

# Studium faktorů ovlivňujících schnutí připravených olejových barev

Magdaléna Zálešáková<sup>a\*</sup>, Richard Ševčík<sup>a</sup>, Ladislav Pospíšil<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

<sup>b</sup>Polymer Institute, s.r.o., Brno

## ABSTRACT

*Our research deals with drying of prepared model samples of oil coloured mixtures with the aim to investigate the dependence of speed of drying on variable composition of the mixtures. Cold-pressed linseed oil was used as a binder and two synthetic organic anthraquinone and isoindoline compounds were applied as pigments. The characteristics of the prepared mixtures under study were compared with samples containing inorganic pigments and samples of commercially available oil colours. Chronogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy were used for the drying characterisation.*

*Klíčová slova: lněný olej, chronogravimetrie, olejové barvy, anthrachinon, isoindolin*

## ABSTRAKT

*V našem výzkumu jsme se zabývali studiem faktorů ovlivňujících schnutí připravených modelových vzorků olejových barev zejména v závislosti na proměnném složení těchto směsí. Jako pojivo pro přípravu olejových barev byl použit za studena lisovaný lněný olej, jako pigmenty byly použity dvě syntetické organické sloučeniny ze skupiny anthrachinonů a isoindolinů. Pro sledování změn u vzorků jsme využili zejména metody chronogravimetrie a infračervené spektroskopie. Schnutí připravených směsí jsme konfrontovali s chováním modelových vzorků obsahujících anorganické pigmenty a s chováním komerčně dostupných olejových a restaurátorských barev užívaných ve výtvarné a restaurátorské praxi.*

## ÚVOD

Pro hodnocení rychlosti schnutí olejových barev byla použita metoda chronogravimetrie, infračervená spektroskopie nám sloužila jako doplňková metoda pro studium struktury výchozích látek a pro sledování změn v jejich struktuře při procesu schnutí. Na chronogravimetrické křivce vysychavého oleje bez ohledu na povahu další přidané látky (organického nebo anorganického pigmentu) pozorujeme fázi nárůstu a poklesu hmotnosti oproti výchozímu stavu (100 %), které jsou obrazem strukturálních změn probíhajících v mastných kyselinách oleje, jejichž charakter je dobře pozorovatelný pomocí infračervené spektroskopie.<sup>1</sup> Fáze nárůstu hmotnosti odpovídá tvorbě nových produktů radikálově polymerační reakce v důsledku adice kyslíku na dvojné vazby mastných kyselin.<sup>2</sup> Po dosažení maximálního přírůstku hmotnosti následuje pozvolný pokles vedoucí k určité ustálené hmotnosti, která je v případě samotného oleje vždy vyšší než hmotnost počáteční. Během této fáze dochází k uvolňování těkavých vedlejších produktů polymerační reakce z olejového filmu a je možné ji nazvat také jako fázi degradace. Celý proces schnutí se často označuje jako tzv. autooxidace.

Na schnutí i degradaci olejového nátěru, a tedy i olejomalby, mají neoddiskutovatelný vliv pigmenty, potažmo kationty některých anorganických kovů (Co, Mn, Pb), které mohou být jejich součástí nebo jsou součástí sikativu. Mezi další významné faktory patří vliv prostředí<sup>1,2</sup> nebo tloušťka vrstvy<sup>3</sup>. Tyto faktory však nemají vliv pouze na rychlost reakcí, ale mohou ovlivňovat také mechanismus schnutí a vznik konkrétních produktů.<sup>1,4</sup> Autooxidace neprobíhá v celé vrstvě stejnou rychlostí, nejrychleji probíhá na povrchu filmu a rychlost difuze kyslíku do olejové vrstvy tak musíme také považovat za důležitý faktor.

Typické chování těchto směsí můžeme ukázat na příkladech z námi provedených experimentů, kdy bylo zjištěno, že například v případě nátěru čistého lněného oleje došlo k maximálnímu přírůstku hmotnosti po 15-16 dnech, přičemž jeho hodnota dosáhla kolem 110 % původní hmotnosti. V případě směsi oleje a sikativu (0,6 hm. %) došlo k největšímu nárůstu hmotnosti (111 %) již po 7 dnech. Pokud však směs obsahovala mimo oleje a sikativu (1,5 hm. % vůči pigmentu) i kobaltovou modř, tj. anorganický pigment, došlo k největšímu přírůstku hmotnosti za 2-3 dny, ale jeho hodnota dosahovala pouze 102 %. I z výsledků dalších pozorování, je patrné, že na obsahu sikativu (potažmo některého anorganického kovu) je závislá nejen doba schnutí, ale i maximální hmotnostní přírůstek, jehož hodnoty se mohou lišit až o 7 hm. %.

