

Andrzej Podgórski*, Alina Tomaszewska-Szewczyk**

* UMK, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych

** UMK, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych

Emalie limuzyjskie z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie – zastosowanie metod analitycznych w pracach konserwatorskich*

W latach 2011–2013 dwanaście emalii limuzyjskich z kolekcji wilańskiej poddano zabiegom konserwatorskim (wybrane prezentowane są na fotografiach 1–4). Jej estetyczny model został wypracowany z kustoszami i konserwatorami Muzeum¹. Dopasowano do niego metodykę i wytypowano środki. Niezmiernie pomocne w osiągnięciu tego celu było zastosowanie współczesnych technik instrumentalnych: spektroskopii w podczerwieni – IR (ang. *infrared spectroscopy*), skaningowej mikroskopii elektronowej – SEM (ang. *scanning electron microscope*) sprzężonej ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (ang. *energy dispersive spectroscopy*) oraz obrazowanie z użyciem detektora elektronów wtórnych – SE (ang. *secondary electron*) i wstecznie rozproszonych – BSE (ang. *backscattered electron*).

* Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki nr rej.: N N105 431740, a prace konserwatorskie przez Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie.

¹ W pracach z ramienia Muzeum uczestniczyły: opiekun zbioru kustosz mgr Małgorzata Zając, konserwator zbioru mgr Renata Pieniek.

1. Stan zachowania obiektów

Powierzchnia emalii była bardzo zabrudzona. Powstały ciemne zaplamienia przysłaniające opracowanie malarskie, osadzone głęboko w powierzchniowych porach (fot. 5). Wskutek czynników mechanicznych, jak na przykład wykonanie otworów, przypadkowe uderzenia, uszkodzono warstwy emalii. Powstały rysy, rozwarstwienia, a w skrajnym przypadku odspojenia od podłoża. Ubytki są nieregularne, o różnych przelamach (schodkowe, muszlowe), najczęściej dochodzące do podłoża (fot. 6–8). Należy zaznaczyć, że na zniszczenia wpłynęły właściwości podłoża, tj. podatność miedzi na odkształcenia, czemu sprzyjała niewielka grubość blachy i w konsekwencji powstawanie naprężeń w blasze na granicy miedź–emalia, a w końcowym efekcie w warstwie dekoracyjnej. Zniszczenia mechaniczne wynikają także z techniki łączenia części korpusów naczyń, które niestety są mało stabilne. Wskutek ich pracy na miedzianych zakładkach i klamrach z drutu emalia się odspoiła. Podłoże miedziane przy brzegach jest zdeformowane. Odsłonięte jego partie uległy spatynowaniu (brązowa warstwa tlenków miedzi), jak również korozji (zielone osady i wykwit). Zmiany korozyjne zaszły także pod emalią (fot. 9).

W XIX wieku, prawdopodobnie w trakcie tworzenia kolekcji czy tuż przed sprzedażą, wszystkie obiekty poddane były konserwacji. Emalię podklejano masą w kolorze ugrowym, a ubytki uzupełniano jasnym podkładem, scalano kolorystycznie i zabezpieczano werniksem (fot. 10) lub/i bezpośrednio malowano farbą olejną. Uzupełnienia zakładano także na emalię, wprowadzając zmiany w kompozycji, np. domalowano kotarę w głównej scenie czarki „św. Anna” i ornamenty w partii kołnierza czy prawą stopę postaci kobiecej na plakiecie „Caritas”. Wykonane wypełnienia są w bardzo złym stanie. W wyniku starzenia się spoiwa stały się kruche i odspajają się od podłoża. Najlepiej zachowały się te, które zalegają na emalii. Z kolei przemalowania olejne mają bardzo dobrą adhezję i przytrzymują, chociaż słabo, odspajające się fragmenty warstwy emalierskiej. Zastosowane w pracach konserwatorskich materiały poddano analizie w podczerwieni spektrometrem IR Bruker model Alpha – P. Widma FT-IR zarejestrowano z użyciem przystawki odbiciowej ATR z kryształem diamentowym.

wym jako średnia ze 128 skanów; zakres pomiarowy urządzenia wynosił 400–4000 cm^{-1} , a rozdzielczość to 4 cm^{-1} .

Analiza w podczerwieni jest najpowszechniej stosowaną techniką służącą do identyfikacji związków chemicznych. Wpływ na to ma przede wszystkim dostępność tej metody oraz związany z nią aspekt ekonomiczny. Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni, padając na analizowaną próbkę, jest selektywnie pochłaniane. Fale powodują wzbudzenie cząsteczek, następuje zmiana energii oscylacyjnej, rotacyjnej cząsteczki, skutkiem czego są drgania oscylacyjne i rotacyjne poszczególnych wiązań w cząsteczce. W wyniku tego w widmie występuje szereg sygnałów przyporządkowanych konkretnym drganiom oscylacyjnym i rotacyjnym określonych wiązań. Dzięki temu, że wartości te są stabelaryzowane, widmo IR umożliwia ustalenie, jakie wiązania występują w analizowanej próbce, a w dalszej części możliwe jest ustalenie struktury związku chemicznego. Widma IR w tym są bardzo złożone i na ogół niepowtarzalne. Rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w tym zakresie identyczne widma, co praktycznie umożliwia jednoznaczność ich identyfikację².

W procesie identyfikacji materiałów stosowanych we wcześniejszych zabiegach konserwatorskich posłużono się wzorcami zarówno tymi dostarczonymi wraz z oprogramowaniem do spektrofotometru, jak również tworzonymi z bieżących analiz danych. Dopasowanie odbywało się poprzez proste porównanie analizowanego widma z wzorcowym widmem znanego związku. Tylko w jednym przypadku analiza w podczerwieni pozwoliła na określenie z bardzo dużym prawdopodobieństwem, która z żywic została zastosowana do uzupełnienia ubytku podczas wcześniejszych zabiegów konserwatorskich.

² L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska, *Metody wyznaczania struktury związków organicznych*, Warszawa 1976, s. 9–72; J. Ph. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*, Warszawa 1976, s. 198–205; M. P. Stevens, *Wprowadzenie do chemii polimerów*, Warszawa 1983, s. 90–96; P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Wrocław 2000, s. 63–68; W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 2005, s. 59–117.

