TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise füüsika instituut

SIGNE VAHUR

FT-IR spektroskoopia võimalused ja piirangud kunstiobjektide uurimisel

Magistritöö

Füüsikalise ja analüütilise keemia erialal

Juhendaja: professor IVO LEITO

Tartu 2005

SISUKORD

1 SISSEJUHATUS ... 3
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE ... 4
2.1 Maalide struktuur ja koostis ... 4
2.1.1 Maalide struktuur ... 4
2.1.2 Pigmendid ... 7
2.1.3 Sideained ... 17
2.2 Värvid ... 24
2.3 Õlivärvi keemilised ja füüsikalised muutused vananemise tõttu ... 27
2.4 IR spektroskoopia maalide uurimismeetodina ... 29
2.4.1 Meetodi üldiseloomustus ... 29
2.4.2 Tähtsamad neeldumismaksimumide vahemikud ... 31
2.4.3 Pigmentide IR spektroskoopilised omadused ... 33
2.4.4 Sideainete üldised ja IR spektroskoopilised omadused ... 34
2.5 Teised analüüsimeetodid ... 37
3 EKSPERIMENTAALNE OSA ... 40
3.1 Kunstiobjektidelt võetud värviproovide ettevalmistamine IR analüüsiks ... 40
3.2 FT-IR spektromeeter ... 40
3.3 SEM EDS meetodil teostatud analüüs ... 41
3.4 Röntgendifraktsioonanalüüs ... 41
3.5 Õlivärvide valmistamine ... 41
3.6 Isevalmistatud õlivärvide sideaine vananemine ... 42
3.7 Võrdlusainete spektrid ... 45
4 TÖÖ TULEMUSED JA ARUTELU ... 46
4.1 Linaseemneõli vananemisprotsess ... 46
4.1.1 Puhaste linaseemneõlide vanandamine ... 46
4.1.2 Pigmentidega segatud linaseemneõlide vanandamine ... 58
4.1.3 Linaseemneõli vananemisprotsessi üldised järeldused ... 70
4.2 Kunstiobjektidelt võetud proovide analüüs ... 74
4.2.1 Tallinna Toomkiriku vappepitaafidelt võetud värviproovid ... 74
4.2.2 Eesti kunstimuuseumist pärit tundmatu kunstniku ikooni maaliproovid ... 83
4.2.3 Eesti kunstimuuseumist pärit maalilt “Talvepidu” lakiproov ... 91
4.2.4 Üldised järeldused kunstiobjektidelt võetud proovide analüüsi tulemustest ... 92
4.3 Infrapunaste spektrite andmebaaside ülevaade ... 94
5 KOKKUVÕTE ... 100
6 SUMMARY ... 102
7 KASUTATUD KIRJANDUS ... 103
8 LISAD ... 106

1 SISSEJUHATUS

Väga harva jõuavad möödunud aegade kunstiteosed meieni oma esialgsel kujul, isegi siis, kui teosed asuvad muuseumides, ei jää nad muutumatuteks. Muuseumides põhilised eksponaate kahjustavad tegurid on hoiuruumide niiskus ja temperatuuri kõikumine, õhu saastus ja valgus. Samas ka õhus olev tolm ja tahm, sattudes eksponaadi pinnale, kahjustavad neid mehaaniliselt. Materjalidega, millest maal koosneb, toimub pidev loomulik vananemine. Vananemise kiirendavateks teguriteks on temperatuur, valgus ja niiskus. Kõige aktiivsem komponent päikesevalguses on ultraviolettkiirgus, mis kahjustab fotokeemiliselt värvaineid ja ka orgaanilisi materjale (liimained, vaigud, lakid, polümeersed kattelakid jt). Seetõttu vajavad ka hoolikalt säilitatud objektid mõne aja möödudes kas konserveerimist või restaureerimist.

Maali restaureerimisvajaduse üle otsustatakse alles pärast eeluuringuid. Eeluuringute käigus hinnatakse maali säilivust, üritatakse teha kindlaks kunstniku poolt kasutatud materjalide keemilist koostist. Viimaste teadmine on vajalik sobivate restaureerimismaterjalide valimiseks, mille kontakt originaali materjalidega ei kutsu esile negatiivseid kõrvalnähtusi ja mis sobivad oma keemiliste omaduste poolest originaaliga.

Kuna maali uuringuteks olevaid proove on võimalik tavaliselt võtta väga vähe, siis ei sobi sellised analüüsi meetodid, mis nõuavad suurt proovi kogust ja rikuvad objekti.

Tänapäeval on konservaatorid hakanud järjest rohkem kasutama võimalust uurida mitmesuguste objektide omadusi (nt pigmendi, sideaine, laki analüüs) erinevate analüütiliste kui ka füüsikaliste meetoditega (FT-IR, skaneeriv elektronmikroskoopia koos röntgenmikroanalüüsiga, röntgendifraktsioonanalüüs, röntgenfluorestsents-spektroskoopia jne).

Magistritöö eesmärgiks on uurida infrapunase spektroskoopia meetodil erinevatelt kunstiobjektidelt võetud proove, samuti puhaste linaseemneõlide kui ka isevalmistatud õlivärvi sideainete vananemist ning nende tulemuste põhjal anda hinnang FT-IR spektroskoopia (edaspidi IRS) võimalustest ja piirangutest.

Teiseks eesmärgiks on registreerida, süstematiseerida ja teha kättesaadavaks võimalikult paljude kunstis kasutatavate materjalide IR spektrid.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

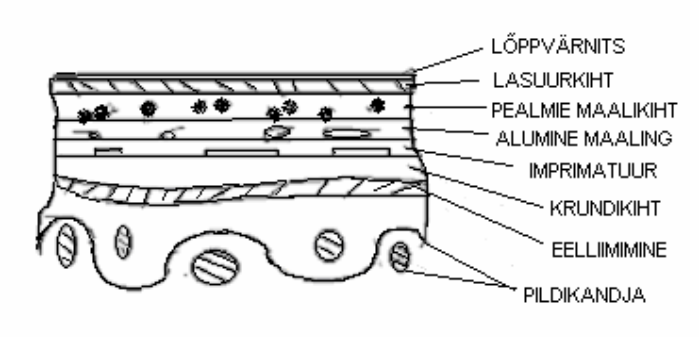
2.1 Maalide struktuur ja koostis

2.1.1 Maalide struktuur

Iga maal koosneb erinevatest materjalidest. Kõik materjalid omavad individuaalseid füüsikalisi ja keemilisi omadusi. Kunstiesemete värvikihtide uurimisel on eelkõige vajalikud maaltehnilised teadmised ja meetodid. Vaadeldakse materjali paletti, mida kasutatakse tahvelmaali korral.

Maali ehitus järgib teatud reegleid. Tahvelpildi ehituses eristatakse tavaliselt nelja astet: maalimisalust, krunti, värvikihte ja lakikihte. Vastav maaltehniline ehitus on paljudel lõuend- ja puittahvelpiltidel ja sellist maaliehitust kasutati põhiliselt 15. sajandist kuni tänapäevani. Ka puitplastika on sarnaselt üles ehitatud. [1]

Joonis 1. Maali struktuur.



2.1.1.1 Maalimisalused

Kuigi inimsoo algusaegade kunstnikud maalisid väga erinevatele materjalidele- puidule, kivile, marmorile, metallpindadele, pärgamendile, lõuendile, - jäi pikkadeks sajanditeks nende seast eelistatuimaks vaieldamatult puit.[2] Erinevatele ajastutele ja koolkondadele on sageli iseloomulik mingi kindla puidu- või tekstiilikiudude liigi kasutamine. Keskajal maaliti põhiliselt linast ja kanepist valmistatud tekstiilidele, puuvill ilmus kasutusse 19. sajandil. Kiu liik ning siduse viis võivad olla vihjeks maali päritolu määramisel.[3, 4] Õlimaali aluspinna(pildikandja) jaoks sobivale paberile esitatakse erilised nõudmised. See

peab olema tihe ja tugev. Paber kleebitakse tavaliselt kartongile, kaetakse veeliimilahusega ja õhukese õlivärvikihiga.[2]

Lõuendi konkurendiks õlimaali aluspinnana on kartong. Kartong on paks ning kõva paber või kerge papp. Parimad kartongisordid panevad aja toimele kindlamalt vastu kui lõuend. Kartong ei pragune, ei määrdu, ei kärise. Kuid võrreldes lõuendiga on tal ka omad puudused. Kartong võib nimelt kaardu tõmbuda, rabedaks muutuda, ta kardab hallitust ning nagu paberile üldse omane, muutub päikesevalguse käes kollakaks.

Lõuendi võidukäik algab umbes neil aegadel, kui maalis Rafael. Alates XVIII sajandist tõrjub lõuend kõik ülejäänud materjalid kõrvale ning muutub populaarseimaks alusmaterjaliks, eriti õlimaalidele. Lõuendi vooruseks on see, et maalitud lõuendi saab alusraamilt maha võtta ja kokku rullida. Suurte eeliste kõrval on tal aga ka omad puudused. Lõuend on kergesti lõhutav. Teda saab lõigata, läbi torgata, käristada. Lisaks reageerib lõuend õhuniiskusele ja temperatuurile. Kõige vastupidavam on linane lõuend, sellest järgmine kanepine lõuend. Puuvillane lõuend jääb oma omadustelt eelpool nimetatuile alla. Heale lõuendile esitatakse omad kindlad nõudmised. Vastu valgust vaadates on hea lõuend igalt poolt ühtlase koega, selle pealispind ei ole liiga karvane. Niisutamine ei tohi teda tumedamaks muuta ning ta peab imema vett ühtlaselt. Tavaliselt on lõuend apreteeritud, see tähendab tärklisekliistriga läbi immutatud. Tänu sellele muutub lõuendi pind tihedamaks, tugevamaks ja siledamaks.

Puit oli kunstnikule tarvilik juba antiikajal. Puusortidest eelistati sellal küpressi-, seedri, eebeni- ja oliivipuud. Kunstnik võib maalida nii kõvale puidule (vaher, pähkel, õunapuu, tamm, saar jne.) kui ka pehme puidu peale (kask, pärn, kuusk, mänd jt). Oluline on, et puit oleks hästi läbi kuivanud.[2, 4]

2.1.1.2 Krunt

Alus on harva värvikihi vahetuks kandjaks. Krunt on oluline, määrates suurelt jaolt teose säilivuse. [5] Krunt on alusvärv, maalialust lõuendit või puitu maalimiseks ettevalmistav kiht, mis tasandab maalitava pinna, vähendab aluse absorbeerimisvõimet ja seob esimese maalikihi. [2] Puittahvli, plastika ja lõuendi kruntimisel on peamiselt kasutatud taimse või loomse liimiga seotud kriiti ja kipsi. [1]

Õlimaalis on krundi otstarbeks siduda värvikihist sideaine liig, takistades samas tema sissetungimist alusesse ja hoides värvikihti oksüdeerumise ja lõhustumise eest. Oluline roll on krundil pinna moodustamises värvikihi alla, mis suurelt osalt määrab ära värvikihi faktuuri. [4] Kruntimata aluspind tõmbab värvides sisalduva õli endasse ning jätab värvid neile kestmajäämiseks vajaminevast õlikogusest ilma. Lisaks mõjub õli lõuendile enesele

hävitavalt. Selle tulemusena värvid tuhmuvad, ei ühine alusega, vaid pragunevad ning ajapikku langevad pildipinnalt maha [2]

Struktuurilt on krunt kihiline süsteem, mis klassikalises maalikunstis koosneb kolmest või neljast peamisest elemendist, milleks on: isoleeriv liimikiht[1] - krunt ise (üks või mitu teineteisele kantud kihti), mõnedel juhtudel teine liimikiht ja imprimatuur. Viimast ei kasutata õlimaalis mitte kui isoleerivat kihti, vaid ta sisaldab kindlat, kunstniku poolt valitud pigmenti, mis määrab ära teose üldise või lokaalse tonaalsuse. Imprimatuur ei pea maali struktuuri ilmtingimata kuuluma. [4, 5]

Elastsuse saavutamiseks kaeti lõuend õhukese kipsi kihiga, kuigi kruntida võis ka ilma kipsita. Sel juhul valmistati pasta jahust, pähkliõlist ja pliivalgest ning kanti noa ja käiaga siludes lõuendile. Sõltumata sellest, kas krundiks oli kriit või kips, säilitas ta paljude sajandite vältel oma valge värvi. Tema omadused ilmnevad täielikult siis, kui talle kantakse peale laseerivad värvid, mis tänu krundi valgust peegeldavatele omadustele omandavad sisemise helenduse. Kui on kasutatud värvilisi krunte, tuleb arvestada, et õlimaalide koloriit võib aja jooksul muutuda. Peale selle võivad tumedad krundid suurendada valguse ja varju kontraste, mida kunstnik ei arvestanud [4]

Palju uut kruntide valmistamisse tõi 19. sajand, mil hakati kasutama krunditud lõuendeid. Küllalt õhuke ja tihe vabriku lõuend liimistati liimiveega, mis peale kuivamist lihviti pimsskiviga ja kaeti tiheda õlivärvi kihiga - tavaliselt pliivalge segus viinamarjamusta ja ookriga. Kasutati ka kaoliintärklise krunti, mis ei sisaldanud õli. Krunditud lõuendile elastsuse andmiseks lisati liimile õli, suhkrut, vaha, munavalget jt. materjale. [4, 5]

2.1.1.3 Värvikiht

Hästi ettevalmistatud krundile kanti peale värvikiht, mis koosneb pigmentidest ja sideainetest. [1]

2.1.1.4 Lakikiht

Värvikihi kaitseks niiskuse, tolmu, õhusaaste ning UV-kiirguse eest kaeti maalid sageli lakiga. Lakk on õlis või mõnes teises vedelikus lahustatud vaik. [2]. Lakk on pinnakattematerjal. Kaitsekiht võib olla valmistatud klopitud munavalgest, kahvatu lakk mõnest pehmest vaigust (mastiks või dammara) lahustatuna looduslikus õlis või rasvane lakk kõvast vaigust (merevaik ja 19. sajandil kopaal). [4, 6]

[1] Liimi all on antud töös mõeldud taimset või loomset liimi.