## METODIKA A POUŽITÉ MATERIÁLY

### Použitý materiál

Připravené olejové barvy pro tento výzkum jsou směsi lněného oleje, organických pigmentů a sikativu. Pro tento výzkum byl jako pojivo použit za studena lisovaný lněný olej dodaný firmou Nobilis. Experimentálně zjištěné (Tab. 1, GC) složení mastných kyselin v oleji odpovídá publikovaným výsledkům uváděných v pracích.<sup>1,2</sup>

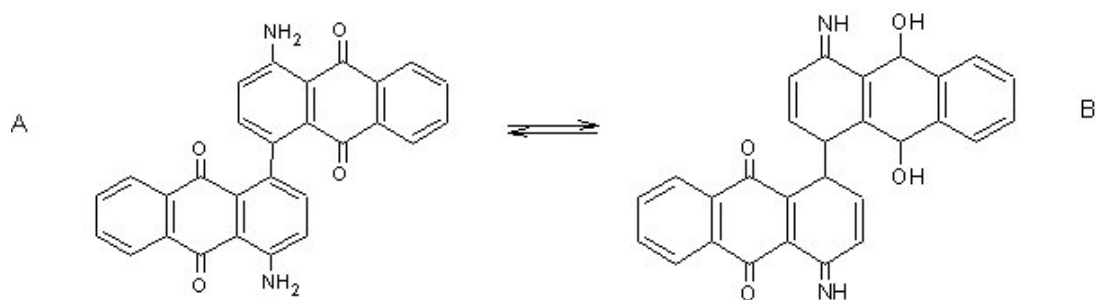
Tab. 1 Složení použitého za studena lisovaného lněného oleje

	Použitý lněný olej (2013)	Mills (1999)
<b>Složka – mastná kyselina</b>	<b>Hm. %</b>	
Palmitová (16:0)	5,9	6-7
Palmito-olejová (16:0)	0,4	
Stearová (18:0)	4,5	3-6
Olejová (18:1)	19,2	14-24
Linolová (18:2)	15,8	14-19
Linolenová (18:3)	54,6	48-60

Vybrané organické pigmenty pocházejí z výroby firmy Synthesia Pardubice. Syntetické organické pigmenty byly vybrány z několika důvodů. Pigmenty známé, používané a nejvíce

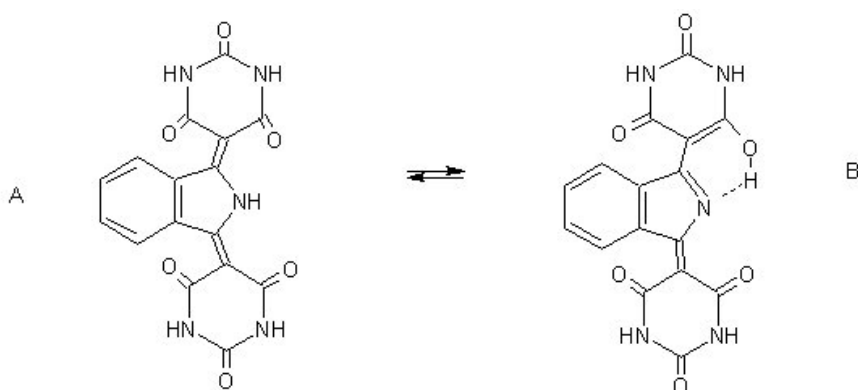
studované jsou nejčastěji anorganické látky obsahující kovy (Co, Pb, Cd, Hg...), které jsou však svojí povahou potenciálně nebezpečné a jejich používání v jiných odvětvích podléhá stále většímu omezení a je otázkou, zda tyto regulace brzy nezasáhnou i oblast péče o kulturní dědictví. Výhodou syntetických organických pigmentů je také to, že vhodným substituentem (a jeho polohou) lze poměrně snadno měnit jeho barvu nebo barevný odstín. Versálová červeň (A3BN, pigment Red 177), pigment na bázi anthrachinonu byla vybrána pro svoji strukturální podobnost s často používaným organickým pigmentem – alizarinem, versálová žluť (4RDP, pigment Yellow 139) naopak obsahuje zcela odlišnou strukturu (isoindolin). Červený pigment slouží pro výrobu tiskařských barev, žlutý pro barvení plastů. Účelem bylo vyzkoušet právě pigmenty vyrobené pro jiné než malířské nebo restaurátorské účely. Jako sikař byl vybrán stearát manganatý.

