojciecha Czerwińskiego.

²⁴ Zalecenia odnośnie sposobu wykonania badania spęcznienia w oparciu o wymienioną normę można również znaleźć w pozycji: W. Kokociński, *Drewno. Pomiar właściwości fizycznych i mechanicznych*, Poznań 2004, s. 59–60, 62–64.

Badanie wykonano na próbach z drewna sosnowego, o wymiarach 20×20×20 mm i o gładko obrobionych powierzchniach. Użyto drewna świeżego i sezonowanego, pochodzącego z obiektu zabytkowego.

Spośród wszystkich próbek użytych do badań najwyższe wartości spęcznienia osiągnęły te, które zanurzono w 1-metoksy-2-propanolu. Dla próbek wykonanych z drewna świeżego spęcznienie w kierunku promieniowym wynosiło średnio 5,82%, w kierunku stycznym 10,65%, natomiast spęcznienie objętościowe osiągnęło aż 17,34%. Nieco niższe wartości osiągnięto dla kostek wyciętych z drewna pochodzącego z obiektu zabytkowego i wynosiły one odpowiednio 2,96%, 7,97%, 11,37%.

Spęcznienie próbek w dwóch pozostałych rozpuszczalnikach było zdecydowanie mniejsze. Większe wartości osiągnęło w przypadku zastosowania eteru metylowego glikolu dipropylenowego i wynosiło średnio dla kostek z drewna świeżego 1,18% w kierunku promieniowym, w kierunku stycznym 1,73% i objętościowo 2,99%. Dla kostek z drewna sezonowanego wielkości te były zbliżone. Określały je następujące liczby: 0,87%, 1,76%, 2,80%.

Najmniejszy wpływ na wzrost wymiarów kostek drewna miał toluen. Obliczone wielkości spęcznienia wynosiły tu odpowiednio: 0,47%, 0,66% i 1,16% dla drewna świeżego, natomiast dla drewna sezonowanego było to: 0,43%, 0,96% oraz 1,39%.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów i dynamikę obserwowanego procesu pęcznienia drewna dobrze ilustrują wykresy. Tu, te ukazujące wartości uzyskane dla drewna świeżego.

Porównując uzyskane wyniki łatwo zauważyć, że wielkość spęcznienia równą wartościom maksymalnym dla toluenu, kostki zanurzone w 1-metoksy-2-propanolu osiągnęły w przybliżeniu w ciągu jednej doby. Analogicznie, dla eteru metylowego glikolu dipropylenowego, w ciągu około dwóch dni, jeżeli porównujemy wyniki uzyskane dla drewna świeżego²⁵.

Mając świadomość występowania grup polarnych, zarówno w 1-metoksy-2-propanolu jak i w eterze metylowym glikolu dipropylenowego, należało w obu tych przypadkach oczekiwać wielkości spęcznienia wyższych niż dla toluenu. Trzeba jednak zauważyć, że wartości spęcznienia objętościowego,

²⁵ Natomiast pomiędzy trzecią a czwartą dobą w przypadku drewna sezonowanego, dla którego wykresów tu nie przywołano.

osiągnięte po zanurzeniu w pierwszym z wymienionych rozpuszczalników, średnio 11,37% dla drewna pochodzącego z obiektu zabytkowego i 17,34% dla drewna świeżego, są wyższe niż dla rozpuszczalników niepolecanych do stosowania w zabiegach impregnacji wzmacniającej, właśnie ze względu na wywoływane pęcznienie drewna, takich jak alkohole metylowy i etylowy oraz aceton. Dla nich wartości te wynoszą odpowiednio: 9,2%; 8,4% i 6,6%²⁶.

W wykonanych pomiarach zaobserwowano też wpływ wieku drewna na wielkość efektu spęcznienia powodowanego przez różne typy rozpuszczalników.

1-metoksy-2-propanol i eter metylowy glikolu dipropylenowego, zawierające w swych cząsteczkach grupy wodorotlenowe o charakterze polarnym, spowodowały większe spęcznienie drewna świeżego. Jest to szczególnie widoczne w przypadku 1-metoksy-2-propanolu. Toluen, ciecz niepolarna, wywołał natomiast silniejsze spęcznienie starego drewna. Zjawisko to może uzasadniać większą zawartość substancji higroskopijnych w drewnie świeżym. Obserwacja ta, ze względu na niewielką liczbę pomiarów na podstawie których została dokonana, może mieć jedynie charakter spostrzeżenia, bądź hipotezy.

Badanie szybkości odparowywania rozpuszczalników z drewna nasyconego roztworami żywic akrylowych

Celem badania było porównanie szybkości odparowywania wytypowanych rozpuszczalników z zaimpregnowanego drewna.

²⁶ Por.: M. Paciorek, op. cit., Tabela własności rozpuszczalników 1 i 2. Autor ten nie podaje ani gatunku, ani wieku drewna dla którego wartości, które przedstawił, zostały wyznaczone. Przypuszczam, że są to wielkości średnie, uzyskane dla drewna świeżego, gdyż pozwala ono, w przeciwieństwie do częstokroć zniszczonego drewna zabytkowego, zapewnić powtarzalność rezultatów pomiarów. Dlatego też jedyne wśród przedstawianych przeze mnie wyników, które znajdują porównanie w pracy M. Paciorka, uzyskane dla toluenu są nieco niższe (1,16 dla drewna świeżego i 1,34 dla zabytkowego). Wynika to prawdopodobnie z gatunku użytego drewna i niewielkiej liczby powtórzeń, nie pozwalającej na wyeliminowanie wpływu czynników wynikających z budowy anatomicznej drewna jednej deski (przykładowo szerokości słoików i tym samym udziału drewna wczesnego i późnego). Cytowany autor podaje ponadto, że drewno gatunków iglastych pęcznieje słabiej (Ibidem, s. 16).

Wiadomo, że zależy ona poza jego lotnością od prężności par, ciepła parowania, napięcia powierzchniowego, masy cząsteczkowej, entalpii odparowywania i obecności substancji rozpuszczonej. Proces ten następuje bowiem nie tylko z drewna ale również z żelu tworzywa, przechodzącego w jego wyniku w ciało stałe. Z tego powodu, dla uzyskania jak najbardziej wymiernych rezultatów, przeprowadzono tu badanie o charakterze porównawczym. Do impregnacji zastosowano w pierwszej serii próbek 10% roztwory Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego, w drugiej rozcieńczone wymienionymi rozpuszczalnikami do stężenia 10% roztwory Osolanu K16. Celem zapewnienia jak największej jednorodności materiału badawczego wszystkie użyte próbki wycięto z sezonowanego drewna sosnowego, z desek pochodzących z obiektu zabytkowego.

