



Minder schade bij schoonmaken olieverfschilderij
C.L.M. Baij

Nederlandse samenvatting

Het schoonmaken van schilderijen heeft als doel te zorgen dat ze er presentabel uitzien en zo lang mogelijk stabiel blijven. Onder schoonmaken verstaan we bijvoorbeeld het verwijderen van vergeeld vernis of stof dat op het oppervlak zit of het verwijderen van ongewenste conserveringsmaterialen uit vroegere restauratiebehandelingen. Het verwijderen van vernis is een bijzonder delicaat karwij omdat het dient te gebeuren zonder de onderliggende verflaag aan te tasten. Het oude vernis, dat vaak uit natuurlijke boomharsen bestaat, kan worden verwijderd door het op te lossen met een organisch oplosmiddel zoals alcohol of aceton. Vervolgens kan het gezwollen vernis voorzichtig worden verwijderd met een wattenstaafje, sponsje of met een oplosmiddelhoudende gel. Het blootstellen van schilderijen aan organische oplosmiddelen heeft echter ook nadelen indien het oplosmiddel daadwerkelijk de verflaag binnendringt. Zo is het bekend dat de blootstelling aan oplosmiddelen kan zorgen voor een toename in de broosheid van de verf, de extractie en verplaatsing van oplosbare verfcomponenten, en in sommige gevallen tot het versnellen van bepaalde chemische reacties in de verf. Alhoewel er dus wel kennis is over de invloed van oplosmiddelen op verf, is er ook nog heel veel onbekend.

Wanneer je op een schilderij inzoomt tot op moleculair niveau en je afvraagt wat een schilderij dan is, kom je tot de conclusie dat het een op triglyceriden gebaseerd polymeer is waarin de (an)organische pigmentdeeltjes vastzitten. Dit polymeer is gemaakt van een natuurlijke drogende olie (het bindmiddel) en vormt tijdens de droging een sterk vernet polymeernetwerk. De opbouw van zo'n polymeer is ontzettend complex doordat zowel drogende olie een complexe samenstelling heeft, alsmede doordat de drogende werking en veroudering op lange tijdschaal beïnvloed wordt door de aanwezige pigmenten. Het is al een uitdaging om te snappen hoe zo'n complex materiaal verouderd *zonder* dat er oplosmiddelen aan te pas komen, laat staan hoe complex de situatie wordt als je je afvraagt hoe chemische reacties in een schilderij kunnen veranderen door de kortstondige blootstelling aan oplosmiddelen. Wat gebeurt er bijvoorbeeld als je bepaalde materialen verwijdert en andere verplaatst in de verflagen, en wat zijn de effecten daarvan over honderd jaar? Met dit soort vragen als drijfveer is dit proefschrift tot stand gekomen.

Vanwege de eerder genoemde nadelige effecten van oplosmiddelen zijn restauratoren tot de overeenstemming gekomen dat het wenselijk is om de verf zo min mogelijk bloot te stellen aan oplosmiddelen. Om uit te vinden wat 'zo min mogelijk blootstellen' precies inhoudt, dient het wetenschappelijk onderzoek naar de veroudering van schilderijen te streven naar het geven van een inschatting van de risico's van schoonmaken. Echter, om deze risico's goed te kunnen inschatten is een methode vereist die *de risico's van schoonmaken uitdrukt in meetbare parameters*. Om een overzicht te geven van de vordering van het onderzoek zullen de hoofdstukken in dit proefschrift hieronder worden samengevat.

Na de inleiding in HOOFDSTUK 1, beschrijven we in HOOFDSTUK 2 de diffusie van een reeks organische oplosmiddelen in een kunstmatig verouderde olieverf. Voor de metingen

gebruiken we in het laboratorium gemaakte verfreconstructies, zodat we zeker weten dat er geen onregelmatigheden in de verf zelf zitten en dat alle verschillen die gemeten worden daadwerkelijk komen door de verschillen tussen de verschillende oplosmiddelen. Om de metingen uit te voeren is gebruik gemaakt van tijdsafhankelijke infrarood (IR) spectroscopie, waarmee het mogelijk is om te meten hoe snel de oplosmiddelen door de verflaag heen diffunderen en hoeveel de verf zwelt. Het blijkt dat snel diffunderende oplosmiddelen over het algemeen ook sterk zwellen en dat er enorme verschillen zitten in de snelheid waarmee de oplosmiddelen diffunderen (een factor 200 verschil tussen de langzaamste en de snelste). Om het transport van de oplosmiddelen door de verflaag nauwkeurig te beschrijven is een wiskundig model ontwikkeld dat beschrijft hoe de laag zwelt terwijl het oplosmiddel indringt. Met dit model is het ook mogelijk om, zonder experimenten te doen, te berekenen hoe diep bepaalde oplosmiddelen doordringen als je ze slechts voor korte tijd aan zou brengen door de gewenste condities te simuleren met het model.