Červený pigment (VČ) podle získaných spektroskopických dat (FTIR) existuje v jiné tautomerární formě než je deklarováno - (4,4'-diamino-1,1'-bianthracene-9,9',10,10'-tetrone) (Obr. 1, A), jeho struktura odpovídá vzorci ((1*E*)-9',10'-dihydroxy-4,4'-diimino-4*H*,4'*H*-1,1'-bianthracen-9,10-dion) (Obr. 2, B). Při pozorování pomocí SEM-EDX bylo zjištěno, že pigment obsahuje zrna nestejně velikosti amorfního tvaru, o velikosti přibližně 5 až 20 μm.



Obr. 1 Struktura základní molekuly pigmentu versálová červeň A3BN

Žlutý pigment (VŽ) podle výsledků FTIR analýzy pravděpodobně existuje ve dvou formách, formě A: 5,5'-(1*H*-isoindole-1,3(2*H*)-diylidene)dipyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione, a formě B: 5-[3-(6-hydroxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-yl)-1*H*-isoindol-1-ylidene]pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione. Z výsledků SEM-EDX analýzy je patrné, že také tento pigment obsahuje zrna nestejně velikosti (2-30 μm v průměru) kulovitěho tvaru.



Obr. 2 Struktura základní molekuly tautomerů pigmentu versálová žluť 4RDP

Z komerčně dostupných barev byly pro srovnání vybrány dva vzorky olejových barev:

328 Le Franc Carmin d'Alizarin

347 Schmincke Mussini Alizarin Madder Lake Deep

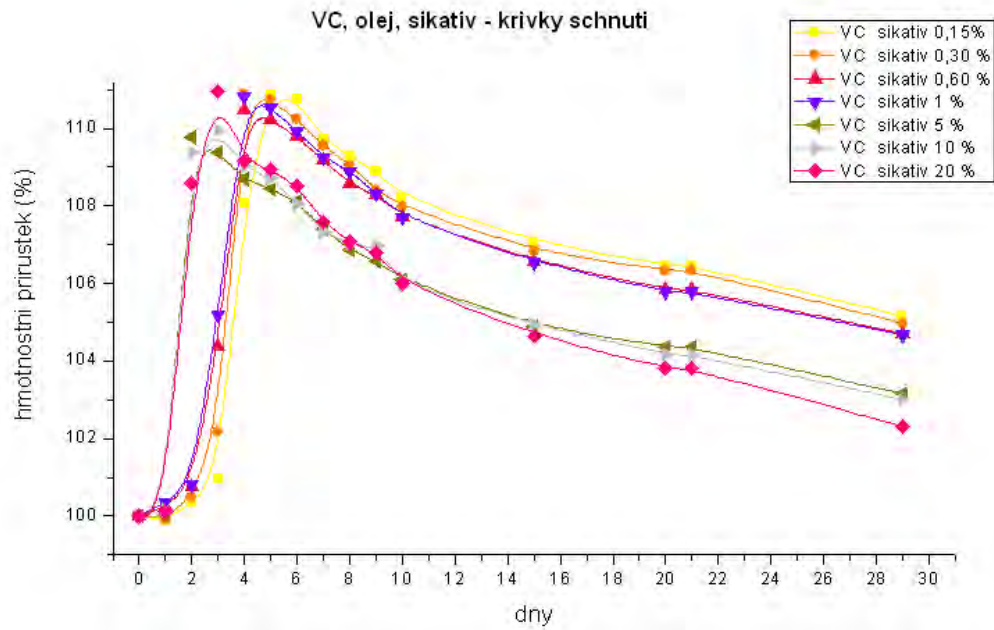
## VÝSLEDKY A DISKUSE

### Schnutí připravených směsí: vliv sikařiv

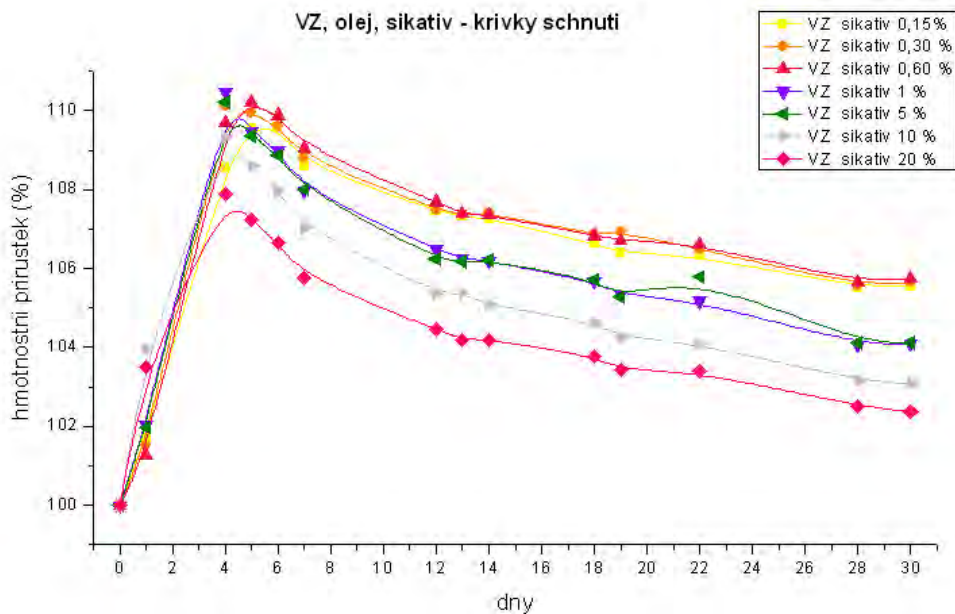
Byla připravena řada vzorků s konstantním poměrem olej:sikařiv (hm. 1:2), které obsahovaly proměnné množství 0,15-20 hm. % sikařiv. V určitých ohledech červený pigment vykazuje stabilnější chování, ze kterého lze učinit přesnější závěry. V případě versálové červeně (Obr. 3 a 5, Tab. 2) doba schnutí s přibývajícím obsahem sikařiv klesá. Směs neobsahující sikařiv bodu maxima hmotnosti dosáhla během 5-7 dnů. U směsi obsahující 0,15 hm. % sikařiv trvá 4-5 dnů, než je dosaženo maxima hmotnosti, tato doba postupně klesá na 3-4 dny při obsahu sikařiv 0,60-1 hm. % sikařiv. Při obsahu sikařiv nad 5 hm. % již není efekt urychlení schnutí patrný a tato doba zůstává prakticky neměnná (2-3 dny). V případě versálové žluti (Obr. 4 a 5, Tab. 2) není patrná jasná závislost změny doby schnutí na obsahu sikařiv jako u prvního pigmentu a lze tvrdit, že přídavek sikařiv v tomto případě nemá prokazatelný efekt. Zřetelný je pouze pokles doby schnutí mezi vzorky obsahujícími nejméně a nejvíce sikařiv. Z výsledků schnutí směsí versálové žluti v dalších pozorováních je patrné, že tyto směsi schnou obecně pomaleji, než je tomu u směsí červeného pigmentu. Je nutné vzít v úvahu fakt, že jednotlivé sady červeného a žlutého pigmentu byly připraveny a uchovávány za stejných klimatických podmínek, prostředí tedy nelze brát jako faktor, který by v tomto případě měl zásadní vliv na schnutí.

Maximální hmotnostní přírůstek se v případě směsí červeného pigmentu, sikařiv a oleje pohybuje přibližně mezi 108,5 a 111 % původní hmotnosti. Situace je podobná i u vzorků žlutého pigmentu, oleje a sikařiv, kdy se hodnoty maximálního hmotnostního přírůstku pohybuji v rozmezí 106,5 a 110,5 % původní hodnoty.