Analizując uzyskane wyniki, oparto się na założeniu, że w przypadku przechowywania impregnowanych próbek w warunkach umożliwiających swobodne odparowywanie rozpuszczalnika, analogicznych z wielokrotnie stosowanymi w praktyce konserwatorskiej, tempo tego procesu będzie wpływało na różnice wielkości ich masy w kolejnych pomiarach, równocześnie ze zmianami wilgotności drewna na skutek wahań wilgotności względnej i temperatury powietrza. Im wolniej odparowuje rozpuszczalnik, tym dłużej wpływ tego procesu powinien być widoczny.

Posługiwano się pojęciem najniższej dotychczasowej masy dla pomiarów w obrębie poszczególnych grup próbek, co pozwoliło na zaobserwowanie, w której z nich jej spadki, wynikające nie tylko ze spadku wilgotności drewna ale również, w sposób czytelny, z ubytku odparowującego rozpuszczalnika, są kształtowane przez ten ostatni na przestrzeni dłuższego lub krótszego czasu.

W przypadku próbek impregnowanych 10% roztworem Paraloidu B-72 w toluenie wpływ procesu odparowywania rozpuszczalnika na obserwowane zmiany masy próbek był widoczny w przeciągu jednego miesiąca. Nie zaobserwowano również czytelnego wpływu przeprowadzonej impregnacji na higroskopijność drewna.

Dla nasycanych 10% roztworem Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu przez okres dwóch miesięcy widoczne są opóźnienia reakcji drewna na wahania temperatury i wilgotności względnej otoczenia. W tym cza-

się wyniki pomiarów wyraźnie kształtuje odparowywanie rozpuszczalnika. W późniejszym okresie zmiany masy zachodziły bardziej równoległe do obserwowanych dla nieimpregnowanych kostek kontrolnych, choć w ciągu sześciu miesięcy, przy spadkach wilgotności względnej otoczenia, notowane ubytki masy były większe niż dla serii kontrolnej – masy nasyconych próbek osiągały coraz niższe wartości. Zależności tej nie obserwowano w przypadku próbek nasyconych roztworem toluenowym. Potwierdza to przewidywany fakt wolniejszego odparowywania rozpuszczalnika, wynikający, przy założonym metodyką badań ograniczeniu wpływu innych czynników, z jego niższej lotności.

Przez okres jednego miesiąca widoczne są wyraźne różnice między czasem reakcji kostek nieimpregnowanych, a nasyconych 10% roztworem Paraloidu B-72 w eterze metylowym glikolu dipropylenowego. Po upływie miesiąca zmiany te są analogiczne z zachodzącymi dla kostek kontrolnych. W przeciągu siedmiu miesięcy kostki osiągają najniższe wartości masy, jednak dynamika tego procesu jest mniej regularna i wolniejsza niż dla 1-metoksy-2-propanolu. Wynika to najprawdopodobniej z bardzo niskiej lotności eteru metylowego glikolu dipropylenowego, którego znaczna część może pozostawać w drewnie na długo, być może uwięziona w głębszych warstwach.

W odniesieniu do próbek, dla których zastosowano Osolan K16, rozcieńczony do stężenia 10% toluenem i 1-metoksy-2-propanolem, poczynione obserwacje były analogiczne jak dla roztworów Paraloidu B-72.

W przypadku nasyconych Osolanem K16 rozcieńczonym do stężenia 10% eterem metylowym glikolu dipropylenowego wyraźnie widoczny jest wpływ wolno odparowującego eteru na wyniki pomiarów mas – ich spadki są czytelne na przestrzeni długiego czasu i następują systematycznie w ciągu siedmiu miesięcy. Ponadto widoczne są opóźnienia w reakcjach drewna próbek na wahania warunków klimatycznych. Ubytki masy kształtowane procesem odparowywania rozpuszczalnika są wyraźniejsze w przypadku istniejącej tu ich mieszaniny: toluenu i eteru metylowego glikolu dipropylenowego niż dla próbek impregnowanych roztworem Paraloidu B-72 w samym eterze. Tam zbyt mała lotność rozpuszczalnika sprawiała, że czas jego retencji był bardzo długi, a ubytki masy, będące następstwem jego odparowywania, następowały w dłuższych okresach.

Sporadycznie, w początkowym dla każdej serii okresie pomiarów, obserwowano szybszą reakcję próbek nasycanych roztworami w rozpuszczalnikach polarnych: 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego, na wzrost wilgotności względnej powietrza. Być może wiąże się to z higroskopijnością użytych cieczy²⁷, jednak w tym miejscu jest to stwierdzenie hipotetyczne.

Ilustracją przedstawionych powyżej wyników niech będzie tu wykres przedstawiający wahania mas próbek impregnowanych roztworami Osolanu K16.

Badanie rozmieszczenia żywicy w impregnowanym drewnie

Najważniejszym celem badania było ustalenie czy i jak wpływają stosowane rozpuszczalniki na głębokość i równomierność nasycenia drewna impregnatem. Podjęto próby doświadczalnego określenia rozłożenia żywicy w strukturze drewna.

Skorzystano z możliwości jakie daje mikroskopia fluorescencyjna UV²⁸.

²⁷ Por: informacje odnośnie do reakcji niebezpiecznych badanych rozpuszczalników zawarte w: *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Diproxitol*, s. 6; *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Proxitol*, s. 6 oraz wzmianka o zaobserwowanej chłonności pary wodnej błony utworzonej z roztworu Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu zamieszczona w: M. Matuszczyk, *Retuszę na malowidłach ściennych z wykorzystaniem wybranych spoiw akrylonowych*, [w:] *Od badań do konserwacji. Materiały z konferencji 23–24 października 1998*, Toruń 2001, s. 263, a także uwaga o higroskopijności rozpuszczalników zawierających grupy hydroksylowe zawarta w: D. Stoye, op. cit., s. 294–295.

²⁸ Mikroskopia fluorescencyjna UV jest jedną z technik konwencjonalnej mikroskopii optycznej. Wykorzystuje ona zjawisko fotoluminescencji zachodzące pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (o długości fali 300–400 nm). Por.: F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, t. 1, Cambridge 1992, s. 1–2; Z. Rozlucka, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna UV w badaniach przekrojów warstw malarskich. Wpływ niektórych pigmentów na fluorescencję spoiw*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 2003, nr 3–4, s. 3.

Możliwościom wykorzystania tej techniki w badaniach rozmieszczenia impregnatów wzmacniających w nasycanym drewnie poświęcony był artykuł: K. Szczepińska, Z. Rozlucka, *Możliwości wykorzystania mikroskopii fluorescencyjnej UV do badania rozmieszczenia impregnatów wzmacniających w nasycanym drewnie na tle metod dotychczas stosowanych*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, XL, Toruń 2011, s. 245–273.