Laki poolt moodustatud kile peab olema vastupidav, elastne ja läbipaistev. Sellistele nõudmistele vastava laki saab pehmete vaikude lahustamisel. Pehmete vaikude puhul on lahustiks enamasti tärpentin, milles vaik lahustub ilma soojendamiseta. Kopaalvaikudest ja merevaigust valmistatud lakid on liiga tumedad. [2]

Lakke lisatakse töö käigus ka värvide hulka, et muuta neid veidi vedelamaks. Samuti lakiga saab taastada tuhmunud värve, lisades neile läiget ja see toob paremini esile värvide olemuse. Töö lõppedes kaetakse aga pildi pind kattelakiga, see peab olema selline lakk, mida saab kergesti eemaldada. Kattelakkideks ei kasutata tavaliselt kõvadest vaikudest valmistatud lakke. [2]

2.1.2 Pigmendid

Pigmendid on väga peened pulbrid, millel on oma värvitoon ja neid kasutatakse värvides värviandvate materjalidena. Värve tehakse põhiliselt pigmentidest ja sideainetest. Pigment ei tohi lahustuda sideaines. Värvimismaterjale, mida saab lahustada sideainetes (meediumis) nimetatakse värvaineteks (mitte pigmendiks). [7] Pigmendid (samuti täiteained) on kõrgdisperssed ained, mis ei lahustu vees, lahustites ega kilemoodustajates. [8] Pigmente võib jagada looduslikeks ja kunstlikeks; anorgaanilisteks ja orgaanilisteks. Igal pigmendil on oma keemilised ja füüsikalised omadused. [1]

Järgnevalt lühike ülevaade pigmentide ajaloost, keemilistest ja füüsikalistest omadustest.

2.1.2.1 Pigmentide ajalugu

Aastasadu oli pigmentide hulk suuresti piiratud looduse poolt pakutavaga. Pigmendid pärinesid kivimitest, savist ja mineraalidest. Vaatamata algelisele tehnoloogiale segati kauges minevikus ka selliseid toone, mis tänapäevasele kõrgtehnoloogiale ja sünteetilistele pigmentidele on osutunud ülejõu käivaks. Sajandite pikkune praktika looduslike pigmentidega võimaldas oma ala meistritel luua tänaseni ületamatuid lahendusi. [9]
Loomsetest, taimsetest ja mineraalsetest allikatest saadud värvaineid kasutasid inimesed juba eelajaloolisel ajal iseendi, tööriistade, relvade ja ka kööginõude kaunistamiseks, samuti piltide tegemiseks. [10] Esimesed maalingud olid koopamaalingud. Muistsed inimesed kaunistasid koobaste seinu värvidega, mis koosnesid mulla või süsiga segatud sülje või looma rasva segust. [11] Kergesti saadi värvi lilledest, seemnetest, marjadest, pähklitest, puukoortest, taimede juurtest. Enamus nendest värvidest olid ebapüsivad ja päikesevalguse käes nad kiiresti tuhmusid. [10] Eelajaloolisel ajal avastati, et erinevalt loomsetest ja taimsetest värvainetest raudoksiidi (muldpigmendid) sisaldavad värvid ei

tuhmu keskkonna muutuste toimel. [11] Natuke vähem kättesaadavad, kui taimsed värvid, olid värvilised mullad, mille hulka kuulusid kollane, punane ja pruun ookrid ning savid, mida võidi leida mulla pinna setetest.[10]

Kaevamised Lascaux´i piirkonnas õhutasid spekulatsioonidele, et koopa elanikud reisisid kaugemale oma kodukohast, et hankida raudoksiidi pigmente. Raudoksiid kaevati otse maapinnast tükina välja, mis oli arvatavasti rikas savi poolest. See konsistents oli sobilik joonistuskriidi moodustumiseks ja samuti sai teha mõne vedeliku abil pasta, mis sarnanes rohkem värvile. Arvati, et tükid jahvatati koobaste looduslike kivide süvendites peeneks pulbriks. Pigmendist tehti pasta erinevate sideainete abil, milleks olid vesi, taimsed mahlad, uriin, looma rasv, luuüdi, veri ja munavalge. [11] Tahma (nõgi kujul), puusüsi, aga ka söestunud luid võidi leida ahjupõhjast. Veel vähem kättesaadavad, kui mullad, olid raskmetallide värvilised mineraalid. Sellegipoolest selliseid erksaid mineraale nagu kinaver, auripigment (orpiment), realgaar, asuriit, malahhiit, ja lapis lasuur teati juba antiikajal ja kasutati pigmendina juba väga varajasel ajaloolisel ajal. Kuna need mineraalid polnud ulatuslikult levinud ja olid peaaegu poolvääriskivide klassist, siis nende varasem kasutamine oli piiratud konkreetse regiooniga, kust need leiti. [10] Enne klassikalist aega said need mineraalid siiski kaubaartikliks ja transporditi lähtekohast kaugematesse piirkondadesse.

Teadaolevalt vanimad kunstlikud pigmendid toodeti juba enne 2000 e.m.a (nt Egiptuse sinine). Kunstlikku kollast ja punast pliioksiidi ka aluselist pliikarbonaati ning vaserohelist teati juba klassikalisel ajal.

Bütsantsi ajajärgul hakati naturaalset ultramariini Euroopasse tooma Afganistanist ja sajandeid jäi see kõige hinnalisemaks kõigist teistest pigmentidest. Rohelist muldpigmenti, siennasid ja umbraid alguses kasutati valdavalt Itaalias ja selle naaberpiirkondades, sest paremad varud leidusid just sealt. [10]

Keskajal kunstnikud jätkasid valdavalt mineraalsete pigmentide kasutamist. Nagu koopa elanikud nii ka hilise keskaja ja Renessansi kunstnikud kasutasid mineraalsetest pigmentidest tehtud looduslikke kriite. Pigmente kaevati välja otse mullast, vormiti noaga pulgaks ja neid kriite oligi kohe võimalik kasutada joonistamiseks. Looduslikud punased kriidid olid populaarsed aastatel 1500 – 1900. Sellised kunstnikud nagu Michelangelo, Rembrandt ja Antoine Watteau kasutasid seda vahendit luues tänapäeval maalilmas hinnatumaid joonistusi. [11] 15. ja 16. sajandil tuli Euroopas kasutusele sinine klaasjas pigment, smalt ja lisandusid ka mõned taimsed pigmendid. Selle aja maalimismaterjalidest

on päris palju käsikirjalisi kirjutusi ja on ka alles selle aja maale, mille koostist ja maalimistehnikaid on põhjalikult uuritud.

18. sajandi esimesed aastad tähistavad modernsete sünteetiliste pigmentide algust. 1704 aastal avastas Diesbach Saksamaal, kuidas teha Preisi sinist pigmenti, mida tehakse suurtes kogustes sama nime all praeguseni. See on esimene pigment, mis on konkreetselt teada ja mille puhul on kirja pandud avastamise hetkel ümbritsenud tingimused. [10]

18. sajandil hakati laborites tegema ka sünteetilist punast raudoksiidi pigmenti, mida kutsuti Marsi punaseks. Sellel pigmendil on kõik omadused nagu looduslikul analoogil, kaasa arvatud vastupidavus ja püsivus. 19. sajandi keskel algas korrapärane sünteetilise punase raudoksiidi tootmine, mida tehakse edasi ka tänapäeval. 20. sajandi alguses hakati aga sünteetilise punase raudoksiidi pigmendi eeskujul tegema sünteetilist kollast raudoksiidi pigmenti (Marsi kollane). [11]

18. sajandi viimasel veerandil avastas Scheele vask arseniidi (Scheele roheline – $CuHAsO_3$) ja peale seda hakkas ilmuma kiiresti uusi pigmente, see sai võimalikuks uute keemiliste elementide (tsink, koobalt, kroom) avastamise tulemusel. Need uued pigmendid olid koobalt roheline, tsinkoksiid, ja koobalt sinine. 19. sajandil avastati peaaegu igal aastakümnel mõni selline ühend, millest hiljem saadi pigment. Väga oluline on pigmentide ajaloo seisukohalt ka 20. sajand, kui avastati kaadmium punane, mis nüüd mõnevõrra asendab kunstliku kinaveri. [10]

Tänapäeval on kunstnikel võimalik valida paljude erinevate vastupidavate pigmentide vahel. Pigmentide hulk on aja jooksul üha kasvanud. Näiteks: Pliniuse järgi kasutasid vana-kreeka kunstnikud vaid nelja värvi, milleks olid: valge, punane, kollane ja must. Pliniuse ajal, 1. sajandil, ulatus värvide hulk juba kahekümneni. 19.sajandil ilmus lisaks palju keemiliste sünteeside abil valmistatud pigmente [4].

2.1.2.2 Pigmentide üldised omadused

Värvilised pigmendid jagunevad anorgaanilisteks ja orgaanilisteks. Mineraalse päritoluga anorgaaniliste pigmentide toonid võivad, tingituna keemilise ehituse eripärast, üksteisest suuresti erineda. Näiteks mõjutab seda pigmendi osakeste suurus: raudoksiidi värvitoon võib kõikuda oranžist punakaspruunini. Loodusliku päritoluga umbra, sieena ja ooker kuuluvad samuti raudoksiidpigmentide hulka, mida värviliste pigmentidena kasutatakse värvitööstuses kõige enam. Nimetatud pigmente iseloomustab hea valgus-, vee-, leelise- ja kuumakindlus (v.a kollane pigment). [9] Keemiliste omaduste seisukohalt on anorgaaniliste pigmentide hulgas raskmetallide oksiide, sulfiide, karbonaate, kromaate,

sulfaate, fosfaate ja silikaate. Väga vähe on kompleks metallo-orgaanilisi ühendid, nendest põhilised on Preisi sinine ja Smaragd roheline. Ainukestest elementidest kasutatakse suhteliselt puhtal kujul süsinikku (lambitahm, puusüsi), kulda, alumiiniumit. [10]

Orgaaniliste pigmentide puhul on tegemist vees ning orgaanilistes lahustites reeglina mittelahustuvate sünteetiliste ainetega. Need on hea toonimistugevusega, puhtatoonilised ning rikkaliku värvigammaga.

Pigmentide näol on tegemist tahke ainega, mis säilitab oma tahke oleku ka pinnale kantuna. Olemuselt on pigmendid peeneteralised pulbrid, mis koosnevad imeväikestest (suurusega 0,01...50 μm) omavahel kokkuliimunud osakestest. Värvi valmistades tükikesed hajutatakse (dispergeeritakse) ning segatakse sideainega, tagades nende täieliku märgumise. Pigmente lisatakse kas kuiva pulbri või pasta kujul. Pigmentide esmaseks ülesandeks on värvitava pinna kaunistamine ja katmine ehk värvuse ja kattevõime (värvide kattev omadus eristab neid lakkidest), samuti värvikile tugevuse, UV-kiirguse, kemikaali- ja korrosioonikindluse tagamine.

Pigmendi hulgaga saab mõjutada värvi läiget, värvikile püsivust, nakkumist aluspinnaga ja veeauru läbilaskvust. [9] Värvi omadused nagu värvitoon, ehedus (puhtus) ja läige, sõltuvad värvi imendumisest, pigmendi tera suurusest, kujust ja struktuurist. Pigmendi murdumisnäitaja on oluline kuna läbipaistva (transparentse) pigmendi kattevõime on proportsionaalne tema terade murdumisnäitajaga. Näiteks titaanoksiidil on murdumisnäitaja 2,55 ja tal on mistahes valgest pigmendist kõige parem valgedus ja kattevõime. Mida kõrgem on pigmendi murdumisnäitaja ja mida madalam on see lahustites seda suurem on valguse peegeldus ja valgete pigmentide korral, seda suurem on valgedus ja kattevõime. Üldine reegel on selline, et pigmendi kattevõime on proportsionaalne selle murdumisnäitajaga, osakese suuruse peensusega ja värvi sügavusega. Tavaliselt pigmendid, mis on raskmetallide ühendid omavad suurimat kattevõimet, erandiks on tahm ja ultramariin. [10] Pigmentide valikul tuleb värvitüübi ja aluspinna iseärasuste kõrval arvestada ka nende ilmastikukindluse, toonistabiilsuse, intensiivsuse ja toksilisusega. Abipigmente (raskepagu, talki, vilgukivi) lisades saab värvikilele anda eriomadusi. [9]

Teatud tulemuse saamiseks peavad pigmendid olema keemiliselt nii inertsed kui võimalik ja peavad olema muutumatud tugevate hapete, aluste ja kuumuse suhtes. Samuti peavad olema püsivad valguse, õhu ja niiskuse suhtes. Valgus, eriti päikesevalgus, on teatud fotokeemiliste reaktsioonide aktivaatoriks, mille tulemusel mõned värvid tuhmuvad, mõned aga tumenevad ja pruunistuvad. Valguse efekti kiirendab tavaliselt ka kuumus ja niiskus. Lihtsamad oksiidi pigmendid on reeglina kõige stabiilsemad, eriti valguse, õhu ja

niiskuse suhtes. Stabiilsed on samuti ka karbonaadid, sulfaadid ja fosfaadid. Pigmentide keemiliste omaduste puhul vaadatakse ka kuidas nad käituvad erinevate tugevate keemiliste reagentidega. Näiteks karbonaadid, ultramariin, mõned oksiidid ja sulfiidid lagunevad hapete lisamisel, Preisi sinine on aga tundlik leeliste suhtes. Pigmentidel endil võivad olla aga kas happelised või aluselised omadused. Raskmetallide oksiidid (nt tsink oksiid, plii pigmendid) üldiselt on alused, nad võivad reageerida kuivanud õlide vabade rasvhapetega, moodustades elastse ja püsiva värvikile. Erandiks on aga näiteks titaanoksiid, mis on täiesti inertne ja ei reageeri värnitsaga. [10]

2.1.2.3 Pigmentide omadused värvuste kaupa

Järgnevalt on ülevaade uurimustöös kokkupuutuvatest konkreetsetest pigmentidest, välja on toodud kõige olulisemad ajaloolised faktid, füüsikalised kui ka keemilised omadused. Alljärgnevalt on pigmente kirjeldatud värvuste kaupa. Lisainfot teistest levinumatest, mitte siin punktis iseloomustavatest, pigmentidest võib leida lisast 1 (Tabel 1).

