



UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** DIN BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ DIN FACULTATEA DE ȘTIINȚE APLICATE

**TEZĂ DE DOCTORAT
(REZUMAT)**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE
ÎMBĂTRÂNIRE ÎN STRATURILE PICTURALE PE BAZĂ
DE RĂȘINI SINTETICE**

Autor: **Ioana Maria CORTEA**

Conducător de doctorat: **Prof. dr. Nicolae PUȘCAȘ**

BUCUREȘTI

2017

CUPRINS

(conform textului integral)

INTRODUCERE	9
 CAPITOLUL 1	
MATERIALELE PICTURALE MODERNE	
1.1 VOPSELE POLIMERICE. ASPECTE GENERALE	13
1.1.1 Scurt istoric privind dezvoltarea materialelor picturale moderne	13
1.1.2 Chimia materialelor de artă modernă. Noțiuni de fizico-chimia polimerilor	15
1.2 ASPECTE PRIVIND TEHNOLOGIA ȘI SINTEZA VOPSELELOR MODERNE	20
1.2.1 Lianți pe bază de rășini sintetice	21
1.2.2 Uleiuri sicative	25
1.2.3 Pigmenți	26
1.2.4 Fileri minerali	29
1.2.5 Aditivi	29
1.3 CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA STRATURILOR PICTURALE MODERNE ..	31
1.3.1 Proprietățile straturilor picturale moderne	31
1.3.2 Comportarea la tratamente de conservare și restaurare	34
1.4 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIU	35
 CAPITOLUL 2	
ANALIZA MATERIALELOR DIN STRATURILE PICTURALE PRIN TEHNICI FTIR	
2.1 ASPECTE TEORETICE	40
2.2 ASPECTE EXPERIMENTALE. METODA ATR	46
2.3 PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE. ABSORBȚIA ÎN INFRAROȘU	50
2.4 TEHNICI CHEMOMETRICE DE ANALIZĂ A DATELOR SPECTRALE	53
 CAPITOLUL 3	
ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR VOPSELE ACRILICE	
3.1 DESCRIEREA METODOLOGIEI DE LUCRU	56
3.1.1 Procedura analitică	56
3.1.2 Tratamente de îmbătrânire accelerată	60
3.2 IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTELOR CONSTITUENTE	65
3.2.1 Caracterizarea liantului	65
3.2.2 Caracterizarea pigmenților	71
3.2.3 Caracterizarea filerilor minerali	80
Concluzii	87

3.3 ANALIZA MECANISMELOR DE DEGRADARE INDUSE PRIN TEHNICI DE ÎMBĂTRÂNIRE ACCELERATĂ	88
3.3.1 Aspecte ce vizează îmbătrânirea fizică	88
Concluzii	104
3.3.2 Aspecte ce vizează îmbătrânirea chimică	106
Concluzii	137
3.3.3 Prelucrări avansate de date. Analiza chemometrică a datelor FTIR	138
Concluzii	147
CAPITOLUL 4	
ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN CONSERVARE ȘI RESTAURARE	
4.1 MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN CONSERVARE	148
4.2 REZULTATE EXPERIMENTALE	150
4.2.1 Aspecte privind identificarea rășinilor sintetice prin analiză FTIR	150
4.2.2 Aspecte generale privind îmbătrânirea și deteriorarea rășinilor testate	157
Concluzii	169
CAPITOLUL 5	
ANALIZA MECANISMELOR DE DEGRADARE ÎN POLIMERI NATURALI. STUDII DE CAZ	
5.1 ANALIZA COMPARATĂ ÎN RAPORT CU TEHNICILE TRADIȚIONALE	171
5.1.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a materialelor picturale clasice	171
5.1.2 Rezultate experimentale	178
Concluzii	213
5.2 STUDIUL MECANISMELOR DE OXIDARE ÎN FIBRE VEGETALE	214
5.2.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a fibrelor naturale	214
5.2.2 Rezultate experimentale	215
Concluzii	222
5.3 ANALIZA DENATURĂRII COLAGENULUI	223
5.3.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a structurilor proteice	224
5.3.2 Rezultate experimentale	226
Concluzii	230
CONCLUZII	
C.1 CONCLUZII GENERALE	231
C.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE	236
C.3 PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ	237
ANEXE	
A1. Caracteristici fizico-chimice ale unor materiale picturale	242
A2. Rezultate experimentale. Probe de referință	247
A3. Rezultate experimentale. Probe îmbătrânite	255
BIBLIOGRAFIE	279

ABSTRACT

Lucrarea de față aduce contribuții la studiul proceselor de îmbătrânire din straturile picturale pe bază de rășini sintetice utilizând datele furnizate prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR). Principalele direcții de studiu abordate au vizat identificarea și caracterizarea componentelor constituente din cadrul materialelor testate, analiza dinamicii și mecanismelor de degradare în același set de probe supuse unui protocol de îmbătrânire accelerată controlată, evaluarea influenței pigmentilor (și a celorlalte componente din formulare) asupra efectelor induse pe durata desfășurării testelor de îmbătrânire accelerată, respectiv urmărirea existenței unor markeri de îmbătrânire ce să asiste în cazul probelor puternic degradate la identificarea acestora. Procedura analitică a fost aplicată pe un set 150 de probe de laborator reprezentând vopsele pe bază de emulsie acrilică, respectiv consolidanți și adezivi polimerici utilizați în procedurile curente de conservare/restaurare. Studiul de cercetare a fost completat de o analiză comparată privind mecanismele și dinamica de degradare în polimeri naturali. Note experimentale privind analiza FTIR a sistemelor picturale complexe sunt de asemenea trecute în revistă prin prisma unor situații de caz concrete, reprezentate de probe provenind din obiecte și bunuri de artă realizate în tehnici tradiționale. Pe o direcție secundară prezenta lucrare urmărește evaluarea tehnicii ATR-FTIR în analiza materialelor picturale testate, în sensul capacității de identificare și discriminare a componentei organice în cazul analizei probelor picturale complexe – în general amestecuri de componente organice și anorganice afectate de diverse grade de îmbătrânire. Rezultatele obținute punctează primele studii FTIR de amploare ce investighează îmbătrânirea sistemelor polimerice din cadrul materialelor picturale moderne, în urma unor teste de lungă monitorizare, cu punerea în evidență a principalelor rute de degradare, respectiv utilizarea tehnicilor chemometrice pe seturi largi de date cu evidențierea unor interacții specifice liant-pigment.

Cuvinte cheie: rășini sintetice, vopsele acrilice, pigmenti, lianți organici, analiză FTIR, caracterizare și identificare de material, îmbătrânire accelerată, radiație UV, procese de degradare, materiale picturale, polimeri naturali, conservare/restaurare, patrimoniu

INTRODUCERE

Utilizarea pe scară largă în ultimele decenii a noilor clase de materiale sintetice a ridicat o problemă importantă în domeniul conservării și restaurării artei secolului XXI, varietatea proprietăților și caracteristicilor fizico-chimice asociate acestor noi tipuri de materiale având implicații directe asupra comportamentului și răspunsului în timp a obiectelor de artă, sub acțiunea diversilor factori de stres sau în fața diverselor tratamente aplicate. Rășinile acrilice și alchidice, polivinil acetatul, nitratul de celuloză, rășinile poliuretane sau rășinile epoxi, sunt doar câteva dintre cele mai importante clase de lianți sintetici utilizați în prezent în formularea vopselelor, vernisurilor sau altor tipuri de materiale dedicate aplicațiilor de conservare și restaurare. Setul unic de caracteristici asociate acestora (timpul rapid de uscare, flexibilitatea, etc.) include însă, dincolo de avantajele imediate în fața materialelor și tehnicilor tradiționale, un factor ridicat de complexitate în raport cu potențialul de conservare al artefactelor în timp.

Astfel, pe direcția artei moderne și contemporane, printre situațiile problematice majore cu care se confruntă la momentul prezent conservatorii și restauratorii, putem aminti lipsa unei documentații complete cu privire la noile tehnici și materiale de modelare și punere în operă, lipsa experienței cu privire la aplicarea tratamentelor adecvate de restaurare, îmbătrânirile rapide ce conduc spre deteriorări și fragilizări semnificative datorate în principal incompatibilității la nivel de material sau expunerii și depozitării incorecte a obiectelor de artă, și nu în ultimul rând dificultatea conservării artefactelor fără afectarea expresiei artistice.

Dincolo de semnificația interioară a oricărei lucrări de artă, dimensiunea sa exterioară este inevitabil afectată în timp, procesele naturale de îmbătrânire asociate materialelor constitutive configurându-i un ciclu de viață, ce imprimă trecerea pe forma sa, degradând-o. Acestui aspect dinamic al materiei, aflată într-un proces continuu de transformare, i se adresează metodele de conservare ce trebuie dezvoltate și adaptate situațiilor curente pentru a putea anticipa, cuantifica și extinde durata de viață a unei opere. În cazul procedurilor de conservare și restaurare a lucrărilor de artă contemporană trebuie să se aibă în vedere chiar punctul de plecare al creației, ce diferă fundamental față de cel al lucrărilor de artă clasice. Dacă tehnicile tradiționale au în prim plan materiale consacrate fiecărui gen artistic în parte, în cadrul artei contemporane materialele folosite primesc noi valențe și interpretări ce nu permit o delimitare clară. Alături de problemele de conservare ce intervin în existența oricărei lucrări de artă cu trecerea timpului, în cazul lucrărilor de artă modernă se remarcă o zonă deficitară dată pe de o parte prin materialele utilizate și, adesea, prin suprapunerile și amestecurile incorecte ale straturilor picturale, nerespectarea unei metodologii de execuție sau experimentele tehnice putând genera variate degradări specifice.

Studiul și înțelegerea proceselor și fenomenelor de îmbătrânire asociate materialelor din straturilor picturale este esențială în vederea unei bune practici de conservare, atât în vederea identificării diferiților produși de degradare rezultați în timp, cât și în găsirea unor metode de intervenție care încetinesc, întrerup sau previn acțiunea proceselor de îmbătrânire. Datorită reacțiilor prin radicali liberi – autooxidări inițiate termic sau fotochimic; a reacțiilor ionice – predominant hidrolize acide, autocatalitice; cât și biodegradărilor de natură enzimatică, substanțele (cu precădere organice) din cadrul straturilor picturale se degradează în timp, generând probleme specifice, locale, date de caracteristica de material.

Dincolo de aspectul aparent stabil și gradului în general ridicat de conservare al picturilor tradiționale în ulei, studiile ample din ultimele decade axate pe modificările microstructurale asociate artefactelor aflate sub semnătura marilor maeștri de secol XVI-XIX, au demonstrat dinamica surprinzătoare a acestor sisteme, variate procese fizico-chimice desfășurându-se la nivelele micromoleculare. Aceste procese, inerente tehnicii și materialelor de lucru, sunt declanșate și/sau accelerate de o serie de factori externi – condiții de păstrare și expunere (parametrii de microclimat), tratamente anterioare de conservare sau intervenții de restaurare – care în timp afectează calitatea estetică a obiectelor de artă, mai mult sau mai puțin perceptibil.

Chiar dacă în cazul tehnicilor și materialelor clasice tradiționale surse istorice pot fi consultate pentru o mai bună evaluare a problematicei întâlnite, înțelegerea complexității reacțiilor datorate caracteristicilor locale – structură moleculară, reactivitate chimică, energie de activare; precum și fenomenelor de îmbătrânire naturală, implică de cele mai multe ori o cercetare exhaustivă, în detaliu, la granița mai multor domenii: fizică, chimie, conservare, istoria artei.

Studiul straturilor picturale ridică probleme majore mai ales în sensul dificultății de separare fizică a acestor straturi datorită grosimilor micrometrice (1-200 μm) a acestora și nu în ultimul rând datorită caracterului eterogen al acestor sisteme complexe definite de numeroase interacții între diferitele componente constituente, impurități și/sau produși de degradare rezultați în urma fenomenelor de îmbătrânire. În cazul lucrărilor tradiționale în ulei, cercetările realizate au arătat faptul că majoritatea modificărilor induse la nivelul suprafeței ar fi datorate nu doar calității materialelor folosite cât și modului de dispunere al straturilor existente. Complexitatea ridicată a acestor sisteme se reflectă direct la nivelul unui studiu de material, înțelegerea mecanismelor de degradare asociate lianților tradiționali pe bază de ulei având la bază studii ce depășesc 30 de ani.

Revenind la materialele de generație nouă, toate aceste problematice vor primi noi valențe, în principal prin prisma particularităților de material, la care se adaugă componenta de noutate, cercetările în domeniu fiind în continuare deschise pe mai multe direcții. Atunci când vorbim despre stabilitatea materialelor picturale moderne un aspect important ce trebuie luat în considerare este natura chimică, respectiv efectul combinat al tuturor componentelor majore și minore utilizate în cadrul sintezei, modul în care acestea reacționează și interacționează la îmbătrânire, și nu în ultimul rând modul în care aceste modificări afectează proprietățile de bază ale materialului.

Capacitatea de a identifica și caracteriza în detaliu straturile picturale, cu precădere mediul de legătură, este un aspect esențial în vederea conservării și restaurării adecvate a acestora. Pe baza caracteristicilor sale chimice, fiecare material pictural va prezenta un răspuns diferit la diverșii agenții de curățare (solvenți, reactivi) și prin urmare, pentru o bună practică, se impune o caracterizare în prealabil aplicării oricărui tratament de conservare.

Această abordare analitică de înțelegere a chimiei materialului se impune și în cazul studiilor ce vizează procesele și rata de îmbătrânire a materialelor picturale. Reacțiile de oxidare, reacțiile de reticulare (crosslinking) sau reacțiile de scindare cu rupere de lanț molecular sunt procese ce afectează gradual proprietățile fizico-chimice ale peliculei de vopsea iar cunoașterea acestora reprezintă un considerent de o importanță majoră atât din punct de vedere al conservării preventive, cât și sub aspectul luării unor decizii cât mai informate privind tratamentele optime de conservare/restaurare.

Lucrarea de față își propune să aducă contribuții la studiul proceselor de îmbătrânire din straturile picturale moderne utilizând datele furnizate prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR). S-a urmărit investigarea și caracterizarea la nivel molecular a unei palete extinse de materiale picturale destinate spre creație (vopsele și pigmenți de generație nouă), cât și materiale dedicate pentru tratamente de conservare/restaurare (adezivi și consolidanți polimerici).

Analiza și studiul comparativ a unor probe de laborator reprezintă o etapă fundamentală ce permit stabilirea unor puncte de reper în analiza și înțelegerea lucrărilor de artă; nu în ultimul rând, aceste studii pilot permit evaluarea răspunsului și sensibilității de detecție, în cadrul tehnicilor analitice aplicate, a diverselor materiale și/sau compuși de interes.

De asemenea, pe o direcție secundară, dincolo de contribuțiile ce vizează strict studiul de material, lucrarea propune o abordare în sensul simplificării demersului analitic. Alegerea metodei ATR-FTIR nu este întâmplătoare; analiza rapidă, aspectul non-distructiv, sensibilitatea ridicată, dar și costurile reduse pe care le implică o astfel de metodă în raport cu alte tehnici, o plasează într-o arie ce în primul rând e accesibilă majorității laboratoarelor – din institute de cercetare, universități, muzee sau firme private.

Studiile de specialitate din ultimii ani confirmă potențialul tehnicii ATR-FTIR în analiza materialelor picturale moderne. În raport cu tehnica tradițională în transmisie, ATR oferă informații la nivelul straturilor superficiale ale peliculei, fiind o metodă ideală în studiul modificărilor chimice de suprafață – generate prin îmbătrânirea peliculei, sau în urma unor tratamente de conservare ca spre exemplu procedurile de curățare.

În încercarea de a îmbunătăți sensibilitatea, rezoluția, limita de detecție sau reproductibilitatea și acuratețea rezultatelor, numărul tehnicilor analitice aplicate la studiul obiectelor de artă și patrimoniu a cunoscut o dezvoltare extraordinară în ultimele decenii, tendința în domeniu fiind orientată spre metode de investigare non- sau minim-invazive. În majoritatea cazurilor determinările prezintă însă dificultăți în analiză și interpretare, dat fiind faptul că mare parte din probele analizate sunt reprezentate de amestecuri complexe, adesea degradate. Pentru realizarea unei analize complete, în detaliu, o abordare multianalitică este de cele mai multe ori necesară, însă acest lucru implică resurse semnificative (aparatură, specialiști, timp de analiză) iar per ansamblu costurile ridicate de un studiu de diagnoză poate să depășească posibilitățile reale (financiare sau de infrastructură) pe care le are un posibil beneficiar.

Este înțeles și asumat faptul că o singură tehnică nu poate răspunde tuturor problematicilor pe care un studiu de material le poate ridica. Direcția nu este însă una limitativă, ci constructivă în sensul

principiului *less is more*. S-a dorit exploatarea și explorarea datelor FTIR în sensul maximizării informației furnizate, dar și în sensul înțelegerii aspectelor ce țin de posibilitățile de corelare, în cazul seturilor mari de date, cu analiza chemometrică

Prezenta teză este structurată în cinci capitole:

Capitolul 1 cuprinde informații generale privind chimia materialelor picturale moderne. Sunt prezentate noțiuni fundamentale în industria și tehnologia acoperirilor organice, structura formulării și principalele clase de rășini sintetice utilizate ca lianți în obținerea vopselelor sau materialelor de conservare de generație nouă. Pigmenți, fileri minerali și aditivi sunt de asemenea trecuți în revistă prin prisma literaturii de specialitate accesibile. Datele furnizate în ultima parte a acestei secțiuni sunt completate de o sinteză asupra problematicei conservării straturilor picturale moderne, respectiv asupra stadiului actual al cercetărilor în domeniu.