Użyto znakowanych²⁹ 10% roztworów Paraloidu B-72, w będących przedmiotem zainteresowania rozpuszczalnikach. Nasycano nimi kostki drewna pozyskane z desek, pochodzących z obiektu zabytkowego. Zastosowano metodę podciągania kapilarnego oraz kąpeli zimnej długotrwałej. Wykonano obserwacje makro- i mikroskopowe³⁰ w świetle widzialnym i ultrafioletowym płaszczyzn bocznych³¹ oraz płaszczyzn przekrojów poprzecznych dolnych³² i po przecięciu każdej próbki w połowie wysokości.

Badania wykazały różnice równomierności i stopnia nasycenia drewna żywicą w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika.

²⁹ Do znakowania roztworów wytypowano fiolet fluorescencyjny, w stężeniu 0,02% wagowych, w połączeniu ze wszystkimi trzema rozpuszczalnikami oraz heliofor PER w stężeniu 0,05%, jedynie dla roztworów w eterze metylovym glikolu dipropylenowego. Fiolet fluorescencyjny, naftalimid, emenator fluorescencyjny 331, firmy Kremer, o numerze katalogowym 94730, dostępny w postaci żółtawo zabarwionego proszku. Katalog dystrybutora zalicza go do grupy barwników Lumogen. Por.: *Kremer Pigmente. Materiały dla konserwatorów zabytków, pozłotników i artystów plastyków*, edycja polska 2005, s. 44. Heliofor PER należy do grupy środków optycznie rozjaśniających, jest pochodną stylbenową.

³⁰ Obserwacje przeprowadzono używając mikroskopu fluorescencyjnego ECLIPSE 600, wyposażonego w obiektywy Nikon Plan Fluor. Może on pracować zarówno w świetle widzialnym, jak i ultrafioletowym. Do pracy w UV wykorzystywana jest zintegrowana z mikroskopem lampa rtęciowa Nikon Super HB 1010 AF. Do obserwacji próbek stosowano standardowy blok filtrów UV2A, o następujących parametrach EX 330–380 nm, DM 400 nm, BA 420 nm. Dla obserwacji próbek w świetle widzialnym wykorzystywano zewnętrzny, stereoskopowy, światłowodowy oświetlacz halogenowy. Zdjęcia wykonano za pomocą zintegrowanego z mikroskopem automatycznego urządzenia fotograficznego Nikon H-III. Używano negatywów KODAK Gold 200 do światła dziennego. Opis sprzętu za: Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna. Zastosowanie w badaniu budowy i procesów konserwatorskich malarstwa sztalugowego*, Toruń 2000, s. 36–38.

³¹ Pojęciem płaszczyzny bocznej (boku) próbki posługuję się z pełną świadomością, iż jest ono niepoprawne w odniesieniu do kostek drewna, ponieważ jednak próbki pozyskano z zabytkowych desek, dlatego ułożenie usłojenia było w nich losowe, stąd określenie bok próbki jako odróżnienie od płaszczyzny przekroju poprzecznego, zamiast niemożliwego w tym wypadku oznaczenia typu przekroju (styczny, promieniowy).

³² Przez dolną płaszczyznę przekroju poprzecznego rozumiem, w przypadku nasycania na drodze podciągania kapilarnego, tą którą była zanurzona w roztworze, a podczas odparowywania rozpuszczalnika znajdowała się u dołu. W przypadku próbek impregnowanych metodą kąpeli zimnej długotrwałej pojęcie dolnej i górnej płaszczyzny przekroju poprzecznego zyskuje bardziej umowny charakter, jako że kostki drewna były całkowicie zanurzone w roztworach. Przyjęto, że dolna płaszczyzna przekroju poprzecznego to ta, która w trakcie odparowywania rozpuszczalnika znajdowała się u dołu.

Najwolniej, co stwierdzono dla grupy próbek impregnowanych metodą wznoszenia kapilarnego, przesycił drewno roztwór w 1-metoksy-2-propanolu, rozpuszczalniku najbardziej polarnym spośród zastosowanych.

Zdjęcia mikroskopowe fragmentów płaszczyzn przekrojów poprzecznych, wykonane po przecięciu próbek w połowie wysokości, wskazały, w większości przypadków na większe nagromadzenie impregnatu w partiach przypowierzchniowych. Wynika to zarówno z faktu większego przesylenia płaszczyzn bocznych kostek, jak też, co uwidocznilo się szczególnie w przypadku impregnacji przez zanurzenie, ze zjawiska migracji powrotnej, które w sposób szczególny dotyczy szybciej parujących rozpuszczalników o większej lotności – toluenu i 1-metoksy-2-propanolu.

Dla próbek impregnowanych roztworem toluenowym i w 1-metoksy-2-propanolu uzyskane obrazy wskazują na nierównomierne i nieznaczne przesylenie drewna. Skupiska impregnatu (świecące błękitno) są rozproszone. Zdjęcie fragmentu próbki traktowanej roztworem w trzecim z rozpuszczalników ilustruje silniejsze i bardziej równomierne nasycenie drewna.

Porównując uzyskane wyniki i kierując się dążeniem do jak najbardziej równomiernego zaimpregnowania drewna należy stwierdzić, że najlepsze rezultaty uzyskano dla eteru metylowego glikolu dipropylenowego. Wynikają one w głównej mierze z niskiej lotności tego rozpuszczalnika, ograniczającej migrację powrotną nasycającego roztworu. Wprowadzenie większej ilości impregnatu wiąże się z silniejszym, bardziej równomiernym przesyleniem całości i nie powoduje, w przypadku swobodnego odparowywania rozpuszczalnika, dodatkowego uszczelnienia warstw przypowierzchniowych. Efekty osiągnane dla obu pozostałych rozpuszczalników były analogiczne i zdecydowanie gorsze od uzyskanych dla eteru.

Badanie wpływu testowanych rozpuszczalników i przygotowanych przy ich użyciu roztworów impregnacyjnych na warstwy zapraw i polichromii

Stosowane w zabiegach impregnacji wzmacniającej roztwory nie pozostają bez wpływu na warstwy zabytkowych polichromii. Wprowadzone do

drewna rozpuszczalniki organiczne powodują ekstrakcję jego składników, objawiającą się nie tylko zmianą zabarwienia roztworu, ale również kolorystyki pokrywających drewno warstw. Jednocześnie z drewna zostaje usunięta część jego naturalnych składników ochronnych³³. Należy również pamiętać o chemicznym oddziaływaniu na spoiwa warstw polichromii. Dotyczy to szczególnie rozpuszczalników nie będących węglowodorami, zawierających w swych cząsteczkach atomy tlenu³⁴.

Poddawane próbom 1-metoksy-2-propanol i eter metylowy glikolu di-propylenowego należą do grupy tych rozpuszczalników, do których odnosi się przywołana powyżej uwaga o możliwości szkodliwego oddziaływania na spoiwo warstw malarskich. Są to etery, które jako aktywne chemicznie w stosunku do spoiw wymienia także M. Paciorek³⁵. Ch. W. McGlinchey w poświęconym tym rozpuszczalnikom artykule pisze, nie dysponując wynikami bezpośrednich badań, że ze względu na podobieństwo w budowie chemicznej do eterów glikolu etylenowego, stosując którykolwiek z eterów glikolu propylenowego należy brać pod uwagę ryzyko uszkodzenia warstwy malarskiej³⁶. D. Stoye stwierdza zaś, że 1-metoksy-2-propanol powoli spęcznia wyschnięte powłoki malarskie³⁷.