2.1.2.3.1 Valged pigmendid

Kriit

Kaltsiumkarbonaadi kõige levinum looduslik vorm on kaltsiit ($CaCO_3$). Seda leidub peamiselt settekivimites nagu kriit (ka lubjakivis), samas leidub teda ka moondekivimites nagu marmor. [12] Looduslikku kriiti ($CaCO_3$) võib pidada üheks vanimaks sisevärvide toonimisvahendiks (kasutati nt liimvärvides) ja ta kuulub tänini värvide/pahtlite toorainete nimistusse. Lisatuna veepõhistele värvidele tekitab kriit läbipaistmatu, õlivärvi koostisse kuuludes aga läbipaistva, kuid pisut määrdununa tunduva värvikile. [9]

Alates antiikajast kasutati seda odava valge pigmendina ja ka täiteainena odavates värvides. Kriiti kasutatakse põhiliselt laialdaselt maalides (ka seinamaalikunstis) krundina. Ta pole püsiv happelistes maalimisvahendites. Kriit on homogeenne materjal ja tavalistes tingimustes stabiilne.[10] Kriitkruntimist kasutati kõige tihedamini põhjapoolsetes maades (Inglismaal, Prantsusmaal, Saksamaal). [1] Tihti kriidile lisati tsinkvalget, et teha seda tihkemaks ja valgemaks.
Kriit on väga levinud pigment ja täiteaine ning esineb sageli ka käesolevas töös uuritud objektides.

Kips

Kipsi kasutati Egiptuses juba 2000 aastat e.m.a. ehitus- ja krohvimörtidena. Looduslik kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) on kaltsiumsulfaadi dihüdraat. [10] Looduslik kipsi kuumutamisel 120 °C juures tekib sellest semihüdraat ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$), seda tuntakse kas põletatud kipsi aga ka ehitus- või stukkkipsi (ka alabaster) nime all. Seda iseloomustab kiire tardumine ja kivistumine. Di- ja semihüdraatide kõrval eksisteerib ka kaltsiumsulfaadi veevaba vorm. Looduses leidub sellist vormi anhüdriidina. Anhüdriiti on võimalik saada ka kunstlikult dihüdraadi põletamise teel 300-400 °C juures. Mõlemad vormid, nii looduslik kui ka kunstlik anhüdriit, pole enam võimelised vee lisamisel tahkuma. [1]

Kipsi kasutatakse mõningal määral ka kunstis. Kipsi on kasutatud krundina, samuti on mõne kunstliku pigmendi koostises, nagu näiteks modernses Veneetsia punases (raudoksiid punases). [10] Viimasel ajal kasutatakse kipsi kõige enam kuivkrohvplaatide valmistamiseks.

Kips on kriidi kõrval laialdaselt kasutatav krunt ja ka täiteaine, seetõttu on selles punktis seda materjali veidi pikemalt kirjeldatud.

Titaanvalge

Titaandioksiid (TiO_2) tuli valge pigmendina kasutusele 1920. aastatel. Tänaseks on see vallutanud kogu värvitööstuse juba sellepärast, et tema toonimistugevus (võime valgendada originaalselt musta või värvilist värvisegu) on mitmeid kordi parem teiste valgete pigmentide omast. Titaandioksiidi puhul on tegemist teadaolevalt kõige stabiilsema valge pigmendiga, mis ei lahustu leelistes, hapetes ega teistes lahustites, vastu ja ei ole toksiline ning tema väiksem tihedus võimaldab võrdse kaalu korral toonida suuremat hulka värvi. [9] Titaanvalge on ka valguse käes püsiv ja sobib kokku kõikide sideainetega. Titaanvalge (erinevalt pliivalgest ja tsinkvalgest) ei oma kuivanud õlide korral kuivamist kiirendavat toimet. [1]

Ideaalpildis koosneb titaandioksiid peaaegu sfäärilistest keskmiselt 0,15...0,25 μm läbimõõduga TiO_2 kristallidest. Et tegu on väiksema kui poole nähtava valguse lainepikkusega, hajutab selline kristall kõige paremini valgust, tagades pinnakattematerjali hea kattevõime. Titaanvalgel on kõige parem kattevõime võrreldes kõigi teiste valgete pigmentidega. [10] TiO_2 kristallid on väga kõvad ja tugevad ning üldjuhul ei purune ka jahvatamise käigus. [9]

2.1.2.3.2 Kollased pigmendid

Kollane ooker (nimetatakse teisiti ka ookerkollaseks)

Kollane ooker on üks vanemaid muldpigmente, mida kasutatakse laialdaselt ka tänapäeval.[1] See on looduslik muld, mis koosneb silikaadist, savist ja värviandvast põhikomponendist - hüdraatunud raudoksiidist ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). Hüdraatunud raudoksiid on mineraal, nimega götiit. [10] Mineraalsete pigmentide toonid võivad, tingituna keemilise ehituse eripärast, üksteisest suuresti erineda. Näiteks mõjutab seda pigmendi osakeste suurus: raudoksiidi värvitoon võib kõikuda kollasest pruunini. [9]

Kollane ooker on valguspüsiv ja ilmastikukindel ning võib kokku segada kõikide pigmentidega. Mõnikord kollane ooker tumeneb õlis. Pigmenti kasutatakse kõikide maalimistehnikate korral. [1, 11] Kollane ooker muutub põletades punaseks (punane ooker) ja kaob siis ka hüdraatunud vee osa. [10]

Auripigment

Auripigment (As_2S_3) on tuntud juba varasest antiikajast. [1] Pigment oli kunagi laialdaselt kasutuses, aga alates 19. sajandist seda enam ei kasutatud kuna tegemist on toksilise ainega. [10] Pigmendil on kristalliline struktuur. Valguse langemisel kristalli pealispinnale muutub see eredalt säravaks, kristall on läbipaistev. Auripigmendil on sidrunikollane värvitoon, hea kattevõimega ja on valguse ja õhu käes püsiv. Kuna tegemist on sulfiidiga, siis see pigment ei sobi kokku vase ja plii pigmentidega. [1, 10] 19. sajandil hakati auripigmenti kunstlikult tootma.

2.1.2.3.3 Punased pigmendid

Punane muldpigment

Punane muldpigment on raud(III)oksiid (Fe_2O_3). Selle tiheduseks on 2,6-4,2 g/cm^3 ja murdumisnäitajaks 2,8-3,0. Punasel muldpigmendil on heterogeensed peened terad. Punane muldpigment on väga laialdaselt levinud pigment, mis oli kasutuses juba varajase Egiptuse maalikunstis ja pigmenti kasutati kuni meie ajani. Pigmendil on täielik valguse- ja ilmastikukindlus, sobib kokku kõigi pigmentide ja sideainetega ja sellel on väga hea kattevõime ja värvimisvõime. Pigment on leelises ja happes püsiv. See pigment on kasutatav kõigis sideainetes ja tehnikates. [1, 10]

Kinaver

Kinaver on elavhõbesulfiid (HgS). Loodusliku kinaveri kristallid on läbipaistvad. Kuntsliku kinaveri kristallid on väikesed ja mitte läbipaistvad. Kasutatakse nii looduslikku

ja ka kunstlikku pigmenti. Kinaveri kasutati juba vanas Egiptuses Hiinas, Indias. Antiikajal saadi peamiselt elavhõbedakaevandustest Hispaanias. Looduses esineb erkpunas teemandiläikelise kristalliseerunud mineraalina. Pigment on hea katte- ja värvimisvõimega, aga tagasihoidliku valgusepüsivusega. Kinaver on leeliste ja hapete suhtes vastupidav ja sobib kokku kõigi pigmentide ja sideainetega. Antiikajast saadik kasutatakse seda pigmenti seinatahvel- ja raamatumaalikunstis. [1]

Pliipunane (pliimenning)

Pliipunane on pliioksiid (Pb_3O_4). Pliipunane on mikroskoopiliselt peenikesed, oranži värvi osakesed. [1] Pigment on tuntud juba alates antiigist ja kasutusel ka tänapäeval. Pigmenti valmistatakse pliivalgest või pliikollasest oksüdeerides 480 ^{0}C juures. Esmakordselt toodeti menningit tööstuslikult 1687 a Saksamaal. Pliipunasel pole pigmendina head püsivust. Valguse käes muutub ta aja jooksul pruuni kuni musta PbO_2-ni. Pigment ei sobi kokku vesiniksulfiidiga ja seetõttu ei sobi ta kokku ka selliste sulfiidpigmentidega nagu kaadmiumkollane, ultramariin. Menning on püsiv õlisideainetes. Pigmenti kasutatakse tihti raamatukunstis, harvemini aga molbertkunstis. Kasutatakse veel ka romaani või varagooti plastikate (skulptuuride) ülevärvimisel. [10]

2.1.2.3.4 Sinised pigmendid

Ultramariin

Ultramariini kasutati 3500 e.m.a. sumerite juures. Looduses leidub see mineraal lasuriidina, mis on poolväärtiskivi. Lisanditeks on kaltsiit, kvarts, vilgukivi, püriit. Kunstlik ultramariin on kõrge puhtusega. [13] Laialdane tööstuslik ultramariini tootmine algas 1829 aastal. Ultramariin on keeruka struktuuriga, sulfiidi sisaldav alumosilikaat, $Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$. Looduslikul ultramariinil on tihedus 2,4 g/cm^3, kunstlikul 2,4 –2,7g/cm^3, murdumisnäitaja on 1,5-1,6. Ultramariin on väga valguspüsiv ja leeliste suhtes stabiilne. Sobib kokku kõikide pigmentidega, välja arvatud plii– ja vasepigmendid. Looduslik ultramariini kasutatakse hinnaliste detailide, tahvelpildi- ja seinamaalikunsti juures. Kunstlikku ultramariini kasutatakse alates 19. sajandi esimesest poolest akvarell- ja temperatehnikas ja segatuna valge pigmendiga ka õli- ja seinamaalitehnikas.[1]

Asuriit

Asuriit on aluseline vaskkarbonaat $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, selle tihedus on 3,8 g/cm^3 murdumisnäitaja 1,7-1,8. Asuriidil on monokliinsed kristallid. Asuriit on alates antiigist kuni 17. sajandini hinnatud sinine pigment. Kunstlikku pigmenti toodetakse vasesoola

sadestamisel. Kunstlik pigment on enamasti kipsi sisaldav ja ebapüsiv nagu looduslik pigmentki. Kunstlikud pigmendid on kasutusele võetud tõenäoliselt 19. sajandil. [10] Asuriit on püsiv lahjades (vesistes) tehnikates- õlis, temperas ja lubjas. See pigment sadeneb vesiniksulfiidi juuresolekul või teda sisaldavad värvid lähevad mustaks sulfiidpigmendi juuresolekul. [1]

Smalt

Smalt oli koobalt pigmentidest kõige varem kasutatav pigment. Tegemist on kunstliku pigmendiga. Smalt koosneb kaaliumist, koobaltist, alumiiniumist ja silikaadist. Pigmendi keemiline valem näeb välja järgmine: $K_2O \cdot SiO_2 \cdot CoO$. Smalt on transparentne ja klaasja struktuuriga, tal on väga halb kattevõime. Nagu teisedki klaasid on smalt stabiilne. Seda kasutatakse rohkem vesilahuste korral ja fresko tehnikas. Õli keskkonnas saadakse ainult tuhm värv, sest smalti murdumisnäitaja on väga lähedane kuivanud õli murdumisnäitajaga.

2.1.2.3.5 Rohelised pigmendid

Roheline muldpigment

Roheline muldpigment on raud(II)-silikaadi ja magneesiumsilikaadi savi segu, selle murdumisnäitaja on 2,5-2,7. Mikroskoopiliselt on näha iseloomulikke terakesi, osakeste väljanägemine on sarnane kollase ookri, koobaltsinise või malahiidi segu kristallidega. [10] Roheline muldpigment on looduslik pigment. Ühendis leidub vastavalt rauda, alumiiniumi, räni, magneesiumi, kaaliumi ja naatriumi ja värvitoon sõltub koostisest. Rohelist muldpigmenti kasutasid juba vanad roomlased. Kõikides tehnikates on vastav pigment valguse ja ilmastiku suhtes püsiv, ta sobib kokku kõikide teiste pigmentidega. Õlis on madala kattevõimega. Tänu sellele, et pigment on leeliste suhtes püsiv, kasutatakse seda seinamaalikunstis. [1]

Malahiit

Malahiit on aluseline vaskkarbonaat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, selle tihedus on 4,0 g/cm^3 ja murdumisnäitaja 1,6-1,9. Malahiidil on tuhm roheline värvus. Seda looduslikku mineraalpigmenti saadakse samanimelise poolvääriskivi peenestamisel.[10] Antiikajast kuni keskajani oli malahiit hinnatuim roheline pigment. Tihti kasutatakse seinamaalikunstis. Malahiit on valguse suhtes püsiv ja vastupidav leelistele. Malahiit pole vastupidav vesiniksulfiidi suhtes (nt sulfiidpigmendid). Pigmenti on peamiselt kasutatud lubjaühendites. Liimvärvide jaoks oli malahiit liiga kallis. Kasutati ka tahvelpiltide juures. [1]

Vaseroheline

Vaserohelise keemiline valem on $Cu(OH)_2 \cdot 2(CH_3COO)_2$. Tegemist rohekassinise kristallilise pulbriga. Selle pigmendi valmistamist teati juba antiikajal. Vaseroheline on vase pigmentidest kõige reageerimisvõimelisem ja ebastabiilsem. Ta lahustub vähe vees ja kergesti hapetes. Vaserohelist kasutati maalikunstis ka raamatute illustreerimisel. [10]