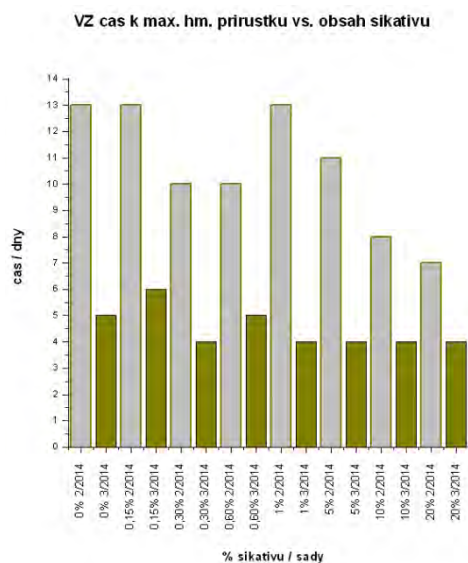
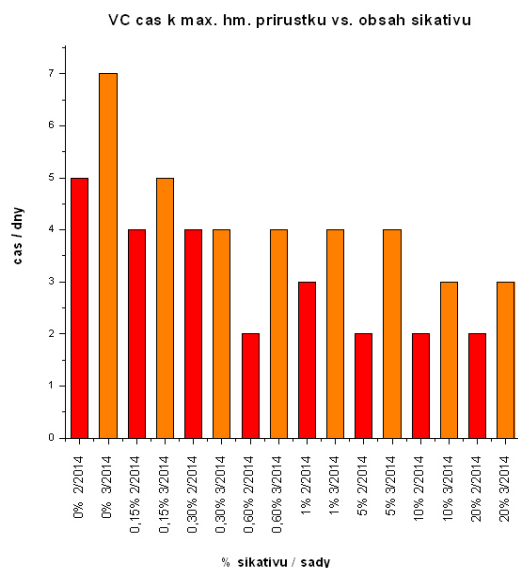
Z obrázku 3 je patrné, že vzorky červeného pigmentu vykazují konzistentnější chování, pokud jde o hodnotu maxima hmotnostního přírůstku, hodnoty časů, kdy je těchto maxim dosaženo, se však mírně liší, zatímco vzorky versálové žluti vykazují chování opačné – shodnější hodnoty doby schnutí a variabilnější hodnoty hmotnostních přírůstků v maximu (Obr. 4).



Obr. 3 Závislost schnutí směsí VČ, oleje a sikativu na obsahu sikativu – březen 2014



Obr. 4 Závislost schnutí směsí VŽ, oleje a sikativu na obsahu sikativu – březen 2014



Obr. 5 Doba k dosažení max. hmotnostního přírůstku směsí VČ (vlevo), resp. VŽ (vpravo), oleje a sikativu – srovnání souboru vzorků únor 2014 (oranžová, resp. šedá) a březen 2014 (červená, resp. zelená).

Tab. 2 Schnutí směsi versálové červeně (VČ) a versálové žlutí (VŽ), sikativu a oleje – vliv sikativu (únor + březen 2014)

Obsah sikativu		VČ	VŽ
0,15 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,3	109,5
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	4,5	9,5
0,30 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,0	109,6
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	4,0	7,0
0,60 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,1	110,0
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	3,0	7,5
1 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,6	108,6
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	3,5	8,5
5 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,0	109,8
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	3,0	7,5
10 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,1	108,7
	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	2,5	6,0
20 %	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	109,8	108,9

	Ø doba max. hmotnostnímu přírůstku (dny)	2,5	5,5
--	--	-----	-----

Přes uvedené závěry mají výsledky získané u experimentů s proměnným obsahem sikativu poměrně velký rozptyl, což by mohlo být způsobeno experimentálními nepřesnostmi při přípravě směsí (proměnný poměr olej:pigment). Zřejmě také nelze vyloučit vliv okolních podmínek (teplota, relativní vlhkost, osvětlení) na jednotlivé vzorky, protože tyto vlivy byly pouze monitorovány, ale nebylo možné je regulovat, a jiné vlivy.

### Schnutí připravených směsí: vliv tloušťky vrstvy a poměru olej : pigment

Pro tyto experimenty byla připravena sada vzorků s rostoucím zastoupením oleje ve směsi v rozmezí hmotnostních poměrů 1:2, 1:3 a 1:4 a současně byly takto připravené směsi nanášeny v jedné až třech vrstvách a bylo sledováno, jak se tyto proměnné projevují na rychlosti schnutí. Všechny vzorky obsahovaly 0,15 hm. % sikativu (stearát manganatý).