W badaniach wykorzystano fragmenty drewna pokrytego warstwami zapraw i polichromii, pochodzącego z obiektów zabytkowych. Są to części konstrukcji wyposażenia kościelnego, zbyt zniszczone przede wszystkim na skutek działania owadów ale często i mechanicznie, aby dalej spełniać swoją funkcję albo też elementy wprowadzone do obiektów wtórnie, których dalsza w nich obecność po przeprowadzeniu prac konserwatorskich nie znajdowała uzasadnienia. Wykorzystano także sezonowane przez kilka

³³ P. Karaszkiwicz, M. Paciorek, *Badanie własności ekstrakcyjnych rozpuszczalników stosowanych w metodzie próżniowej impregnacji drewna*, [w:] *Chemia w konserwacji zabytków. Materiały z II Ogólnopolskiego Zjazdu Chemików Konserwatorów, Toruń–Bachotek, wrzesień 1981*, Warszawa 1982, s. 30–32; M. Paciorek, op. cit., s. 21

³⁴ J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, Toruń 1994, s. 72; idem, *Damara na cenzurowanym*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 1992, nr 3, 4, s. 15; M. Paciorek, op. cit., s. 13.

³⁵ J. Ciabach, *Badania*, s. 72; idem, *Damara*, s. 15; M. Paciorek, op. cit., s. 13.

³⁶ Ch. W. McGlinchey, op. cit., s. 277.

³⁷ D. Stoye, op. cit., s. 368.

lat próbki, przygotowane ze świeżego drewna sosnowego, pokrytego nalozoną w kilku warstwach zaprawą klejowo-kredową.

Do nasycania próbek użyto 10% roztworów Paraloidu B-72 w badanych rozpuszczalnikach z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego (w tym przypadku założono, że dodatek znacznika nie wpływa na charakter i wielkość oddziaływań roztworu na drewno oraz warstwy zapraw i polichromii), bez dodatku znacznika oraz samych rozpuszczalników. Wszystkie próbki impregnowano przez zanurzenie na okres 24 godzin. Użycie do impregnacji samych rozpuszczalników nie znajduje oczywiście zastosowania w praktyce konserwatorskiej. Tutaj dało możliwość określenia wpływu udziału żywicy w roztworze na wielkość niepożądanych, ubocznych efektów nasycania. W każdym przypadku przed przystąpieniem do zabiegu wykonano proste testy odporności warstwy malarskiej przez pocieranie powierzchni wacikiem nasączonym rozpuszczalnikiem oraz przez nanoszenie na powierzchnię kropli każdego z nich.

Określeniu wielkości zmian dla każdego z rozpuszczalników, użytych zarówno w roztworze, jak i bez dodatku żywicy, służyły przeprowadzone obserwacje makro- i mikroskopowe oraz pomiary spektrofotometryczne³⁸.

Kolejną charakterystyczną cechą warstwy malarskiej, której zmiany badano, jest wrażliwość na działanie podwyższonej temperatury. Zależy ona głównie od jej składu ale także od wilgotności otoczenia, a tym samym od wilgotności równoważnej obiektu. Liczbowo określa ją temperatura mięknięcia, czyli taka wartość temperatury, w której warstwa polichromii uplastycznia się na tyle, że staje się podatna na wszelkie trwałe odkształcenia i, co istotne dla przeprowadzonych tutaj badań, jej zmiany na skutek działa-

³⁸ Pomiary wykonała dr Elżbieta Szmit-Naud w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu. Użyto spektrofotometru odbiciowego o geometrii sferycznej d/8X-Rite SP64. Średnica pola pomiarowego wynosiła 8mm, stosowano iluminant D_{65} , obserwator standardowy normalny (kąąt widzenia) 10° . Mierzono próbki w zakresie spektralnym 400–700 nm, co 10 nm. Iluminant definiowany jest jako promieniowanie o względnym rozkładzie widmowym energii określonym w zakresie długości fal zdolnych do wywierania wpływu na postrzeganie barwy obiektu, natomiast iluminanty normalne CIE to iluminanty A, B, C, D_{65} i inne iluminanty D (światła dziennego), które zostały określone przez CIE. Iluminant D_{65} reprezentuje fazę światła dziennego o temperaturze barwowej najbliższej 6504K. Por.: PN-89/E-04042/01 *Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Postanowienia ogólne*, s. 4; PN-90/E-01005 *Tekhnika świetlna. Terminologia*, s. 19.

nia wprowadzonych do obiektu środków, w tym również rozpuszczalników, informują o ich wpływie na wrażliwość termiczną warstwy³⁹.

Przeprowadzone badania wykazały szkodliwe oddziaływanie wszystkich użytych rozpuszczalników na warstwy zapraw i polichromii. Za najbardziej niebezpieczny uznać należy eter metylowy glikolu dipropylenowego, natomiast za najmniej toluen.

Wstępne testy, sprawdzające wrażliwość zapraw, polichromii i werniksów bądź lakierów na stosowane rozpuszczalniki, nie dały odpowiedzi na pytanie o ich odporność na długotrwałe działanie cieczy impregnacyjnych. Na powierzchni nasycanych próbek obserwowano uszkodzenia w postaci spęczeń i odspojen warstwy malarskiej oraz zabielenie werniksu.

Za rozpuszczalnik o najsilniejszych właściwościach ekstrakcyjnych, na podstawie obserwacji zmian zabarwienia roztworów impregnacyjnych, uznano 1-metoksy-2-propanol.

Silne zróżnicowanie intensywności zabarwienia roztworów wskazuje na różne zdolności ekstrakcji składników drewna.