Capitolul 2 tratează pe scurt aspectele teoretice fundamentale ale tehnicilor spectroscopice în infraroșu, respectiv aspectele experimentale ale tehnicii ATR-FTIR. Sunt discutate atât avantajele cât și limitările metodei, observațiile fiind completate de o trecere în revistă privind proprietățile optice ale materialelor polimerice. Tehnici chemometrice de analiză a datelor spectrale sunt de asemenea discutate, cu un focus asupra analizei în componente principale (PCA).

Începând cu **Capitolul 3 - Analiza și caracterizarea unor vopsele acrilice**, se trece la prezentarea contribuțiilor personale reprezentate de rezultatele obținute în cadrul studiului materialelor picturale de generație nouă ce constituie subiectul tezei.

Subcapitolul 3.1 descrie metodologia de lucru și principalele etape din cadrul protocolului analitic. Sunt prezentate tratamentele de îmbătrânire accelerată utilizate în vederea modelării mecanismelor de degradare și modul de prelucrare al datelor.

Subcapitolul 3.2, prezintă aspecte privind analiza și interpretarea datelor FTIR pe direcția identificării și caracterizării componentelor (majoritare) constitutive din cadrul vopselelor analizate: sunt prezentate rezultate privind caracterizarea liantului, a pigmentilor și a filerilor minerali. Studiul continuă cu analiza cineticii proceselor de degradare (**subcapitolul 3.3**), discuția rezultatelor fiind realizată pe două direcții: aspecte ale îmbătrânirii fizice, respectiv aspecte privind procesele de fotodegradare asociate preponderent liantului acrilic.

În ultima parte a acestui capitol a fost testată eficacitatea spectroscopiei în infraroșu în conjuncție cu analiza PCA în vederea evidențierii unor variabile latente, existența unor interacții specifice liant-pigment și/sau testarea capacității de discriminare pentru situațiile complexe în care comparația și analiza vizuală directă a datelor spectrale nu este suficientă.

Capitolul 4 tratează analiza caracteristicilor de îmbătrânire ale unor adezivi și consolidanți polimerici frecvent utilizați în procedeele curente de conservare/restaurare. Similar studiului realizat pe emulsii acrilice, au fost analizate modificările chimice și structurale survenite pe durata tratamentelor de îmbătrânire accelerată. Datele spectrale obținute au fost corelate factorilor de stres în vederea identificării proceselor și ratei de degradare, respectiv a principalelor specii chimice implicate în reacție.

Capitolul 5 prezintă o serie de studii de caz dar și studii pe probe de laborator în vederea unei analize comparate privind dinamica de degradare în polimeri naturali. Analiza în raport cu tehnicile tradiționale – ulei, tempera, a fost realizată prin prezentarea unor situații de caz concrete, reprezentate de obiecte și bunuri de artă. Obiectivele studiului au vizat urmărirea existenței unor markeri de îmbătrânire ce să asiste la identificarea probelor puternic degradate, respectiv studiul principalelor mecanisme de degradare ce determină pierderea caracteristicilor inițiale ale materialului.

Ultima secțiune a tezei prezintă **concluziile generale**, contribuțiile proprii și perspectivele de dezvoltare ulterioară. Bibliografia este precedată de lista lucrărilor autoarei și o serie de Anexe ce conțin în principal date tabelate, de interes practic, referitoare la caracteristicile fizico-chimice ale materialelor picturale moderne, respectiv date experimentale suplimentare.

CAPITOLUL 1. MATERIALELE PICTURALE MODERNE

1.1 VOPSELE POLIMERICE. ASPECTE GENERALE

1.1.1 Scurt istoric privind dezvoltarea materialelor de artă modernă

Primele vopsele sintetice, cunoscute sub denumirea de lacuri sau emailuri, au fost obținute din nitroceluloză sau prin adăugarea rășinilor alchidice în culorile tradiționale de ulei. În 1933 Henry Levison fonda compania Permanent Pigments® ce va produce două decenii mai târziu sub denumirea Liquitex® prima gamă de vopsele acrilice (emulsii) pe bază de apă (Marontate, 1996). Către jumătatea anilor '50 emulsiile acrilice au cunoscut o dezvoltare extraordinară și au fost treptat preluate ca materiale de pictură de numeroși artiști precum Andy Warhol și Helen Frankenthaler (Chiantore, 2013).

1.1.2 Chimia materialelor de artă modernă. Noțiuni de fizico-chimia polimerilor

Aproape toți lianții vopselelor moderne sunt formați din polimeri - compuși macromoleculari rezultați prin înălțuirea mai multor unități chimice structurale identice (*meri*) legate între ele prin legături covalente. De o importanță deosebită este relația dintre structura moleculară și proprietățile fizice și chimice ale peliculei (Blaga, 1981), cunoașterea acestei relații fiind esențială pentru înțelegerea mecanismelor prin care polimerul acționează ca liant și nu în ultimul rând pentru alegerea corespunzătoare a acestuia în funcție de scopul dorit.

1.2 ASPECTE PRIVIND TEHNOLOGIA ȘI SINTEZA VOPSELELOR MODERNE

Aplicabilitatea utilizării unei rășini sintetice ca mediu pentru vopsele artistice sau vernisuri este în mod direct determinată de caracteristicile sale fizice, cu precădere cele legate de rezistență și flexibilitate (ex. rezistența la fisurare sau rupere), aspecte ce sunt corelate cu valoarea temperaturii de tranziție vitrosă (T_g) a polimerului. În formularea vopselei, liantului de bază i se va adăuga un pigment (sau mai mulți) constând în particule fine, insolubile, cu diametrul între 0.2 și 20 μm ce dau culoare și opacitate vopselei, respectiv materiale de umplură (în general minerale inerte), pentru efecte de volum, texturare sau luminozitate (Learner, 2004; Croll, 2007).

1.2.1 Lianți pe bază de rășini sintetice

Generic, termenul acrilic cuprinde o gamă largă de polimeri cu masă moleculară mare, derivați ai acizilor acrilic, metacrilic și cloracrilic, speciile monomerice efective ce intră în alcătuirea polimerilor acrilici fiind cel mai adesea esteri ai acizilor mai sus menționați, cunoscuți sub denumirea de acilați și metacilați. Primele produse pe bază de emulsii acrilice aveau la bază în cea mai mare parte copolimeri de acrilat de etil (EA) și metacrilat de metil (MMA), recent acestea fiind înlocuite de copolimeri de n-butil-acrilat / metacrilat de metil (nBA/MMA) (Learner, 2004).

1.2.2 Uleiuri sicative

Din punct de vedere structural, uleiurile sunt amestecuri complexe de triacilgliceroli – triesteri de glicerol ai acizilor grași, cuprinși în general între C_{16} și $C_{18:3}$. Proprietățile fiecărui tip de ulei și implicit caracteristicile acestuia ca mediu pictural sunt determinate în mare măsură de natura și proporția relativă a acizilor grași constituenți.

1.2.3 Pigmenți

Cele mai importante clase de pigmenți ai secolului XX includ pigmenții pe bază de cadmiu (nuanțele de roșu, oranj, galben), oxizii sintetici pe bază de fier (ocru, roșu), pigmenții azoici (mono sau disazoici), pigmenții policiclici (de ftalocianină, de oxazină, de chinacridonă, perinonă, etc), o serie de pigmenți albaștrii sintetici (albastru de Prusia, albastru ultramarin, albastru de cobalt), pigmenții de pământ, alb de titan, negru de cărbune și negru de fier (Learner, 1998).

1.2.4 Filerii minerali

Filerii sau materiale de umplură sunt minerale inerte, pulverulente, introduse pentru a mări consistența, adezivitatea și stabilitatea termică, respectiv pentru reducerea costurilor de fabricație. Materialele de umplură cel mai frecvent regăsite în formularea vopselelor dedicate mediului artistic sunt: carbonatul de calciu; silicatul de aluminiu hidratat; sulfatul de bariu; sulfatul de calciu hidratat; dioxidul de siliciu.

1.2.5 Aditivi

Pe lângă componentele de bază deja menționate (liant, pigment, filer), emulsiile acrilice conțin o gamă largă de aditivi ce sunt introduși atât în timpul producerii emulsiei polimerice (1) cât și ulterior, în timpul formulării vopselelor (2), iar cu excepția componentelor volatile toate aceste specii chimice se vor regăsi în pelicula finală de vopsea (*Learner, 2000; Jablonski, 2003*).

1.3 CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA STRATURILOR PICTURALE MODERNE

1.3.1 Proprietățile straturilor picturale moderne

Surfactanții ajunși la suprafața peliculei pot determina modificări ale proprietăților optice – luciu, opacitate și/sau ale proprietăților mecanice – împiedică aderența straturilor de vernis (*Golden, 2002*), respectiv favorizează depunerile de praf și atacurile biologice. De asemenea, pot cauza efecte de spumare fiind dificil de îndepărtat prin procese clasice de curățare (*Chiantore, 2002; Golden, 2002*).

1.3.2 Comportarea la tratamente de conservare și restaurare

Tehnicile de curățare utilizate în prezent acoperă atât metode uscate cât și umede (*Murray, 2001*), inclusiv utilizarea de solvenți organici, iar problematicile principale se centrează pe următoarele direcții: dificultatea îndepărtării depunerilor de murdărie; sensibilitatea straturilor picturale la agenții de curățare utilizați în tratamentele clasice; solubilizarea straturilor picturale în timpul tratamentelor umede de curățare; identificarea și caracterizarea compușilor și speciilor chimice existente în liant.

1.4 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIU

Datorită prezenței componentelor adiționale, în cea mai mare parte contribuții date de pigmenți, analiza lianților dintr-un strat pictural a fost dintotdeauna problematică. În cazul vopselelor moderne, pe lângă pigmenți, prezența în cantități mari a unor materiale de umplutură, dar și în concentrații mai mici a unor stabilizatori, induce un factor și mai mare de complexitate în raport cu posibila identificare a speciilor chimice prezente (*Learner, 1998*).

La nivelul studiului de material stadiul actual al cercetărilor în domeniu punctează existența mai multor direcții de studiu (*Domenech-Carbo, 2011; Di Crescenzo, 2014; Pintus, 2016; Ciccola, 2017*):

- analiza în detaliu privind structura generală a lianților pe bază de rășini sintetice (preponderent emulsii acrilice), dar și a componentelor individuale din formulare;
- analiza caracteristicilor și a modului de interacțiune a componentelor minoritare din formulare: pigmenți, fileri, aditivi; efectul acestora supra comportării peliculei la îmbătrânire;
- studiul și evaluarea cineticii de degradare sub acțiunea diversilor agenți de stres (radiație UV, parametri de microclimat, poluanți atmosferici);
- monitorizarea caracteristicilor de material odată cu procesele de îmbătrânire naturală;
- studii privind interacția peliculei cu alte materiale, respectiv răspunsul peliculei sub diverse tratamente de conservare/restaurare.

CAPITOLUL 2. ANALIZA MATERIALELOR DIN STRATURILE PICTURALE PRIN TEHNICI FTIR

2.1 ASPECTE TEORETICE

Datele din literatura de specialitate punctează caracterul puternic al tehnicii FTIR în analiza vopselelor moderne și specificitatea în diferențierea pe baza semnăturii spectrale din regiunea de fingerprint a variatelor clase chimice existente la nivel de liant (*Domenech-Carbo, 2001; Learner, 2004*). Principalul avantaj al acestei tehnici este dat de faptul că spectrele generate oferă informații atât cu privire la compușii organici cât și la compușii anorganici prezenți în probele investigate. De asemenea, furnizează seturi complexe de date ce pot fi manipulate prin tehnici de analiză multivariată, oferind astfel posibilitatea extragerii unor informații latente, extrem de valoroase (*Sarmiento, 2011*).

În linii generale, la baza metodei se situează capacitatea diferitelor grupări funcționale de a absorbi radiație IR la frecvențe caracteristice (*Herzberg, 1991; Smith, 1998; Griffiths, 2007*). Absorbția implică nivele discrete, cuantificate de energie, frecvențele caracteristice pentru o moleculă dată fiind determinate de masele atomilor constituenți, dispunerea spațială a acestora și tăria legăturilor dintre ei.

2.2 ASPECTE EXPERIMENTALE. METODA ATR

Principial, tehnica are la bază fenomenul de reflexie totală internă. Atenuarea radiației reflectată intern este rezultatul pătrunderii așa numitei unde evanescențe în proba aflată în contact direct cu suprafața reflectantă, iar caracteristica de bază a acestei unde, este aceea că energia sa scade rapid cu creșterea adâncimii de pătrundere (d_p) în probă, după expresia:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

unde λ este lungimea de undă a radiației IR, n_1 , n_2 sunt indicii de refracție (al cristalului ATR, respectiv al probei) iar θ unghiul de incidență.

În raport cu alte tehnici de achiziție IR modul de lucru ATR oferă următoarele avantaje:

- este o tehnică non-distructivă (probele pot fi recuperate și reanalizate sau date spre analiză altor tehnici complementare) (Willneff, 2014);
- nu necesită un protocol de preparare a probelor în vederea analizei și în acest sens se recomandă ca o tehnică extrem de rapidă;
- oferă date cu rezoluție spațială înaltă; permite investigarea unei arii extrem de mici ca urmare a factorului de magnificare al cristalului ATR (Maryse, 2009);
- oferă informații la nivelul straturilor superficiale fiind ideală în caracterizarea peliculelor și filmelor, straturile de suprafață fiind practic zonele cele mai vulnerabile întrucât reflectă zona de interacție cu mediul și/sau cu tratamentele de conservare;
- implică costuri relativ scăzute (de ~10 ori mai mici comparativ cu un micro-FTIR).

2.3 PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE.

ABSORBȚIA ÎN INFRAROȘU

Toți polimerii în calitate de corpuri materiale sunt caracterizați prin frecvențe proprii, la care radiația incidentă intră în rezonanță cu anumite vibrații interne ale corpului dat. Spectrele de absorbție în infraroșu conțin un volum valoros de informații asupra stării sau modificării macromoleculelor. Extragerea și interpretarea acestor informații implică înțelegerea unor noțiuni fine legate nu doar de structura moleculară a materialului polimeric analizat cât și de aspecte ce țin de mecanica statistică a macromoleculelor, de configurația și conformația acestora, sau de flexibilitatea catenei și a factorilor ce o influențează (Volintiru, 1980).

2.4 TEHNICI CHEMOMETRICE DE ANALIZĂ A DATELOR SPECTRALE

Adesea, prin analiză spectrală directă este dificil să se discrimineze într-un mod fără echivoc componentele prezente în diverse straturi de culoare, în special în cazul amestecurilor complexe; cu toate acestea spectrele FTIR conțin informații ce ar putea fi evidențiate prin tehnici multivariate. Utilizarea unor metode statistice matematice permite diferențierea între spectre de vibrație similare pentru situațiile complexe în care comparația și analiza vizuală directă a regiunii de fingerprint nu este suficientă. Analiza chemometrică a datelor spectrale reprezintă un instrument puternic ce permite extragerea unor informații suplimentare, interpretabile, din cadrul sistemelor investigate, cu punerea în evidență a celor mai importante variabile implicate în proces.

CAPITOLUL 3. ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR VOPSELE ACRILICE

3.1 DESCRIEREA METODOLOGIEI DE LUCRU

3.1.1 Procedura analitică

A fost caracterizată structura moleculară și investigată capacitatea de identificare a componentelor constitutive pentru o serie de vopsele acrilice dedicate mediului artistic. Prin prisma rezultatelor existente în literatura de specialitate cu privire la investigarea și caracterizarea straturilor picturale prin tehnici spectroscopice (Meilunas, 1990; Domenech-Carbo, 2011; Azemard, 2014), s-a abordat în cazul lucrării de față un procedeu experimental care a parcurs următoarele etape:

- (1) investigarea și caracterizarea unor probe macroscopice cunoscute; identificarea prezenței unor benzi de diagnostic ce să permită o atribuire clară în cazul analizei unei probe necunoscute având componenta chimică apropiată;

- (2) analiza dinamicii de degradare în același set de probe macroscopice supuse unui protocol de îmbătrânire accelerată controlată;
- (3) urmărirea existenței unor markeri de îmbătrânire ce să asiste în cazul probelor puternic degradate la identificarea acestora;
- (4) evaluarea influenței pigmentilor (și a celorlalte componente din formulare) asupra efectelor induse pe durata desfășurării testelor de îmbătrânire accelerată.