In HOOFDSTUK 3 wordt opnieuw gebruik gemaakt van tijdsafhankelijke IR spectroscopie, maar nu meten we niet alleen de diffusie van oplosmiddelen maar ook de chemische reactie van verzadigde vetzuren met metaalionen in het polymeernetwerk. Deze reactie is heel belangrijk omdat het product ervan, genaamd kristallijne metaalzepen, schadelijk kan zijn voor de stabiliteit van een olieverf. Kristallijne metaalzepen zijn complexen van verzadigde vetzuren met metaalionen afkomstig uit anorganische pigmenten. Ze kunnen leiden tot een toename in de transparantie van een verflaag, tot korstvorming op het oppervlak van een schilderij, tot uitbraken van puistige kraters binnenin de verf die naar buiten dringen en tot het loslaten en afbladderen van verflagen. De metingen laten zien dat de vorming van metaalzepen versneld kan worden door snel diffunderend oplosmiddel (aceton), door kleine spoortjes water en door aanwezigheid van pigmenten. Als er naast metaalionen in het polymeernetwerk ook reactieve pigmenten zoals ZnO en Pb₃O₄ aanwezig zijn, breken deze reactieve pigmenten tijdens het experiment af, wat leidt tot de vorming van extra metaalzepen. De aanwezigheid van inerte pigmenten zoals TiO₂ veranderen alleen de verdeling van de gevormde metaalzepen in de verflaag. De methode die we hebben ontwikkeld laat de kracht zien van tijdsafhankelijke IR spectroscopie voor het meten van dynamische processen in olieverf.

HOOFDSTUK 4 beschrijft hoe reactieve pigmenten zoals zink oxide (ZnO) kunnen oplossen in het olieverf polymeer. Met IR spectroscopie bestuderen we het beginstadium waarin de verf uithardt. Het was al bekend dat door de oxidatie van de dubbele bindingen in de drogende olie carbonzuren vormen die vastzitten aan het olienetwerk. Het was echter tot dusver niet mogelijk om te meten *hoeveel* zuurgroepen er vormen. Het blijkt dat deze organische zuurgroepen de drijvende kracht zijn die ZnO doen afbreken, met als reactieproduct amorfe metaalcarboxylaten (een voorstadium in de vorming van kristallijne metaalzepen). Door de hoeveelheid metaalcarboxylaten te meten met IR spectroscopie kunnen we indirect bepalen hoeveel zuurgroepen er vormen. Vervolgens bestuderen we

hoe de vorming van amorfe metaalcarboxylaten (en dus zuurgroepen) afhangt van de condities tijdens het uitharden van de verf. Er kan worden geconcludeerd dat de hoeveelheid zuurgroepen toeneemt bij hogere luchtvochtigheid en er kan onderscheid gemaakt worden tussen verschillende reactiepaden die leiden tot de vorming van zuurgroepen. Het blijkt dat de vorming van zuurgroepen door oxidatie van dubbele bindingen dominant is, terwijl de hydrolyse van esters (wat ook tot de vorming van zuurgroepen leidt), niet plaatsvindt. Onze studies laten zien dat het gebruik van slimme modelsystemen waardevolle informatie over de droging van olie en afbraak van pigmenten kan opleveren.

In HOOFDSTUK 5 onderzoeken we in detail de lokale chemische structuur van amorfe zinkcarboxylaten en karakteriseren deze met verscheidene vormen van IR spectroscopie. Het blijkt mogelijk om twee verschillende coordinatiestructuren, genaamd 'oxo' en 'chain' zinkcarboxylaten te identificeren, die naast elkaar voorkomen in een schilderij. Deze twee structuren zijn met elkaar in chemisch evenwicht, en kunnen in elkaar worden omgezet door afsplitsing of opname van één molecuul water. De relatieve hoeveelheid waarin beide structuren voorkomen in een schilderij kan waardevolle informatie geven over de condities waarin het schilderij verkeert en mogelijk een indicatie geven van de kans op toekomstige vorming van zinkzepen. Zodoende is er een brug gemaakt tussen moleculaire informatie en de degradatie in een schilderij als geheel. We onderzochten ook hoe de aanwezige zinkcarboxylaten Röntgenstraling verstrooien bij kleine hoeken (SAXS). Echter, het bleek niet mogelijk de oxo en chain zinkcarboxylaten direct te relateren aan de intensiteit en hoek van verstrooiing gemeten met SAXS. Een belangrijke conclusie die wel kon worden getrokken is dat er clusters van zinkcarboxylaten aanwezig zijn in delen van het olienetwerk, maar dat het merendeel van de zink ionen niet clustert. Met de kennis die we nu hebben over de moleculaire structuur van zinkcarboxylaten is het mogelijk om in de toekomst de relatie te onderzoeken tussen de moleculaire structuur van de verf en de snelheid van degradatie bij verschillende omgevingscondities.