Stwierdzono jednak, że intensywność powstających na powierzchni próbek zmian barwnych zależy nie tylko od zdolności ekstrakcji danego rozpuszczalnika ale również od jego lotności. Niska lotność to długi czas odparowywania i niekorzystnego działania w obiekcie, intensyfikującego powstające szkodliwe zmiany. Dla badanych rozpuszczalników można je uszeregować następująco: najmniejsze powstające na powierzchni próbek im-

³⁹ Pomiary wykonano przy pomocy urządzenia TeRM. W trakcie badania stożkowa sonda aparatu, zakończona metalowym grotem, zostaje ustawiona na powierzchni obiektu i naciska na nią z określoną, stałą, wynoszącą około 0,5 atm., siłą. Dzięki elektronicznemu układowi regulującemu jest ona w sposób płynny ogrzewana od temperatury otoczenia do 120°C. W momencie osiągnięcia temperatury uplastycznienia badanej warstwy końcówka aparatu zaczyna się w niej zagłębiać. Jej ruch rejestrowany jest czujnikiem przesunięcia. Wartość widoczna w tym momencie na wyświetlaczu jest wartością temperatury mięknięcia. Por.: B. J. Rouba, *Badanie wrażliwości warstw malarskich obrazów na działanie ciepła*, Ochrona Zabytków, 1991, nr 4, s. 278–282; eadem, *Budowa techniczna obrazów XIX-wiecznych malowanych na handlowanych podobrazjach płóciennych i problematyka ich konserwacji*, Toruń 1988, s. 213; eadem, *Zagadnienie bezpieczeństwa obrazów XIX i XX-wiecznych w procesie ich konserwacji*, [w:] *Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo. Materiały ze zjazdu absolwentów UMK w Toruniu, Toruń 14–15 XI 1985*, red. S. Skibiński, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, seria B, t. 81, 1987, s. 129–130; *Untersuchung der Wärmeempfindlichkeit von Malschichten*, Restauro, 1992, nr 3, s. 148.

pregnowanych z użyciem toluenu, następnie 1-metoksy-2-propanolu i zdecydowanie największe z użyciem eteru metylowego glikolu dipropylenowego.

Dla roztworów stwierdzono również, iż mimo że wnikają w warstwę zaprawy, pozostaje wyraźna tendencja do gromadzenia się żywicy tuż pod jej powierzchnią. Zjawisko to w pewnym stopniu spowalnia i ogranicza odparowywanie rozpuszczalnika poprzez warstwę malarską. Jednocześnie wyraźne jest hamujące działanie zagęszczającego się w tym miejscu żelu impregnatu na powstawanie na powierzchni zaprawy lub polichromii zmian kolorystycznych. Ekstrahowane barwne składniki drewna pozostają w powstającym żelu żywicy.

Liczbowo obserwacje te potwierdzono wynikami pomiarów spektrofotometrycznych. Zmierzony zakres zmian, obejmujący spadek jasności⁴⁰ (pociemnienie w kierunku czerni), zmiany parametrów określających chromatyczność⁴¹ w kierunku czerwieni i żółtego, wzrost nasycenia barwy (chroma), był zdecydowanie mniejszy dla serii próbek impregnowanych roztworami niż nasyconych samymi rozpuszczalnikami.

Zabieg impregnacji spowodował nie tylko zmiany kolorystyczne, zwłaszcza jasnych warstw ale częstokroć również zmiany w ich strukturze – zwiększenie porowatości.

Wpływ toluenu i 1-metoksy-2-propanolu na temperaturę mięknięcia warstwy malarskiej cechuje podobna dynamika obserwowanych zmian. Najniższe wartości (największe spadki) temperatury mięknięcia notowano

⁴⁰ Jasność jest ilościową cechą barwy i określa udział barw achromatycznych, poczynając od idealnej bieli aż do zupełnej czerni. Por.: definicje zawarte w: J. Gronowska, *Podstawy fizykochemii barwników*, Toruń 1997, s. 13; PN-90/E-01005, s. 14; E. Szmit-Naud, *Wrażenie barwy i klasyfikacja barw. Ocena zmian barwy materiałów stosowanych w konserwacji i restauracji dzieł sztuki*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, t. XXXIV, 2005, s. 42.

⁴¹ Pojęcie chromatyczności łączy w sobie dwie cechy barwnego wyglądu światła lub powierzchni: odcień i nasycenie. Odcień jest jakościową cechą barwy, jest to ta właściwość wrażenia wzrokowego, która powoduje, że barwa obserwowanej powierzchni wydaje się być podobna do jednej z barw postrzeganych: czerwonej, żółtej, zielonej lub niebieskiej albo kombinacji dwóch z nich. Nasycenie definiuje czystość danej barwy, określa procentową zawartość odcienia (koloru) w barwie jako słaby, mocny lub też błady, głęboki. Por.: definicje pojęć zawarte w: J. Gronowska, op. cit., s. 13; PN-90/E-01005, s. 15; E. Szmit-Naud, *Wrażenie*, s. 42.

podczas pierwszego pomiaru, wykonanego po 40 dniach od daty wyjęcia próbek z impregnatu, następnie następował ich stopniowy wzrost⁴². Eter metylowy glikolu dipropylenowego natomiast działa silniej i dłużej. Wolno odparowując, jako najmniej lotny ze wszystkich rozpuszczalników, stopniowo rozmiękcza warstwę, na którą oddziałuje, czyniąc ją plastyczną i podatną na odkształcenie, niekiedy już przy wartościach temperatur nieznacznie wyższych od pokojowych.

Zawarte w literaturze przedmiotu i przywoływane powyżej informacje o możliwości zmiękczenia warstwy malarskiej przez rozpuszczalniki z grupy eterów glikolu propylenowego zostały tym badaniem potwierdzone.

Dobrze ilustruje to wykres wyników uzyskanych dla jednej z użytych w badaniach desek.

Wnioski końcowe

Odpowiadając na postawione pytanie o możliwość wykorzystania jako rozpuszczalników w roztworach impregnatów, wzmacniających zniszczone drewno zabytkowe, eterów glikolu propylenowego należy stwierdzić, iż testowane 1-metoksy-2-propanol i eter metylowy glikolu dipropylenowego nie spełniły pokładanych w nich nadziei. Ich użyteczne właściwości, badane i porównywane w wielu aspektach do wyników uzyskiwanych dla popularnie stosowanego toluenu, okazały się zdecydowanie gorsze, nakazując stwierdzenie, iż nie odpowiadają one wymaganiom stawianym stosowanym do tego celu rozpuszczalnikom. Przygotowane z ich użyciem roztwory żywic akrylowych cechuje wysoka lepkość. Wykazują, zwłaszcza 1-metoksy-2-propanol silne działanie spęczniające w stosunku do drewna. Cechuje je mała, zwłaszcza eter metylowy glikolu dipropylenowego, lotność i bardzo długi czas retencji, co poniekąd wyjaśnia uzyskane dobre, najbardziej równomierne, przesylenie drewna impregnowanego roztworami zawierającymi

⁴² Wcześniejsze rozpoczęcie pomiarów nie dawało możliwości przeprowadzenia porównań ze względu na różną dynamikę obserwowanych zjawisk – dla części próbek ich powierzchnia do tego czasu pozostawała „wilgotna”, uniemożliwiając ustawienie sondy aparatu TeRM. Kolejne pomiary wykonywano co 20 dni.

eter metylowy glikolu dipropylenowego. Rozpuszczalniki te wywierają silne, szkodliwe działanie na warstwy zapraw i polichromii. Powodują następujące na skutek ekstrakcji rozpuszczalnych składników drewna przebarwienia, a ponadto zmiany w strukturze warstw – zwiększenie ich porowatości. Wywołują też obniżenie temperatury mięknięcia warstw zapraw i polichromii, które w przypadku eteru metylowego glikolu dipropylenowego można określić jako trwałe rozmiękczenie.