Tabela 1. Zestawienie charakterystycznych sygnałów zarejestrowanych na widmach FTIR – ATR materiałów użytych do wcześniejszych konserwacji obiektów emalierskich

Próbka	Maksimum absorpcji przy liczbie falowej [cm^{-1}]
sandarak (wzorzec)	3391, 2931, 2869, 1693, 1456, 1385, 1236, 1176, 1036, 907, 824
analizowana próbka uzupełnienie ubytku	3399, 2916, 2849, 1735, 1696, 1607, 1463, 1378, 1243, 1172, 1035, 957, 832, 719
kreda (CaCO_3) (wzorzec)	1408, 873, 712
analizowana próbka warstwa i	3351, 2850, 2918, 1401, 871, 712
farba olejna (wzorzec)	3353, 2924, 2858, 1709, 1645, 1627, 1549, 1453, 1373, 1249, 1023, 789, 744, 670, 530
analizowana próbka warstwa ii	3363, 2917, 2849, 1736, 1647, 1574, 1544, 1410, 1320, 1166, 1025, 872, 795, 778, 711, 522
damara + olej lniany (wzorzec)	3446, 2926, 2855, 1738, 1457, 1417, 1377, 1162, 1096, 975, 895, 724, 661
analizowana próbka uzupełnienie ubytku	3398, 2917, 2849, 1734, 1699, 1607, 1462, 1414, 1379, 1242, 1221, 1171, 1126, 957, 909, 832, 720, 651, 610

Widmo materiału wtórnego pokrywało się z widmem referencyjnej próbki sandaraku (wyk. 1, tab. 1). Z równie dużym prawdopodobieństwem potwierdzono użycie podkładów kredowych pod rekonstrukcje emalii (trzy charakterystyczne pasma w tab. 1), na które nakładano kolejne barwne warstwy, wskutek czego następowało ich przesylenie. Stąd obserwowane sygnały, o niewielkich intensywnościach, odpowiadające drganiom rozciągającym: grup hydroksylowych w zakresie $3010\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$, wiązań węgiel – wodór przy liczbie falowej $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ oraz grup karbonylowych w zakresie $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (wyk. 2, tab. 1). W przypadku identyfikacji materiałów użytych do sporządzenia kompozycji do uzupełniania ubytków oraz kompozycji na warstwy dekoracyjne (barwne) nie jest możliwe udzielenie jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jakie dokładnie materiały wchodziły w ich skład. Możliwe natomiast jest wskazanie, że były to masy olejno-żywiczne, najprawdopodobniej na bazie żywic pochodzenia naturalnego – grupa terpenów. Zmiany intensywności poszczególnych sygnałów oraz pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych o niewielkiej intensywności (wyk. 3, tab. 1) w stosunku do widma wzorcowego (pasmo absorpcyjne grupy karbonylowej przy 1699 cm^{-1} , pasmo przypisane wiązaniom podwójnym węgiel – węgiel przy 1607 cm^{-1}) jest dowodem na znacznie posunięty proces

fotodegradacji w analizowanej próbce. Scalenie barwne z zachowaną warstwą emalierską najprawdopodobniej wykonywano również farbą olejną (wyk. 4, tab. 1). Podczas analizy próbek stwierdzono również obecność resztki podkładu kredowego w warstwach dekoracyjnych (tab. 1). Przesunięcia maksimów poszczególnych pasm oraz zmiana intensywności sygnałów w porównaniu do próbki wzorcowej farby olejnej może wynikać z różnic w składzie (pigmenty i/lub nośnik) pomiędzy porównywanymi próbkami.

W celu potwierdzenia uzyskanych wyników z analizy IR próbki, odnośnie do mas żywicznych poddano je prostej analizie w płomieniu. Pod wpływem temperatury masy wyraźnie miękły, a podczas ich spalania wydobywał się czarny, kopcący dym, któremu towarzyszył charakterystyczny zapach potwierdzający obecność żywic naturalnych.

2. Przebieg prac konserwatorskich

Zabiegi konserwatorskie miały na celu zabezpieczenie obiektów przed dalszym niszczeniem oraz przywrócenie im wartości ekspozycyjnych. Dziewiętnastowieczne ingerencje konserwatorskie zostały usunięte. Warstwa emalii nie była rekonstruowana. Odsłonięte podłoże miedziane zostało kolorystycznie scalone z barwą emalii tła.

Przemaalowania farbami olejnymi oraz uzupełnienia usunięto mechanicznie po rozmiękczeniu ich środkiem handlowym o nazwie Scansol. Jest to preparat zawierający w swoim składzie dichlorometan w ilości 80–90% oraz glikol monoetylenowy 5–10%³.

Usunięcie wtórnych warstw dekoracyjnych, przy nienaruszeniu cennej materii zabytkowej, jest możliwe w oparciu o podstawowe wiadomościom z zakresu rozpuszczalności wyrobów powłokotwórczych – prognozowania ich rozpuszczalności. Większość wyrobów tworzących powłoki dekoracyjno-ochronne na obiektach to roztwory lub zawiesiny związków wielkocząsteczkowych w cieczach organicznych. W celu nadania ewentualnej, określonej barwy powłoki stosuje się do nich dodatek w postaci substan-

³ Karta charakterystyki Scansol; digital. PDF format 2011; dostęp w Internecie: http://www.scansol.pl/scansol-karta_charakterystyki.pdf

cji barwiących, którymi są najczęściej pigmenty, rzadziej barwniki. Niekiedy stosuje się również inne substancje dodatkowe, które pełnią w gotowych wyrobach określone zadanie, są to rozcieńczalniki, środki konserwujące czy środki opóźniające lub przyspieszające wysychanie lub po prostu takie, które mają obniżyć koszty produkcji – wypełniacze.

Ogólną zasadę przy rozpuszczalności spoiw wielkocząsteczkowych stanowi reguła: *Similia similibus solventur* (Podobne rozpuszczają się w podobnym)⁴. W ten sposób makrocząsteczki polarne, takie jak poli(kwas akrylowy), poli(akryloamid) czy poli(alkohol winylu), są rozpuszczalne w cieczach polarnych, np. wodzie. Z drugiej strony polimery niepolarne lub wykazujące małą polarność, do których zalicza się polistyren, poli(metakrylan metylu) czy poli(chlorek winylu), są rozpuszczalne w cieczach o charakterze niepolarnym. Polimery o budowie liniowej, rozgałęzionej wykazują zdolność do tworzenia roztworów w cieczach organicznych i nieorganicznych w przeciwieństwie do polimerów usieciowanych. Proces rozpuszczania polega na wnikaniu małych i mobilnych cząsteczek cieczy pomiędzy łańcuchy polimerowe, co powoduje zwiększenie odległości między poszczególnymi łańcuchami, a także zmniejszenie wzajemnych oddziaływań pomiędzy nimi. Obserwuje się wzrost objętości masy polimerowej, polimer ulega spęcznieniu⁵. Oddziaływania między cząsteczkami cieczy a łańcuchami polimeru mogą być większe lub mniejsze od oddziaływań występujących pomiędzy łańcuchami polimerowymi. W przypadku gdy oddziaływania ciecz – polimer są większe aniżeli ciecz – ciecz, pęcznienie polimeru jest nieograniczone i rozpuszcza się on samorzutnie. Słabsze oddziaływania ciecz – polimer w porównaniu do interakcji ciecz – ciecz powodują, że pęcznienie związku wielkocząsteczkowego przebiega do pewnej ustalonej i charakterystycznej granicy. W rozważanym układzie ustala się równowaga pomiędzy spęcznionym polimer a rozpuszczalnikiem. Ciecze, w których polimer pęcznieje w sposób nieograniczony, rozpuszcza się samorzutnie, nazywane są mocnymi rozpuszczalnikami (termodynamicznie dobre). Ciecze, w których polimer pęcznieje tylko do pewnej granicy, to rozpuszczalniki

⁴ B. Łączyński, *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności*, Warszawa 1982, s. 311–316.