Tabel 1 Lista vopselelor acrilice analizate

Notăție	Denumirea comercială	Index pigment constituent	Clasa chimică a pigmentului
P1	<i>Yellow Oxide</i>	PY42	anorganic, de sinteză (oxid de fier hidratat)
P2	<i>Burnt Sienna</i>	PBr7	anorganic, mineral
P3	<i>Burnt Umber</i>	PBr7	anorganic, mineral
P4	<i>Mars Black</i>	PBk11	anorganic, de sinteză (oxizi de fier)
P5	<i>Titanium White</i>	PW6	anorganic, de sinteză (dioxid de titan, TiO ₂)
P6	<i>Cadmium Red Medium Hue</i>	PR170 + PY74	organic, clasa azo
P7	<i>Cadmium Orange Hue</i>	PO73	organic, clasa aminocetonă
P8	<i>Cadmium Yellow Medium Hue</i>	PY74 + PY83	organic, clasa azo
P9	<i>Light Green Permanent</i>	PG7 + PY74 + PW6	organic, clasa ftalocianină
P10	<i>Phthalo Blue</i>	PB15	organic, clasa ftalocianină
P11	<i>Dioxazine Purple</i>	PV23RS	organic, clasa dioxazină
P12	<i>Deep Violet</i>	PR122 + PV23RS	organic, clasa chinacridonă
P13	<i>Primary Red</i>	PV19	organic, clasa chinacridonă
P14	<i>Alizarin Crimson Hue</i>	PR206 + PR202	organic, clasa chinacridonă
P15	<i>Ultramarine Blue</i>	PB29	anorganic, de sinteză (Al ₂ Na ₂ O ₆ Si)
P16	<i>Cobalt Blue Hue</i>	PB29 + PB15 + PW6	anorganic, de sinteză

3.1.2 Tratamente de îmbătrânire accelerată

Fotosensibilitatea materialelor a fost testată prin expuneri sub diferite domenii spectrale UV. În stabilirea protocolului de testare s-au urmărit următoarele etape: (1) definirea problemei: stabilirea cadrului general și a infrastructurii necesare; caracterizarea materialului; identificarea caracteristicilor funcționale critice și a proprietăților ce ar putea funcționa ca indicatori ai posibilelor degradări; identificarea posibilelor factori de degradare; estimarea posibilelor mecanisme de degradare; stabilirea unui model de testare; (2) pre-testarea: proiectarea și realizarea unor teste preliminare realizate în condiții extreme pentru demonstrarea rapidă a efectelor și mecanismelor de degradare; (3) testarea: proiectarea și realizarea unor teste de lungă monitorizare în condiții prestabilite pentru determinarea ratei de degradare; (4) interpretarea și validarea datelor: stabilirea unor modele a proceselor de degradare și corelarea datelor de laborator cu cele teoretice; evaluarea stabilității materialului testat; predicții și estimări cu privire la comportamentul în timp al materialului testat.

3.2 IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTELOR CONSTITUENTE

Datele limitate existente în literatura de specialitate pe noile tipuri și clase de materiale sintetice, precum și lipsa unor baze de date dedicate, au determinat ca prima etapă a prezentului studiu să fie orientată spre construirea unei librării cu spectre de referință, respectiv spre identificarea și caracterizarea principalelor componente constitutive din cadrul vopselelor analizate.

3.2.1 Caracterizarea liantului

Spectrele peliculelor de vopsea analizate sunt dominate de benzile de absorbție datorate emulsiei acrilice. Analiza benzilor caracteristice identificate indică prezența unei emulsii pe bază de copolimer de acrilat de butil și metacrilat de metil - p(nBA/MMA).

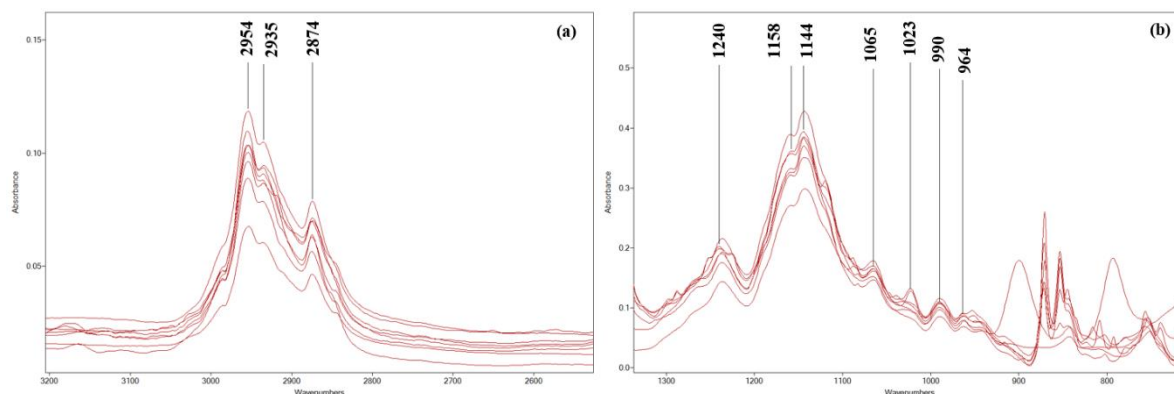


Fig. 1 Detalii spectrale ce evidențiază peakurile caracteristice de absorbție asociate emulsiei acrilice de tip p(nBA/MMA); (a) regiunea 3100-2800 cm^{-1} (vibrații de alungire C-H); (b) regiunea 1250-900 cm^{-1} (vibrații de alungire C-O/vibrații de schelet C-C)

3.2.2 Caracterizarea pigmentilor

Majoritatea pigmentilor organici vor fi caracterizați de o semnătură spectrală cu benzi puternice și ascuțite de absorbție localizate atât în regiunea de fingerprint cât și în regiunea numerelor mari de undă (3300-2900 cm^{-1}) caracteristică vibrațiilor de alungire C-H, O-H, respectiv N-H (Newman, 1979; Derrick, 1999; Learner, 2004). Vibrațiile asociate compușilor aromatici vor fi vizibile în regiunea 3100-3000 cm^{-1} , 1600-1585 cm^{-1} , 1520-1400 cm^{-1} , respectiv în regiunea numerelor mici de undă 900-675 cm^{-1} . Absorbția grupărilor carbonil va fi poziționată în cazul majorității pigmentilor organici de sinteză în intervalul 1705-1730 cm^{-1} .

Tabel 2 Benzile caracteristice de absorbție (cm^{-1}) asociate unor pigmenti organici din probele analizate

Clasa azo		Clasa chinacridonă			Clasa ftalocianină	
PR170	PY74	PR122	PR206	PV19	PB15	PG7
3398	3400	3274	3274	1627	1611	1554
3181	1675	3233	1604	1588	1509	1390
1658	1593	3172	1557	1552	1461	1303
1611	1551	2917	1469	1467	1335	1278
1551	(1522)	1637	1341	1343	1281	1097
(1497)	1340	1610	(1280)	(1142)	1163	951
(1456)	1255	1590	1080	962	1120	779
(1386)	1226	1556	943	896	1089	750
1289	(1180)	(1486)	806	753	1067	509
(1153)	1090	1344	752	695	900	
1016	1023	1260	704	564	781	
805	803	1144	560		754	
740	757	809			730	
573	740	793				
540		611				
		558				
		539				

În contrast cu spectrele generale asociate pigmentilor organici, pigmentii anorganici se caracterizează printr-o semnătură spectrală simplificată, sau uneori chiar lipsită de caracteristici (Nyquist, 1997; Vahur 2010) în regiunea de infraroșu-mijlociu. Spre exemplu, albul de titan (PW6) va prezenta o singură bandă de absorbție, lărgită, în regiunea numerelor mici de undă – 900-400 cm^{-1} la fel

ca și negrul de fier (PBk11) (peak centrat la 544 cm^{-1}), pentru acesta din urmă observându-se și un efect Christiansen puternic ce distorsionează semnificativ spectrul asociat vopselei acrilice ce îl înglobează. Spectrele FTIR ale pigmentilor de pământ vor fi dominate de benzile de absorbție asociate mineralelor constitutive (în general benzi cu profil ușor lărgit) informații referitoare la oxizii ce dau pigmentația fiind observabile în regiunea de fingerprint și doar pentru anumite situații de raport cantitativ.

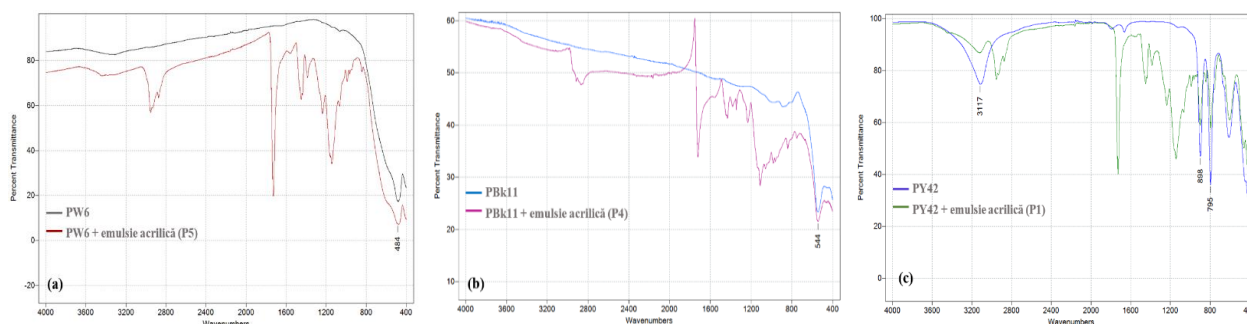


Fig. 2 Spectrele FTIR a trei vopsele acrilice suprapuse comparativ cu spectrele pigmentilor puri din formulare; peakurile caracteristice de absorbție ale pigmentilor au fost marcate grafic: (a) PW6 – alb de titan; (b) Bk11 – negru de fier; (c) PY42 – galben ocru

3.2.3 Caracterizarea fillerilor minerali

Din punct de vedere al materialelor de umplură, analiza atentă a regiunii de fingerprint a permis identificarea prezenței carbonatului de calciu în cazul majorității vopselelor acrilice analizate.

Concluzii

Analiza FTIR realizată la nivelul vopselelor acrilice selectate în cadrul prezentului studiu punctează o sensibilitate ridicată din punct de vedere al capacității de caracterizare moleculară. Pornind de la un nivel minim de informații (conform datelor furnizate de către producător: vopsea pe bază de emulsie acrilică + indexul pigmentului) este posibilă, prin analiza sistematică a probelor, identificarea tipului de emulsie, respectiv punerea în evidență a benzilor de diagnostic asociate celorlalte componente din formulare: pigmenti, fileri, aditivi.

Prin construirea unei librării spectrale cu probe de referință ce înglobează inclusiv spectre înregistrate pe pigmenți puri, analiza datelor obținute a permis identificarea benzilor caracteristice de absorbție în cazul componentelor majoritare prezente în cadrul vopselelor analizate. Complexitatea ridicată a probelor dată de numărul mare al componentelor prezente generează un număr impresionat de benzi de absorbție. Deși din punct de vedere teoretic ‘cu cât mai multe vibrații observabile în spectru cu atât mai multe informații obținute’, în practică benzile se suprapun, minimizând interpretarea. Astfel, chiar dacă o serie de benzi caracteristice asociate pigmentului pot fi decelate în spectru, contribuțiile datorate grupărilor carbonil, respectiv vibrațiilor de alungire C-O atribuite liantului acrilic îngreunează considerabil interpretarea.

Există însă și situații când componentele prezente manifestă benzi de absorbție deosebit de caracteristice (benzi de diagnostic) ce fac posibilă identificarea și atribuirea individuală a benzilor printr-o analiză vizuală clasică. Suprapunerile de benzi oferă de asemenea informații semicantitative, de cele mai multe ori proporția relativă a două componente prezente într-un amestec putând fi estimată. Pentru situațiile în care în formulare avem mai mult de un pigment și/sau mai mulți fileri este de așteptat o complexitate mai mare și implicit o dificultate semnificativă în atribuirea benzilor de absorbție. Sumarea anumitor maxime de absorbție poate induce de asemenea erori în interpretare.

Comparativ cu probele de laborator, în cazul studiilor de caz (probe provenind din obiecte de artă) complexitatea în analiză crește semnificativ. Analiza pe o probă necunoscută va fi deosebit de problematică, iar sub acest aspect orice informație cu privire la istoricul probei este deosebit de valoroasă întrucât restrânge paleta de căutare și implicit timpul de analiză.

3.3 ANALIZA MECANISMELOR DE DEGRADARE INDUSE PRIN TEHNICI DE ÎMBĂTRÂNIRE ACCELERATĂ

3.3.1 Aspecte ce vizează îmbătrânirea fizică

Comparând spectrele de referință cu datele înregistrate la diverse praguri de expunere UV se remarcă o serie de variații spectrale pe direcția intensității relative a maximelor de absorbție. Aceste variații, traduse prin efecte de diminuare sau amplificare a ratei de absorbție sunt o caracteristică

generală pentru toate probele testate și experimental pot fi corelate cu o relaxare a segmentelor de lanț polimeric. Acest efect de relaxare este explicat (Robertson, 1984) pe baza unor reorganizări la nivel molecular, cu precădere în regiunile caracterizate de un volum liber ridicat, ca un răspuns direct produs în urma fluctuațiilor termice.

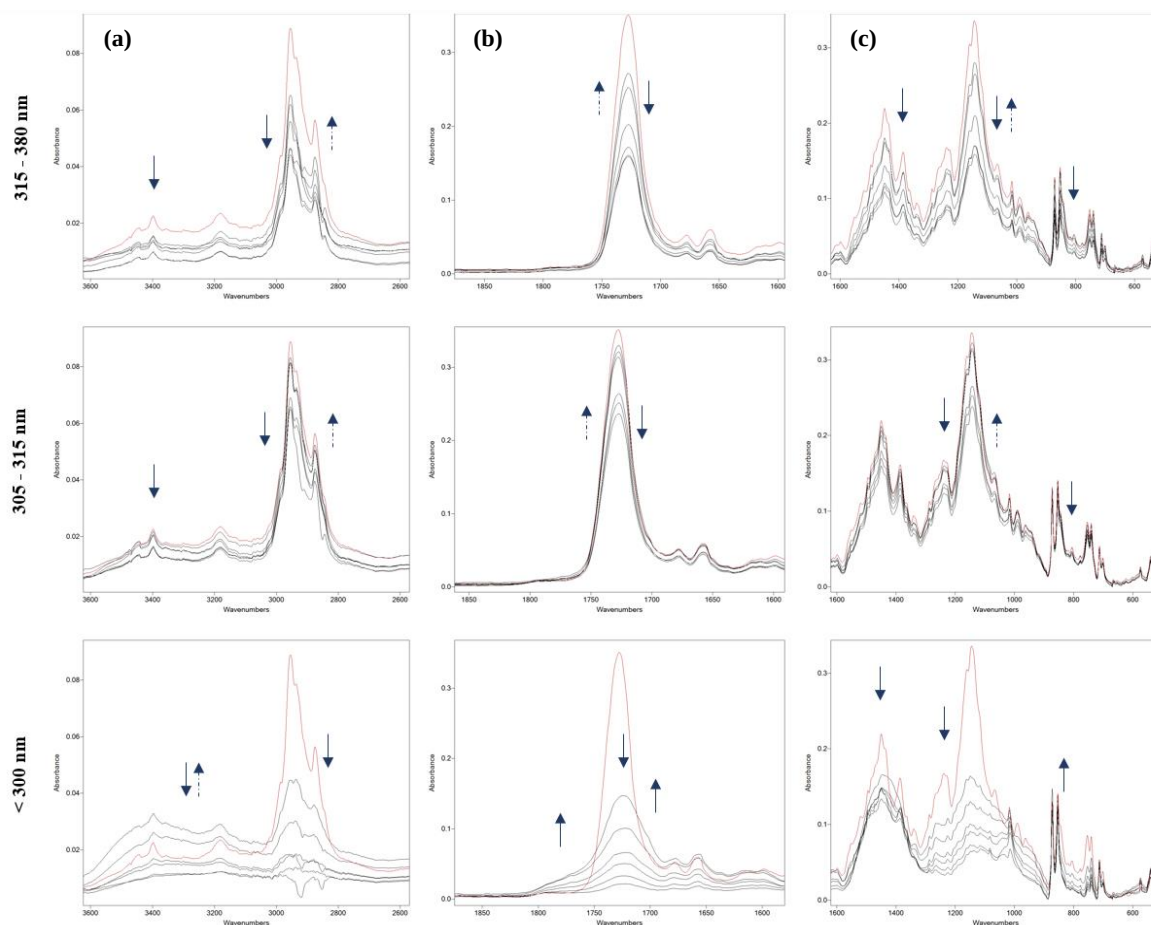


Fig. 3 Detalii spectrale înregistrate în cazul probei P6 (pigment azo – PR170) după 50, 150, 200, 250 și 300 de ore de expunere UV; (a) regiunea vibrațiilor de întindere C-H; (b) regiunea carbonil; (c) regiunea de fingerprint (↑ indică o amplificare a absorbției, respectiv ↓ o diminuare a absorbției cu timpul de expunere; cu linie roșie referința)

În ceea ce privește dinamica de relaxare, spectrele achiziționate la diverse praguri de expunere puntează caracterul nelinier al acestor procese (Struick, 1980).