2.1.2.3.6 Pruunid pigmendid

Pruun ooker

Pruun ooker on Fe_2O_3 sisaldav alumosilikaat. Pruunis ookris on mikroskoobiga hästi nähtavad värvilised ja värvitud osakesed. Pruuni ookri tihedus on 2,6...2,9 g/cm^3 ja murdumisnäitaja 1,8...2,2. Looduslik pruun ooker on muldpigment. Pruun ooker sobib kokku kõigi pigmentidega ja on püsiv kõigis sideainete tehnikates. Pruun ooker on vastupidav valgusele, ilmastikule ja leelistele. Seda pigmenti tunti juba kiviajal ning leiab kasutust ka tänapäeval. Pigmenti kasutatakse praktiliselt kõikides maalimistehnikates. Harva kasutatakse seda akvarellvärvides. [1]

Umbra

Keemiline koostis on umbral sarnane pruuni ookriga, kuid see sisaldab veel ka mangaanoksiidi hüdraate. Mikroskoobiga on näha peeneid kollakaspruune, oranžikaspruune või ka värvituid osakesi. Umbra tihedus on 2,7...3,3 g/cm^3 ja murdumisnäitaja 1,8...2,2. Looduslik umbra on muldpigment. Põletatud umbra (*burnt umber*) muutub punakas-pruuni värvi, kaotades nii keemiliselt seotud vee. Mangaani sisaldavat rauamulda tunti juba antiikajal. Umbra värvitoone on saadud ookri segust, põletatud *sienna*mullast ja elevandiluumustast. Umbra sobib kokku kõigi pigmentidega, ta on tundlik sideainete suhtes. Umbra soodustab oma mangaanoksiidi sisalduse tõttu õlide kuivamist. Umbrat kasutatakse pastell-, liimis-, kasseiin-, tempera- ja õli tehnikates. Umbra kasutamine pole soovitatav aga freskotehnikas ja välisseina juures. [1]

2.1.2.3.7 Mustad pigmendid

Taimne must

Taimnemust sisaldab 95% süsinikku, anorgaanilisi sooli (peamiselt kaaliumkarbonaati). Taimemusta on kasutatud juba antiikajast alates. Esialgselt saadi kuivatatud viinapuu söestamisel, hiljem ka teiste taimsete jääkide söestamisel. Taimne must ei reageeri sideainetega ja sobib kokku kõigi pigmentidega. Ta on valguse ja kemikaalide suhtes püsiv. Seda kasutatakse kõikide seinatehnikate juures. [1, 10]

Elevandiluumust

Elevandiluumust on orgaaniline pigment, mis on saadud elevandiluu jääkide söestamisel. See sisaldab värvi andva koostisosana 10...20% süsinikku. Lisaks sisaldab elevandiluumust lähtematerjalist pärinevaid anorgaanilisi sooli (peamine on kaltsiumfosfaat). Elevandiluumusta tunti juba antiikajal ja see oli kasutuses kuni 20. sajandini. Seda valmistati elevandiluu jääkide kuumutamisel õhu juurde pääsuta. Elevandiluumust sobib kokku kõikide pigmentidega, see on püsiv kõikides sideainetes, samuti on püsiv leelistes ja hapetes. Seda pigmenti kasutatakse pastell-, liimis-, kaseiin-, õli- ja lubjatehnikates. [1]

Lambitahm

Lambitahm on must, väga peeneteraline pigment. Lambitahm koosneb peaaegu puhtast süsinikust, lisaks on selles tõrva jälgi ja võib olla anorgaanilisi aineid. Lambitahma tunti juba 2000 aastat e.m.a Hiinas. Seda saadi taimeõlide mittetäielikul põletamisel. Euroopas hakati tahmavärvi laialdaselt kasutama 18. sajandil. Lambitahm sobib kokku kõikide pigmentidega, see on püsiv kõigis sideainetes, samuti on see vastupidav valgusele ja kemikaalidele. Peente osakeste tõttu kasutatakse seda tuššides, akvarellides ja trüki-tehnikas. Lambitahma kasutatakse harva molbertmaalidel ja seinamaalidel. [1]

2.1.3 Sideained

Sideained on pigmente ja maalimisaluseid siduv mittelenduv osa, sideaine hoiab värvis pigmendi osakesi koos. [1] Sideaine moodustab kelme, mis kinnitub alusele. Kelme sees on pigment ja muud värvi koostisosad. Sideaine määrab nakke alusega (adhesiooni) ja kelme osade omavahelise nakke (kohesiooni) ning värvi keemilised omadused. [14]

Sideainelt eeldatakse eelkõige optilist sügavust ja head katmisvõimet. Maalimisvärvi katmisvõime sõltub pigmendi ja sideaine murdumisnäitaja suhtest. Mida suurem on murdumisnäitajate erinevus seda suurem on katmisvõime. Sideainel on võimalik kindlaks määrata omavärvi, sära, läbipaistvust, kattevõimet, heledust. Samuti saab määrata sideainete kleepuvust, vastupidavust. [1, 10]

2.1.3.1 Sideainete jaotus

Alljärgnevalt on kirjeldatud erinevaid maalikunstis kasutatavaid sideaineid (õlid, vahad, vaigud, valgud, süsivesikud), igast tüübist on välja toodud üks kõige laialdaselt kasutatav esindaja. Sideainetest lisainformatsiooni on võimalik leida lisast 2 kuni 3 (Tabelid 2 - 6)

2.1.3.1.1 Õlid

Taimset õli saadakse erinevate taimede seemnetest, kuna peaaegu kõik taimede viljad ja seemned sisaldavad õlisid. Levinuim menetlus selleks on pressimine, mis võib toimuda kas külmalt või kuumalt. Maalimiseks mõeldud õli peab olema saadud külmmenetlusel. [1, 2] Taimeõlisid on kasutusel nii iseseisvate viimistlusmaterjalidena kui ka modifikaatoritena erinevate vaikude koostises. Samuti kasutatakse neid plastifikaatoritena ja sideainetena erinevate kattematerjalide koostises. [1] Värvidele lisatav taimne õli on toatemperatuuri juures vedelas olekus ja on võimeline õhu käes kuivama ja kõvenema. Vähesel hulgal lisatakse õlisideainesse ka mõningaid teisi aineid: vaike, vaha, lakke. [2]

Keemiliselt vaadates on maaliõlid glütseroolestrid erinevate rasvhapete (steariin, süsivesinikud, ja vitamiinid) jääkidega. Õli omadused sõltuvad põhiliselt nende koostises olevate rasvhappejääkide omadustest (vt lisas tabel 7). Küllastumata rasvhapped annavad õlile võime kuivada. [8]

Rasvhappeid sisaldavad õlid jagunevad nende kuivamisaja järgi: kuivavateks (lina-, kanepi-, pähkli-, mooni-, päevalilleõli), poolkuivavateks (puuvilja-, maisi-, seesamiõli) ja mittekuivavateks (kastoor-, mandli-, oliivõli) õlideks (vt lisa 2 tabel 3 ja 4). Maalimisel kasutatakse eranditult kuivavaid õlisid, mis kuivades moodustavad tugeva, kuid elastse kile. [2] Kuivamine on seotud küllastumata rasvapete sisaldusest õlis, sest nende C=C kaksiksidemed võimaldavad polümerisatsiooni ja oksüdatsiooni reaktsioone, mis aitab kaasa kile moodustamisele. Tegemist on kuivava õliga kui päras laiali määrimist õhukeseks kihiks, kuivab mõne päevaga. Linoleenhape juuresolek on oluline kuivamise kiirusele. [14] Neist kõige kiiremini kuivab linaõli, talle järgneb pähkliõli, siis mooniõli, ja kõige aeglasema kuivamisega on päevalilleõli. Taimsete õlide suurim puudus on, et aja jooksul nad kõik tumenevad suuremal või vähemal määral.

Linaseemneõli

Linaseemneõli on linataime seemnetest saadav ekstrakt. Linaseemnekiududest õli saamiseks tuleb kõigepealt seemned puhastada ja eraldada materjalidest (õhuga puhumine või läbisõelumine). Seejärel seemned jahvatatakse peeneks, see lihtsustab õli ekstraheerimist. Jahvatatud puru kuumutatakse katlas (reaktoris) ja seejärel pressitakse õli seemnetest välja. [15] Peale õli saamist tuleb see puhastada, et vältida hiljem kuivamisel probleeme. Kõik materjalid, mis annavad negatiivset mõju tuleb eemaldada. Kõige kergem puhastamismeetod on veega pesemine. Mittevajalike materjalide eemaldamisel õli muutub heledamas. Teine puhastusmeetod on õli jahutamine kas siis vee või lumega Kõige tähtsam meetod on nõrgalt happelise vedeliku nagu veiniäädika või siis väävelhappe lisamine. See

hävitab fosfaatiidid ja suur hulk värvaineid. Puhastusprotsessis kasutatakse ka leeliseid nagu naatriumhüdrosiidi, mis samuti eemaldavad enamus lisandeid. Samuti kasutatakse ka õli pleegitamist.

On olemas erinevaid tüüpe linaseemeõlisid nagu näiteks puhutud linaseemneõli (inglise keeles: blown linseed oil), keedetud linaseemneõli (inglise keeles: boiled linseed oil) ja püsiv õli (inglise keeles: stand oil). Puhutud linaseemneõli (blown linseed oil) on valmistatud nii, et õhk on puhutud läbi õli. Põhiline tunnusjoon on see, et ei lisata kuivatusaineid. Puhumine toimub seega pika aja vältel. Samal ajal õli kuumutatakse mõõdukalt (temperatuuri 40-150 °C piires). Keedetud linaseemneõlile (boiled linseed oil)on lisatud orgaanilise happe metallsoolasid. Tavaliselt linaseemneõli kuumutatakse temperatuuril 150 °C metalloksiidide, karbonaatide või atsetaatidega. Õhk võib (samas ei pea) läbida õli. Viskoossus ja happelisus kasvab aeglaselt. Püsiv linaseemneõli (stand oil) saadakse kui kuumutatakse kõrgemal temperatuuril, et viskoossus kasvaks. Temp varieerub 270-310 °C vahel. Selle tagajärjel tekib suur kogus lenduvaid ja osaliselt kergsüttivaid lagunemisprodukte. [15]

Linaseemned sisaldavad 30 - 40 % õli.[1] Linaseemneõli on kuivav õli kuna see sisaldab palju küllastumata rasvhapete estreid. Nende rasvhape estrite koostises on 10- 24 % oleiin-, 12-19 % linool-, 48-60 % linoleen-, 2-8 % stearіin-, 4-10 % palmitiinrasvhappeid. [15] Linaseemneõli koostis oleneb paljudest faktoritest, nagu näiteks seemnete kvaliteedist, kliimast, pinnasest ja ka ekstraheerimise ja puhastamise meetoditest [14].

Linaseemneõli tunti Taanis 3000 aastat e.m.a. Alates 12. sajandist hakati linaseemneõli kasutama maalrivärvides sideainena. Linaseemneõli tihedus on 0,93...0,94 g/cm^3, murdumisnäitaja on 1,484 ja see lahustub benseenis, bensiinis, eetris ning tärpentinis. Linaseemneõli kasutatakse õlivärvides sideainena. Õlivärvid on heade katteomadustega ja need on ilmastikukindlad. [1] Pliivalgel (aluseline plii karbonaat, $Pb_2CO_3 \cdot Pb(OH)_2$), kollasel ja punasel pliioksiidil (PbO ja Pb_3O_4), kaltsiumoksiidil (CaO), tsinksulfaadil ($ZnSO_4$) või umbreal (sisaldab raud- ja mangaanoksiidi) on positiivne efekt kuivamise kiirusele. [15]

2.1.3.1.2 Vahad

Looduses leidub üle 100 erineva vaha liigi. Vahadeks nimetatud materjalid ei moodusta keemiliselt homogeenset rühma, need on ained, mis sisaldavad pikka süsivesinike ahelat, happeid, alkohole ja estreid või nende segusid. [16] Seega vahad koosnevad estritest, alkoholidest, vabadest alifaatsetest karboksüülhapetest, ketoonidest ning süsivesinikest. [1]

Erinevalt rasvainetest ei moodustu estrid glütseroolist, vaid on pika ahelaga alkoholide ja hapete ühendid. Need materjalid võivad olla nii loomset (putukad) kui taimset (katavad lehtede või viljade pindu) päritolu, viimased on ka mineraalset päritolu (parafiin) vahade algallikaks. [16]

Vaha on happeline ja värvide sideaines leiduvale õlile parim kaitse niiskuse eest. Vaha lahustub orgaanilistes lahustites väga aeglaselt [2] Õlis lahustub vaha vaid siis kui seda soojendada. Vaha on tähtis lakikomponent. Kui segada vaha ja dammaravaiku, suurendab vaha mitmekordselt vaigu vastupidavust ja koos moodustavad nad oma omaduste poolest parima pildilaki.
Ise on ta kattematerjaliks liialt pehme, õhu soojenedes muutub ta kleepuvaks ja määrdub seetõttu kergesti, võttes enda külge ruumis lenduvat tolmu. [1] (vt lisa 3 tabel 5)

Mesilasvaha

Mesilasvaha saadakse mesilastelt *Apis mellifera*. Vaha koosneb peamiselt kõrgete rasvhapete (C-aatomeid paarisarv: 16-36) estritest ja kõrgmolekulaarsetest üheaatomilistest alkoholidest. Mesilasvaha on püsiva koostise ja omadustega (sulamistemperatuur 60-65 °C), sõltumata sellest, kust seda korjati. Peaaegu kõik vaha komponendid lahustuvad kloroformis, mesilasvaha lahustub alati white spirit'is, ksüleenis, benseenis, bensiinis, vees ei lahustu, kuid on veeauru poolt läbitav. Mesilasvaha on rabe, kuid soojalt plastne. [1, 16]