### Versálová červeně

Bylo zjištěno (Tab. 3), že maximum hmotnostního přírůstku klesá s rostoucí tloušťkou vrstvy při stejném poměru olej:pigment a současně se zvyšuje i čas k dosažení maximálního hmotnostního přírůstku, tj. prodlužuje se doba schnutí. Při stejné tloušťce vrstvy také dochází s rostoucím obsahem oleje ve směsi k prodloužení doby dosažení maxima hmotnosti, stejně tak se zvyšuje i vlastní hodnota tohoto maxima.

### Versálová žlutě

Také v případě versálové žluti roste se vzrůstající tloušťkou vrstvy doba dosažení maxima hmotnosti (Tab. 3), ale hodnoty těchto maxim nesledují jasný trend jako v případě versálové červeně. Na rozdíl od versálové červeně, však bylo zjištěno, že při stejné tloušťce vrstvy s rostoucím podílem oleje klesá doba dosažení hmotnostního maxima, avšak stejně jako v případě versálové červeně stoupá hodnota tohoto maxima.

Tab. 3 Schnutí směsí versálové červeně (VČ) a versálové žluti (VŽ), sikativu a oleje – vliv tloušťky vrstvy a poměru pigment:olej (průměr ze 4 pozorování)

		VČ	VŽ	VČ	VŽ	VČ	VŽ
Poměr pigment : olej		1 vrstva		2 vrstvy		3 vrstvy	
<b>1:2</b>	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	110,3	108,9	109,8	108,2	109,4	109,0
	Ø doba k max. hm.přírůstku (dny)	5,3	10,3	6,5	14,5	5,8	17,3
<b>1:3</b>	Ø max. hmotnostní přírůstek (%)	111,4	110,9	110,9	110,4	110,6	110,1
	Ø doba k max. hm. přírůstku (dny)	5,8	9,0	8,5	14,5	9,3	15,8

<b>1:4</b>	<i>Ø max. hmotnostní přírůstek (%)</i>	112,0	111,6	111,9	111,0	111,6	111,2
	<i>Ø doba k max. hm. přírůstku (dny)</i>	6,8	7,8	9,0	13,3	10,3	15,0

#### Schnutí komerčně dostupných olejových barev

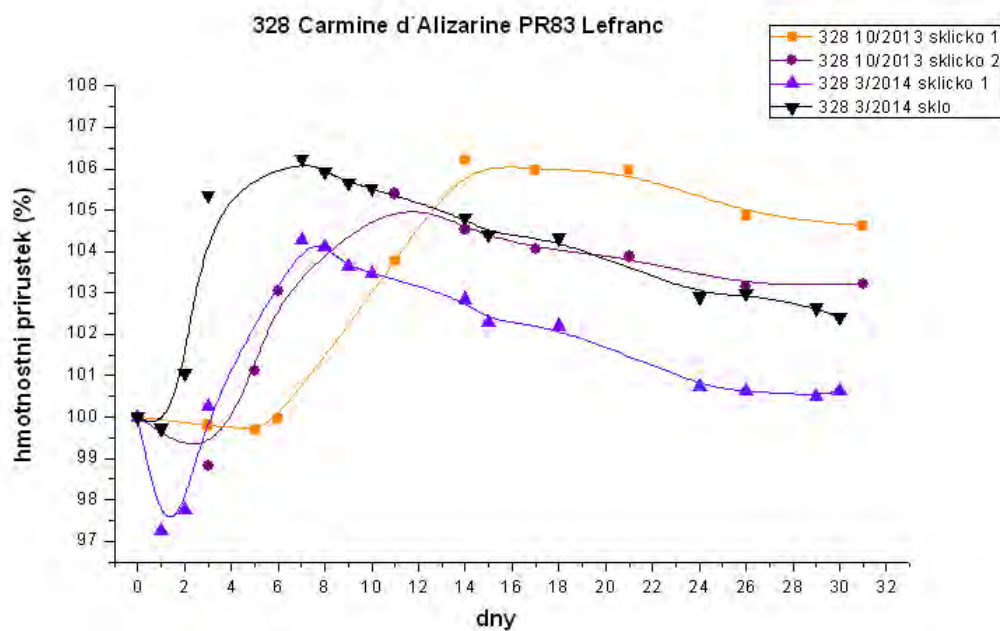
Při studiu schnutí směsí organických pigmentů a oleje bylo sledováno několik faktorů. Bylo sledováno schnutí modelových směsí o různém hmotnostním obsahu lněného oleje (1:2, 1:3 a 1:4 vzhledem k pigmentu) nanášené v různě tlustých vrstvách – 1 vrstva (30-35  $\mu\text{m}$ ), 2 vrstvy (60-70  $\mu\text{m}$ ) a 3 vrstvy (90-105  $\mu\text{m}$ ) a byl sledován také vliv přidaného sikativu. Připravené směsi byly nanášeny na skleněné podložky (podložní sklíčko 2,5 x 7,5 cm, sklo 10x10 cm) pomocí natahovacího pravítka či skleněné tyčinky, aby bylo dosaženo požadované tloušťky vrstvy. Vzorky pak byly po dobu jednoho měsíce uloženy při laboratorních podmínkách a byly sledovány hmotnostní změny při průběhu schnutí nanášených vrstev. Při pozorováních byla jako klíčový parametr vyhodnocována doba schnutí (dny), tj. dosažení maxima hmotnosti ( $v$  %). Experimenty byly prováděny čtyřikrát, aby byla vyloučena experimentální chyba a byl získán reprezentativní soubor výsledků. Dle potřeby byla pro sledování chemických změn ve struktuře oleje využívána také FTIR analýza.