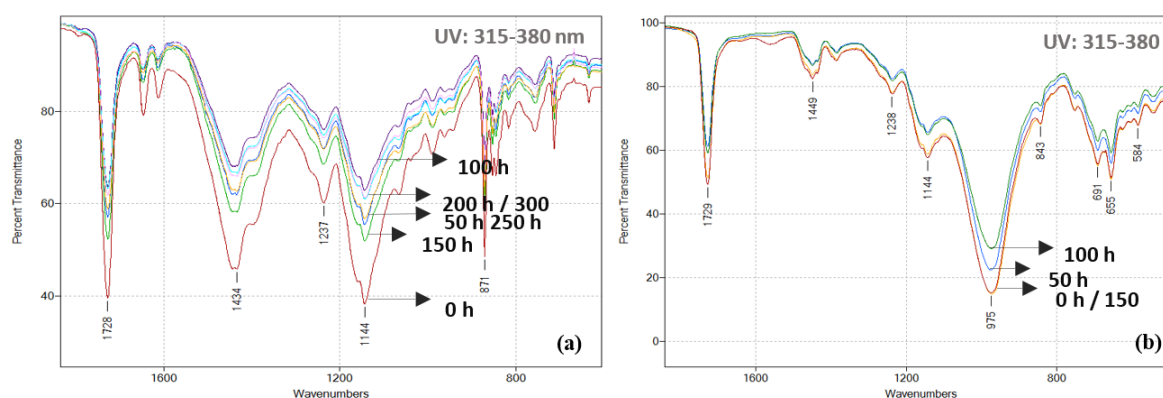


Fig. 4 Detalii spectrale ce sugerează pe baza suprapunerilor benzilor de absorbție un posibil fenomen de resetare a procesului de îmbătrânire pentru expunerea prelungită a probelor: (a) proba P16, (b) proba P7

Pentru analiza modificărilor conformaționale a fost calculată variația indusă cu timpul de îmbătrânire la nivelul ariei benzilor asociate vibrațiilor de alungire CH din regiunea $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, vibrațiilor de alungire asociate grupărilor ester ($-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}-$) din regiunea 1238 cm^{-1} , respectiv

vibrațiilor de alungire ale grupărilor —C—C(=O)—O din regiunea 1144 cm^{-1} . Tendința generală observată la nivelul setului de date, la pragul de 300 h de expunere, punctează o diminuare la nivelul ariei benzilor luate în calcul, fenomen accentuat în cazul expunerilor sub 300 nm . Corelarea datelor cu aspectele morfologice observate în spectru indică extinderea structurilor amorfе existente la nivelul lanțului polimeric.

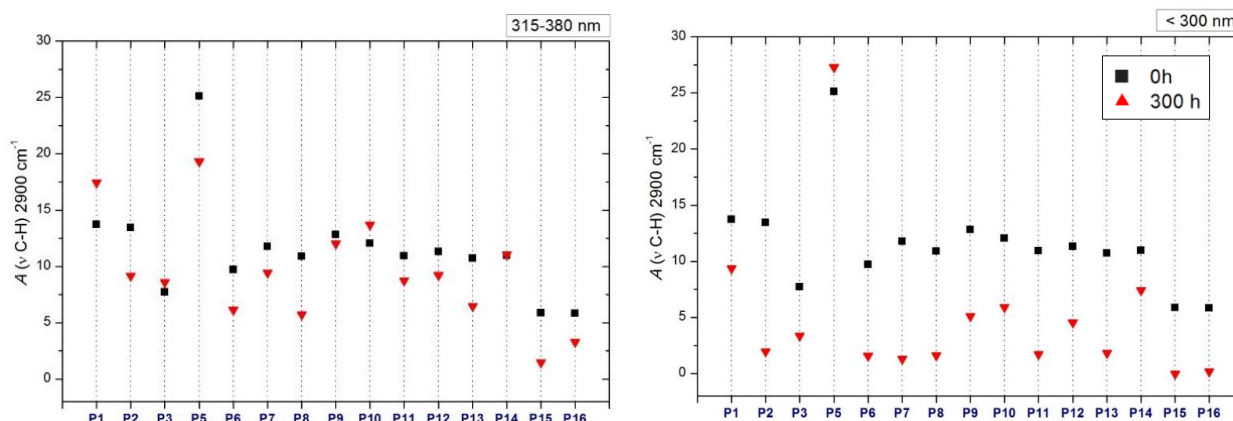


Fig. 5 Variația înregistrată după 300 de ore de expunere la nivelul vibrațiilor $\nu(\text{C-H})$ din regiunea 2900 cm^{-1} în cazul setului de vopsele acrilice îmbătrânite

Concluzii

Analiza datelor experimentale înregistrate în cazul probelor îmbătrânite a evidențiat în cazul vopselelor acrilice testate un comportament similar cu cel al materialelor vitroase, unde îmbătrânirea fizică poate fi considerată o reorganizare structurală lentă, funcție de timp, spre starea amorfă de echilibru metastabil. Din punct de vedere calitativ datele FTIR obținute punctează alterări ale geometriei de împachetare a lanțurilor determinată în general de tranziții de fază. A fost arătat faptul că efectele induse prin îmbătrânire depind atât de istoria termică a polimerului cât și de stresul indus experimental pe măsură ce îmbătrânirea are loc. Investigarea timpilor de relaxare la praguri succesive de expunere a evidențiat o dinamică de relaxare ce scade progresiv cu timpul de îmbătrânire, respectiv resetarea procesului de îmbătrânire pentru expunerea prelungită a probelor.

Descrierea și evaluarea efectelor îmbătrânirii fizice prezintă dificultăți majore prin prisma complexității date de caracterul neliniar al proceselor ce au loc, respectiv al dinamicii de relaxare ce urmează o funcție de tip Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

Termenul de semnătură spectrală trebuie reevaluat în cazul materialelor polimerice, spectrul înregistrat pentru astfel de materiale fiind o semnătură univocă specifică pentru momentul și condițiile de înregistrare. Cu alte cuvinte, spectrul de vibrație al unui material polimeric va fi dat de benzile de absorbție caracteristice grupărilor moleculare constituente *aflate în starea fizică și morfologică de la momentul achiziției spectrului*, la care se sumează efectele datorate tehnicii de preparare a probei, respectiv tehnicii de achiziție.

3.3.2 Aspecte ce vizează îmbătrânirea chimică

Modificările induse la nivel chimic au fost evaluate prin comparația directă a spectrelor IR înregistrate înainte și pe durata expunerilor sub radiație UV. Pornind de la modificările observate în spectru, se remarcă o dinamică de degradare relativ similară în cazul tuturor seturilor de vopsele acrilice îmbătrânite, indiferent de natura pigmentului din formulare. Similaritatea spectrelor înregistrate la nivelul probelor investigate sugerează desfășurarea unor mecanisme înrudite de îmbătrânire la nivelul liantului acrilic. Sub aspectul regimurilor de iradiere, se observă răspunsul apropiat al probelor expuse sub radiație UV cu λ în intervalul $300\text{--}380\text{ nm}$, comparativ cu probele expuse sub $\lambda < 300\text{ nm}$, în cazul din urmă fiind înregistrată o rată de degradare mult mai accentuată.

Evoluția elementelor spectrale pe durata experimentelor de îmbătrânire accelerată evidențiază desfășurarea mai multor procese de alterare ce afectează structura polimerică a liantului acrilic. Principalele elemente spectrale observate sunt:

- amplificarea absorbțiilor din regiunea hidroxil ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) asociată cu formarea de noi grupări —OH ;
- diminuarea progresivă a benzilor de absorbție asociate vibrațiilor de alungire C-H (alifaticе) din regiunea $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, respectiv o deplasare ușoară a poziției acestora spre numere mai mari de undă;

- diminuarea progresivă a benzii carbonil (peak centrat la 1730 cm^{-1}) și lărgirea simetrică a acesteia;
- diminuarea generală a benzilor de absorbție asociate polimerului și pierderea elementelor spectrale din regiunea de fingerprint la praguri înalte de expunere.

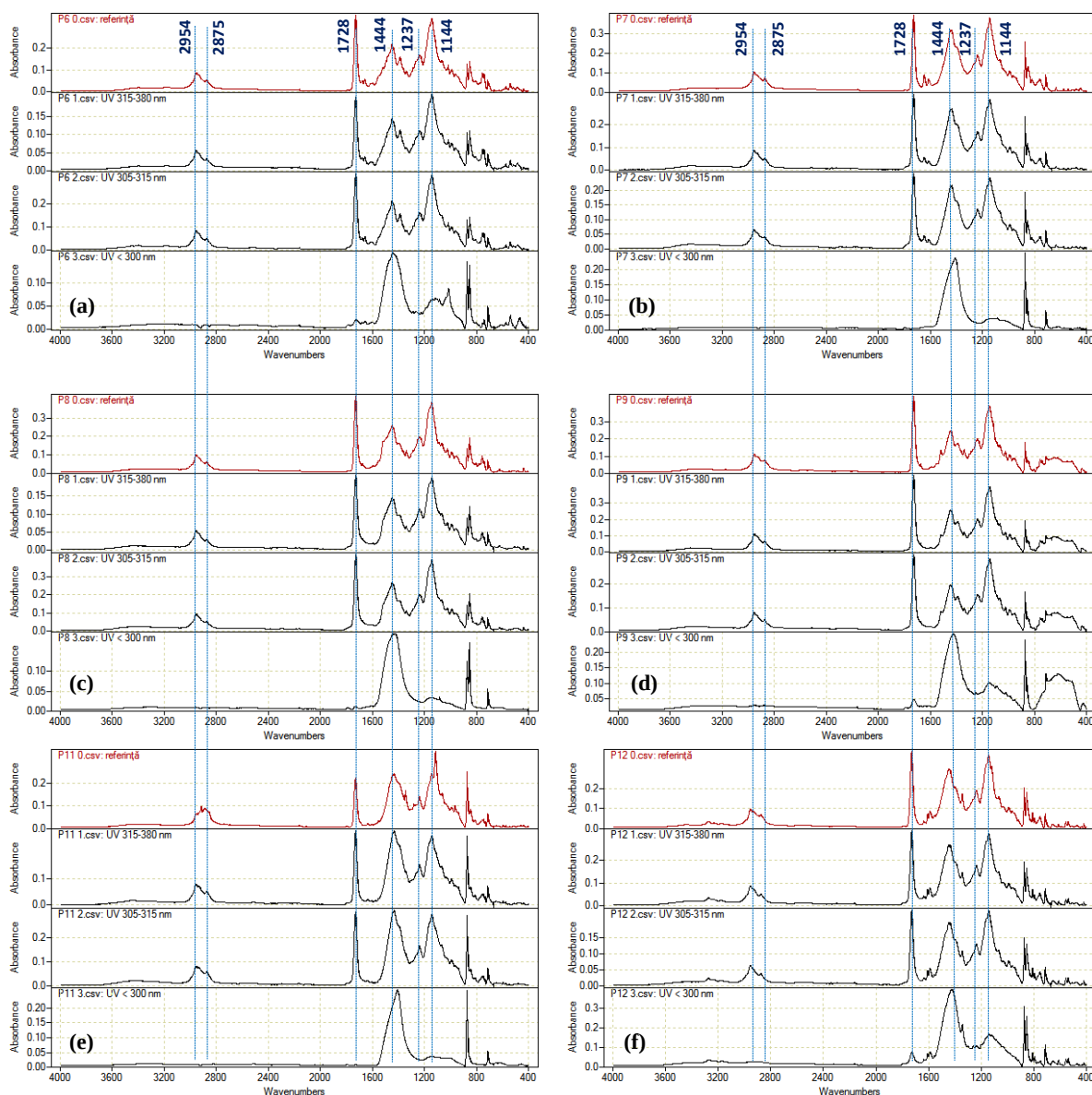


Fig. 6 Datele FTIR înregistrate la pragul final (300 h) al expunerilor pe cele trei regimuri de iradiere, comparativ cu proba de referință – vopsele acrilice cu pigmenți organici în formulare:

(a) P6; (b) P7; (c) P8; (d) P9; (e) P11; (f) P12;

Datorită stabilității lor fotochimice, filerii minerali pot fi utilizați ca un standard intern întrucât nici o modificare la nivelul acestora nu este indusă în urma iradierii. Astfel, pentru evaluarea semicantitativă a efectelor de sciziune la nivelul lanțurilor polimerice din cadrul emulsiei acrilice, au fost calculate rapoartele de arie $A(\nu \text{ C-H}) / A(\nu \text{ CO}_3^{2-})$, $A(\nu \text{ C=O}) / A(\nu \text{ CO}_3^{2-})$, respectiv $A(\nu \text{ C-O}) / A(\nu \text{ CO}_3^{2-})$, corespunzătoare vibrațiilor de alungire CH din cadrul scheletului hidrocarbonat, vibrațiilor de alungire C-O, respectiv C=O prezente în cadrul grupărilor funcționale esterice ale polimerului, respectiv vibrațiilor de alungire ale grupărilor carbonat din cadrul carbonatului de calciu utilizat ca filer mineral (Domenech-Carbo, 2011). Valorile obținute evidențiază tendința generală de diminuare a raportului de arie liant/filer în cazul majorității probelor analizate.

La nivelul emulsiei acrilice se observă pe baza datelor înregistrate derularea unor reacții complexe, cu implicarea catenelor laterale, având ca rezultat pierderea grupărilor CH_3 , respectiv diminuarea benzii carbonil. Pentru cuantificarea acestor procese au fost integrate ariile corespunzătoare vibrațiilor de alungire asociate grupărilor CH_3 din regiunea $3000 - 2900\text{ cm}^{-1}$, respectiv a vibrațiilor de alungire asociate grupărilor C=O din intervalul $1740 - 1714\text{ cm}^{-1}$. Datele înregistrate evidențiază o cinetică de reacție complexă, neuniformă, ce sugerează desfășurarea concomitentă a mai multor procese.

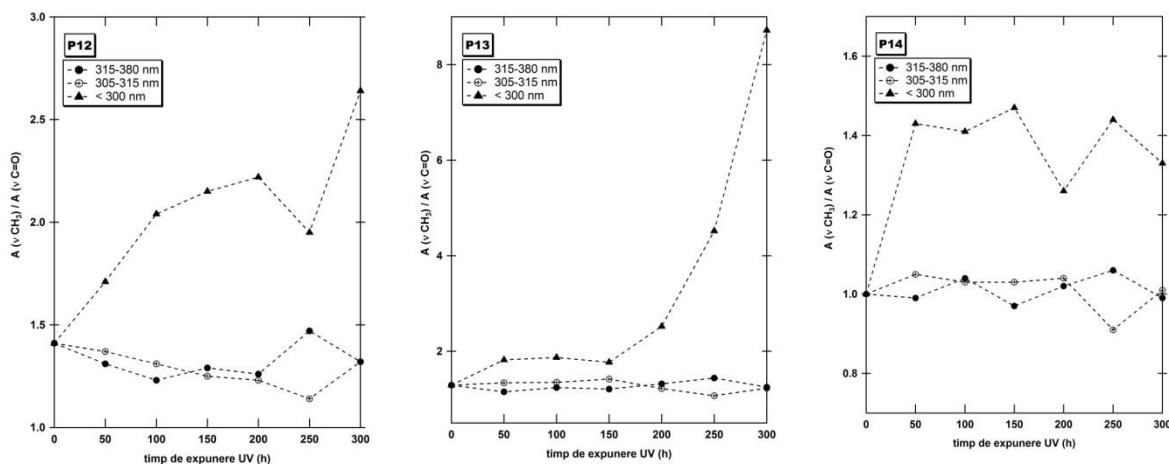


Fig. 7 Modificările înregistrate la nivelul principalelor benzi de absorbție asociate liantului acrilic funcție de timpul de expunere – vopsele cu pigmenți organici în formulare

Analiza spectrală a regiunii carbonil e problematică, modificările înregistrate la nivelul grupărilor carbonil fiind iregulare pe durata expunerilor sub radiație UV. Aceste modificări neuniforme au cel mai probabil la bază reacții complementare: pe de o parte pierderea grupărilor ester, iar pe o a doua direcție procese de oxidare cu formarea de noi specii carbonil.

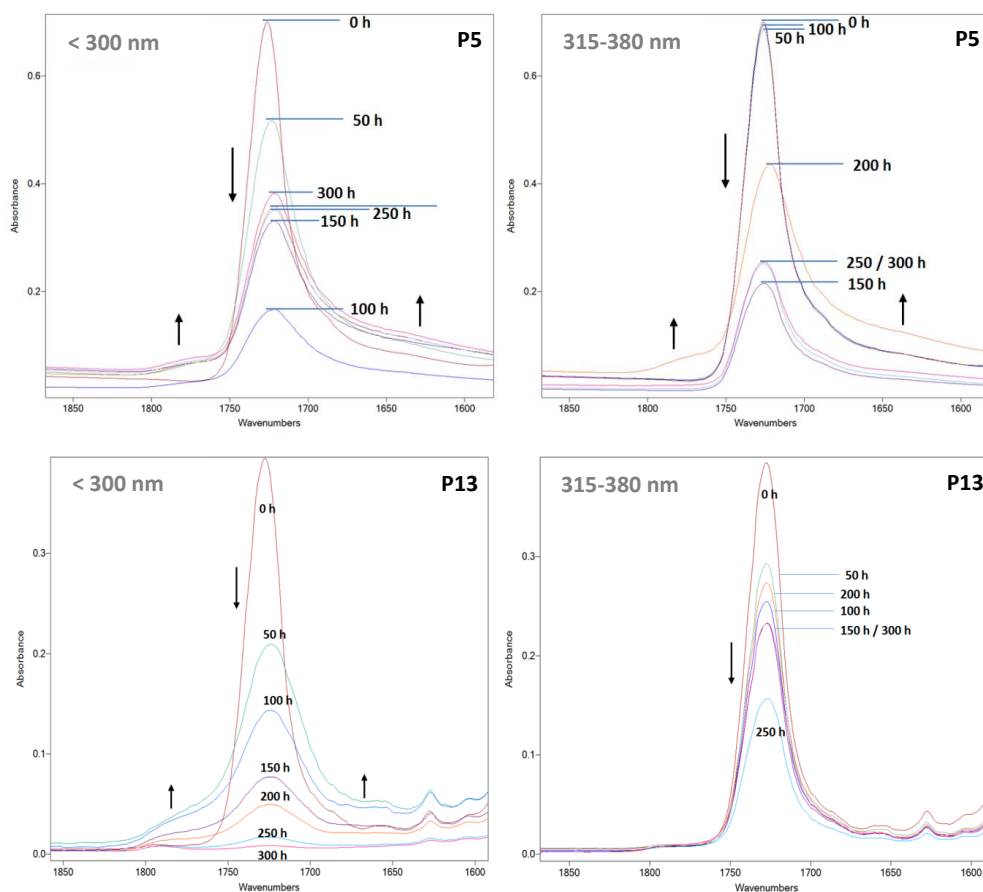


Fig. 8 Detalii spectrale regiunea carbonil – probele P5, P13

Influența condițiilor de îmbătrânire. Specificitatea lungimii de undă

Se observă în funcție de sursa de iradiere utilizată în cadrul testelor de îmbătrânire rate extrem de diferite ale proceselor de degradare. Pentru expuneri sub radiație de energie înaltă (UV sub 300 nm) principalele reacții induse vor fi cele homolitice la nivelul tuturor legăturilor implicate, fapt ce va determina fragmentarea relativ rapidă a structurii polimerice (Melo, 1999).