Mesilasvaha sobib kokku kõikide pigmentide ja värvainetega, see on elastne, hüdrofoobne hapete suhtes püsiv ja poleeritav. Mesilasvaha kasutatakse sideainena värvainetes, samuti seinamaali kunstis. Mesilasvaha kasutatakse ka õlivärvides stabilisaatorina. Restaureerimis- ja konserveerimistöödes kasutatakse mesilasvaha kaitsesegudes. Aastasadu on peamiseks maaltehniliseks vahaks olnud mesilasvaha ja seda peetakse vahade prototüübiks. Mesilasvaha kasutati liimina, kattematerjalina ka mumifitseerimisel (vanas Egiptuses), samuti kasutati antiikajal maalikunstis sideainetes. Tänapäeval mõistetakse sõna „vaha" all kõiki orgaanilisi materjale, mis on oma füüsikaliste ja ka keemiliste omaduste poolest sarnased mesilasvaha kasutatavuse ja omadustega. [1]

2.1.3.1.3 Vaigud

Vaigud on puudest väljaimbuvad vees lahustumatud vedelikud. Need on mitmekomponendilised süsteemid, mis koosnevad tervest reast kindla koostise ja struktuuriga individuaalsetest keemilistest ühenditest. [16] Täpsemalt, vaiguks nimetatakse peamiselt taimse päritoluga orgaaniliste ühendite segu, mis sisaldab vaikainete kõrval mitmeid alkohole, estreid, eeterlikke õlisid, fenoolseid ühendeid ja vett.[17] Vaigud on võimelised moodustama klaasitaolisi, kuumutamisel pehmenevaid ja vees lahustuvaid

moodustusi. Naturaalseid vaikusid on kasutatud varajastest aegadest, peamiselt lakkidena, kuid ka värvide sideainete ja liimidena. Neid on tihti segatud õlide või vahadega, viimaste kõvaduse ja adhesiooni parandamiseks ning sulamistemperatuuri tõstmiseks. [16]

Õhu käes vaigud tahenevad aeglaselt ja eeterlike õlide lendumise, oksüdeerumise ja polümeriseerumise tõttu muutuvad kõvaks. Naturaalsed vaigud jagatakse kõvadeks, nagu merevaik, kopaal ja pehmeteks, mille hulka kuuluvad dammaravaik, massiksivaik, pistaatsiavaik ja lehisevaik. Kunstlikul teel toodetavatest vaikudest võiks nimetada alküüdvaiku. Tänu oma läbipaistvusele toovad vaigud värvide omadused esile, takistavad värvide tuhmumist ja kaitsevad neid niiskuse eest. Vaikude elastsus kuivades väheneb ja nad muutuvad rabedateks. Seepärast ei saa vaigud puhtal kujul värvide sideaineks olla. Neid lisatakse vähesel hulgal õlile. Taoline sideaine parandab värvide kvaliteeti ja vastupidavust ajale Vaikude lisamine väldib värvide tuhmumist, pragunemist, kokkutõmbumist, suurendab värvide nakkuvust krundiga ja omavahel ning tänu vaigulisandile kuivavad värvid ühtlasemalt. [1, 2] (vt lisa 3 tabel 6)

Dammaravaik

Dammaravaik leiab kasutust alates 19 saj. teisest poolest. Toodetakse taimedest (Araukaaria), mis kasvavad Indoneesias, Malaisias, Indias. Sulab 80-100 ^{o}C juures ja on väga hügroskoopne. [2]

Taimi, mis eraldavad dammara tüüpi vaiku, on arvukalt: neid loendatakse üle 500 liigi ja nad kuuluvad perekonda *Dipterocarpaceae*. Puud kasvavad Uus- Meremaast Filipiinideni, kuid peamiselt Indoneesia saartel.

Tööstuslikult sulatatakse dammara ümmarguseks kahvatukollast värvi massiks. Dammara lahustub white spirit'is, tärpentiinis, aromaatsetes solventides ja enamikes süsivesinikes, etanoolis lahustub ainult osaliselt. Selle tunnuse järgi saab dammarat eristada kampolist ja manila pehmetest kopaalidest, mis lahustuvad etanoolis jäägita. Alkoholi lisamisel dammara lahusele sadestub vahajas jääk 15-20%-lises mahus. Lahustumisel tärpentinis annab dammara särava, läbipaistva ja värvitu kelme. Dammarat lahustatakse leiges solvendis, kuna tulemuseks on läbipaistvama laki teke. Võrreldes teiste naturaalsete vaikudega pole dammara nii happeline. Järelikult saab teda kasutada koos aluseliste pigmentidega või linalõuendil. [14, 16]

Lisaks looduslikule dammaravaigule on kirjeldatud lühidalt ka kunstlikul teel toodetavat alküüdvaiku.

Alküüdvaik

Alküüdvaik saadakse looduslike õlide sünteesi tulemusena. Alküüdvaiguks nimetatakse modifitseeritud polüestervaiku. Modifikaatoritena kasutatakse tavaliselt taimseid õlisid, taimseid ja sünteetilisi rasvhappeid, kampolit, aromaatseid monokarboksüülhappeid jt. Tihti kasutatakse ühe vaigu koostises korraga mitut erinevat modifikaatorit. [8] Lihtsustatult kujutab alküüdvaik endast rasvhapete, alkoholide ning pehme kuivatatud õli segu. [18] Õli sisalduse järgi jaotatakse alküüdvaigud vähese õli (õli sisaldus alla 40 %), keskmise (41-60 %) ja rohke õli (61-70 %) alküüdvaikudeks. [19]

Valmis alküüdvärvi otstarve ning omadused sõltuvad suuresti nii sideaineks kasutatud õli tüübist (nt linaseemne-, soja-, männi- või kookosõli) kui ka kogusest. Mida suurem on õli sisaldus, seda elastsem ja ilmastikukindlam on moodustuv värvikile ning seda enam sarnanevad tema omadused õlivärvile. Väiksem rasvasisaldus tingib jäigema ning tugevama kile. [18]

Alküüdvaigu kasutuselevõtt 1930. a. Tingis õlivärvi taandumise. Alküüdvaigul on paremad omadused: kiirem kuivamine, korralik läige, mehaaniline tugevus. Alküüdvaigud on laialt kasutatavad tööstuslike kattematerjalide, värvide koostises erinevate pindade (metalli, puidu jt) katmisel. [19]

2.1.3.1.4 Valgud (proteiinid)

Valgud on kõrgmolekulaarsed ühendid, mille aminohapped on peptiidsidemetega (-CO-NH-) seotud pikkadeks ahelateks. Valgud on elusorganismide põhikomponendid. [20] Lihtvalgud ehk proteiinid koosnevad ainult amiinohappeist. Lihtvalgud on kollageenid (sidekoe, luude, naha jms struktuurvalgud), keratiinid (villa, karvade, küüniste valgud), fibroiinid (albumiinid jt). Liitvalgud ehk proteiidid sisaldavad peale lihtvalgulise osa aga veel mittevalgulist komponenti nagu sahhariide, rasvu, fosforit, mettallioone jt. Liitvalgud on näiteks piimavalk – kaseiin, hemoglobiin, ensüümid jt. [21]

Valgud (ehk proteiinid) on seega biopolümeerid, mille koostisse kuulub 20 lihtsat nn valgulist aminohapet. Iga individuaalse valgu jaoks on iseloomulik tema koostisse kuuluvate aminohapete kindel kogum ja nende protsendiline koostis.

Proteiinid on üsna stabiilsed oksüdatsiooni suhtes, sobiva temperatuuri ja niiskuse juures toimuvad vaid väikesed keemilised muutused. Nende vaenlane on siiski niiskus, sest see võib nii aeglustada hüdrolüüsi peptiidsidemetes, vähendades niiviisi molekulmassi, kui ka soodustada fungide ja bakterite „õitsemist“. [16]

Kalaliim

Kalaliimi tuntakse võõrkeelses terminoloogias mitmesuguste nimetuste all. Tuurakalaliim (n-ö „õige“ kalaliim), mida saadakse suure tuura ujupõiest (õhukesed valged kuni kollased plaadikesed) ja *Sterlet'* (Hausenbleseleim) liim, mida valmistatakse väikese tuura või sterlet' ujupõie baasil (poolläbipaistvad valged kuni kollased plaadikesed).

Loomsetest liimidest kalaliimi peetakse väikseima struktuurilise stabiilsusega liimiks. See on ilmselt seotud molekulis olevate aminohapete madalama proportsiooniga. Liimile lisatakse vahel ka plastifikaatoreid (glütseriin, sorbitool, mesi) ja säilitusaineid (boorhape, β-naftool, $ZnSO_4$).

Loomseid liime, (seal hulgas kalaliimi) ei saa kasutada vesikullatise puhul, kuna viimane on tundlik niiskuse suhtes. Nende kasutamine pole võimalik ka tolmutaoliste valgete maalingute korral, kuna nad jätavad kuivamisel plekke. Kõigi loomsete liimide ühiseks puuduseks on see, et neid on ebamugav kasutada: neid tuleb soojendada, sealjuures väheneb vee hulk ja suureneb liimi kontsentratsioon. Vananedes kaotavad nad liimimisvõime ning kolletuvad kergesti. Loomsed liimid on tundlikud niiskuse ja hallituse suhtes, nende eeliseks on aga suur kõvenemiskiirus, hea nake ja liimliite elastsus. [1, 14, 16]

2.1.3.1.5 Süsivesikud (sahhariidid)

Sahhariidid (süsivesikud) on looduslikud ühendid. Nende molekulid koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Enamikus sahhariidides on vesiniku ja hapniku suhe samasugune nagu vees. Sahhariidid jaotatakse monosahhariididekс, oligosahhariididekс ja polüsahhariididekс. [20] Polüsahhariidid (näiteks tärklis ja tselluloos) on kõrgmolekulaarsed ühendid, mille monomeerideks on monosahhariidi (glükoos) jäägid. [21] Nende monomeerlülideks on tsüklilised suhkrujäägid, mis on omavahel seotud glükosiidsidemetega.

Sahhariidid on looduses kõige levinumad orgaanilised ühendid. Neid leidub kõigis elusorganismides, kus nad on põhilisteks energiaallikateks ja varuaineteks. Eriti hulgaliselt esineb neid taime riigis. [20]

Kummiaraabik (või araabia kumm)

Kummiaraabik on saadav mitmesugustest akaatsiatest, mida tarvitatakse droogina ja kleepainena. Akvarelli vanimad ja ka põhilised sideained on mitmesugused viljapuuvaigud, millest veega lahustades liimi saab. Vahemere ja Punase mere piirkonnas

on käepärasemad akaatsiavaigud, neist levinuim kummiaraabik. Seda tunti juba Vanas-Egiptuses. [2]

Kummiaraabik koosneb kaltsiumi, magneesiumi või kaaliumi sooladest, orgaanilisest happest. Kummiaraabiku makromolekulidel on molekulmass 250 000 ja 300 000 vahel. Kumm lahustub aeglaselt kuid täielikult kaks korda sellest suuremas vee koguses. Kummiaraabik on suurepärane kaitsev materjal ja seetõttu kasutatakse seda tihti emulsioonide ja dispersioonide stabilisaatorina ja paksendav aine. Kummi vesilahuseid on kasutatud sideainena vesivärvides ja guaššides ning paberi ja kartongi korral kasutatakse seda liimina. Seda kummi kasutatakse ka ümbrikutel ja markidel. [14]

2.2 Värvid

Vanaaegsed meistrid valmistasid enamasti kõik vajaminevad materjalid ise ette, siis tänapäeval kunstnikud võtavad värvide või kruntide valmistamisest harva osa. Kõik värvid koosnevad peamiselt värvainest (pigmendist) ja sideainest. Värve saab jaotada vastavalt nende füüsikalistele omadustele, tooraine päritolule või selle järgi, kuidas neid toodetakse. Pigmendid on vees lahustumatud, värvimullad - lahustuvad. Kui pigmendid on puhtad, siis ei tohi need sisaldada täiteaineid, samuti teisi värvaineid värvitooni parandamiseks. Parimad värvid on need, mille koostises on enamus pigment. See muudab ka värvide hinna kõrgeks. Mida rohkem on värvi koostises täitaineid, seda odavamaks läheb küll hind, kuid koos sellega madaldub värvi kvaliteet. [2]

Parameetreid, mille järgi värve hinnata, on mitmeid. Värvi omadused võib tinglikult jagada kolme gruppi. Esimese grupi moodustavad värvi füüsikalised omadused nagu viskoossus, tihedus, kuivamisaeg ja sobivus teiste värvidega. Viskoossus on seotud aine voolavusega ning selle all mõeldakse vedeliku võime seista vastu kuju muutustele. Mida kõrgem viskoossus, seda paksem ja vähem voolavam on värv. Enim mõjutab viskoossus värvi pinnale kandmist. Ka värvi tiksotroopsus on seotud viskoossusega – segades muutuvad tiksotroopsed värvid vedelamaks, seistes saavutavad aga ajapikku oma esialgse viskoossuse. Tiheduse kaudu väljendatakse värvi kaalu mahuühiku kohta (kg/l). Ei tohiks kõrvale jätta ka värvi kuivaine jääki. Kuivaine all mõistetakse seda kuivamisprotsessis mittehaihtuvat, sideainest, pigmendist ja täiteainetest koosnevat värvi osa, mis moodustab pinnale värvikile. Mõistetavalt sõltub katvus paljuski aluspinna iseärasustest, näiteks imavusest. Värvi kvaliteeti võivad mõjutada ka selle säilivusomadused. Tüüpilisemad kahjustused värvi pikal seismisel on viskoossuse muutus, lahusti ja sideaine eraldumine (lahusti kihistumine värvi pinnale) ning läike muutus. Värvi omaduste teise grupi

moodustavad optilised omadused: värvus ja läige. Läikivamad pinnad peegeldavad paremini valgust. Kolmanda grupi moodustavad mehaanilised omadused nagu nakkuvus aluspinnaga ehk adhesioon, värvikile elastsus ja tugevus, vastupidavus UV-kiirgusele, kemikaalide-, ilmastiku-, kuumuse- ja korrosioonimõjudele. [9]

Alljärgnevalt kirjeldatakse veidi pikemalt õli-, tempera-, pastell-, alküüd- ja lateksvärve.