⁵ Ibidem, s. 311–316; J. F. Rabek, *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wrocław 1977, s. 21–37; J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Toruń 1998, s. 50–54.

ślabe (termodynamicznie zle). Pozostale cieczy, z którymi polimer praktycznie nie wchodzi w interakcje (stopień pęcznienia bliski zera), nazywa się nierozpuszczalnikami⁶.

Wiadomo również, że rozpuszczanie polimeru zależy nie tylko od jego właściwości fizycznych, ale również od jego struktury chemicznej. Wpływ na rozpuszczalność mają takie parametry, jak: średni ciężar cząsteczkowy, ewentualne rozgałęzienia makrocząsteczek, stopień usieciowania czy stopień krystaliczności. Wzrost ciężaru cząsteczkowego i stopnia krystaliczności zmniejsza rozpuszczalność polimeru, natomiast rozgałęzienia cząsteczek ją zwiększają. Usieciowane makrocząsteczki, podobnie jak polimery o dużych ciężarach cząsteczkowych, nie tworzą roztworów, a jedynie ulegają pęcznieniu, tworząc żele. W danym rozpuszczalniku przy danej temperaturze, wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, rozpuszczalność polimeru się zmniejsza. Ten sam trend można również zauważyć dla rosnącego stopnia usieciowania⁷. Dzieje się tak, ponieważ silnie usieciowane polimery mają zablokowane grupy zdolne do oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimeru a cząsteczkami rozpuszczalnika. Grupy te tworzą już wiązania pomiędzy sąsiednimi makrołańcuchami. Skutkuje to efektywnym hamowaniem przeniesienia łańcuchów polimeru w głąb cieczy i tym samym powstaniu jego roztworu. Podobna sytuacja występuje w przypadku krystalicznych polimerów, chociaż w takim przypadku rozwiązaniem może okazać się dobór odpowiedniego rozpuszczalnika lub dostarczenie do układu energii – ogrzanie polimeru do temperatury nieco poniżej jego temperatury topnienia fazy krystalicznej. Polietylen liniowy o dużym stopniu krystaliczności można rozpuścić w wielu cieczach, ale w wysokiej temperaturze⁸. Natomiast inny polimer krystaliczny Nylon 6,6 można rozpuścić w temperaturze pokojowej, ale w cieczach z wystarczającą siłą oddziaływań z jego makrołańcuchami, na przykład poprzez utworzenie wiązań wodorowych⁹. Rozgałęzione makrocząsteczki zasadniczo charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością od

⁶ J. F. Rabek, op. cit., s. 21–37; J. Ciabach, op. cit., s. 50–54.

⁷ J. Ciabach, op. cit., s. 50–54.

⁸ K. Dobrosz, A. Matysiak, *Tworzymy sztuczne. Właściwości i zastosowanie*, Warszawa 1979, s. 73.

⁹ Ibidem, s. 120.

polimerów liniowych, przy czym szybkość, z jaką rozpuszcza się rozgałęziony polimer, zależy od konkretnego typu rozgałęzienia.

Dichlorometan jako główny, aktywny składnik Scansolu jest organicznym związkiem chemicznym z grupy halogenków alkilowych. Ze względu na swoją budowę (obecność atomów chloru) i wynikające z tego właściwości (polarność; występowanie silnych oddziaływań polimer – ciecz)¹⁰ znalazł zastosowanie jako rozpuszczalnik wielu substancji pochodzenia organicznego, w tym preparatów powłokotwórczych¹¹.

Po ściągnięciu przemalowań powierzchnię przemyto wodą i osuszono acetonem. Z uwagi na to, że produkty korozji podłoża lokalnie zalegały pod emalią, przy oraz na niej, usuwanie ich musiało odbywać się w kontakcie z warstwą emalierską. Aby zminimalizować zagrożenie niszczenia emalii, wykonano prosty test wpływu na nią wybranych roztworów związków, które są powszechnie stosowane do usuwania nawarstwień korozyjnych z miedzi, tj. 10% roztwór kwasu cytrynowego, 10% roztwór cytrynianu sodu, 10% roztwór winianu potasu i sodu w kompozycji z 10% wodorotlenkiem sodu oraz 4% roztwór wersenianu disodu. Na specjalnie przygotowane próbki emalii nakładano na 1 godzinę okłady na bazie tych roztworów. Po tym czasie usunięto je, powierzchnię przemyto wodą i osuszono acetonem. Powierzchnię poddaną ich działaniu obrazowano metodą SE (fot. 11–14), na tej podstawie wytypowano związek, który najslabiej oddziałuje na emalię. Do usuwania produktów korozji podłoża miedzianego zastosowano okłady z 4% roztworu wersenianu disodu zagęszczonego pulpą celulozową. Należy zaznaczyć, że całkowity czas działania środka nie przekraczał 15 minut. Zastosowanie innych odczynników mogłoby prowadzić do uszkodzeń (złuszczenia, eksfoliacji) zachowanej warstwy emalierskiej, co ma miejsce w przypadku kwasu cytrynowego (fot. 11), czy jej wytrawienia (winian potasu i sodu w kompozycji z wodorotlenkiem sodu) (fot. 13).

Obiekt umyto pod bieżącą wodą, następnie destylowaną i osuszono acetonem. Emalię oczyszczono roztworem środka powierzchniowo-czynne-

¹⁰ A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Warszawa 2013, s. 111–135, 194–200.

¹¹ Informacje zawarte na stronie producenta/dystrybutora; dostęp w Internecie: <http://www.scansol.pl/>

go Vulpex w benzynie lakowej. Następnie na odsłonięte podłoże miedziane naniesiono kontaktowy inhibitor korozji miedzi – 1% roztwór benoztriazolu w etanolu. Wykonano konsolidację emalii 10% roztworem Paraloidu F-10 w butanolu z dodatkiem szczepionej nanokrzemionki (Aerosil 200 o powierzchni właściwej $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ i o średniej wielkości cząstek pierwotnych 12 nm zmodyfikowany 3-metakryloksypropylotrimetoksyilanem), czyli zastosowano kompozyt polimerowy.

Przystępując do opisu kompozytów, natrafia się na pierwszą trudność, jaką jest brak precyzyjnej definicji terminów **kompozycja polimerowa** czy **kompozyt polimerowy**. Opierając się na informacjach literaturowych¹², za poprawne można uznać wyjaśnienie, że tymi terminami nazywamy materiał naturalny lub sztuczny, zawierający przynajmniej dwa różne składniki, wytworzony w celu uzyskania (bądź modyfikacji) określonych właściwości. Wspólnym wykładnikiem kompozytów jest ich budowa. Składają się one z matrycy, czyli mniej lub bardziej jednorodnego materiału wypełniającego przestrzeń pomiędzy modyfikatorami, którymi są różnego rodzaju napelniacze, plastyfikatory lub inne polimery. W myśl powyższego stwierdzenia wśród kompozycji polimerowych możemy wyróżnić mieszaniny polimerów, w których jeden wchodzący w skład mieszaniny jest zdyspergowany w matrycy drugiego polimeru (*polymer blends*). Oprócz nich spotykane są również polimery lub ich mieszaniny, w których zdyspergowane są modyfikatory w postaci wypełniaczy, zmiękczaczy, stabilizatorów (*plasticized polymeric materials*), a także polimery lub ich mieszaniny, w których zdyspergowane są modyfikatory wzmacniające w postaci włókien, związków organicznych lub nieorganicznych (*reinforced composites*).