În cazul probelor expuse sub radiație UV cu spectru larg (305-380 nm) se înregistrează la pragurile inițiale de expunere o amplificare ușoară a regiunii carbonil ce ar putea indica derularea unor procese moderate de oxidare. Comparativ cu probele expuse sub radiație UV de energie înaltă, pentru aceleași praguri inițiale, amprenta generală a probelor investigate este însă preponderent păstrată.

Influența componentelor din formulare

• Efectul pigmentilor

Se observă efectul particular al pigmentilor organici de sinteză în cadrul proceselor generale de degradare asociate liantului acrilic, pentru expuneri sub lungimi mici de undă efectul acestora fiind unul catalitic. Ținând cont de faptul că întregul set de probe testate a fost supus aceluiași protocol de îmbătrânire iar sub aspectul emulsiei acrilice probele prezintă aceeași structură, oxidarea preferențială cu formarea de noi specii în regiunea carbonil poate fi corelată efectului particular dat de natura celorlalte componente din formulare.

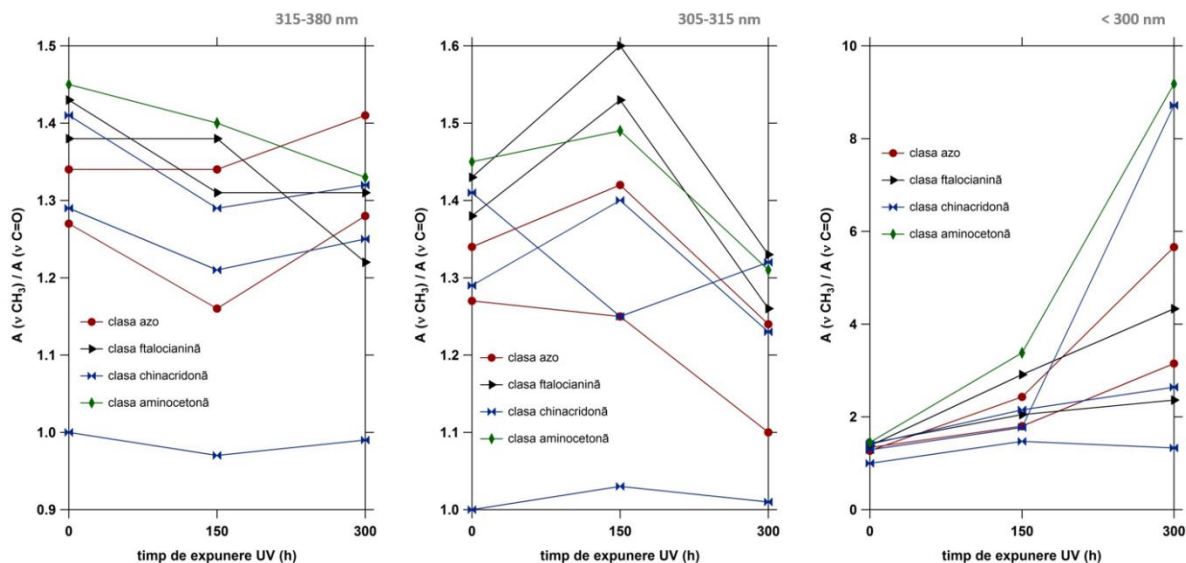


Fig. 9 Interacții liant-pigment. Dinamica principalelor benzi de absorbție asociate liantului acrilic comparativ pe cele trei regimuri de expunere UV (pigmenți organici)

• Efectul aditivilor

În timpul proceselor de îmbătrânire surfactanții segregază la nivelul suprafeței peliculei. Pentru o evaluare semi-cantitativă a acestui efect, a fost calculat raportul dintre aria peakului centrat la 1065 cm^{-1} (asociat surfactantului din formulare), respectiv peakul centrat la 1238 cm^{-1} (asociat emulsiei acrilice), raportul acestora fiind un indicator al concentrației de surfactant la suprafață (Chiantore, 2007). Datele obținute puntează o concentrație ridicată a surfactantului la suprafața peliculelor analizate cu precădere în cazul probelor expuse sub 300 nm comparativ cu celelalte două regimuri de îmbătrânire pentru care modificările induse sunt semnificativ mai mici. Analiza la praguri succesive de expunere puntează o evoluție neliniară ce poate fi corelată cu atingerea unui prag de dezintegrare, timpul de îmbătrânire fiind suficient de lung pentru ca moleculele de surfactant să sufere procese de degradare.

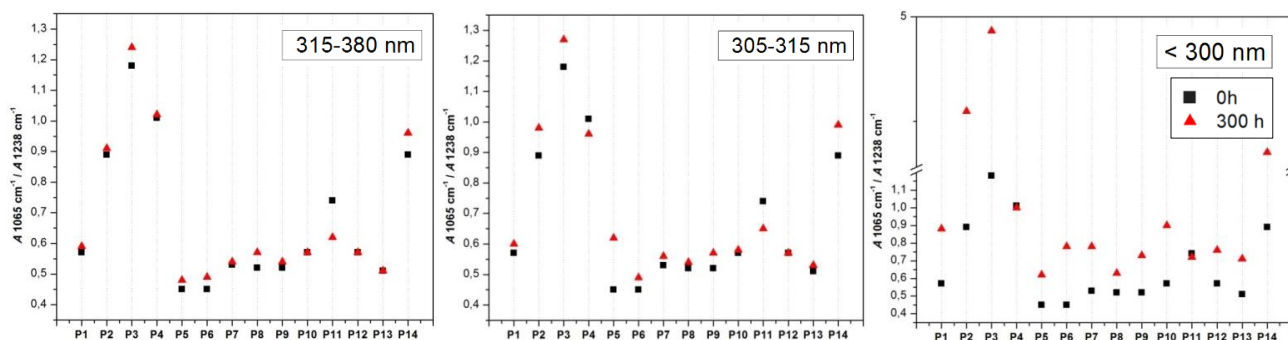


Fig. 10 Modificări la nivelul raportului $A(1065 \text{ cm}^{-1})/A(1238 \text{ cm}^{-1})$ ce indică concentrația de surfactant la suprafață

Aspecte privind stabilitatea cromatică

Modificări la nivelul coordonatelor de culoare CIE (L^* , a^* , b^*) au fost observate în majoritatea probelor analizate; aceste modificări sunt în mare parte asociate unui efect de decolorare la nivelul suprafeței peliculelor în urma proceselor de îmbătrânire induse. Tendința generală observată punctează o diminuare a valorii cromatice generale, rata și direcția acesteia fiind direct dependentă de foto-sensibilitatea fiecărui pigment. Coordonatele de culoare par a fi asociate modificărilor suferite de pigment în timp ce variația coordonatei de luminozitate oferă informații cu precădere sub aspectul modificărilor survenite la nivelul liantului.

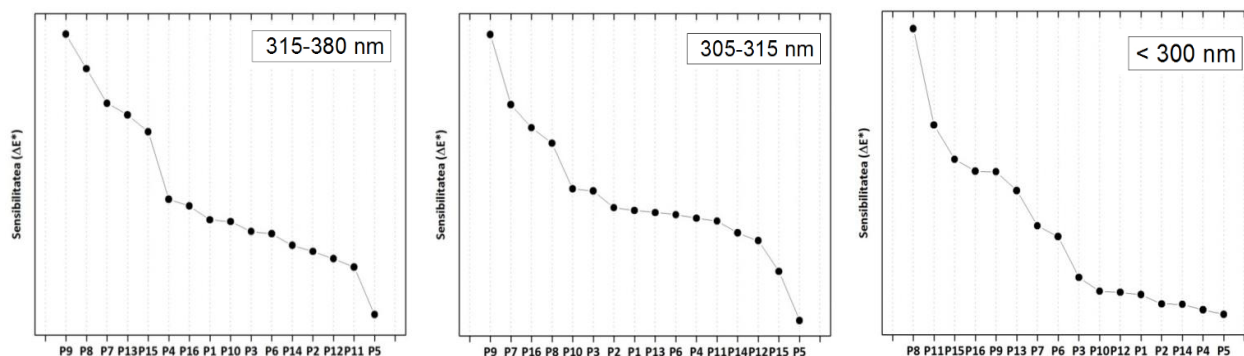


Fig. 11 Sensibilitatea (ΔE^*) înregistrată sub aspect cromatic la nivelul suprafeței vopselelor acrilice, comparativ pe cele trei regimuri de îmbătrânire UV, după 300 de ore de expunere

Concluzii

Datele FTIR înregistrate la nivelul vopselelor îmbătrânite prezintă o evoluție tipică a proceselor de fotodegradare întâlnite în cazul polimerilor acrilici. Cel mai evident aspect la nivelul spectrelor de absorbție este dat de variațiile oscilatorii în semnal a peakului carbonil - asociat pierderii grupărilor ester, respectiv formării de noi specii în urma oxidării. Diminuarea progresivă a benzilor din regiunea $1450-1470\text{ cm}^{-1}$ ar putea sugera abstracția hidrogenilor din cadrul grupărilor CH_2 prezente în scheletul polimeric de bază. O tendință oscilantă se înregistrează și în cazul benzilor din regiunea CH, respectiv a benzilor din regiunea C-O, acestea corelate mai mult proceselor de relaxare structurală. Majoritatea materialelor testate prezintă specificitate la lungimea de undă. Sub radiație UV cu λ în intervalul 300-380 nm procesele de fotodegradare ale lianților acrilici sunt semnificativ mai mici comparativ cu lungimile de undă sub 300 nm care vor genera efectele cele mai nocive în situația în care există și cromofori specifici capabili să absoarbă radiația. Pentru praguri înalte de expunere, în urma reticulării și fragmentării lanțurilor polimerice se generează un monomer (în general pentru λ sub 300 nm).

3.3.3 Prelucrări avansate de date. Analiza chemometrică a datelor FTIR

Utilizarea analizei PCA pe seturi mari de date spectrale a permis identificarea unor interacții specifice liant-pigment, pe baza scorurilor de împrăștiere din regiunea CH, respectiv carbonil. Interacții specifice liant-filer au putut fi de asemenea puse în evidență.

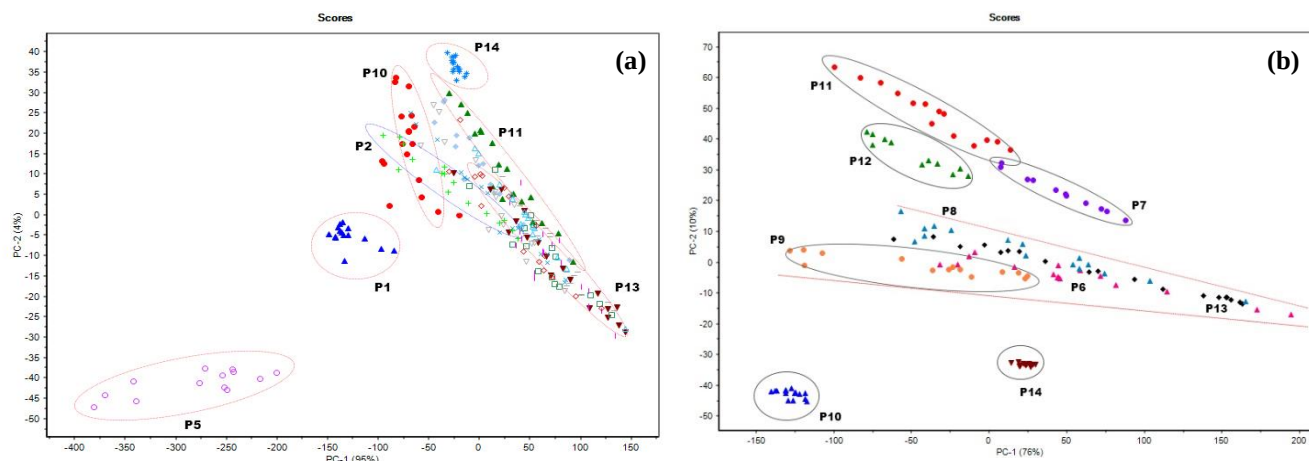


Fig. 12 Graficul de împrăștiere PC1 vs. PC2 a principalelor surse de variabilitate din setul de date analizat: (a) domeniul spectral $3100-2800\text{ cm}^{-1}$; (b) domeniul spectral $900-700\text{ cm}^{-1}$

Rezultatele indică faptul că modificările structurale în urma interacțiilor liant-pigment, respectiv liant-filer, sunt extrem de specifice, în sensul în care pentru anumite situații este posibilă gruparea și separarea probelor – fapt ce ar putea fi utilizat la dezvoltarea viitoare a unui model ce să asiste la discriminarea/identificarea unor probe necunoscute.

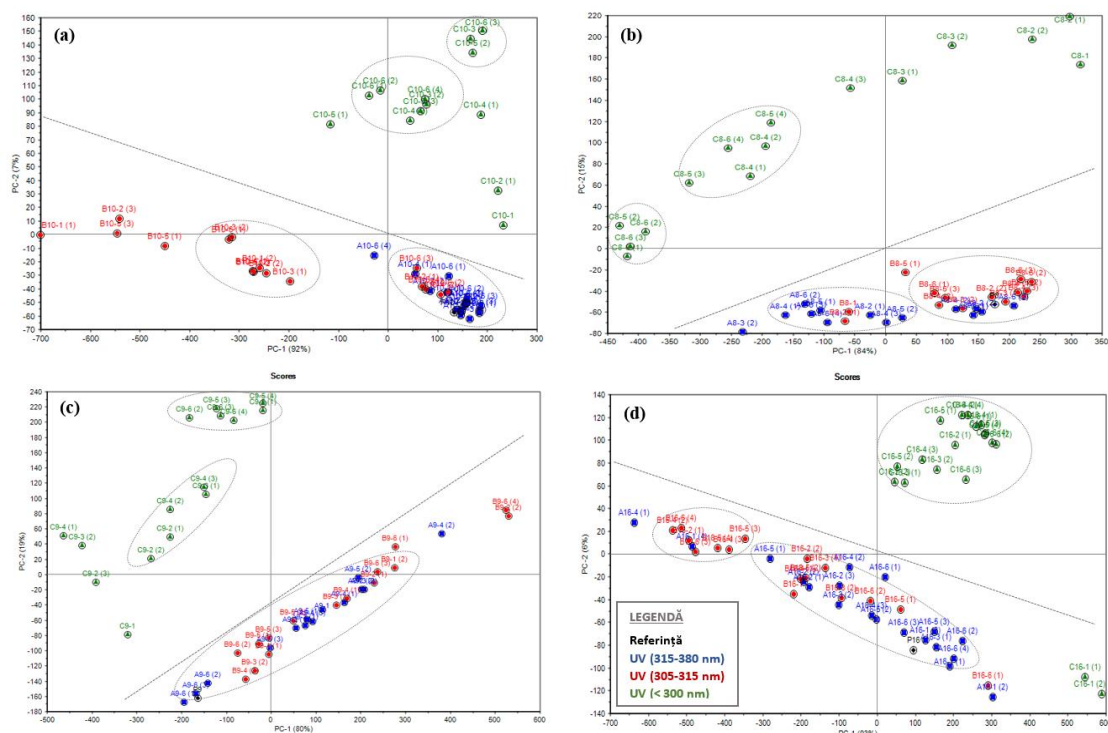


Fig. 13 Cinetica de reacție. Graficul de împrăștiere PC1 vs. PC2 a principalelor surse de variabilitate: (a) set probe P1 (PY42); (b) P8 (PY74) (c) P9 (PG7+PY74+PW6); (d) P16 (PB29+PB15+PW6); domeniu spectral 1200-400 cm^{-1}

Analiza PCA pe seturi de probe îmbătrânite indică existența unei corelații între gradul de împrăștiere al datelor și gradul de degradare asociat preponderent liantului acrilic, respectiv posibila influență a interacțiilor liant-pigment la nivelul dinamicii proceselor de degradare.