In HOOFDSTUK 6 vergelijken we manieren van oplosmiddelen aanbrengen en ontwikkelen een methodologie om te kwantificeren hoeveel 'schade' deze aanrichten. Daarvoor gebruiken we een speciaal daarvoor ontwikkeld tweelaags modelsysteem bestaande uit een onderlaag met traceerbare vrije vetzuren en een bovenlaag met zinkcarboxylaten. Zolang er geen oplosmiddel wordt aangebracht blijven deze traceerbare vetzuren in de onderste laag, echter zodra oplosmiddel de laag binnendringt zullen de vetzuren de bovenste laag in migreren, daar eventueel reageren met zink ionen en zinkzepen vormen, en uiteindelijk aan het oppervlak worden geëxtraheerd. Op deze manier was het mogelijk om twee verschillende dingen te meten: de totale extractie aan het oppervlak ten opzichte van de extractie als geheel, en in welke mate de vetzuren migreren en reageren in de zinkhoudende laag. Het blijkt dat de verschillende schoonmaakmethoden inderdaad leiden tot verschillende mate van extractie van traceerbare vetzuren uit de onderste laag. Verder vinden we ook dat een langere blootstelling aan oplosmiddel de vorming van zinkzepen in de bovenste laag versnelt, maar bij korte blootstelling de verschillen tussen

wel en geen blootstelling niet meetbaar zijn. Opnieuw laten onze studies zien dat het gebruik van slimme modelsystemen waardevolle inzichten verschaft die direct relevant zijn voor het schoonmaken van schilderijen.

HOOFDSTUK 7 beschrijft de toepassing van een compleet nieuwe methode om de effecten van oplosmiddelen in verf te meten: laser speckle imaging (LSI). Dit is een optische techniek die werkt met een diffuse laser die op het oppervlak van het schilderij schijnt. De fotonen uit de laser verstrooien vervolgens in de verf en keren onder willekeurige hoeken terug buiten de verf, waar ze gedetecteerd worden met een camera. De camera registreert een interferentiepatroon, wat in de tijd verandert als er dynamica (beweging) in het sample plaatsvindt. Deze dynamica, geïnduceerd door minuscule beweging in pigmentdeeltjes, kunnen we meten met LSI. Zo meten we vervolgens de aanwezigheid van oplosmiddelen in een verflaag omdat het oplosmiddel het pigment doet bewegen. We vinden dat de LSI heel gevoelig is voor de aanwezigheid van oplosmiddel en kunnen subtiele verschillen in luchtvochtigheid meten. Vervolgens meten we hoe de mate van veroudering en vorming van kleine kanaaltjes het transport van oplosmiddel in de verf verandert. Verder meten we de effecten van vernis, tijd van blootstelling en methode van aanbrengen op het transport van oplosmiddel en vinden in alle gevallen significante verschillen. Ook verschillende oplosmiddelen gedragen zich heel anders. Met de LSI kunnen we dus binnenin de verflaag kijken en eventueel aanwezig oplosmiddel detecteren. In de toekomst zou LSI een waardevolle toevoeging in het restauratieatelier kunnen zijn.

In HOOFDSTUK 8, het laatste hoofdstuk, vatten we relevante literatuur samen die er sinds 1950 is geschreven over de chemische en fysische effecten van oplosmiddelen op olieverf. We beschrijven de effecten van oplosmiddelen per subonderwerp, bijvoorbeeld diffusie en extractie apart, maar proberen ook de relatie tussen de verschillende processen duidelijk te maken. In deze zogenaamde review, nemen we ook het werk mee dat in hoofdstuk 2-7 is beschreven en plaatsen dat in de context van wat er in de toekomst nog zou moeten gebeuren om het veld verder te ontwikkelen. Een belangrijk doel van de review is ook om duidelijk te maken wat bepaalde wetenschappelijke bevindingen betekenen voor de restauratiepraktijk. Hiermee geven we zowel wetenschappers als schilderijenrestauratoren een overzicht van de ontwikkelingen omtrent het schoonmaken van schilderijen en presenteren onze visie op mogelijk vervolgonderzoek.