Otrzymuje się różne typy kompozycji polimerowych w zależności od wymiarów zastosowanego napelniacza¹³. Pierwszą grupą są makrokompo-

¹² I. Gruin, *Materiały polimerowe*, Warszawa 2003, s. 111–120, 159–163; A. P. Wilczyński, *Polimerowe kompozyty włókniste*, Warszawa 1996, s. 10–12.

¹³ S. S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, “Progress in Polymer Science” 2003, s. 1539–1641, DOI:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002; Ch. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y. Zhang, *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites*, “Polymer Testing”, 22 (2003), s. 453–461, DOI:10.1016/S0142-9418(02)00126-5; N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy, *Lay-*

zty, które zbudowane są z polimeru oraz napelnacza o wymiarach kilku, kilkunastu milimetrów. Najbardziej znanym otrzymanym przez człowieka makrokompozytem była używana w zamierzonych czasach glina z dodatkiem ciętej słomy, którą stosowano jako materiał budowlany¹⁴. Dodatek ten polepszał zarówno właściwości izolacyjne, jak i cieplne gliny, chronił uformowane bloki przed pękaniem podczas wysychania, polepszał ich spoiwość, zwłaszcza podczas formowania i suszenia. Do tej klasy materiałów zaliczane są również betony polimerowe oraz kompozyty polimerowe wzmocnione matami lub tkaninami. Drugą grupę stanowią mikrokompozyty, czyli cząsteczki napelnacza o wymiarach kilku mikrometrów, które są otoczone makrocząsteczkami. Jest to chyba najbardziej rozpowszechniona grupa kompozytów, ponieważ w myśl powyższej definicji kompozytu układy typu: pigment – spoiwo lub środek matujący – spoiwo można sklasyfikować jako mikrokompozyty. W końcu nanokompozyty to takie kompozycje polimerowe, w których chociaż jeden z wymiarów napelnacza nie przekracza 100 nanometrów. Wśród tego typu kompozytów na szczególną uwagę, ze względu na szeroką gamę zastosowań, zasługują materiały hybrydowe¹⁵.

Większość otrzymywanych kompozytów polimerowych¹⁶ charakteryzuje się nowymi cechami przy równoczesnym zachowaniu wszystkich zalet wyjściowego polimeru. Jednocześnie stopień napelnienia jest niewielki i wynosi do 5 cz. wag. Najważniejsze zalety kompozytów to zwiększona sztywność bez utraty udurości, poprawa właściwości barierowych, tzw. efekt labiryntu, ograniczenie defektów powierzchniowych wyrobów, stabil-

er-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, "Chemistry of Materials", 11 (1999), s. 771–778, DOI:10.1021/cm981085u.

¹⁴ V. L. Emery, *Mud – Brick*, "UCLA Encyclopedia of Egyptology", 1 (2011), s. 1–10 dostęp w Internecie: <https://escholarship.org/uc/item/7v84d6rh>.

¹⁵ C. Sanchez, B. Julian, Ph. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, "Journal of Materials Chemistry", 15 (2005), s. 3559–3592 DOI: 10.1039/b509097k

¹⁶ M. Kacperski, *Nanokompozyty polimerowe*, "Polimery", 47 (2002), s. 801–807, dostęp w Internecie: www.ichp.pl/attach.php?id=2354; M. Kacperski, *Nanokompozyty polimerowe* "Polimery", 3 (2003) 7, s. 225–232, www.kompozyty.ptmk.net/pliczki/pliki/semVII_42.pdf; H. Presting, U. König, *Future nanotechnology developments for automotive applications*, "Materials Science and Engineering", C 23, (2003) s. 737–741, DOI:10.1016/j.msec.2003.09.120; R. K. Bharadwaj, *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, "Macromolecules", 34 (2001), s. 9189–9192, DOI: 10.1021/ma010780b.

ność wymiarów. Cztery duże grupy związków obecnie są stosowane jako napelniacze¹⁷. Jedną z nich są krzemiany warstwowe, zaliczamy do tej grupy szeroką gamę gliniek mineralnych, takich jak: montmorylonit, wermikulit, hektoryt, saponit, kaolinit. Stosowane są one głównie jako napelniacz w produkcji farb i wyrobów z gumy syntetycznej, a także do produkcji papieru polyskowego. Drugą grupą stosowanych napelniaczy jest krzemionka. Znalazła ona zastosowanie jako napelniacz w procesie produkcji farb, papieru, proszków do czyszczenia, past polerskich. A także w produkcji takich materiałów izolacyjnych, jak cegły. Trzecią grupę stanowią metale i związki metali. Dodatek do matrycy polimerowej tej grupy związków ma na celu uzyskanie odpowiednich właściwości elektrycznych, takich jak przewodzące, półprzewodzące czy antystatyczne. Ostatnią grupę napelniaczy stanowią odmiany alotropowe węgla. Druga po krzemianach warstwowych najczęściej spotykana grupa nanonapelniaczy. Wśród nich największym uznaniem cieszą się obecnie fulereny, nanorurki fulerenowe oraz pochodne grafitu.

W przypadku mieszania nanonapelniaczy z polimerami niepolarnymi w procesie ich uzyskiwania stosuje się dodatkowy składnik, który pełni funkcję kompabilizatora. Ułatwia on dyspersję nanonapelniacza w polimerze. Po drugie, powoduje powstanie wiązań pomiędzy nanonapelniaczem a polimerem. Najczęściej stosowanymi związkami jest kwas akrylowy i bezwodnik maleinowy, którymi szczepi się makrocząsteczki. Nanonapelniacz w postaci hydrofilowej krzemionki płomieniowej zawiera polarne ugrupowania, które gwarantują silne oddziaływania pomiędzy krzemionką a emalią, ale także są niekompatybilne z organicznymi substancjami. Modyfikacja powierzchni poprzez czynnik sprzęgający, na przykład metakryloksylany (schemat 1), poprawia kompatybilność pomiędzy dwoma niekompatybilnymi fazami oraz zwiększa stopień zredespergowania w organicznych substancjach. Szczepiona nanokrzemionka odpowiada za oddziaływania na granicy napelniacz/emalia (ugrupowania polarne) i akrylany/napelniacz (ugrupowania szczepione).

¹⁷ M. Kacperski, *Nanokompozyty...* (2002), s. 801–807; idem, *Nanokompozyty...* (2003), s. 225–232.

Szczepiona nanokrzemionka została przygotowana *ex situ* według opisów, jakie znaleźć można w literaturze¹⁸. Nanokrzemionkę po modyfikacji zdyspergowano w butanolu, zgodnie z dobranym roztworem żywicy tworzącej matrycę, i poddawano działaniu ultradźwięków, aby uzyskać równomierne rozproszenie napelniacza.