Tab. 4 Schnutí komerčně dostupných olejových barev

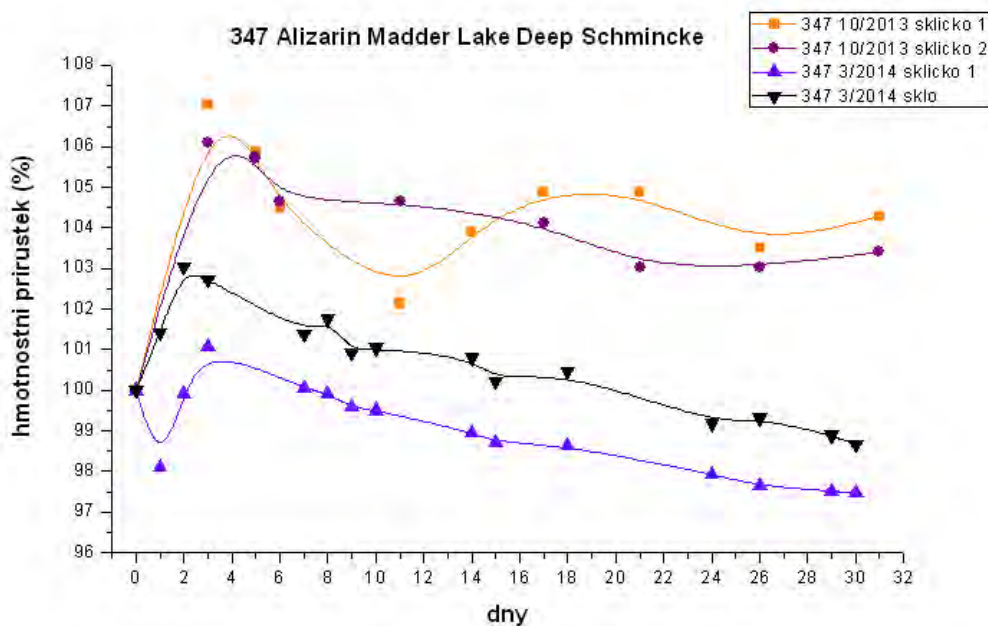
	<b>328 Lefranc Carmin d'Alizarin</b>	<b>347 Schmincke Mussini Alizarin Madder Lake Deep</b>
<i>Ø max. hmotnostní přírůstek (%)</i>	105,5	104,3
<i>Ø doba k max. hm. přírůstku (dny)</i>	9,8	2,8
směrodatná odchylka	0,9167	3,4034