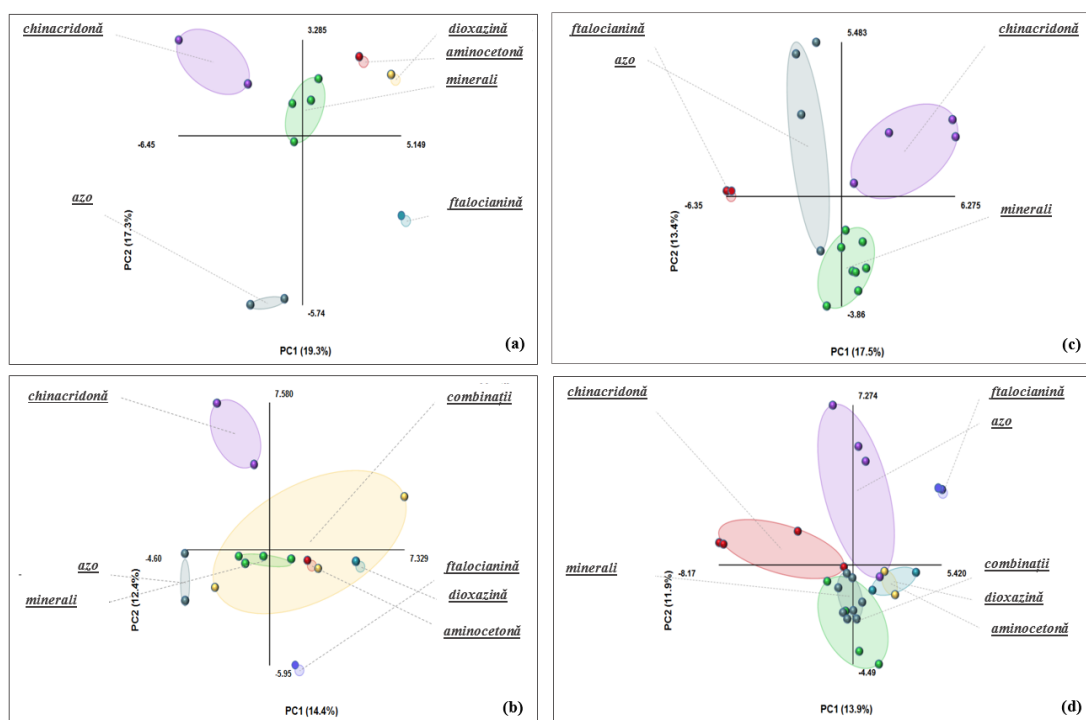


Fig. 14 Selecție a modelor de discriminare obținute în urma analizei PCA: (a-b) modele pe probe de referință; (c-d) modele pe probe îmbătrânite sub radiație UV

Scorurile mici generate în cadrul modelelor PCA testate privind gruparea și discriminarea probelor reflectă existența mai multor surse de variabilitate, respectiv complexitatea (eterogenitatea) setului de date. Chiar și pentru scoruri mici însă este posibilă în anumite cazuri o separare relativ bună a vopselelor testate funcție de clasa chimică a pigmentului din formulare atât în cazul probelor de referință (neîmbătrânite) cât și în cazul probelor îmbătrânite.

CAPITOLUL 4. ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN CONSERVARE ȘI RESTAURARE

4.1 MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN CONSERVARE

În prezent, printre cele mai întâlnite clase de materiale sintetice utilizate în domeniul conservării și restaurării obiectelor de artă putem menționa poliacrilicele, polivinilul, poliesterii, poliamidele, poliolefinele sau rășinile epoxi (Horie, 2010; Down, 1996; Asensio 2009).

4.2 REZULTATE EXPERIMENTALE

4.2.1 Aspecte privind identificarea rășinilor sintetice prin analiză FTIR

Spre deosebire de rășinile naturale (amestecuri complexe de multiple componente, impurități, etc.), rășinile de sinteză sunt relativ pure, această structură moleculară furnizând practic benzi intense, ascuțite, extrem de bine rezolvate în spectrul de absorbție IR. Din punct de vedere structural rășinile de sinteză sunt în general compuse din lanțuri lungi ce au la bază un număr relativ restrâns de grupări funcționale. În caracterizarea acestor clase de materiale vor trebui analizate toate regiunile spectrale iar o identificare clară trebuie să aibă la bază o verificare încrucișată a datelor.

4.2.2 Aspecte generale privind îmbătrânirea rășinilor testate

Aspectele generale observate în spectrele FTIR ale probelor îmbătrânite sunt:

- variații oscilatorii în semnal atât în regiunea CH cât și în regiunea carbonil, ce punctează efectul competitiv între diversele procese și mecanisme de îmbătrânire;
- amplificarea absorbțiilor din regiunea $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, specifică grupărilor hidroxil;
- lărgirea maximului carbonil (aspect corelat cu formarea unor compuși de degradare în urma unor reacții radicalice);
- formarea de noi benzi odată cu expunerea, preponderent peakuri centrate în regiunea carbonil asociate formării unor specii de oxidare;
- lărgirea progresivă a benzilor din regiunea de fingerprint concomitent pierderii unor elemente spectrale - aspect corelat cu o degradare accentuată la nivelul scheletului polimeric.

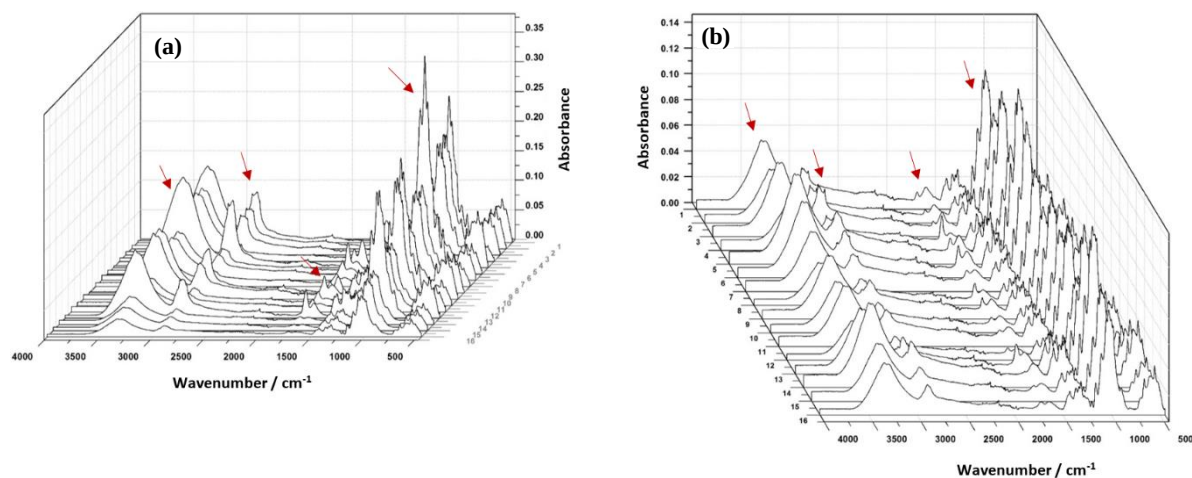


Fig. 15 (a) PEG 400 (b) PVA (K60). Spectrele FTIR înregistrate la praguri progresive de expunere: (1) probă de referință; (2-6) UV 315-380 nm; (7-11) UV 305-315 nm; (12-16) UV < 300 nm. Sunt marcate grafic modificările spectrale asociate principalelor grupări funcționale

Tabel 3 Benzi de absorbție IR utile în identificarea diverselor clase de rășini sintetice

Tipul de rășină sintetică	Benzile principale de absorbție IR utilizate în identificare
rășini acrilice (acriilați, metacriilați)	ν $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3-$ (2978, 2953, 2843 cm^{-1}) ν $\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$ (1742 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1453, 1381 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{O}_{\text{ester}}$ (1240, 1027 cm^{-1}) $\delta_{\text{în afara planului}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1168 cm^{-1}) $\delta_{\text{de balans}}$ $-\text{CH}_2-$ (756 cm^{-1})
rășini epoxi	ν $\text{O}-\text{H}$ (3450 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{H}_{\text{aromatic}}$ (3067, 3030 cm^{-1}) ν $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3-$ (2934, 2869 cm^{-1}) ν $\text{C}=\text{C}_{\text{aromatic}}$ (1610, 1509 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1458, 1384, 1362 cm^{-1}) $\nu_{\text{antisimetrică}}$ $-\text{O}-\text{CH}_2-$ (1249, 1038 cm^{-1}) $\delta_{\text{în afara planului}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1184, 1112 cm^{-1}) $\delta_{\text{în afara planului}}$ $\text{C}-\text{H}_{\text{aromatic}}$ (829 cm^{-1}) $\delta_{\text{de balans}}$ $-\text{CH}_2-$ (763 cm^{-1})
acetat de polivinil	ν $\text{O}-\text{H}_{\text{polimeric}}$ (3450 cm^{-1}) ν $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3-$ (2983, 2940, 2836 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{O}$ (1738 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1444, 1373 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{O}_{\text{acetat}}$ (1265, 1031 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{O}_{\text{acrilat}}$ (1255, 1031 cm^{-1}) $\delta_{\text{în afara planului}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1167, 1112 cm^{-1}) $\delta_{\text{de balans}}$ $-\text{CH}_2-$ (737 cm^{-1})
etilen vinil acetat	ν $-\text{CH}_2-$ (2917, 2849 cm^{-1}) ν $\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$ (1736 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1467, 1375 cm^{-1}) ν $[\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}]$ (1242 cm^{-1}) ν $[-\text{O}-\text{C}-]$ (1024 cm^{-1})
rășini cetonice	ν $\text{O}-\text{H}_{\text{polimeric}}$ (3500-3200 cm^{-1}) ν $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3-$ (2934, 2853 cm^{-1}) ν $\text{C}=\text{O}_{\text{cetone}}$ (1705 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1450 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{O}-\text{H}$ (1253 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{O}_{\text{hidroxi}}$ (1058 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{C}$ (960 cm^{-1})
polietilenglicoli	ν $\text{O}-\text{H}$ (3630, 3557, 3500 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{H}$ (2885, 2856 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1470 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{O}-\text{H}$ (1351 cm^{-1})
carboximetilceluloză	ν $\text{N}=\text{O}$ (1556 cm^{-1} , 1389 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{O}-\text{H}$ (1128 cm^{-1})
ceară microcristalină	$\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1462 cm^{-1}) $\delta_{\text{în plan}}$ $\text{C}-\text{H}$ (1378 cm^{-1}) ν $\text{C}-\text{C}$ (732 cm^{-1})

Concluzii

Analiza materialelor de generație nouă dedicate intervențiilor de conservare și restaurare se impune ca o necesitate reală, problematica identificării de material fiind accentuată cu precădere în cazul lucrărilor de artă modernă ce au practic la bază aceeași clasă de materiale sintetice. Obiectivele studiului au fost axate cu precădere asupra capacității de identificare și discriminare prin analiză FTIR a variatelor clase de rășini sintetice, respectiv pe urmărirea modificărilor induse la nivelul amprenteii spectrale odată cu îmbătrânirea.

Deși complexe, spectrele FTIR ale rășinilor sintetice pot furniza informații relevante, analiza atentă a regiunii de fingerprint putând indica elemente spectrale de diagnostic. Atribuirea cu un grad ridicat de certitudine este posibilă mai ales în cazul absorbțiilor principale. Pentru probele complexe (amestecuri sau probe îmbătrânite) o identificare de material impune necesitatea rezolvării benzilor datorate multitudinii de compuși organici (și anorganici) prezenți. În cazul rășinilor de sinteză, vibrațiile de alungire C-C, respectiv vibrațiile de deformare C-H, importante în analiză și diagnoză, cad într-o

fereastră relativ îngustă ($1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), fapt ce determină adesea suprapuneri și/sau interferențe spectrale. Suplimentar, din perspectiva aplicațiilor practice datele experimentale subliniază în cazul soluțiilor de concentrație redusă dificultatea identificării benzilor de diagnostic datorită interferențelor de semnal cu substratul.

Din punct de vedere al conservării preventive este de notat faptul că răspunsul sub acțiunea radiației UV este selectiv și preferențial funcție de natura liantului polimeric din formulare. Îmbătrânirea fizică poate fi definită ca modificări generate în aranjamentul spațial al macromoleculelor și lanțurilor laterale. Aceste reorganizări structurale pot genera variate modificări la nivelul proprietăților termodinamice ce mai departe pot determina posibile modificări la nivelul solubilității sau al caracteristicilor optice, respectiv modificarea proprietăților mecanice ca spre exemplu flexibilitatea.

Modificările morfologice induse la nivelul suprafeței peliculei se corelează modificărilor observabile la nivelul structurii moleculare. Fotodegradarea materialelor testate determină apariția unei zone de oxidare la nivelul stratului superficial care, pe măsură ce degradarea scheletului polimeric are loc, generează eterogenități locale (concentrații ridicate de specii de oxidare) ce mai departe determină modificări în topografia straturilor superficiale. Tendința generală de diminuare a reflectanței (date spectrofotometrice), respectiv diminuarea intensității benzilor de absorbție IR, susțin creșterea rugozității suprafeței odată cu timpul de expunere și implicit a ratei de împrăștiere a radiației incidente.

Atât îmbătrânirea fizică cât și procesele de fotodegradare conduc spre pierderea elasticității consolidanților, în urma reticulării noi tensiuni fiind generate în substratul pe care aceștia sunt aplicați, fapt ce poate determina apariția de micro-fisuri la nivelul suprafeței. Impuritățile prezente în formulare, respectiv aditivii, pot funcționa ca centri de absorbție UV și deci ca inițiatori ai proceselor de degradare. Un anume produs poate fi așadar instabil ca un efect direct al componentelor minoritare înglobate în formulare, și nu în mod necesar al componentei polimerice de bază. Similar vopselelor acrilice testate, rata proceselor de degradare atinge un peak în cadrul expunerilor sub radiație UV cu lungimi mici de undă. Chiar dacă estetic-vizual, probele iradiate UV nu prezintă la praguri joase de expunere semne de alterare, analiza moleculară punctează o cinetică de reacție bogată, modificările spectrale fiind atribuite mai multor procese ce rulează simultan – ruperi de lanț, procese de reticulare, procese oxidative cu formarea de noi specii chimice. Parte din aceste aspecte pot rămâne ascunse întrucât aceste modificări nu se manifestă din start la nivel optic sau mecanic.

Din punct de vedere al fenomenului de îngălbenire, menționăm faptul că acesta este de natură oxidativă, cu formare de cromofori, reacție accentuată cu timpul de expunere. Formarea unor produși de reacție afectează solubilitatea și implicit reversibilitatea materialului, aspecte importante din punct de vedere al aplicațiilor practice.

CAPITOLUL 5. ANALIZA MECANISMELOR DE DEGRADARE ÎN POLIMERI NATURALI. STUDII DE CAZ

5.1 ANALIZA COMPARATĂ ÎN RAPORT CU TEHNICILE TRADIȚIONALE

5.1.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a materialelor picturale clasice

Pornind de la o serie de studii de caz, în acest subcapitol a fost realizată o analiză comparată a dinamicii de degradare într-o serie de polimeri naturali frecvent regăsiți la nivelul obiectelor de artă. Direcțiile de studiu au vizat analiza straturilor picturale îmbătrânite realizate în tehnici clasice, cu urmărirea capacității de identificare și discriminare a variatelor componente organice, respectiv identificarea unor markeri de îmbătrânire.

5.1.2 Rezultate experimentale

În cadrul analizei FTIR au fost urmărite pe lângă benzile caracteristice asociate fiecărui material în parte, o serie de benzi specifice considerate markeri de identificare (*Meilunas, 1990; Pilc, 1995; van der Weerd, 2005; Azemard, 2014*):

- 1778 cm^{-1} pentru identificarea prezenței uleiurilor sicative îmbătrânite;
- 1620 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1586 cm^{-1} atribuite acizilor carboxilici generați în urma reacțiilor desfășurate între liant (ulei) și pigmenții din formulare;
- 3500 cm^{-1} (compuși hidroxi), respectiv 1776 , 1734 și 1714 cm^{-1} (specii carbonil), compuși de degradare datorăți oxidării trigliceridelor;
- 3289 , 3080 , 1654 , 1539 cm^{-1} în cazul probelor îmbătrânite pe bază de gălbenuș de ou;
- 3525 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} ca indicator al formării alcoolilor secundari;

- 2940 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , dublet $1394\text{ cm}^{-1} / 1364\text{ cm}^{-1}$, 1246 cm^{-1} , elemente spectrale caracteristice prezenței rășinilor naturale.

Analiza lianților unor icoane pe suport de lemn

Studiul prezintă preponderent rezultatele obținute în urma investigațiilor realizate pe două icoane lipovenești încadrate istoric perioadei de sfârșit de sec. XIX – început de sec. XX. În cazul ambelor icoane a fost identificată prezența vibrațiilor de alungire N-H (peak la 3289 cm^{-1}), respectiv benzi caracteristice structurilor amidă I și II – peakuri centrale la 1654 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} – ce indică utilizarea unui liant proteic, cel mai probabil gălbenuș de ou (*Pilc*, 1995). Scindarea benzi amidă II – observabilă prin prisma dubletului de la 1539 cm^{-1} , respectiv 1512 cm^{-1} – este un efect posibil datorat influenței pigmentilor asupra structurii terțiare a proteinelor.