Nanokompozyt żywica akrylowa/szczepiona nanokrzemionka został przygotowany przez zmieszanie 10% roztworu żywicy akrylowej Paraloid F-10 w butanolu z suspensją szczepionej nanokrzemionki w ilości 10 cz. wag. w stosunku do żywicy akrylowej.

Sporządzona kompozycja (10% roztwór Paraloidu F-10 w butanolu z dodatkiem nanonapelniacza) tworzy powłoki bezbarwne, jednorodne, które łatwo nanosi się na powierzchnie płaskie przy użyciu pędzla. Rozlewność przygotowanej do badań kompozycji jest na tyle dobra, że podczas malowania nie tworzą się dukty po przejściu pędzla. W zależności od ilości dodanego nanonapelniacza obserwuje się zróżnicowanie uzyskanych powłok pod względem ich transparentności, gładkości powierzchni oraz polysku. Im większy jest dodatek napelniacza, tym większa chropowatość uzyskanej powłoki, mniejszy polysk oraz mniejsza transparentność. Wynika to z rozdrobnienia cząstek nanonapelniacza, ich zdolności do agregacji, relatywnej zawartości w jednostce objętości kompozycji oraz wizualnej oceny (oko ludzkie) eksperymentatora. Zmniejszenie polysku i transparentności kompozytów żywica akrylowa/napelniacz w porównaniu do żywic akrylowych bez dodatku napelniacza jest w pełni akceptowalne. Wzrost chropowatości, rozwinięcie powierzchni właściwej powinno skutkować zwiększeniem przyczep-

¹⁸ L. Nothdurft, T. Glück, W. Dempwolf, G. Schmidt-Naake, *Deeper Insight into Structures of Modified Aerosil Particles Synthesized via Conventional Heating and Microwave Heating*, "Macromolecular Materials and Engineering", 293 (2008), s. 132–139, DOI: 10.1002/mame.200700297; F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.-J. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, Ch. Peuker, *Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles*, FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting, "Macromolecular Chemistry and Physics", 201 (2000), s. 2654–2659, DOI: 10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2654::AID-MACP2654>3.0.CO;2-N; F. Bauer, H.-J. Gläsel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer, E. Hartmann, V. Sauerland, R. Mehnert, *Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance*, "Progress in Organic Coatings", 47 (2003), s. 147–153, DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00117-6

ności do takiego podłoża, co tłumaczy teoria adhezji mechanicznej¹⁹, która powstaje wskutek wzajemnego mikrozaszębienia się substratu oraz materiału adhezyjnego. Wielkość adhezji mechanicznej jest wprost proporcjonalna do rozwinięcia powierzchni substratu. W miarę wzrostu rzeczywistej powierzchni rośnie także powierzchnia kontaktu materiału adhezyjnego i substratu, a tym samym rośnie i wartość adhezji. W ten sposób powierzchnia konsolidantu ułatwia, zwiększa adhezję do kolejnych warstw nakładanych podczas zabiegów konserwatorskich – zaprawek lub farb czy lakierów itd., które przy odpowiednim doborze mogą zmieniać końcowy stopień polysku. Jednocześnie w wyniku modyfikacji i dodatku nanonapełniacza uzyskano optymalne do celów konsolidacyjnych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych kompozycji polimerowej, poprawiając jednocześnie adhezję do podłoża miedzianego (w stosunku do Paraloidu F-10 bez dodatku nanonapełniacza). Na wykresie 5. pokazano zdolność penetracji i wypełnienia niewielkich szczelin, spękań o szerokości około 5 mikrometrów. Analizę taką przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego 1430 VP LEO Electron Microscopy Ltd, wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDS Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 Bruker AXS. Skaningowy mikroskop elektronowy używa skupionej wiązki wysokoenergetycznej, bombardując próbkę. Dochodzi do oddziaływania z badaną materią, w wyniku którego uzyskujemy wiele informacji, takich jak: morfologia, pokrój i rozmiar obiektów, skład chemiczny. Dane zbierane są z wybranych obszarów próbki i generowany jest dwuwymiarowy obraz, który wyświetla przestrzenne zmiany tych właściwości.

Uzyskane w tym eksperymencie wyniki mają raczej charakter pogładowy. Trudno jest jednoznacznie oszacować jakościowo i ilościowo moc wnikania kompozycji w strukturę zniszczonej emalii. Powodem tego może być za każdym razem różny stopień zniszczeń, pęknięć (ilość, wielkość, głębokość, układ itd.). Można tylko z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że użyta kompozycja na bazie Paraloidu F-10 z dodatkiem nanonapełniacza nadaje się jako środek konsolidujący dla zniszczonych emalii. Silny efekt wnikania, a potem konsolidacji zaobserwować można było zwłaszcza na

¹⁹ J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Toruń 2001, s. 157–162.

bardzo zniszczonej, transparentnej kontremalii tonda „Hector Troianus”. Po nasyceniu stawiała się bardziej przezroczysta, a luźne jej fragmenty zespoliły się z podłożem. Dopiero po konsolidacji usunięto deformacje podłoża. Powtórzono zabieg podklejania. Z powierzchni emalii ściągnięto żywicę acetonem. Podłoże zabezpieczono antykorozyjnie 10% Paraloidem B-44 w ksylenie. Wykonano niezbędne scalenie kolorystyczne podłoża z barwą emalii tła farbami retuszerskimi firmy Kremer. Farby zostały rozcieńczone w stopniu pozwalającym na ich nanoszenie za pomocą pędzla. Jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę 4 cz. obj. metoksypropanolu (eter monometylowy glikolu propylenowego) z 1 cz. obj. metoksydipropanolu (eter monometylowy glikolu dipropylenowego).

Analiza IR pomogła przybliżyć rodzaje materiałów, które zostały użyte podczas XIX-wiecznych ingerencji w substancję zabytkową. Obrazowanie SE pozwoliło wybrać najbezpieczniejszy preparat do usuwania produktów korozji podłoża metalowego. Natomiast SEM/EDS dało dowód na to, że wytypowany na drodze badań konsolidant na ogół wnika w szczeliny szerokości około 5 mikrometrów. Udowodnione zostało, jak współczesne techniki instrumentalne i metody obrazowania mogą wpływać na proces konserwacji, pomóc w podejmowaniu decyzji oraz pośrednio kontrolować efekty przeprowadzonych zabiegów.

Summary

Limousin Enamels

from the Collection of Museum of King Jan III's Palace at Wilanów

Part II

Application of Analytical Methods in the Restoration Work

Enamel is a material made by fusing powdered glass, used to metal protective coatings. Enamel offer properties not available in comparison to traditional materials, such as good chemical resistance increased thermal and color stability. But enamel is also very fragile material, small mechanical strain or other accident caused damage like cracks or exfoliation. Today many synthetic resins are used as consolidation material. Apart from resins without the addition of fillers for that purpose polymer composites are more and more often applied. Composite materials consist of two or more distinct physical phases, one of which, the filler is

dispersed in a continuous matrix phase. Composites having the domains with dimension from micro to nanometers are especially attractive to material science and technology because such systems have new, unique physical and chemical properties. Composites offer a combination of properties not available in traditional materials, such as enhanced mechanical properties, increased thermal and or photochemical stability, etc. One of the most popular group of filler used to obtain composites is silica.