Õlivärvid

Õlivärv on tehtud kuivatatud taimeõlist (nt linaseemneõli) mis on segatud kõrge kvaliteetsete pigmentidega, et moodustuks siduv värvi pasta. Kuivatatud õli kasutati juba 1. sajandil meie aja järgi, 12. sajandil mainitakse linaseemneõli kui sideainet värvides. [1]

Vajaduse korral värve lahjendatakse. Et värvide toonid ei muutuks, kasutatakse lahjendamiseks eeterlikke õlisid (nt tärpentin). Värvi elastsuse, parema sidususe, voolavuse ja pintseldamise võimaluse saavutamiseks lisatakse mitmesuguseid lisandeid nagu näiteks vaike, (nt mastiks, dammara jt), või ka vaha (nt mesilasvaha). Kuna õlivärvid kuivavad pikkamööda, on maalimise juures suhteliselt kerge parandusi teha. Kui soovitakse kuivamist kiirendada, kasutatakse sikatiive, heade õlivärvide kuivades nende toon ei muutu. [2, 22]

Värvi valmistamise protsess on erinevatel õlivärvidel erinev. Ei ole kindlaks määratud õlivärvi valmistamise standardeid. Selle tagajärjel on palju erinevusi erinevate firmade toodetel. Mõni on püsiva koostisega, mõned on väga läikivad, mõned matid jne. Iga kunstnik võtab kasutusele selle, mis sobib tema keskkonna ja tema tööga. [22]

Õlivärvidega maalitakse põhiliselt kahel klassikalisel viisil. Esimest neist kutsutakse alla prima tehnikaks. Alla prima eeldab kiiret ja hoogsat maalimist. Pilt valmib ühe või kõige enam kahe seansi jooksul, mis toimuvad enne kui värvid kuivada jõuavad. Teine võimalus õlivärvidega töötamiseks on mitmekihiline maalimine. Mitmekihilises maalis kasutatakse erilisi läbipaistvaid või poolläbipaistvaid vahekihte – lasuure (neid võib olla mitu kihti). Need maalitakse õlis lahustunud vaikudest valmistatud lakkidega, kuhu on sageli lisatud ka pisut värvainet. [2]

Temperavärvid

Temperamaalikunst on pärit antiikajast ja on säilinud kuni tänapäevani. [1] 15 – 16. sajandi Itaalias tähendas sõna "tempera" värvide sideainet kui niisugust, iseäranis aga loomse või taimse päritoluga liimi. Hilisema aja jooksul on tähendus kitsenenud ning mõistakse tempera all värve, mille peamine koostisosaks on muna, mis oli segatud pigmentiga. Tänapäeval mõistame tempera all niisiis värvi, mitte sideainet. Sideaineks on tänapäeval

kunstlik emulsioon. Maal, mis oli vanasti munatemperaga teostatud, vajas ilmtingimata lakkimist, kuna värvid lahustusid vees veel pikka aega. Tänapäeval on värvaine koostises peale muna ja kaseiini veel kiirestikuivavad õlid ja vaigud, mis muudavad lakkimise mittevajalikuks. Seega ei pea tänapäeva kunstnik temperatehnikat kasutades pildi värvide säilimise huvides pooltki seda vaeva nägema mis ennemuiste. Kõige levinumad on praegusajal muna-, kaseiin- ja kummiaraabiktempera. Kuni õlivärvide täiustamiseni XV sajandil oli munatempera üks levinumaid maaliliike terves Euroopas. Õlimaali pealetungi mõjul unustati tempera mõneks ajaks ära, kuigi mitte eriti kauaks. [2, 7]

Pastellvärvid

Pastelliga töötamist nimetatakse tihti maalimiseks kuivade värvidega. Pastell erineb joonistusest peene nüansi ja toon toonis värvimise poolest. Selle eeliseks on kiire teostatavus ja värvipuhtus. [1] Vanasti valmistati pastellipulki silindrikujulistena ja veeretati neid kalaliimi, kummiaraabiku või viigipuumahla segus või hapupiima sees. Heledate pastellide sideainena kasutati piima.

Pastelli valmistatakse ülipeenest värvipigmendist kokkupressitud pulkadena, mille ümber on paber. Pastell võib sisaldada väga erinevaid sideaineid, kuid tihti liimainet üldse ei kasutatagi. Värvitoonide lahjendamise eesmärgil lisatakse kas kaoliini, kipsi, tsinkvalget, talki, mis ühtlasi värvipulbrit seob. 1930-ndail aastail Prantsusmaal muudeti pastelli koostisaineid, et muuta see vastupidavamaks. Pastelli koostises olevad kerged liimid vahetati välja õli, vaha ja tärpentini vastu. Taolise pastelli pind jätab pisut märja ja vahaja mulje. [2]

Alküüdvärvid

1920-ndate lõpul võeti kasutusele alküüdvärv, mis võitis kiiresti poolehoiu ning kasutatakse laialdaselt ka tänapäeval. Erinevalt õlivärvidest, mille sideaine värnits valmib küllastunud õlide kuumutusprotsessi tulemusena, saadakse alküüdvärvi sideaineks olev alküüdvaik looduslike õlide sünteesi tulemusena. Lihtsustatult kujutab alküüdvaik endast rasvhapete, alkoholide ning pehme kuivatatud õli segu. Valmis alküüdvärvi omadused sõltuvad suuresti nii sideaineks kasutatud õli tüübist (nt linaseemne-, soja-, männi- või kookosõli) kui ka kogusest. Mida suurem on õli sisaldus, seda elastsem ja ilmastikukindlam on moodustuv värvikile ning seda enam sarnanevad tema omadused õlivärvile. Väiksem rasvasisaldus tingib jäigema ning tugevama kile. Alküüdvärvi lahustina kasutatakse enamasti lakibensiini, tööstuslikult lisaks ka ksüleeni. [10, 18]

Üldjoontes on alküüd- ja õlivärvide kuivamisprotsess sarnane. Alküüdvärvide puhul toimub see aga kiiremini. Kuivamise algetapis haihtub põhiosa värvikiles olevast lahustist, misjärel sideaine reageerib õhus oleva hapnikuga ning tulemusena moodustub mitteelastne värvikile. Kuivamine on seda intensiivsem, mida kiiremini lahusti aurustub. Kuna oksüdatsiooniprotsess jätkub ka pärast värvi lõplikku kuivamist, muutub kile aja jooksul hapramaks. Alküüdvärvid sobivad hästi eritüüpsete aluspindadega (eriti puidu ja metalliga), tal on lai toonigamma, võime imenduda sügavale aluspinda, suur mehaaniline ning ilmastikukindlus, hea kattevõime ja tasanduvus ning kombineeritavus erinevate side- ja täiteainetega. [18,19]

Lateksvärvid

Tegemist on veega vedeldatavate ehitusvärvidega. Lateksvärvidel on sideaineks väikeste piisakeste kujul vees dispergeeritud e hajutatud polümeer (nt polüvinüülatsetaat e PVA, akrülaat, eelnimetatute baasil moodustatud kopolümeer jne). Kui vesi aurustub lähenevad need üksteisele ja moodustavad kelme, mis vees enam ei lahustu. Kelme on painduv ja kuivab kiiresti, kuid lõplikud omadused kujunevad välja alles 2 nädala pärast.

Veepõhiseid emulsioone või lateksvärve on kasutatud nii sise- ja välisvärvidena kui ka kunstivärvina. [10, 23]

2.3 Õlivärvi keemilised ja füüsikalised muutused vananemise tõttu

Füüsikalised muutused

Päikesevalgus, hapnik, temperatuur ja niiskus mõjutavad värvi koostist. Orgaanilises sideaines toimuvad lõhustumise ja põiksidumise reaktsioonid. Need reaktsioonid võivad olla katalüüsitud teiste koostisosade poolt (nt pigmendid). Pigmendi tüüp ja kogus määravad ära värvi läike. Kõrgeläikeline pealispind peegeldab suurem osa valgusest. Ebatasane või lame pealispind hajutab valgust. Suure pigmendi sisaldusega värvid omavad tihti madalat läiget, sest pigmendi osakesed ulatuvad pealispinnalt välja põhjustades krobelisuse. Läike vähenemine on tüüpiline alküüd -ja õlivärvidel.

Värvikihi pleekimine on värvis toimuv järkjärguline muutus, mis on põhjustatud värvilise pigmendi fotodegradatsioonist. Muutused valguse toimel värvi toonis ja keemilises struktuuris on suuremad eksponeerimise alguses. Enamus kuivanud õlisid muutuvad värvaines linoleenhappe tekke tõttu kollaseks. [24] Aja jooksul kõik õlid tumenevad või muutuvad kollaseks. Pöördumatult muutub õli kollaseks vananemise käigus. Ilmselt

konjugeeritud küllastamata hüdroperoksiidid on muutunud konjugeeritud küllastamata ketoonideks. [25]

Keemilised muutused

Õlivärvid kuivavad õhuhapniku toimel. Täpsemalt, õlide kuivamine toimub küllastumata rasvhapete reaktsioonil hapnikuga. Kuivades muutub õlivärv õhuhapnikuga reageerimise tõttu umbes 10-20 % raskemaks. Kui palju õlimass suureneb, sõltub konkreetsest õlist ja selle puhtusest. [26]

Õli kuivamine toimub kolmel etapil, milleks on indutseerimine, initsieerimine ja põiksidumine. [25]

Indutseeriminel hapniku vastuvõtu kiirus on algul aeglane, mis aga pidevalt suureneb (autokatalüüs). Kiirus sõltub reaktsiooni tingimustest, nagu temperatuurist, valgusest ja raskmetallidest või inhibiitoritest õlis. [25]

Initsieerimine õlikiht jätkab hapniku vastuvõtmist, seetõttu suureneb mass. [25] Oksüdatsioon on seotud kaksiksideme juuresolekul ja selles etapis tekivad, kas hüdroperoksiidid või tsüklilised peroksiidid. Hüdroperoksiidide tekkimine on kergem linool- ja linoleenhapetel, kus vastavalt üks või kaks metüleenrühma asetsevad kahe mittekonjugeeritud kaksiksideme vahel (vt lisad 4 ja 5). Radikaal võib hapnikuga reageerida ühe või kahe otsaga saades hüdroperoksiidi *trans, cis* konjugeeritud konfiguratsiooniga. Sealjuures hapniku lisamise pööratavus viib isomeeritud radikaalile, mis võib arvatavasti muutuda *trans*, *trans* produktiks [27]. Õli kuivamine ja vananemine on väga keeruline ja mitmetahuline protsess, mida on uuritud, aga samas on veel palju uurimata.

Õlivärvi kuivamisel pärast indutseerimisperioodi moodustub autooksüdatsiooni tõttu hüdroperoksiid, kaasneb mittekonjugeeritud *cis* kaksiksideme muutumine konjugeeritud *trans-cis* kaksiksidet sisaldavaks süsteemiks [15]. Kui kaksiksidemete arv õlikihis väheneb, moodustuvad suuremad molekulid uute C-O-O-C, C-C ja C-O-C sidemete kaudu, seega hüdroperoksiid laguneb ja moodustuvad vabad radikaalid, põhjustades põiksidumise ja rohkem viskoosse, geeli sarnase materjali moodustamise. Põiksidumise protsessi tõttu tekivad kõrge molekulaarmassiga materjalid. Lagunemisprotsessi kiirendavad pigmendi või kuivati metallide juuresolek. Värvi tahkumisel moodustub 3-dimensionaalne võrgustik, kuna mitteküllastamata rasvhappel on rohkem kui üks reageerimisvõimeline koht, seega rohkem kui üks punkt põiksideme moodustamiseks.[15] Lisaks põiksidemete tekkimise reaktsioonidele toimuvad samal ajal ka lagunemise reaktsioonid, mis muudavad

glütserooltriestrite radikaalid lenduvateks (osaliselt ka mittelenduvateks) madalate molekulmassiga küllastamata ja küllastatud aldehüüdideks, ketoonideks, alkoholideks, hapeteks ja süsivesinikeks. Need ühendid lahkuvad värvikihist aurustumise teel. Polaarsemad ühendid nagu lühikese ahelaga rasvhapped võivad säilida oksüdeeritud materjalis. Nende aldehüüdgrupi edasisest oksüdeerimisest võib tekkida karboksüülhape. Need on suhteliselt stabiilsed autooksüdatsiooni lõpp-produktid.

Pärast seda kui õlikiht on muutunud tahkeks aga elastseks, oksüdatsiooniprotsess ei lõpe vaid jätkab viies happeliste oksüdatsiooniproduktide hulga kasvamisele. Vabastatud happerühmad (põiksidemete võrgustikus ja vabades rasvhapetes) reageerivad metalli ioonidega metallkarboksülaatideks. Õlivärvi kiht peale vananemist tõmbub kokku ja on võimalik jälgiga tiheduse suurenemist. [15, 27]

Seega kokkuvõttes, selle autooksüdatsiooni protsessiga (vt lisad 4 ja 5) kaasneb hüdroperoksiidi tekkimine, mis aeglaselt laguneb. Selle tulemusena toimuvad isomerisatsioon, polümerisatsioon, C=C sideme lagundamine, oksüdatsiooniprodukti tekkimine.