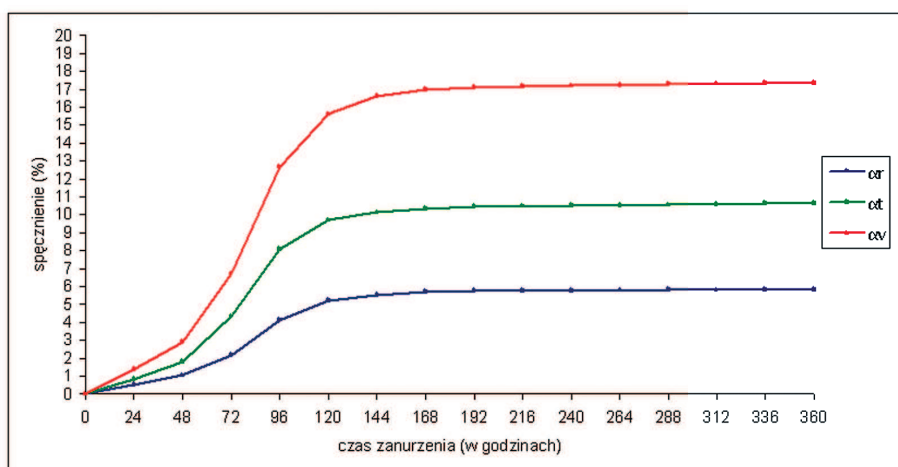
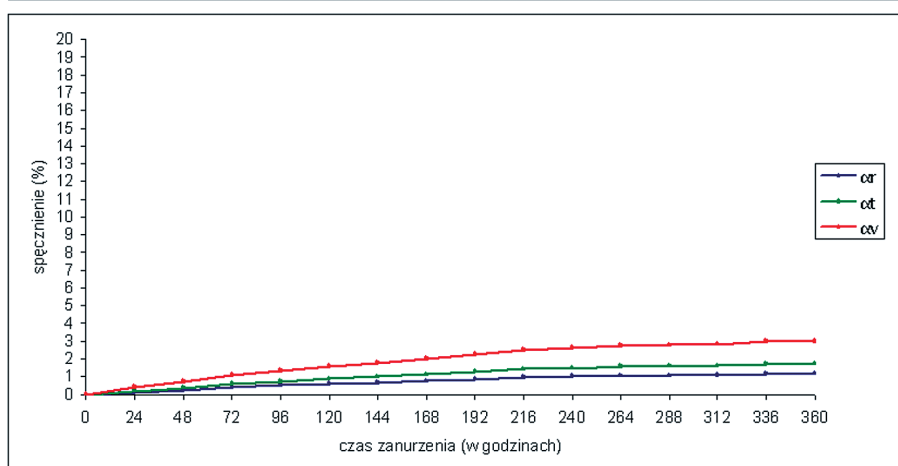
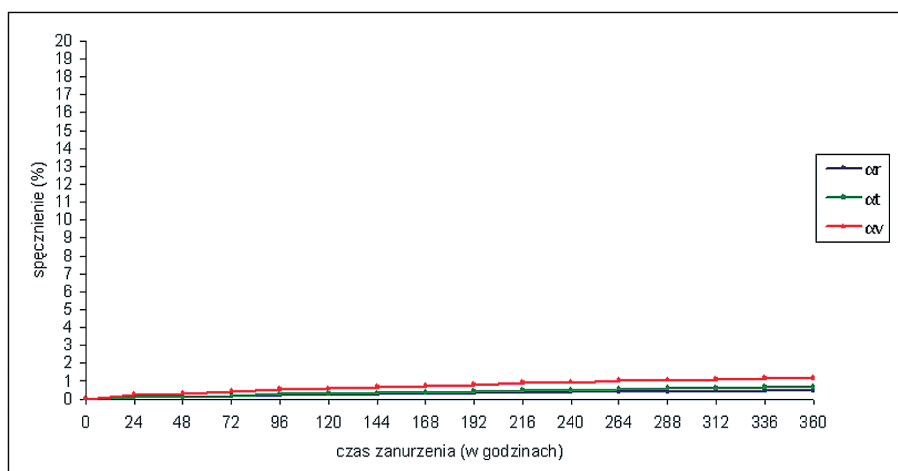
Summary

Research on possibilities of applying propylene glycol ethers as solvents for solutions used for strengthening impregnation of polychrome antique wood

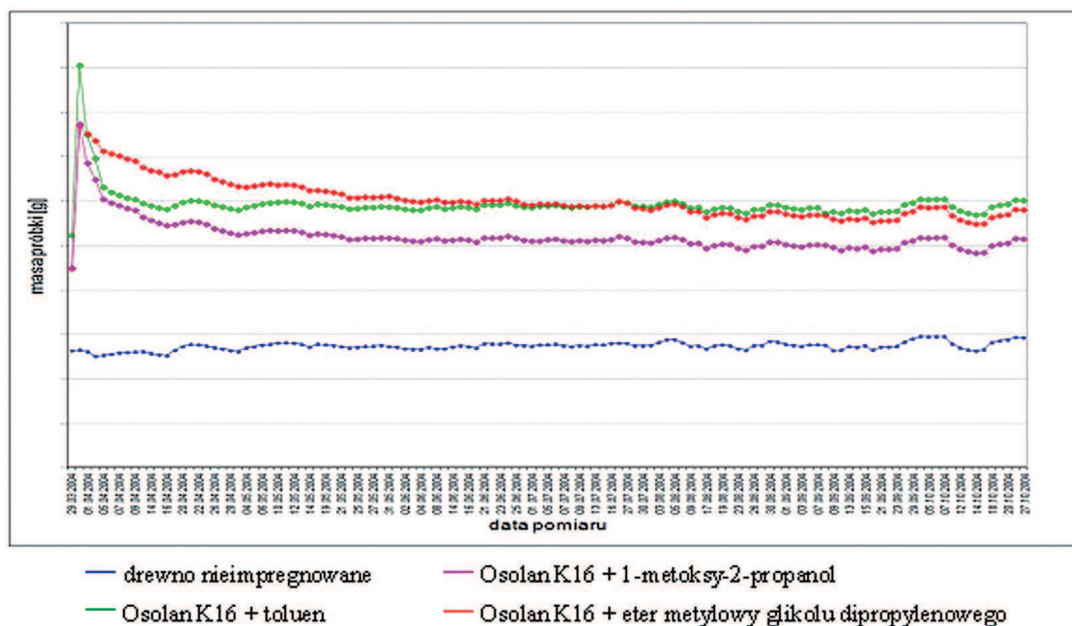
The article describes research on the possibilities of application of nontoxic propylene glycol ethers as resins' solvents used for strengthening impregnation treatment. The possibilities of their application were checked on example of 1-methoxypropan-2-ol and 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)propan-2-ol in comparison with toluol, solvent commonly used for that purpose.