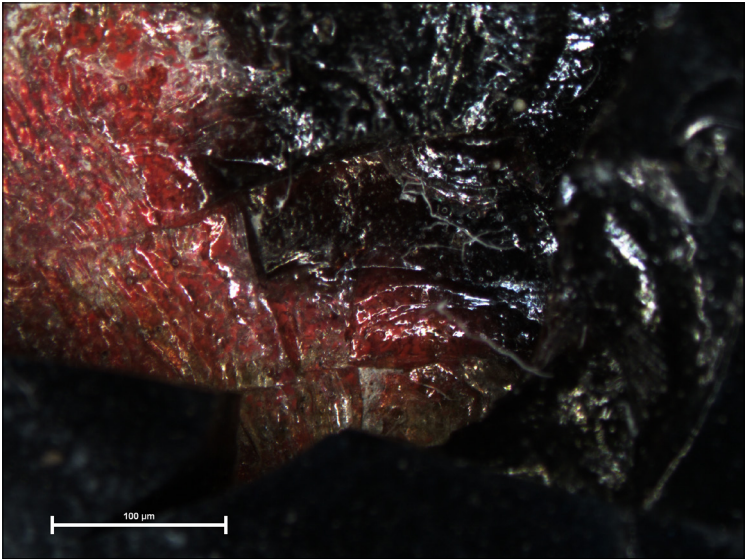
This work presents the results obtained during the conservation of historic enamels from Limoges. Objects subjected to the conservation came from the collection of the Museum of the Palace in Wilanów and their origins date back to the XVI-th and XVII-th century. The scanning electron microscopy and infrared analysis served for determining the state of keeping objects; providing information about secondary interferences in historic substance and showed the kind, the extent of the damage of metal base. Analyses allowed also for trace consolidations weakened and exfoliated parts of the enamel, by displaying distribution (abilities of the penetration) of used materials.

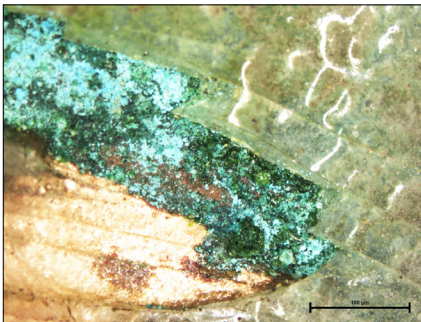
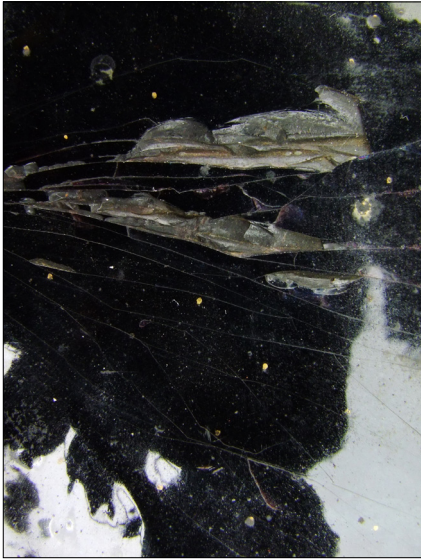




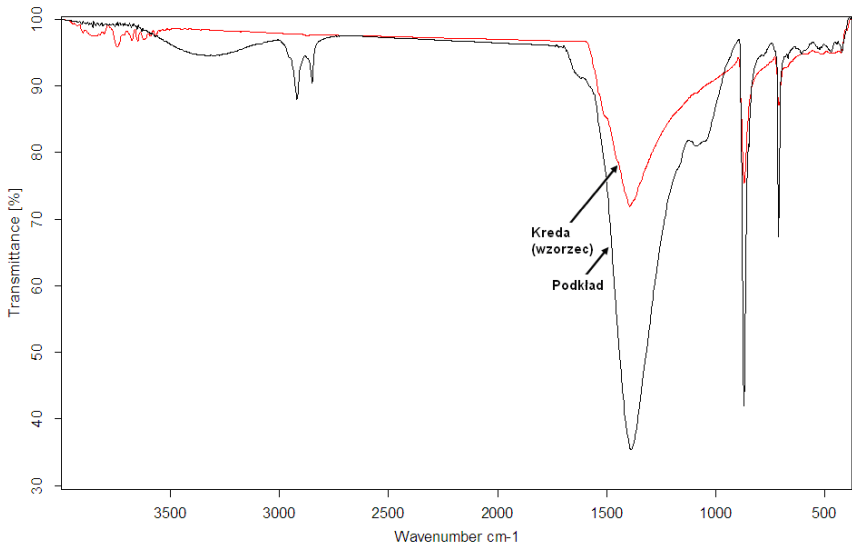
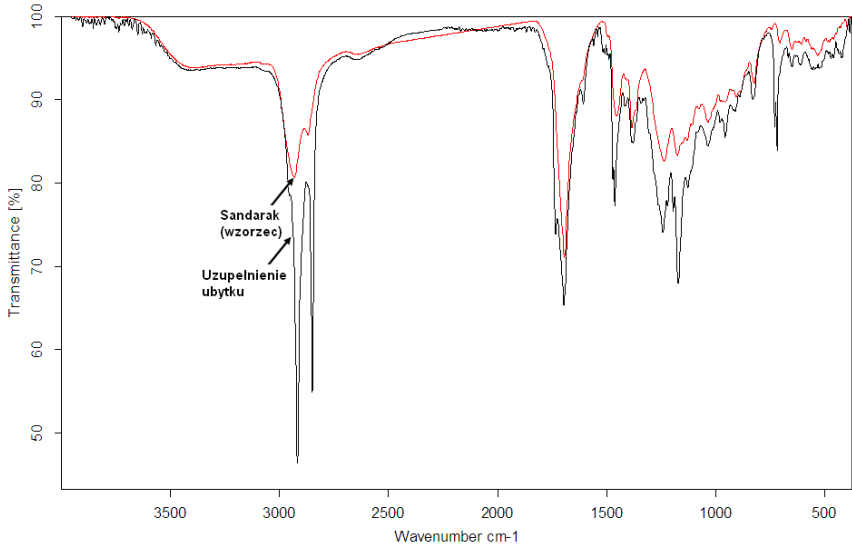
Fot. 1–4. Emalie limuzyjskie w zbiorach wilanowskich: tondo „Hector Trojanus” z cyklu „Dziewięciu bohaterów”, warsztat rodziny Nouailher (Noyailier), pol. XVI w., plakietka Caritas, warsztat rodziny Penicaud, XVI w., czarki o tematyce religijnej „św. Anna”, warsztat rodziny Laudin, pol. XVII w., patera ze sceną bitewną, Monogramista I.C., XVI w. Stan przed konserwacją (fot. A. Tomaszewska-Szewczyk)