Polümeri võrkstruktuur tekib autooksüdatsiooni käigus.[28] Kaksiksideme asukoht rasvhappe ahelas mõjutab õli kuivamist. Kui kaksikside on konjugeeritud, siis õli kuivab kiiremini ja oletatakse, et erineva mehhanismiga kui mittekonjugeeritud kaksiksidemega õlid. Mittekonjugeeritud rasvhapete sidemetes toimub ümberasetus, et saada konjugeeritud kuju. Selle tulemusena tekib hüdroperoksiid, mis laguneb vabadeks radikaalideks. Need vabad radikaalid ründavad teist rasvhappe ahelat α-metüleenrühma juures, tekitades teised vabad radikaalid, lastes sidemel ümber asetuda. Kui konjugeeritud kaksiksidemed on vabad, siis kuivamine jätkub.(vt lisad 4 ja 5) Metalli soolad kiirendavad ja kontrollivad õli kuivamist. Põhiliselt kasutatakse kuivamise kiirendamisel koobalt-, mangaan-, kaltsium-, baarium-, tsinksoolasid. [24, 27,25]

2.4 IR spektroskoopia maalide uurimismeetodina

2.4.1 Meetodi üldiseloomustus

Üldiselt pole IR kiirgus piisav selleks, et ergastada elektroonseid üleminekuid molekulis, kuid tema abil on võimalik ergastada mitmeid võnke- ja rotatatsioonolekuid. Selleks, et molekul saaks neelata IR kiirgust, peab muutuma molekuli üldine dipoolmoment, võnke või rotatsioonilise liikumise muutumise tagajärjel. Ainult sellistel tingimustel on võimalik, et vahelduv elektriväli mõjutab molekule ja põhjustab muutumist tema liikumises. Kui IR

kiirguse sagedus on täpselt võrdne mõne oleku võnkesagedusega, siis toimub kiirguse neeldumine ja muutub molekuli osa võnkumisamplituud. [29] Mida rohkem vahelduv elektriväli muudab dipoolmomenti, seda rohkem väli peab tegema tööd ja järelikult seda intensiivsemad on neeldumismaksimumid. Igale molekulstruktuuri fragmendile on iseloomulik neile omane võnkumine ja seega ka neeldumisala IR spektris. Nende neeldumiste põhjal on võimalik avastada erinevate rühmade esinemist uuritavas proovis.

Seega IR spektroskoopia on meetod, mille puhul mõõdetakse analüüdi poolt neelatud infrapunase kiirguse intensiivsust. Analüüdiks on samamoodi molekulid, see on ka molekulspektroskoopia. Toimub IR (infrapunases) spektrialas lainearvude vahemikus 4000-400 cm^{-1} või lainepikkuste vahemikus 2,5-25 μm.

Praktiliselt kõik praegusel ajal toodetavad IR spektromeetrid on Fourier` teisendusega ehk FT-IR spektromeetrid ja nende juhtimine ning spektrite töötlemine toimub arvuti abil. Masina südameks on Michelsoni interferomeeter. Registreeritakse kiirguse võngete profiil ehk signaali intensiivsuse muutumine ajas, saadakse nn aja-domeen (*time-domain*) spekter ehk interferogramm. Sellele rakendatakse nn Fourier´ teisendus ja saadakse nn sagedus domeen (*frequency domain*) spekter.

FT-IR eelised on lühike mõõtmisaeg, hea lahutusvõime ja lainearvude reprodutseeritavus, kõrge signaal-müra suhe ja analüüsimiseks saab kasutada väga väikeseid proovi koguseid. [26]

IR spektri saamise tehnikad

Käesolevas töös vaadeldakse tahkete proovide ja vedelike IR spektrite saamise tehnikaid. Tahkete proovide korral on kõige rohkem kasutatav KBr tableti meetod. Uuritav proov peenestatakse ja seejärel pressitakse KBr tabletiks. Peale KBr võib kasutada ka NaCl, CsI, AgCl jt. See meetod kõlbab eeskätt kvalitatiivse analüüsi jaoks. Selle meetodi eelisteks on, et saab kasutada väga väikest proovi kogust, pole segavaid neeldumismaksimume ja spektrit saab võtta tabletist korduvalt. Samuti on lihtne ja odav meetod.

Tahket proovi on võimalik viia sobiva solvendiga lahuse kujule ja siis võtta IR spekter. Sel juhul ei tohi lahusti neelata IR kiirgust huvi pakkuvas lainearvude vahemikus, ta peab piisavalt hästi lahustama proovi, peab olema mitte väga kergesti lenduv ja ei tohi lahustada küvetti. Vedelate proovide korral tehakse kile kahe KBr-i akna vahele ja seejärel mõõdetakse IR spekter.

Polümeride korral lahustakse see sobivas solvendis, või tehakse KBr aknale kile.

Moodsamatest tehnikatest võiks mainida peegeldus-spektroskoopiat (ATR (*Attenuated total reflectance*) ja difuusne peegeldus (*Diffuse reflectance*)) ning IR mikrospektroskoopiat, mis võimaldavad saada IR spektreid ilma proovi ettevalmistamata, samas aga nõuavad IR spektromeetri juurde kalleid lisaseadmeid. [30].

Nõrgendatud täielikul sisepeegelduse (ATR) meetodil saab spektreid polümeeridest, pastadest, vedelikest. Tahkete materjalidega on vaja kõrgemat rõhku, siis on suurem kontaktpind. Eeliseks sellel meetodil on see, et ei lõhuta proovi, lihtne proovi ette valmistada. [30]

Difuusne peegelduse meetodil mõõdetakse pealelangenud kiirest erineva nurga all peegeldunud valgust. Eelisteks on see, et pole vaja eeltöötlust ja on kiire meetod. Seda rakendatakse pulbrite koostise analüüsil ka pindade sileduse määramisel. [30]

IR mikrospektroskoopiaga on võimalik saada spektraalset infot mikroskoopilistest osakestest, on võimalik saada pinnast pilt, kus kontrast tekib mõne spektrijoone baasil (*IR Imaging*), saab teostada kvalitatiivset analüüsi, kvantitatiivne analüüs on aga keerulisem. IR mikrospektroskoopiaga saab analüüsida ajaloolisi kunstiobjekte, saab jälgida materjalide koostist ja kvaliteeti, kriminalistikas kasutatakse seda riidekiudude ja värvitükkide analüüsimisel, samuti saab rakendada ka meditsiinis. [23]

2.4.2 Tähtsamad neeldumismaksimumide vahemikud

Kuna proovi funktsionaalsed rühmad pole tavaliselt teada, on interpreteerimist parem alustada, jagades spektri mitmeks sageduste vahemikeks. Iga piirkonna olemasolevad ja puuduvad neeldumisejooned iseloomustavad proovi.

OH-NH piirkond (4000-2600 cm^{-1})

OH rühm tekitab 3300 - 3400 cm^{-1}juures laia suure intensiivsusega neeldumismaksimumi. See neeldumine võib olla eksitav, sest nii proovis absorbeerunud vesi kui ka paljudes soolades esinev hüdraatvesi võib põhjustada OH neeldumise. Karboksüülhappe OH neeldumine on väga lai ja see asub 3400 cm^{-1} juures. NH valentsvõnkumiste jooned asuvad ka selles piirkonnas, ligikaudu 3350 cm^{-1} juures. NH neeldumismaksimumid on teravamad kui OH-l. Kui selles piirkonnas puuduvad neeldumisjooned, siis pole proovis sahhariide või proteiine.[23]

C-H valentsvõnkumiste piirkond (3200-2800 cm^{-1})

Aromaatsete ja vinüülühendite C-H valentsvõnkumised asuvad 3100-3000 cm^{-1} piirkonnas. Asümeetriliste metüleenrühmade neeldumismaksimumid asuvad 2925 cm^{-1} juures ja

sümmeetriliste neeldumismaksimumid 2850 cm^{-1} juures. Vahad (parafiin), õlid ja looduslikud vaigud omavad tugevaid C-H neeldumismaksimume.

Akna piirkond (2800-1800 cm^{-1})

See on tavaliselt baasijoone piirkond, kus leidub vähe neeldumismaksimume. Tavaline neeldumisjoon selles piirkonnas on õhu süsinikdioksiid, dublett 2340 cm^{-1} juures. Teised neeldumismaksimumid, mis selles piirkonnas on C≡C neeldumine 2120 cm^{-1} juures, nitriili valentsvõnkumise neeldumine 2240 cm^{-1} lähedal, isotsüanaadi valentsvõnkumise neeldumine 2265 cm^{-1} lähedal, tiotsüanaadi neeldumine 2160 cm^{-1} lähedal.[23] Preisisinine ja raud ferrotsüaniid (heksatsüanoferraat(II)) omavad selles piirkonnas tugevaid neeldumismaksimume.

Süsiniku kaksiksideme piirkond (1800-1500 cm^{-1})

Karbonüülrühma neeldumismaksimum asub 1850-1650 cm^{-1} vahemikus ja maksimumi asukoht sõltub karbonüülrühma tüübist. Nt estril on karbonüülrühm 1740 cm^{-1} juures, ketoonil aga 1710 cm^{-1} juures. Amiidi I grupil on karbonüülrühma neeldumismaksimum 1650 cm^{-1} juures, koos vastav amiidi II grupi (1550 cm^{-1} juures) ja amiidi III grupi (1450 cm^{-1} juures) neeldumismaksimumidega, mis ilmnevad astmeliste intensiivsustena. Karboksüülhappe sooladel asuvad asümeetrilised C-O neeldumismaksimumid 1650-1540 cm^{-1} juures. Süsiniku kaksiksideme (C=C) valentsvõnkumiste joon on 1640 cm^{-1} juures. Aromaatse süsinik-süsinik (C-C) valentsvõnkumised asuvad vahemikes 1600-1585 cm^{-1} ja 1500-1400 cm^{-1}.[23]

Näpujälgede (*Fingerprint*) piirkond (1500-500 cm^{-1})

Paljudel funktsionaalrühmadel on neeldumismaksimumid näpujälgede piirkonnas. Neeldumiste muster näpujälgede piirkonnas on tihe ja keerukas, seal on kattuvaid neeldumisi. See on igal materjalil ainulaadne ja selles piirkonnas kasutatakse identifitseerimisel võrdlusspektreid. Keeruliste või palju komponentsete süsteemide korral saab näpujälgede piirkonda kasutada identifitseerimiseks üsna edukalt, eriti kui õnnestub objekti komponentideks eraldada.

Negatiivne interpretatsioon

Kui funktsionaalrühmade neeldumismaksimumide olemasolu on tõend selle rühma esinemisel objektis, siis funktsionaalrühmade neeldumismaksimumide puudumist kasutatakse materjalides teatud rühmade välistamiseks. Terve keemilise klassi võib välistada lihtsalt ühe või enama põhilise grupi neeldumise nagu näiteks hüdroksüüli,

süsivesiniku, karbonüüli ja amiidi puudumisel. Positiivne materjali identifitseerimine ei saa põhineda ainult üksikul olemasoleval neeldumismaksimumil, sest paljud materjalid võivad omada samu neeldumisi. Neeldumise puudumine on ühetähenduslik: kui mingi neeldumine puudub, siis seda ainet pole objektis sees. Näiteks, kui värvi sideaine spekter ei oma karbonüüli neeldumismaksimumi 1750-1650 cm^{-1} vahel, siis sideaines pole õli, valke, looduslikke vaike, akrüüle, liime, alküüde, ja sünteetilisi vaike, mis sisaldavad karbonüülrühma. [23]

2.4.3 Pigmentide IR spektroskoopilised omadused

Mineraale, savi ja teisi anorgaanilisi aineid kasutakse maalides värvainete ja täiteainetena.

Anorgaaniliste ainete neeldumismaksimumid on laiemad ja asuvad madalamatel lainearvudel kui orgaaniliste ainete neeldumismaksimumid. IR spektroskoopias saab anorgaanilisi ja mineraalseid ühendeid tuvastada anioonide järgi (võib öelda ka kompleksanioonid), kuna anioon ise on funktsionaalrühm. Anioonidel on olemas karakteristlikud neeldumismaksimumid, mis on väga kasulikud anorgaanilise ühendite iseloomustamisel. Seotud katioonil (kas siis kaltsium, magneesium jne) on väike efekt aniooni neeldumismaksimumi asukoha muutmisel. [23]

Vesi

Esineb sageli koos pigmentidega ja tekitab laiad iseloomulikud neeldumismaksimumid lainearvude vahemikus 3800-3200 cm^{-1} ja 1700 - 1600 cm^{-1} juures. Näiteks talgil on terav O-H neeldumine 3676 cm^{-1} juures ja väiksem neeldumine 3660 cm^{-1} juures.

Karbonaadid

Kaltsiit ($CaCO_3$), tserussiit ($PbCO_3$), asuriit ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), malahiit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) omavad vähemalt ühte intensiivset C-O neeldumismaksimumi 1550-1350 cm^{-1} juures. Veevabad ühendid nagu kaltsiit omavad sümmeetrilist, laia neeldumismaksimumi. Hüdraatunud karbonaadil, nagu malahiidil neeldumismaksimum lõheneb. Karbonaatide terava maksimumi annavad deformatsioonvõnkumiste jooned 900-650 cm^{-1} juures. Kaltsiidil on *out-of-plane* neeldumine 872 cm^{-1} juures, tserussiidil 841 cm^{-1}juures, malahhiidil 820 cm^{-1} juures. Mõned orgaanilised ühendid omavad tugevaid neeldumisi samas piirkonnas, seega on terav neeldumisjoon väga vajalik karbonaatide tuvastamisel. Hüdraatunud karbonaadid – hüdrotserussiit ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), asuriit ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), või malahhiit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) omavad OH neeldumismaksimume 3535, 3425, 3400/3320 (lõhenenud) cm^{-1} juures. Lisaks veel väike terav O-H deformatsioonvõnkumiste joon 1100-1000 cm^{-1} juures. [23]

Sulfaadid

Sulfaadid, nagu kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$), kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja barüüt ($BaSO_4$) omavad intensiivseid S-O valentsvõnkumiste jooni 1200-1050 cm^{-1} juures. Nõrk deformatsioonvõnkumiste joon asub 1000 cm^{-1} juures. Neeldumismaksimumide vahemikus 700-600 cm^{-1} asuvadveidi intensiivsemad ja teravamad S-O neeldumismaksimumid.Gipsil asuvas O-H neeldumised 3500 cm^{-1} ja 1600 cm^{-1} juures.

Räniоksiid ja silikaadid

Amorfne räniоksiid omab intensiivset Si-O neeldumismaksimumi 1050 cm^{-1} juures ja omab eristatavat asümeetrilist „õlga“ 1200 cm^{-1} juures. Peaaegu kõik klaasi tüübid tekitavad neeldumise selles piirkonnas. Räniоksiidi neeldumismaksimum asub 1100 cm^{-1} juures, ja väike dublett 790 cm^{-1} juures. Silikaatidel asub Si-O valentsvõnkumiste jooned 1200-800 cm^{-1} lainearvude vahemikus ja Si-O deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad 600 cm^{-1} juures. O-H neeldmaksimum on 3700 cm^{-1} juures.