Research undertook aspects important from the conservators' point of view, such as viscosity of prepared solutions, solvents' swelling properties, speed of evaporation from impregnated wood, homogeneity of consolidant distribution and the way of affecting paint layers.

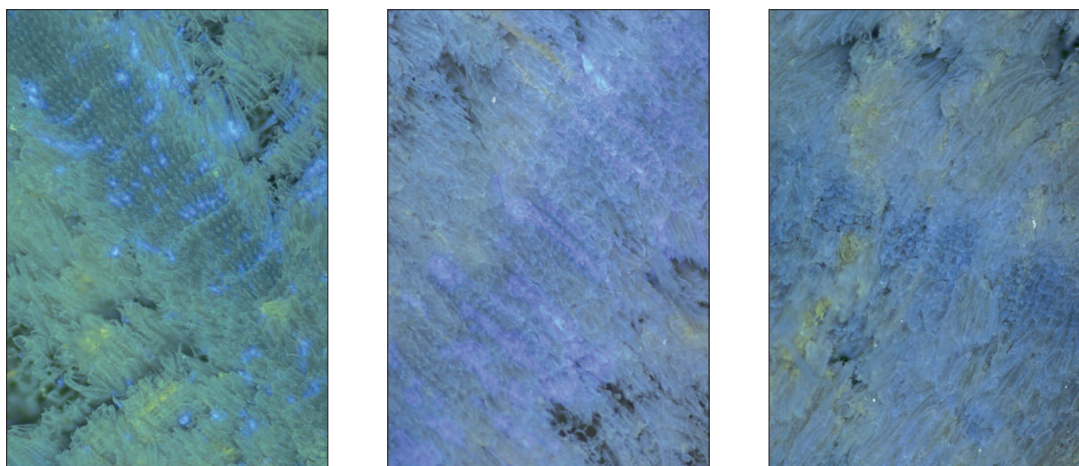
In conclusion, the solutions containing the tested propylene glycol ethers have high viscosity, high rate of wood swelling, long volatility and long retention time, cause extraction of coloured constituents from wood and because of it they considerably affect the colour of polychromy. Structural changes in priming and paint layers such as swelling, blistering and increase of porosity were also observed as well as significant and long-lasting decrease of their softening point



Wykresy 1–3: Średnie procentowe zmiany wielkości objętościowego spęcznienia całkowitego (α_v), linowego spęcznienia całkowitego w kierunku stycznym (α_t) i promieniowym (α_r), notowanych co 24 godziny dla próbek wykonanych ze świeżego drewna sosnowego, nasycanego toluenem, eterem metylowym glikolu dipropylenowego i 1-metoksy-2-propanolem



Wykres 4. Wahania średnich mas poszczególnych serii próbek impregnowanych Osolanem K16, rozcieńczonym do stężenia 10% tolueniem, 1-metoksy-2-propanolem, eterem metylowym glikolu dipropylenowego, zachodzące w wyniku odparowywania rozpuszczalnika oraz zmian warunków temperaturowo-wilgotnościowych, w zestawieniu z wynikami uzyskanymi dla serii nieimpregnowanych kostek kontrolnych



Fot. 1–3. Fragmenty przekrojów poprzecznych, po przecięciu w połowie wysokości, próbek z drewna sosnowego, impregnowanych przez zanurzenie 10%, znakowanymi roztworami Paraloidu B-72, od lewej: w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego, w świetle UV ($\times 80$, fot. Z. Rozlucka)



Fot. 4. Silne spęcherzenia i odspojenia warstwy polichromii⁴³, powstałe w wyniku zanurzenia w 10% roztworze Paraloidu B-72, zarówno w toluenie, jak i w 1-metoksy-2-p-ropanolu (fot. K. Szczepińska)

⁴³ Fragment deski pochodzi z elementu konstrukcyjnego ołtarza, datowanego na około 1700 rok. Deskę pokrywa warstwa białej zaprawy i żółtojasnozielonej polichromii. Obie o charakterze emulsyjnym.

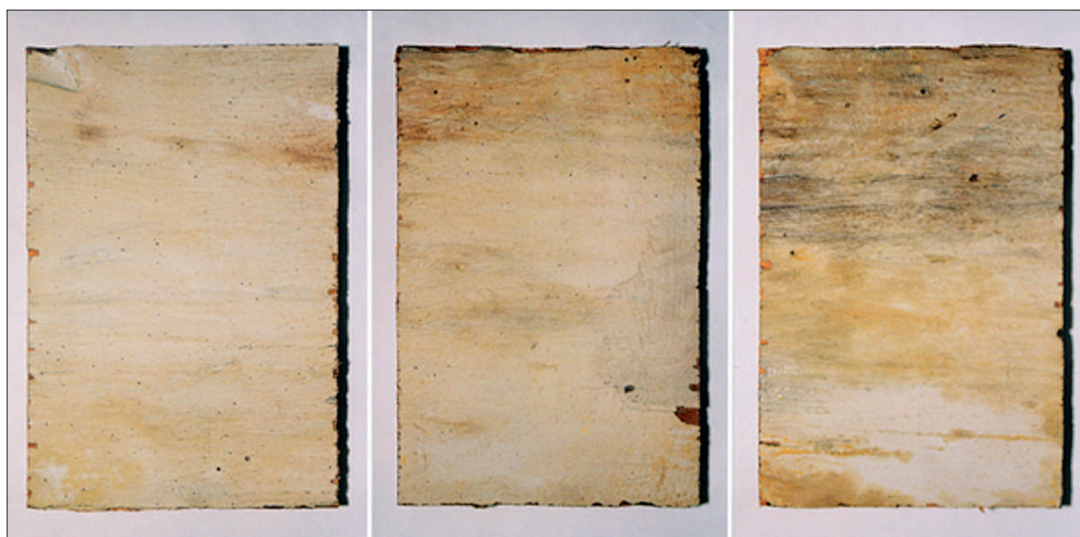


Fot. 5. Fragment płaszczyzny próbki⁴⁴ zanurzonej w trakcie impregnacji w roztworze zawierającym eter metylowy glikolu dipropylenowego, po upływie roku od zakończenia zabiegu (fot. K. Szczepińska) Widoczne są rozległe zabielenia.