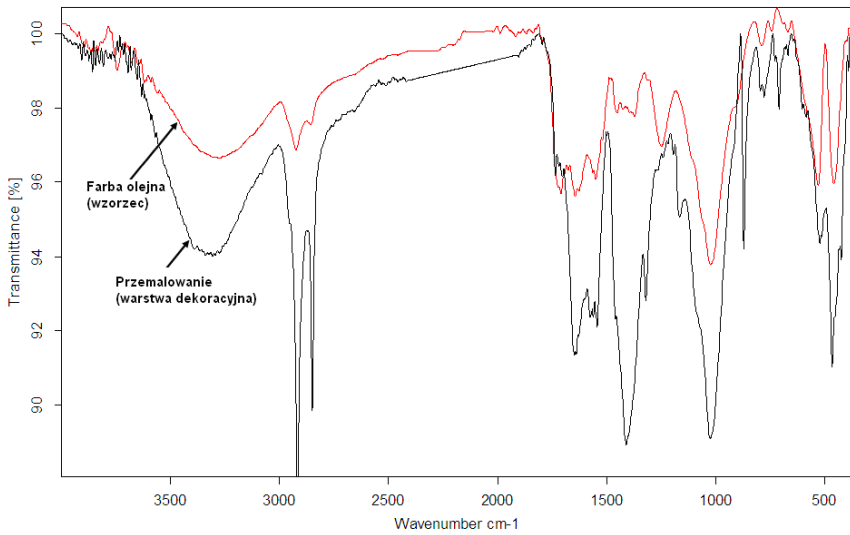
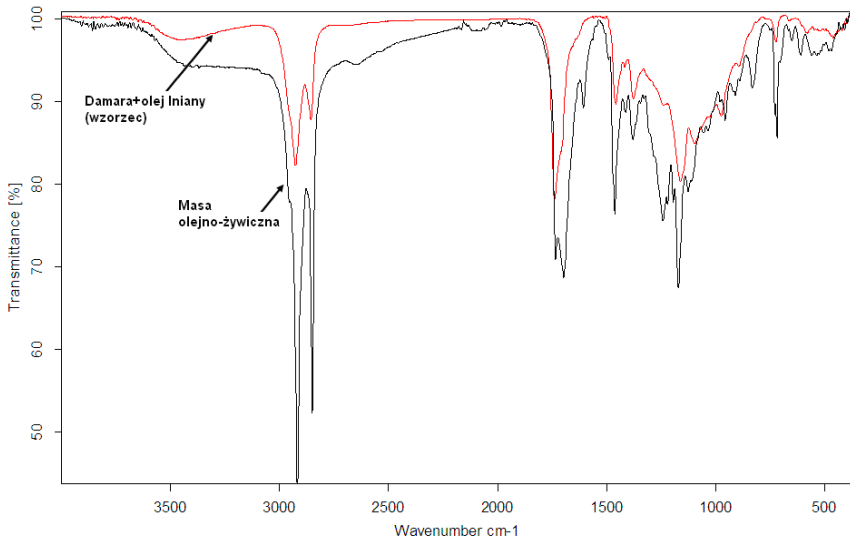
[380]





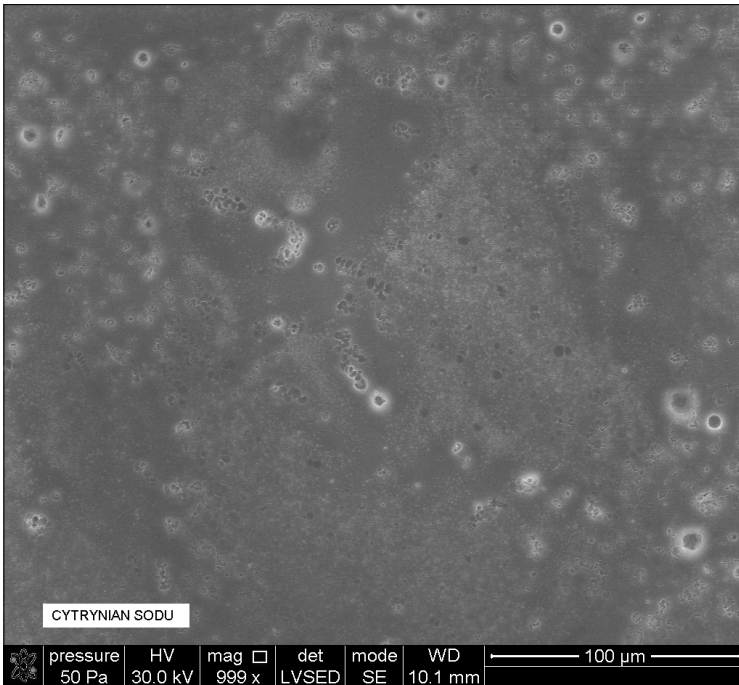
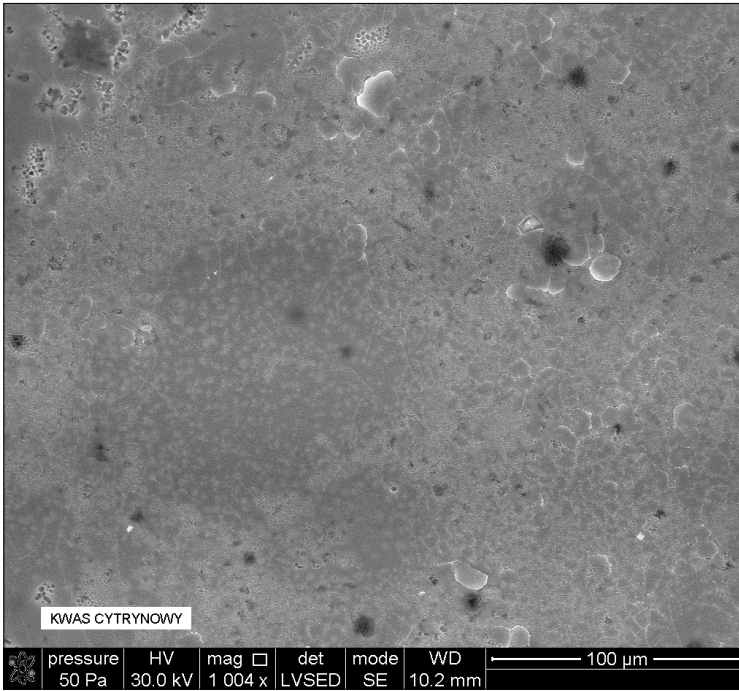
Fot. 5–10. Plakieta „Caritas”. Charakterystyczne zniszczenia mechaniczne i korozyjne oraz zmiany konserwatorskie wprowadzone w XIX wieku (fot. A. Tomaszewska-Szewczyk)