Olejové barvy dostupné v prodeji podle našeho zjištění nevykazují reprodukovatelné výsledky, pokud jde o chronogravimetrickou charakterizaci jejich schnutí. Barva 328 (Lefranc Carmin d'Alizarin) schne obecně pomaleji než barva 347 (Schmincke Mussini Alizarin Madder Lake Deep), ve studovaných vzorcích dosahuje maximálního hmotnostního přírůstku v rozmezí 7 až 14 dnů, zatímco vzorky barvy 347 ho dosahují za 2-3 dny. Pokud jde o maximální hmotnostní přírůstky, v případě barvy 328 dosahují průměrně nižších hodnot, než je tomu v případě druhé barvy. Jeden z experimentů s barvou Alizarin Madder Lake Deep vykazuje po nanášení hmotnostní pokles pod 100 % původní hmotnosti, což se v případě žádné předchozí směsi nestalo, ale pravděpodobně jde pouze o experimentální chybu. Je však třeba zmínit, že pro potřeby přesného srovnání s modelovými vzorky by bylo nutné znát přesné složení těchto barev, protože není známo, zda neobsahují i další aditiva, která by mohla chronogravimetrická stanovení zkreslit. Přesné složení se však nepodařilo zjistit ani experimentálně, ani z dostupných údajů výrobce.





Obr. 7 Schnutí olejové barvy 328 Carmine d'Alizarine (Lefranc)



Obr. 8 Schnutí olejové barvy 347 Alizarin Madder Lake Deep (Schmincke Mussini)

## ZÁVĚR

Připravené směsi syntetických organických pigmentů – versálové červeně a versálové žlti, lněného oleje a sikativu vykazují výrazně odlišné chování od směsí oleje s anorganickými sloučeninami (pigmenty). Připravené modelové vzorky schnou déle a vykazují vyšší maxima

hmotnostních přírůstků na chronogravimetrických křivkách, přičemž bylo prokázáno, že na jejich schnutí má vliv zejména poměr pigmentu a lněného oleje a tloušťka nanášené vrstvy. Se zvyšujícím se podílem oleje ve směsi dochází u směsi versálové červeně k prodloužení doby schnutí (dosažení maximálního hmotnostního přírůstku), zatímco u směsi versálové žluti dochází k opačnému jevu. U směsi obou pigmentů se však se zvyšujícím podílem oleje ve směsi zvyšuje hmotnostní přírůstek v maximu. Pokud jde o zhodnocení vlivu sikativu na rychlost schnutí směsí, tak můžeme konstatovat, že přídavek sikativu k versálové žluti nemá výrazný vliv na dobu schnutí směsi tohoto pigmentu. V případě versálové červeně jsme naopak pozorovali, že se zvyšujícím se podílem sikativu ve směsi se doba schnutí zkracuje. Ze získaných výsledků vyplývá, že směsi obou zkoumaných organických pigmentů se svým chováním často výrazně liší a zdá se, že samotný organický pigment a jeho struktura může výrazně ovlivňovat charakteristiky schnutí svých směsí s olejem (a sikativem). Pro další hodnocení však bude vhodné provést stejné experimenty i s dalšími organickými pigmenty, případně sikativy, a omezit vliv dalších faktorů (např. klimatických). Pozorování provedená na zakoupených olejových barvách nedávají tak reprodukovatelné výsledky jako v případě připravených modelových směsí. Je však zřejmé, že barva 347 Alizarin Madder Lake Deep (Schmincke) schne výrazně rychleji, než je obvyklé u organických olejových barev, a tímto chováním se blíží spíše směsím anorganických pigmentů a oleje.

## Literatura

- [1] **Dyková, B.** *Vliv vybraných měďnatých pigmentů na procesy probíhající při stárnutí olejových filmů.* Praha, 2009. Disertační práce. Fakulta chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Ústav chemické technologie restaurování památek. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.
- [2] **Mills, John S A Raymond White.** *The organic chemistry of museum objects.* 2nd ed. New York: Routledge, Taylor & Francis Group, 1999, xiii, 206 p. ISBN 0750646934.
- [3] **Cecilia Stenberg, Martin Svensson, Mats Johansson.** A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products* [online]. 2005, 21(2), 263-272 [vid. 28. března 2014]. ISSN 0926-6690. Dostupné z: <http://sciencedirect.com>
- [4] **Otmarová, A.** *Studium vzniku solí mastných kyselin při urychleném stárnutí barevné vrstvy.* Praha 2010. Diplomová práce. Fakulta chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Ústav chemické technologie restaurování památek. Vedoucí diplomové práce ing. Miroslava Novotná, CSc.