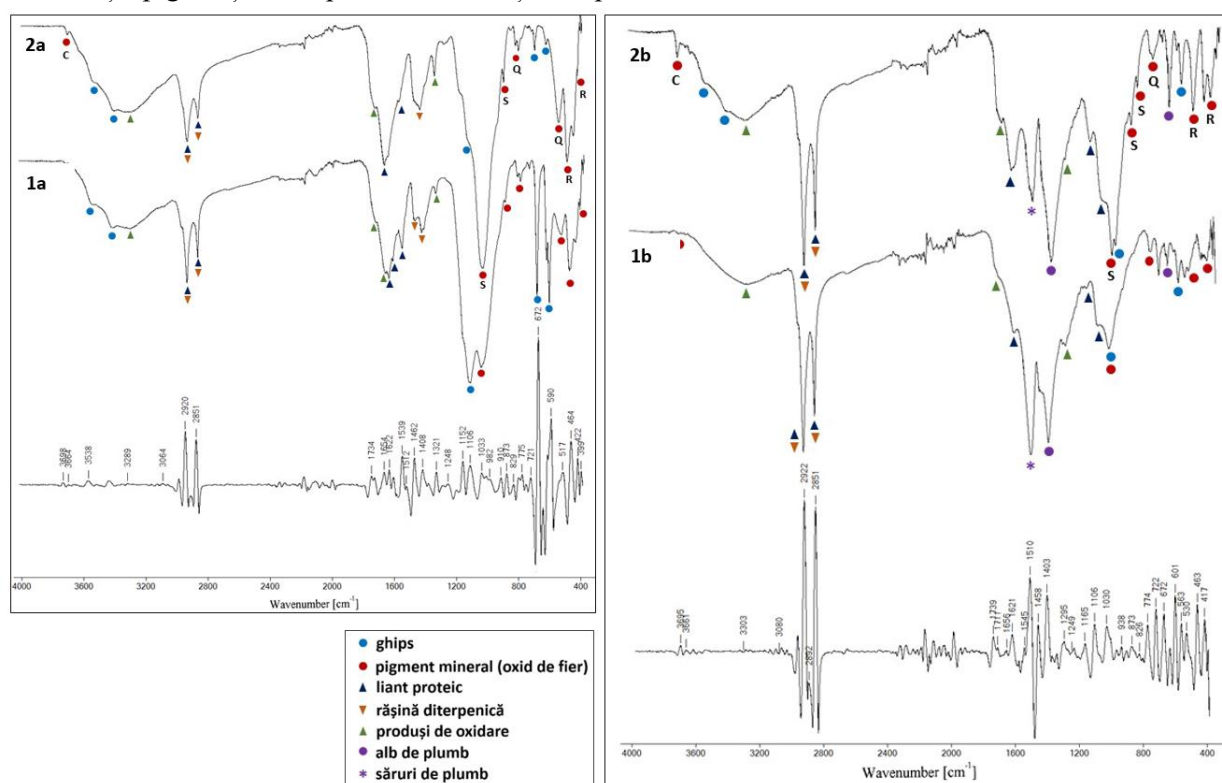


Fig. 16 Detalii spectrale asociate straturilor picturale analizate. Se remarcă similaritatea ridicată a datelor înregistrate la nivelul celor două icoane. În cazul pigmentilor minerali absorbțiile asociate diverșilor compuși sunt notate după cum urmează: minerale argiloase (C), silicați (S), cuarț (Q), oxizi de fier (R)

Materiale organice ale unor picturi murale

Tabelul 4 prezintă rezultatele sintetizate obținute pe o serie de probe aparținând picturii interioare a Mănăstirii Tismana. Identificarea lianților este afectată nu doar de absorbțiile puternice datorate matricei anorganice ci și de maximele de absorbție ale altor componente organice ce pot fi prezente la nivelul suprafeței în concentrații ridicate. În cazul probelor cu conținut ridicat de ceară vegetală benzile din regiunea CH, respectiv absorbțiile din regiunea carbonil, apropiate ca poziționare de cele datorate uleiurilor sicative, nu permit decelarea în situațiile în care aceste două componente organice ar fi simultan prezente.

Caracterizarea straturilor picturale policrome din cadrul unor obiecte și bunuri istorice

Spectrele achiziționate la nivelul stratului de preparare sunt dominate de benzi de absorbție atribuite ghipsului, respectiv de benzi caracteristice atribuite carbonatului de calciu (Tabel 5). La nivelul stratului pictural, pe lângă absorbțiile caracteristice lianților organici, benzi de diagnostic atribuite albului de plumb au fost identificate la nivelul tuturor probelor investigate – peakuri observabile în jurul valorilor de 1390 , 830 , 690 , 678 cm^{-1} . Prezența uleiului sicativ a fost confirmată pe baza markerilor de îmbătrânire observați în majoritatea derivatelor spectrale ale probelor investigate – peak centrat la aprox. 1780 cm^{-1} , atribuit formării lactonelor și anhidridelor acide; peak la 1737 cm^{-1} , atribuit grupărilor ester; peakuri centrate la 1620 cm^{-1} , respectiv 1540 cm^{-1} , atribuite compușilor carboxilici rezultați în urma interacțiilor liant-pigment.

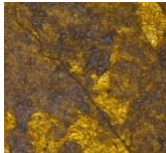
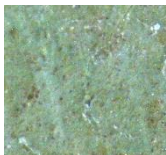
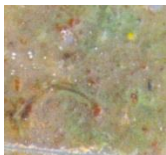
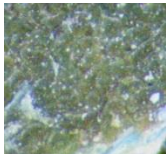
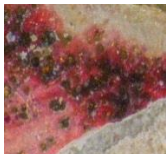
Tabel 4 Prezentarea sintetică a rezultatelor obținute la analiza probelor aparținând picturii interioare a Mănăstirii Tismana

Nr. crt.	Descrierea probei	Elemente identificate (XRF)*	Benzi IR (cm ⁻¹)**
1	perete est, registrul: <i>Imnul Acatist</i> ; scena: <i>Buna vestire</i> ; zona superioară, fond verde, zonă de retuș	Ca (ma), Fe (mi), Zn, Si, Cu, K, Ba, S, Mn, Pb, Al, Sr, P, Ti (tr)	• 2515(w), 1796 (w), 1425(b), 871(s), 786(w), 712(s) → carbonat de calciu • 1635(w), 1431(w), 1023(b), 445(m) → pigment mineral (verde de pământ) • posibil urme de sulfat de bariu și oxid de zinc; peakurile lărgite nu permit o diferențiere clară a benzilor IR din regiunea de fingerprint (1500-400 cm⁻¹)
2	perete est, registrul: <i>Imnul Acatist</i> ; scena: <i>Buna vestire</i> ; zona superioară, portret înger	Ca (ma), Zn, Ba, Fe (mi), Al, Si, Mn, S, Cu, Sr, Pb (tr)	• 2954 (w), 2915(s), 2848(s), 1735(m), 1472(m), 1462(m), 1376(m), 1309(w), 1287(w), 1265(w), 1243(w), 1219(w), 1194(w), 1169(m), 956(w), 846(w), 729(w), 719(s) → ceară vegetală • 2515(w), 1797 (w), 1425(b), 871(s), 796(w), 718(s) → carbonat de calciu • 1472(s), 1463(s), 1414(s), 1098(w), 956(w), 848(w), 749(w) → azurit • 1639(b/w), 1028(b/m), → urme de ocru • posibil urme de alb de zinc, respectiv sulfat/carbonat de bariu
3	perete est, registrul IX: <i>Sinaxar</i> ; scena: <i>Buna vestire</i> ; zona superioară, fond verde, zonă de retuș	As, Cu (ma), Zn, Fe, Ca, Ba (mi), Mn, Sr, S (tr)	• 3390(b), 2917(m), 2849(m), 1734(w), 1452(m), 1170(m), 982 (m) → ulei de în • 3450(b), 1620(m/b), 1420 (w/b), 871(w), 650-400(m) → pământ verde • 1553(s), 1451(s), 1419(w), 1032(w), 817(m), 764(s), 691(w), 637(s) → verde smarald • posibil urme de alb de zinc, regiunea 500-400 cm⁻¹
4	perete est, registrul: <i>Imnul Acatist</i> ; scena: <i>Buna vestire</i> ; zona superioară, portret înger	Ca (ma), Fe, Zn, Ba, Cu, Pb (mi), Si, S, K, Ti, Mn, Hg, Sr (tr)	• 2954 (w), 2915(s), 2848(s), 1735(m), 1472(m), 1462(m), 1376(m), 1309(w), 1287(w), 1265(w), 1243(w), 1219(w), 1194(w), 1169(m), 956(w), 846(w), 729(w), 719(s) → ceară vegetală • 2515(w), 1797(w), 1425(b), 871(m), 796(w), 718(s) → carbonat de calciu • 1633(w), 1430(b), 1020(w), 470(w) → pigment mineral (verde de pământ)

* elemente majoritare (ma), elemente minoritare (mi), elemente în urmă (tr)

** notația benzilor IR: bandă de intensitate medie (m), bandă slabă (w), bandă intensă, ascuțită (s), bandă îngustă (n), bandă lărgită (b), bandă sub formă de umăr (sh)

Tabel 5 Prezentarea sintetică a rezultatelor obținute la analiza probelor provenind din straturile picturale ale unui clavecin francez de secol XVIII

Nr. crt.	Descrierea probei	Microfotografie	Aria investigată	Componente identificate* în urma analizei FTIR
1	strat pictural cu foiță metalică		preparație strat pictural	<u>alb de plumb</u> , ghips, urme liant organic alb de plumb, ghips, <u>pigment mineral</u> , <u>liant organic puternic oxidat</u>
2	strat pictural, fond verde pal		preparație strat pictural	<u>alb de plumb</u> , <u>ghips</u> , liant organic puternic oxidat <u>alb de plumb</u> , ghips, pigment mineral, liant organic puternic oxidat
3	strat pictural, fond ocru cu verde/bleu		preparație strat pictural	<u>alb de plumb</u> , ghips, urme liant organic alb de plumb, ghips, <u>liant organic puternic oxidat</u> , pigment mineral
4	strat pictural, fond verde-gălbui		preparație strat pictural	<u>carbonat de calciu</u> , urme liant organic carbonat de calciu, <u>liant organic puternic oxidat</u> , pigment mineral
5	strat pictural, fond verde		secțiune	<u>carbonat de calciu</u> , urme liant organic, alb de plumb
6	strat pictural cu foiță metalică		preparație strat pictural	<u>carbonat de calciu</u> , urme liant organic carbonat de calciu, <u>liant organic puternic oxidat</u> , pigment mineral
7	strat pictural, fond roșu		preparație strat pictural	<u>carbonat de calciu</u> , urme liant organic <u>carbonat de calciu</u> , liant organic puternic oxidat, alb de plumb

* sunt evidențiate componentele majoritare ce domină spectrele FTIR

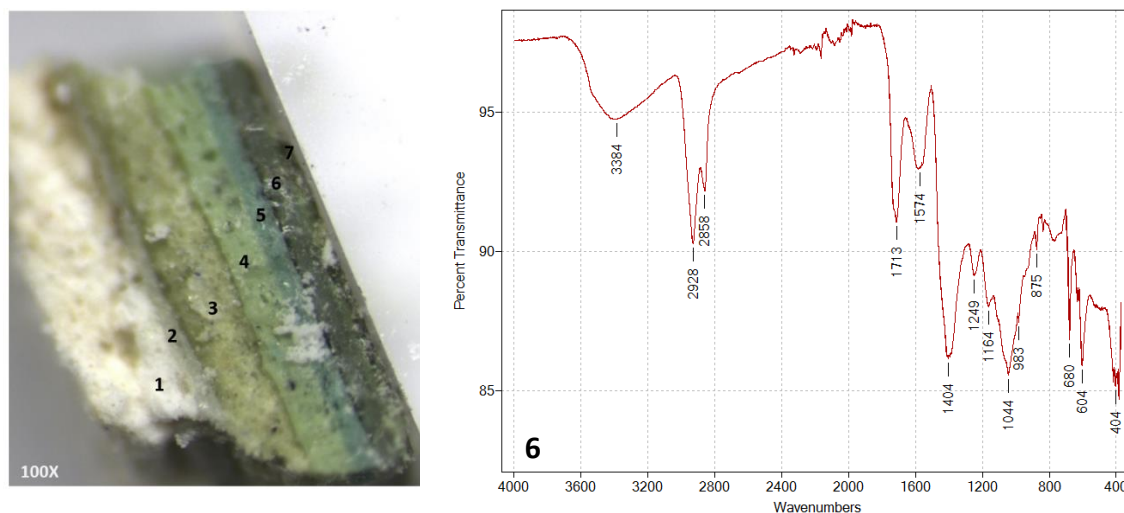


Fig. 17 Imagine în secțiune ce evidențiază existența unui sistem complex de preparare. Analiza succesivă a straturilor a permis decelarea componentelor prezente și atribuirea acestora straturilor individuale: (1) carbonat de calciu; (2) ghips cu alb de plumb; (3) alb de plumb; (4-5) pigment mineral; (6) rășină naturală și clei animal; (7) strat pictural

Concluzii

Ca o caracteristică generală, în cazul majorității probelor analizate, indiferent de natura acestora, se remarcă o matrice complexă, cu benzi de absorbție puternic lărgite în regiunea de fingerprint - efect direct al suprapunerilor spectrale, diversele componente prezente în probă având regiuni apropiate de absorbție. Pentru cea mai mare parte a probelor analizate, benzile specificate de literatura de specialitate ca markeri de identificare a prezenței uleiului îmbătrânit, respectiv a gălbenușului de ou îmbătrânit, sunt deplasate și/sau nu pot fi puse în evidență în cadrul spectrelor directe.

În cazul probelor puternic îmbătrânite, semnătura moleculară prezintă un răspuns complex dat de existența componentelor cu grade diferite de îmbătrânire. Pentru astfel de cazuri interpretarea trebuie să aibă în vedere analiza benzilor caracteristice asociate atât materialului de referință (neîmbătrânit) cât și celui îmbătrânit, respectiv repetarea analizelor în multiple puncte, probe din zone relativ apropiate putând avea spre exemplu grade diferite de oxidare ce vor genera detalii fine în spectru, îngreunând caracterizarea.

În cazul uleiului de in, o identificare exactă a acestuia va necesita implicit identificarea pigmentilor prezenți în cadrul probei analizate, prezența diverselor materii colorante având o influență specifică la nivelul chimiei și cineticii de degradare a uleiului, aspecte reflectate în spectru. Cele mai importante modificări la nivelul spectrelor de absorbție sunt lărgirea regiunii de absorbție asociată grupărilor carbonil ca urmare a formării de noi benzi în regiunea $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, respectiv formarea de săruri metalice – regiunea $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi pot fi evidențiate prin tehnici de îmbunătățire a rezoluției spectrale, profilul celei de a doua derivate a spectrului permițând rezolvarea acestor peakuri chiar și pentru situațiile în care în spectrul de bază nu sunt observate structuri fine și/sau benzi sub formă de umăr. Cu rare excepții această regiune nu este mascată de benzi datorate altor componente, fapt ce permite utilizarea acestor absorbții ca un criteriu în clasificarea și identificarea liantului.

La nivelul lianților s-a observat că mare parte din benzile de diagnostic dispar în urma proceselor de îmbătrânire iar după depășirea unui prag specific al proceselor de degradare o identificare exactă a materialelor organice nu mai este posibilă prin simpla analiză FTIR. Pentru situațiile deosebit de complexe tehnica va permite așadar în cel mai fericit caz punerea în evidență a claselor de compuși organici. Metode de îmbunătățire a rezoluției spectrale pot clarifica anumite situații iar în vederea reducerii gradului de incertitudine în atribuire se recomandă corelarea spectrului original cu derivata a doua a spectrului.

În cazul probelor complexe, multistrat, analiza ATR este limitată în sensul în care spectrele achiziționate vor reflecta caracteristicile chimice ale straturilor superficiale, compuși prezenți în straturile inferioare putând rămâne astfel neidentificați. Absorbțiile puternice și interferențele de semnal pot de asemenea să limiteze interpretarea în sensul mascării benzilor slabe asociate compușilor minoritari sau slabi absorbanți IR. Cuplarea datelor cu tehnici analitice complementare este adesea necesară pentru confirmarea anumitor situații particulare, în special sub aspectul pigmentilor constituenți.

5.2 STUDIUL MECANISMELOR DE OXIDARE ÎN FIBRE VEGETALE

5.2.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a fibrelor naturale

Datorită structurii lor interne, fibrele celulozice prezintă o anumită susceptibilitate în fața factorilor de stres - variații de temperatură și umiditate, radiație UV, agenți biologici, toate aceste influențe din mediu conducând spre modificări structurale. Fibrele/textilele îmbătrânite vor prezenta prin urmare caracteristici diferite (modificate), aspecte ce pot fi corelate cu mecanisme și procese caracteristice de degradare: oxidări, hidrolize, fragmentarea macromoleculelor, ruperea legăturilor intermoleculare (Garside, 2004).

5.2.2 Rezultate experimentale

Gradul de organizare structurală a fost evaluat prin calcularea indicelui de cristalinitate (TCI), a indicelui de ordonare laterală (LOI), respectiv a intensității legăturilor de hidrogen (HBI), valorile acestora fiind obținute cu ajutorul relațiilor:

$$TCI = \frac{A_{1372}}{A_{2900}}, \quad LOI = \frac{A_{1420}}{A_{896}}, \quad HBI = \frac{A_{3308}}{A_{1330}}$$

unde A_{1372} , A_{2900} , A_{1420} , A_{896} , A_{3308} , respectiv A_{1330} reprezintă intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare peakurilor din spectrele ATR centrate la valorile respective.

Datele obținute pot fi corelate unor procese de degradare specifice: sub regim de microclimat, evoluția parametrilor IR indică o ușoară depolimerizare, respectiv oxidarea regiunilor amorfe (Garside, 2004). Fenomene de foto-oxidare ușor mai accentuate sunt observate și în cazul probelor îmbătrânite sub radiație UV, mecanismele de degradare urmând o cinetică specifică funcție de lungimea de undă.

Concluzii

Datele FTIR obținute pe probele îmbătrânite au permis o interpretare la nivel calitativ a principalelor schimbări structurale, dar și punctarea unor detalii de finețe ce evidențiază gradul de ordonare, respectiv modificarea raportului indicilor de cristalinitate în cadrul acestor tipuri de materiale. A fost arătat faptul că evaluarea gradului de degradare în urma tratamentelor de îmbătrânire induse artificial impune o analiză particulară, funcție de natura factorilor de stres. Pentru pragurile înalte de expunere se evidențiază foto-oxidarea de suprafață a celulozei cu generarea de cromofori, dar și fenomene ce indică deshidratarea acidă.