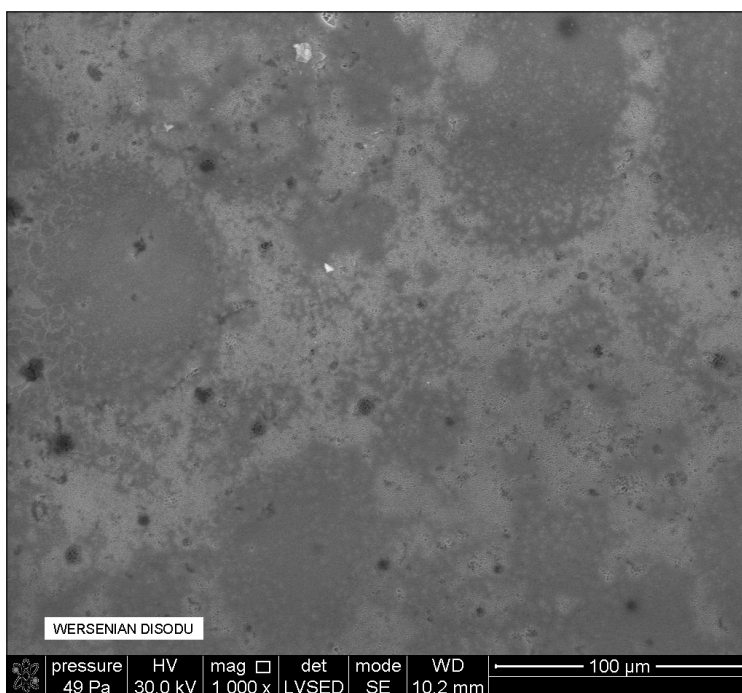
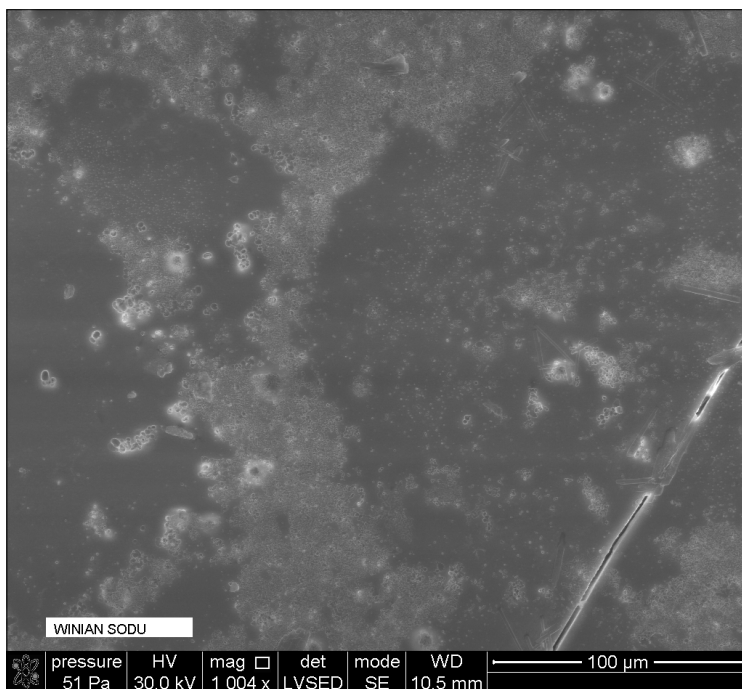




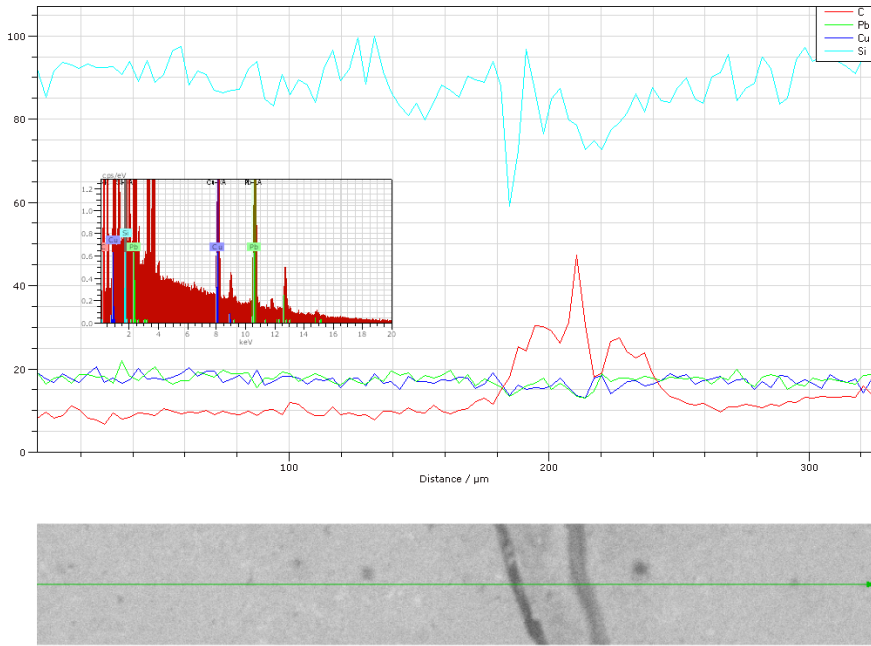
Wykresy 1–4. Analiza w podczerwieni substancji pochodzących ze wcześniejszych zabiegów konserwatorskich ze wzorcami (Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, Wydział Sztuk Pięknych, UMK)

[384]

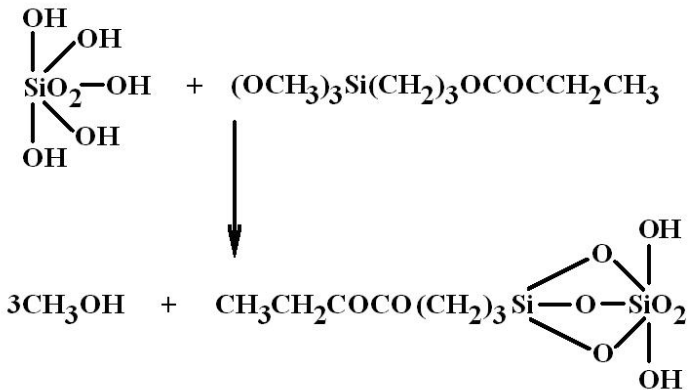




Fot. 11–14. Obrazowanie SE zniszczenia warstwy emalierskiej na specjalnie przygotowanych próbkach po zastosowaniu roztworów odczynników do usuwania produktów korozji z miedzianego podłoża w kolejności: 10% roztwór kwasu cytrynowego, 10% roztwór cytrynianu sodu, 10% roztwór winianu potasu i sodu w kompozycji z 10% wodorotlenkiem sodu, 4% roztwór wersenianu disodu, obrazowanie SE (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK)



Wykres 5. Wyniki analizy SEM/EDS zniszczona mechanicznie warstwa emalierska po konsolidacji 10% roztworem Paraloidu F-10 w butanolu z dodatkiem szczepionej nanokrzemionki – badanie przeprowadzono na niezabytkowej próbce (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK)



Schemat 1. Przebieg modyfikacji nanokrzemionki



Fot. 15–18. Emalie limuzyjskie w zbiorach wilanowskich: tondo „Hector Troianus” z cyklu „Dziewięciu bohaterów”, warsztat rodziny Nouailher (Noylier), poł. XVI w., plakietka Caritas, warsztat rodziny Penicaud, XVI w., czarki o tematyce religijnej „św. Anna”, warsztat rodziny Laudin, poł. XVII w., patera ze sceną bitewną, Monogramista I.C., XVI w. Stan po konserwacji (fot. A. Tomaszewska-Szewczyk)