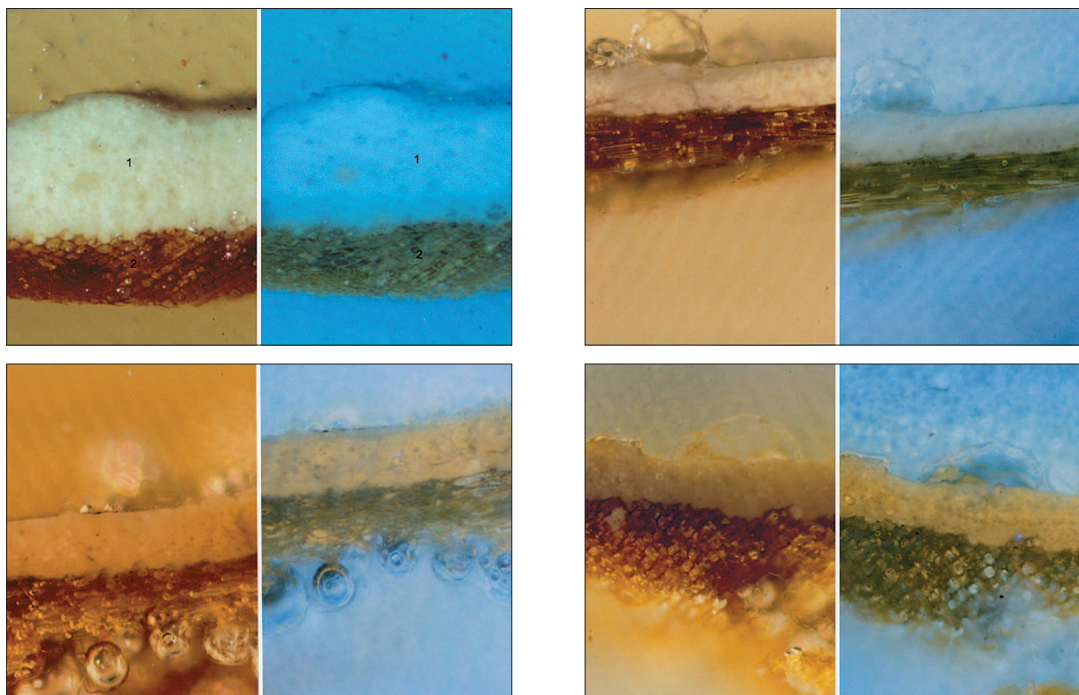
⁴⁴ Fragment deski pochodzi z datowanych na koniec XIX wieku ławek. Deskę pokrywa z obu stron warstwa emulsyjnej, brązowo-ugrowej polichromii, wykończona mazerunkiem oraz pokryta pociemniałym lakierem.



Fot. 6. Roztwory Paraloidu B-72 po impregnacji przez zanurzenie na 24 godziny kostek sosnowych. Od lewej: w toluenie, eterze metylowym glikolu dipropylenowego i 1-metoksy-2-propanolu (fot. K. Szczepińska)

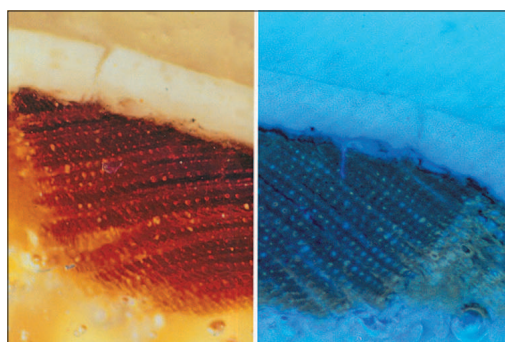


Fot. 7–9. Próbki wykonane z sosnowego podobrazia, pokrytego zaprawą klejowo-kredową, 60 dni po zakończeniu 24 godzinnego nasycania tolueniem, 1-metoksy-2-propanolem i eterem metylowym glikolu dipropylenowego (fot. K. Szczepińska)
Widoczne jest wyraźne stopniowanie intensywności zaplamień w zależności od lotności użytej cieczy. Im mniej lotny rozpuszczalnik, tym powstałe zmiany są wyraźniejsze.



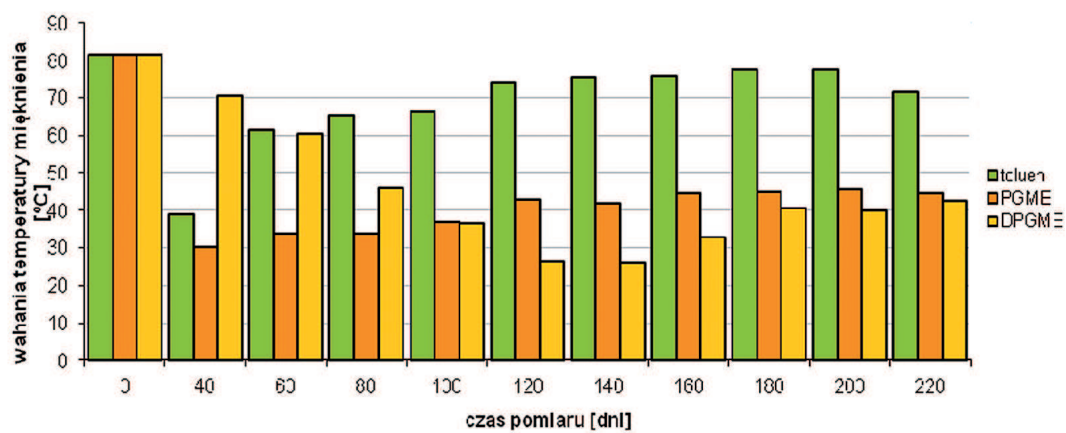
Fot. 10–13. Przekroje stratygraficzne próbek pobranych z sosnowego podobrazia, pokrytego zaprawą klejowo-kredową, od góry, od lewej: nieimpregnowanej, po nasyceniu toluenem, 1-metoksy-2-propanolem, eterem metylowym glikolu dipropylenowego. Fotografie w świetle widzialnym i promieniach UV ($\times 80$, fot. Z. Rozlucka)

Widoczne jest wyraźne stopniowanie intensywności zaplamień zaprawy – im mniej lotnego rozpuszczalnika użyto, tym powstałe zmiany są wyraźniejsze.



Fot. 14: Przekrój stratygraficzny pokrytego zaprawą sosnowego podobrazia po impregnacji 10% roztworem Paraloidu B-72 w toluenie. Fotografie w świetle widzialnym i w promieniach UV ($\times 80$, fot. Z. Rozlucka)

W świetle UV, w postaci błękitnej linii widoczny jest impregnat gromadzący się pod powierzchnią zaprawy. Nie zaobserwowano wyraźnych zmian kolorystycznych.



Wykres 5. Wyniki pomiarów zmian temperatury mięknięcia warstw polichromii deski ze stopni schodów

ambony, w rezultacie przeprowadzonego zabiegu impregnacji 10% roztworami Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego⁴⁵

⁴⁵ Ambona, z której schodów pochodzi deska datowana jest na XVIII wiek. Deski stopni pokryte były warstwą zaprawy klejowo-kredowej i pięcioma, różniącymi się kolorystycznie warstwami polichromii, z których cztery pierwsze miały charakter emulsyjny, piąta to współczesne przemalowanie olejne. Użyte w legendzie wykresu oznaczenia: PGME to 1-metoksy-2-propanol, DPGME to eter metylowy glikolu dipropylenowego (por.: przypisy 14 i 15).