5.3 ANALIZA DENATURĂRII COLAGENULUI

5.3.1 Aspecte introductive privind analiza FTIR a structurilor proteice

Gruparea peptidică, unitatea structurală repetitivă a proteinelor, determină nouă benzi caracteristice IR: amida A, amida B, amida I, II, ... VII. Reprezentative în semnătura spectrală IR a proteinelor sunt benzile asociate structurilor amidă I și II.

5.3.2 Rezultate experimentale

Pentru evaluarea ratei de denaturare a collagenului a fost calculată diferența în poziționare între benzile amidă I (peak la 1627 cm^{-1}), respectiv amidă II (maxim de absorbție centrat la 1538 cm^{-1}). Aspecte privind denaturarea collagenului sunt evidențiate și de creșterea contribuției date de proteinele neorganizate cu structură secundară (Kamińska, 1996) – bandă caracteristică de absorbție centrată la 1625 cm^{-1} , comparativ cu componenta elicoidală – maxim de absorbție la 1655 cm^{-1} . spectrale au fost puse în evidență prin rafinarea matematică a spectrului.

Concluzii

Modificarea cea mai semnificativă observabilă în spectrele FTIR este deplasarea benzii corespunzătoare amidei II de la 1550 cm^{-1} la 1538 cm^{-1} , această deplasare spre numere mai mici de undă fiind asociată conversiei collagenului în structura dezordonată specifică gelatinei. Utilizarea unor tehnici de îmbunătățire a rezoluției spectrale a permis extragerea unor informații referitoare la structura secundară a proteinelor și implicit a conformației locale a scheletului catenei polipeptidice. Sub aspectul dinamicii de degradare, procesul de denaturare a collagenului poate fi corelat unor modificări la nivelul legăturilor de hidrogen intramoleculare cât și unor posibile modificări la nivelul aminoacizilor constituenți ce destabilizează structurile ordonate.

CONCLUZII

C.1 CONCLUZII GENERALE

Studiile realizate în cadrul acestei teze punctează importanța cunoașterii formulărilor, complexitatea ridicată dată de caracterul multicomponent al acestor sisteme determinând dificultăți majore în sensul clasic la unui studiu de material. Rezultatele obținute au arătat că procesele de îmbătrânire induse în materialele picturale de generație nouă testate au loc printr-un cumul complex de procese fizice și reacții chimice care treptat afectează aspectul suprafeței picturale, morfologia peliculei și reactivitatea liantului polimeric.

Focalizând discuția asupra lianților pe bază de rășini sintetice, îmbătrânirea acestora poate fi văzută ca un proces de degradare dependent pe o parte de o serie de factori intrinseci – natura chimică a componentelor constitutive, respectiv de factorii externi și de interacția cu mediul și/sau cu alte materiale. Întrucât fiecare dintre componentele prezente în formulare prezintă propriile sale caracteristici, mecanismele specifice cât și rata de degradare sunt dependente de un cumul de variabile.

Experimental s-a observat că îmbătrânirea chimică a acestor sisteme polimerice include multiple mecanisme ce adesea se suprapun. Analiza datelor înregistrate a evidențiat în cazul proceselor de fotodegradare faptul că acestea urmează o funcție neliniară, situație explicată pe baza coexistenței unor reacții competitive cu energii de activare diferite. De asemenea, studiile de îmbătrânire au evidențiat importanța caracterului entropic al elasticității sistemelor polimerice în evaluarea proceselor de dinamică moleculară, un alt proces ce afectează materialele polimerice fiind reprezentat de îmbătrânirea fizică. Fenomen complex, îmbătrânirea fizică rezultă întrucât toate proprietățile dependente de temperatură se modifică abrupt în jurul valorii T_g . Mai mult decât atât, chiar și pentru temperaturi aflate sub T_g , proprietățile acestor clase de materiale continuă să se modifice pe perioade extrem de lungi, chiar dacă la o rată redusă – aspect corelat reorganizărilor la nivel molecular din regiunile caracterizate de un volum liber ridicat. Determinat termodinamic, fenomenul de îmbătrânire fizică nu poate fi stopat și este rareori reversibil datorită efectelor cumulate date de îmbătrânirea chimică. Toate aceste procese și mecanisme de degradare modifică amprenta spectrală a liantului de bază, care, chiar dacă își păstrează caracterul macromolecular, va prezenta caracteristici fizice și chimice diferite.

Metodologia ATR-FTIR adoptată asigură o caracterizare în detaliu a componentelor prezente cu limitări în ceea ce privește amestecuri de multiple componente cu absorbție în aceeași regiune spectrală. Tehnica permite discriminarea între diferitele clase de lianți organici dar nu și identificarea exactă a structurii lor chimice. Pentru probele complexe ce prezintă benzi de absorbție largite în regiunea de fingerprint, în sensul discriminării benzilor de absorbție a speciilor chimice prezente se impune o prelucrare avansată de date și/sau coroborarea datelor existente cu alte tehnici analitice.

Monitorizarea dinamicii de degradare în urma tratamentelor de îmbătrânire accelerată a evidențiat o vedere de ansamblu asupra proceselor, reacțiilor și modificărilor ce au loc în structura chimică și morfologică a acestor materiale. Analiza ATR-FTIR a permis evaluarea influenței diferitelor condiții de îmbătrânire asupra proprietăților acestor materiale și nu în ultimul rând corelarea rezultatelor înregistrate la nivel local cu modificările optice și structurale ce au loc la nivelul peliculei.

Procedura analitică a fost aplicată pe un set 150 de probe de laborator reprezentând vopsele pe bază de emulsie acrilică (80 de probe), respectiv consolidanți și adezivi polimerici (70 de probe). Studiul de cercetare a fost completat de o analiză comparată în raport cu tehnicile tradiționale, respectiv a dinamicii de degradare în compuși polimerici naturali.

C.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE

Pe direcția cercetării aplicate aportul original al autoarei poate fi sumarizat după cum urmează:

- Caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic a unei palete largi de materiale artistice de generație nouă (pe bază de rășini sintetice) printr-o metodă rapidă, eficientă și relativ ieftină;
- Proiectarea unui protocol de îmbătrânire și realizarea unor teste de lungă monitorizare în condiții prestabilite cu punerea în evidență a principalelor specii chimice implicate în reacție;
- Evaluarea impactului factorilor de stres prin proceduri de testare și analiză comparată a probelor;
- Analiza mecanismelor de degradare oxidativă asociate mai multor clase de rășini sintetice prin corelarea efectelor moleculare celor macroscopice observabile la nivelul suprafeței peliculei;
- Utilizarea tehnicilor chemometrice (analiza PCA) pe seturi largi de date cu evidențierea unor interacții specifice liant-pigment;

- Realizarea unei baze de date specializată pe vopsele acrilice, respectiv adezivi și consolidanți polimerici utilizați în practica curentă de conservare/restaurare ce conține spectre FTIR asociate atât probelor de referință (neîmbătrânite) cât și probelor îmbătrânite la diverse praguri de expunere sub acțiunea selectivă a factorilor de stres;

Pe direcția cercetării fundamentale rezultatele obținute punctează primele studii FTIR ce investighează îmbătrânirea fizică a sistemelor polimerice din cadrul materialelor picturale moderne cu punerea în evidență a unui comportament similar materialelor vitroase.

Fenomenul de îmbătrânire fizică a fost observat în cazul tuturor materialelor studiate în această lucrare - materiale picturale pe bază de rășini sintetice utilizate atât spre creație - vopsele acrilice, cât și în domeniul conservării/restaurării - adezivi și consolidanți polimerici. Întrucât acest proces afectează mobilitatea segmentelor polimerice, putem presupune că afectează/interferă și în cadrul proceselor de umflare și relaxare, respectiv în cadrul proceselor de foto-oxidare sau a reacțiilor de reticulare asociate unei palete largi de sisteme macromoleculare. Se atrage atenția așadar asupra importanței recunoașterii și diferențierii între procesele de îmbătrânire fizică și cele de îmbătrânire chimică ce afectează aceste tipuri de structuri pentru o evaluare corectă a distribuției și ratei proceselor de degradare.

Per ansamblu lucrarea aduce contribuții la mai buna cunoaștere a chimiei și stabilității în timp asociată acestor noilor clase de materiale picturale. Studiul și înțelegerea mecanismelor de degradare susține o practică conștientă a intervențiilor de restaurare, decizii mai informate putând fi luate. Nu în ultimul rând, rezultatele obținute susțin studiile de autentificare și datare indirectă, respectiv depistarea falsurilor de pe piața de artă, prin capacitatea de identificare a unor elemente spectrale de diagnostic chiar și în cazul probelor complexe, multicomponente.

C.3 PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Cercetările efectuate confirmă potențialul tehnicii ATR-FTIR în analiza materialelor picturale moderne, datele înregistrate și evaluările realizate fiind confirmate prin studii complementare apărute în literatura de specialitate în paralel desfășurării acestei teze.

Pe direcția proceselor și mecanismelor de degradare studiile sunt deschise în continuare cu atât mai mult cu cât noi polimeri sunt înglobați în formulările materialelor dedicate pieței artistice, și/sau materialelor dedicate procedurilor de conservare/restaurare.

Printre direcțiile de dezvoltare ce ar aduce un aport semnificativ înțelegerii dinamicii în timp a acestor sisteme, și implicit un aport la îmbunătățirea și rafinarea conștientă a procedurilor de conservare existente, menționăm:

- Aprofundarea aspectelor privind procesele de relaxare structurală;
- Extinderea studiului spre o analiză calitativă și cantitativă a proceselor de degradare prin complementarea cu tehnici conexe;
- Studiul modificărilor survenite la nivelul straturilor picturale moderne sub influența factorilor biologici, respectiv a poluanților de interior și exterior;
- Studiul modificărilor induse la nivelul proprietăților inițiale ale peliculei în urma intervențiilor specifice de conservare/restaurare;
- Studiul acestor clase de materiale în structuri complexe reprezentate de studii reale de caz (lucrări de artă);
- Maparea produșilor de degradare la nivelul straturilor picturale cu punerea în evidență a distribuției acestora în vederea optimizării procedurilor și tratamentelor de restaurare.
- Dezvoltarea tehnicii experimentale ATR-FTIR în sensul unui echipament portabil - prin fibră optică, operabil *in situ*, fără prelevare de probă.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- R.C Asensio, M.S.A. Moya, J.M. de la Roja and M. Gomez, "Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy", in *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **vol. 395**, no. 7, 2009, pp. 2081-2096.
- C. Azemard, C. Vieillescazes and M. Menager, "Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy", in *Microchemical Journal*, **vol. 112**, 2014, pp. 137-149.
- A. Blaga and C. Robu, *Tehnologia acoperirilor organice*, vol. I, Seria Tehnologie chimică, Editura Tehnică, București, 1981.
- O. Chiantore, "Characterization and Aging of Commercial Acrylic Resins", in *Extended Abstracts, Infrared and Raman Users Group Meeting*, The Getty Center, Los Angeles, 2002, pp.75–7.
- O. Chiantore and D. Scalarone, "The macro- and microassessment of physical and ageing properties in modern paints", in *Modern Paints Uncovered: Proceedings From the Modern Paints Uncovered Symposium May 2006*, eds. T.J.S. Learner, P. Smithen, J.W. Krueger and M.R. Schilling, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2007, pp. 96-104.
- O. Chiantore and A. Rava, *Conserving Contemporary Art: Issues, Methods, Materials, and Research* (first edition), Getty Conservation Institute, Santa Monica, 2013.
- A. Ciccola, M. Guiso, F. Domenici, F. Sciubba and A. Bianco, "Azo-pigments effect on UV degradation of contemporary art pictorial film: A FTIR-NMR combination study", in *Polymer Degradation and Stability*, **vol. 140**, 2017, pp. 74-83.
- S. Croll, "Overview of developments in the paint industry since 1930", in *Modern Paints Uncovered: Proceedings From the Modern Paints Uncovered Symposium May 2006*, eds. T.J.S. Learner, P. Smithen, J.W. Krueger, and M.R. Schilling, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2007, pp. 17-29.
- M.R. Derrick, D. Stulik and J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- M.M. Di Crescenzo, E. Zendri, M. Sanchez-Pons, L. Fuster-Lopez and D.J. Yusa-Marco, "The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions", in *Polymer Degradation and Stability*, **vol. 107**, 2014, pp. 285-293.
- M.T. Domenech-Carbo, A. Domenech-Carbo, J.V. Gimeno-Adelantado and F. Bosch-Reig, "Identification of synthetic resins used in works of art by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", in *Applied Spectroscopy*, **vol. 55**, no. 12, 2001, pp. 1590-1602.
- M.T. Domenech-Carbo, M.F. Silva, E. Aura-Castro, L. Fuster-Lopez, M.L. Martinez-Bazan, X. Mas-Barbera, M.F. Mecklenburg, L. Osete-Cortina, A. Domenech, J.V. Gimeno-Adelantado and D.J. Yusa-Marco, "Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films", in *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **vol. 399**, 2011, pp. 2921–2937.
- E. Donth, M. Beiner, S. Reissig, J. Korus, F. Garwe, S. Vieweg, S. Kahle, E. Hempel and K. Schroter, "Fine structure of the main transition in amorphous polymers: Entanglement spacing and characteristic length of the glass transition. Discussion of examples", in *Macromolecules*, **vol. 29**, no. 20, 1996, pp. 6589-6600.
- P. Garside and P. Wyeth, "Polarised ATR-FTIR characterisation of cellulosic fibres in relation to historic artefacts", in *Restaurator*, **vol. 25**, no. 4, 2004, pp. 249-259.
- M. Golden, "Basic Paint Research and Development", in *Extended Abstracts: The Fifth Annual Infrared and Raman Users Group Conference*, The Getty Center, Los Angeles, 2002, pp.84–86.
- P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd edition), Wiley-Interscience, 2007.
- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol II - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger Pub Co, 1991.

- V. Horie, *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings* (2nd edition), Routledge, New-York, 2010.
- E. Jablonski, T.J.S. Learner, J. Hayes and M. Golden, "Conservation concerns for acrylic emulsion paints: a literature review", in *Rev Conserv*, **vol. 4**, 2003, pp. 1-13.
- A. Kamińska and A. Sionkowska, "Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen", in *Polymer Degradation and Stability*, **vol. 51**, no. 1, 1996, pp. 19-26.
- T.J.S. Learner, "The Use of a Diamond Cell for the FTIR Characterisation of Paints and Varnishes available to Twentieth-Century Artists", in B. Pretzel (ed.), *Postprints: Infrared and Raman User's Group Conference*, Victoria and Albert Museum, London, 1998, pp.7-20.
- T.J.S. Learner, "A Review of Synthetic Binding Media in Twentieth-century Paints", in *The Conservator*, **no. 24**, 2000, pp.96-103.
- T.J.S. Learner, *Analysis of Modern Paints*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.
- J. Marontate, *Synthetic Media and Modern Painting: A Case Study in the Sociology of Innovation*, PhD Thesis, University of Montreal, Montreal, 1996.
- J.E.M. Maryse, *Application of FTIR Microscopy to Cultural Heritage Materials*, Universita di Bologna, 2009.
- R.J. Meilunas, J.G. Bentsen and A. Steinberg, "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy", in *Studies in Conservation*, **vol. 35**, no. 1, 1990, pp. 33-51.
- M.J. Melo, S. Bracci, M. Camaiti, O. Chiantore and F. Piacenti, "Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone", in *Polymer Degradation and Stability*, **vol. 66**, no. 1, 1999, pp. 23-30.
- A. Murray, C. Contreras de Berenfeld, S. Chang, E. Jablonski, T. Klein, M. Riggs, E. Robertson and A. Tse, "The Condition and Cleaning of Acrylic Emulsion Paintings", in *Materials Research Society Fall Meeting, Materials Issues in Art and Archaeology VI*, Boston 2001, II1.4, pp.1-8.
- R. Newman, "Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials", in *Journal of the American Institute for Conservation*, **vol. 19**, no. 1, 1979, pp. 42-62.
- R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Leugers (eds.), *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, vol. 1-4, Academic Press, San Diego, 1997.
- J. Pilc and R. White, "The application of FTIR-microscopy to the analysis of paint binders in easel paintings", in *National Gallery Technical Bulletin*, **vol. 16**, 1995, pp. 73-84.
- V. Pintus, S. Wei and M. Schreiner, "Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments", in *Microchemical Journal*, **vol. 124**, 2016, pp. 949-961.
- R. E. Robertson, R. Simha and J. G. Curro, "Free volume and the kinetics of aging of polymer glasses", in *Macromolecules*, **vol. 17**, no. 4, 1984, pp. 911-919.
- A. Sarmiento, M. Perez-Alonso, M. Olivares, K. Castro, I. Martinez-Arkarazo, L.A. Fernandez and J.M. Madariaga, "Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis", in *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **vol. 399**, no. 10, 2011, pp. 3601-3611.
- B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, London, 1998.
- L.C.E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier Science, 1980.
- S. Vahur, A. Teearu and I. Leito, "ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550-230 cm⁻¹ for identification of inorganic pigments", in *Spectrochimica Acta Part A*, **vol. 75**, no. 3, March 2010, pp. 1061-1072.
- J. van der Weerd, A. van Loon and J.J. Boon, "FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil", in *Studies in Conservation*, **vol. 50**, no. 1, 2005, pp. 3-22.
- T. Volintiru and G. Ivan, *Introducere în fizico-chimia polimerilor*, Editura Tehnică București, 1980.
- E. Willneff, S. Schroeder and B. Ormsby, "Spectroscopic techniques and the conservation of artists' acrylic emulsion paints", in *Heritage Science*, **vol. 2**, no. 25, 2014