Talgil on üks terav neeldumine 3676 cm^{-1} juures ja väiksem 3660 cm^{-1} juures. Kaoliinil leidub kaks teravat neeldumismaksimumi 3700 ja 3620 cm^{-1} ja kaks natuke väiksemat maksimumi 3670 ja 3652 cm^{-1} vahel. Silikaatide ja süsivesikute eraldamine ainult IRS põhjal on keeruline. [23]

Oksiidid ja sulfiidid

Oksiidid (nt Fe_2O_3, Pb_3O_4, TiO_2 jt) neelavad tavaliselt lainearvude piirkonnas 700 – 400 cm^{-1} ja need neeldumised on üsna karakteristlikud. Seevastu sulfiidid (nt HgS, As_2S_3) tavaliselt ei neela IR spektrialas.

2.4.4 Sideainete üldised ja IR spektroskoopilised omadused

IR spektroskoopilisel meetodil on sideaineid (õlid, vahad, vaigud, valgud, süsivesikud), kergem määrata kui pigmente. Sideainetest lisainformatsiooni on võimalik leida lisast 2 ja 3.

2.4.4.1 Õlide IR spektroskoopilised omadused

Õlid, sisaldavad rasvhapete glütserooli triestreid. Õlisid ja rasvu leidub paljudes objektides, kunstiesemetes leidub neid maalide sideaines ja arheoloogilistes leidudes. Värske

linaseemneõli muutub UV kiirguse ja õhuhapniku toimel, toimub nn "vananemine", mitmed pigmendid kiirendavad seda protsessi.

Metüleeni (-CH_2-) neeldumismaksimumid asuvad 2926-2855 cm^{-1} juures, need on veidi kõrgema lainearvuga kui vahadel. Õlides on keskmise intensiivsusega olefiini C=C-H valentsvõnkumine, mis asub 3020 cm^{-1}. Selle neeldumismaksimumi intensiivsus oleneb õli kuivamisastmest. Õli spekter sisaldab estri rühma tõttu intensiivset, teravat karbonüüli neeldumismaksimumi 1750-1730 cm^{-1} juures. Võrreldes teiste sideaine neeldumistega selles piirkonnas, on intensiivne karbonüülrühma neeldumismaksimum iseloomulik ainult õlidele. Kui õli on segatud pigmendiga, siis karbonüülrühma neeldumismaksimum on nihkunud veidi madalama lainearvu poole. Õlidele on iseloomulikud järgmised neeldumismaksimumid: alifaatse CH neeldumismaksimumid 1464 cm^{-1}, 1379 cm^{-1} ja 725 cm^{-1}juures ning C-O neeldumismaksimumid 1240 cm^{-1}, 1165 cm^{-1}, 1103 cm^{-1} juures. [23]

2.4.4.2 Vahade IR spektroskoopilised omadused

Vahad on taimsed või loomsed pika ahelaga süsivesinikud. Need on väga stabiilsed ja vananedes oluliselt keemiline struktuur ei muutu.

Vaha spektris on -CH_2- rühmal (metüleen) valentsvõnkumiste jooned 2926-2850 cm^{-1} juures. Lainearvude 1466/14622 cm^{-1} ja 730/720 cm^{-1} juures asuvad madala intensiivsusega C-H neeldumised. 730 cm^{-1} juures, kui on kaks neeldumisjoont, siis on vähemalt 4 metüleenrühma ahelas. Dubleti ilmumine viitab vaha semikristallilisele struktuurile. Iga juhas pika ahelaga süsivesinik omab metüleenrühma ahelat, lõpus metüülrühm, spekter on sarnane parafiini vahaga. Osa looduslikke vahasid sisaldab rasvhapete glütserooli estreid. Mesilasvaha koosneb 70 % kõrgetest alifaatsetest estritest ja 13 % vabast vaha happest ja 12 % süsivesinikest. Estri rühmas on suhteliselt nõrk C=O valentsvõnkumine 1740 cm^{-1} juures ja C-O neeldumismaksmum 1175 cm^{-1}juures.[23]

2.4.4.3 Vaikude IR spektroskoopilised omadused

Puuvaigud koosnevad vaikhapetest. Pehmeid vaikusid (mastiks ja palsam) on kasutatud liimina ja lakina. Kõvemaid vaikusid (kopaal ja merevaik) on kasutatud dekoratiivsete pärlite ja skulptuuride tegemiseks. Puuvaigud võib jagada kolmeks kategooriaks: 1) aromaatne (bensoiin), 2) diterpenoidne (palsam, kopaal), 3) triterpenoidne (dammara, mastiks). Nendel vaikudel on varieeruv stabiilsus ja mõned on tundlikud oksüdatsioonile. Puuvaigu tsükliline tuum annab tugeva C-H valentsvõnkumiste joontega spektri, mille neeldumismaksimum on kõrgem kui õlidel, 2958-2930 cm^{-1} ja 2875-2865 cm^{-1}.

Vaike saab eristada teistest sideainetest kahe neeldumismaksimumi järgi. Esimene neeldumismaksimum on nõrk ja lai, asub 2700-2500 cm^{-1} juures ja on omane karboksüülrühma O-H võnkumistele. Teine eristatav neeldumismaksimum, mida kõik puuvaigud sisaldavad, on tugev karbonüüli (C=O) valentsvõnkumine 1715-1695 cm^{-1} juures. See neeldumismaksimum laieneb vaigu lagunemise ja oksüdatsiooni korral, maksimum jääb aga sama lainearvu juurde. Neeldumismaksimumid näpujälgede piirkonnas on omased igale vaigule ja selle järgi saab neid üksteisest eristada.

Sandarakk ja kopaal on keemiliselt ja seetõttu ka spektraalselt väga sarnased ja neid saab üksteisest eristada vaid väiksemate neeldumisjoonte kaudu näpujälgede piirkonnas (2000-500 cm^{-1}).

Šellak (putukate vaik) on vaik lakk mardika väljaheitest. Keemiliselt on šellak vaik keeruline laktoonide, estrite ja alifaatsete eetrite ning aromaatsete polühüdroksühappe segu. C-H valentsvõnkumiste jooned asuvad õlidega samas vahemikus 2934-2920 cm^{-1}. Värskes šellakis on iseloomulik estri karbonüülrühma (1735cm^{-1}) ja karboksüülhape (1715 cm^{-1}) neeldumismaksimumide dublett. Madal olefiini neeldumine asub 1635 cm^{-1} juures. On mitu C-O neeldumist, olulisemad on 1240, 1163 ja 1040 cm^{-1} juures: need on omased estritele, hapetele, alkoholidele.[23]

2.4.4.4 Valkude (proteiinide) IR spektroskoopilised omadused

Valgud on lämmastikku sisaldavad kõrgmolekulaarsed ühendid, mis koosnevad 2-amiinohapete jääkidest. Valgulised materjalid, mida kasutatakse kunstiobjektides, saadakse kas loomade kudedest või nende töötlemisel (liim, kaseiin, albumiin). Valke iseloomustatakse amiid I ja amiid II neeldumismaksimumidega, 1650 ja 1550 cm^{-1} juures ja amiid III 1450 cm^{-1} juures. Lisaks amiidi neeldumistele saab valke eristada teistest ka N-H valentsvõnkumiste joonte abil 3350 cm^{-1} juures.[23]

2.4.4.5 Süsivesikute (sahhariidide) IR spektroskoopilised omadused

Sahhariidid on looduslikud ained, enamasti polüsahhariidid. Nad on sageli vees lahustuvad. Lihtsamateks näideteks on suhkur, tärklis, tselluloos ja taimsed kummid. Väga iseloomulik on polüsahhariidide IR struktuur, see omab kahte laia, tugevat neeldumisamaksimumi: üks on omane C-O 1080 cm^{-1} juures ja O-H rühmal 3300 cm^{-1} juures. Kõik polüsahhariidid omavad ka küllalt tugevat neeldumismaksimumi 1620 cm^{-1} juures. Mõned kummid omavad ka keskmise intensiivsusega neeldumismaksimumi 1735 cm^{-1} juures, seda seostatakse estrit sisaldava ühendiga.

2.5 Teised analüüsimeetodid

Röntgendifraktsioonanalüüs

Selle analüüsiga on võimalik määrata kristallilisi komponente. Meetod baseerub röntgenkiirguse difraktsioonil. Difraktsioon toimub aatomtasanditel. Analüüsis kasutatakse ainult koherentset kiirgust. Vastavate omadustega kiirgus tekib tuumadega tugevalt seotud L-kihi elektroni üleminekul K-kihile. Ülejäänud tekkiv kiirgus kõrvaldatakse filtrite ja monokromaatorite abil. Kiirgus lastakse proovile, mille aatomtasandid toimivad kui difraktsioonivõre. Et meetod saaks toimida on vaja korrapära. Kiired peegelduvad proovilt juhul, kui on täidetud järgmine tingimus: $2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$ (nn. Braggi valem). Detektorite abil tehakse kindlaks, mis nurga all kiirgus peegeldub ja nende intensiivsused. Aatomtasandite vahekaugused d ning sellele vastavad intensiivsused on igale kristallilisele ainele omased suurused, mille põhjal tehakse aine kindlaks ning määratakse tema struktuur. Proov enamasti pulbristatakse, vahel saab ka otse pinna pealt analüüsi teha. Saab määrata enamus anorgaanilisi pigmente (välja arvatud amorfseid pigmente), kuna enamus on kristallilised. Selle meetodiga ei saa määrata õlisid, vaikusud, vahasid, lakke jne. Proovi on vaja minimaalselt umbes poole tikupea jagu. [29]

Tuumamagnetresonants-spektroskoopia (NMR)

NMR on üks paremaid meetodeid orgaaniliste molekulide struktuuranalüüsiks. See on hea meetod sideainete, eriti vaikude, analüüsimisel. Sellel meetodil on aga kaks puudust, nimelt saab mugavalt analüüsida vaid selliseid proove, mis lahustuvad deuteeritud lahustites (nt deuteeritud kloroform, tetrahüdrofuraan) ja teiseks on meetodile iseloomulik väga madal tundlikkus, mistõttu analüüsiks läheb tarvis suuri proovikoguseid. [26]

UV-Vis spektroskoopia

UV-Vis spektroskoopiat kasutatakse pigmentide analüüsil. Põhimõtteliselt on see meetod rakendatav ka täiteainete ja sideainete analüüsiks, kuid need omavad neeldumist põhiliselt ultravioletses spektrialas, kus erinevaid neelavaid rühmi on palju. Kuna UV-Vis spektrijooned on küllalt laiad, esineb joonte ulatuslik kattumine ja spekter on segude korral sisuliselt mitteinterpreteeritav. [29]

Pürolüüsi- ja termokemolüüsi-gaasikromatograafia-massispektromeetria

Protseduur viiakse läbi kinnijoodetud klaasampullides, temperatuuril 250-300 °C. [32] Meetodi eeliseks on selle läbiviimise võimalikkus pea igas laboratooriumis, kus on gaasikromatograafia seadmed. Termokemolüüsi eeliseks tavalise pürolüüsi ees on see, et reaktsiooni tulemusel tekivad produktid, mis on esialgsele objektile karakteristlikud.

GC-MS on kombineeritud analüüsimeetod, mille kasutamisel uuritav proov lahustatakse esmalt gaasikromatograafia abil komponentideks ning seejärel analüüsitakse komponendid mass-spektromeetri abil. Sisuliselt osutub MS selle meetodi puhul gaasikromatograafia detektoriks. Registreeritud kromatogrammi igas piigist on võimalik saada mass-spekter. [29] Meetod on kasutatav sideainete analüüsimiseks, kuid mitte pigmentide jaoks. Meetodi puudused on seotud pürolüüsi- termokemolüüsiproduktide piiratud karakteristlikkusega, sellega, et vaja läheb küllalt suuri proovikoguseid ja kapriissusega. On olemas ka kõrgetasemelised seadmed, kus pürolüüs ja sellele järgnev GC-MS analüüs toimub automaatselt, aga need on väga kallid.

Vedelikkromatograafia

On olemas mitmesuguseid vedelikkromatograafia meetodeid sideainete (nt vaikude) analüüsiks. Suurus-eraldus-kromatograafia (inglise keeles: *Size Exclusion Chromatography*) (GPC) eraldab molekule nende suuruse järgi. Selle meetodiga on võimalik määrata vaikude molekulmassi. Puuduseks on see, et proovi komponendid ei tohi olla liiga suure molekulmassiga. [29, 26]

Moodsad pinna analüüsi meetodid

Suure tähtsuse on omanud erinevad pinna analüüsi meetodid: mitmesugused elektronmikroskoopia variandid, röntgenelektronspektroskoopia jt. Need meetodid võimaldavad lokaalset analüüsi ning tihti on võimalik töötada väga väikeste proovi kogustega. On võimalik saada infot pinna mikrostruktuurist, osakese suuruse, pigmendi ja täiteaine jaotuse kohta. Samas on saadav keemiline informatsioon piiratud kuna põhiliselt on võimalik saada informatsiooni elementse koostise kohta. Need meetodid on küllalt kasulikud pigmentide ja täiteainete analüüsil ning identifitseerimisel. Nende meetodite puuduseks on vastava aparatuuri väga kõrge hind. [33]

Alljärgnevalt natuke pikemalt kirjeldatakse SEM-EDS meetodit.

SEM-EDS on suurepärane meetod homogeensete pindade kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks mikroanalüüsiks. Meetod omab eeliseid ajalooliste objektide uurimisel, kuna on mittedestruktiivne (analüüsi käigus proov ei hävine), tundlik, analüüside tegemine on kiire ja analüüsi sisaldust on võimalik määrata väga lokaliseeritud punktis, proovikogused

võivad olla mistahes väikesed. Puuduseks on see, et ei saa analüüsida orgaanilisi ühendeid. Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) tööpõhimõte seisneb selles, et uuritavat pinda skaneeritakse elektronkiirega ja tagasihajunud elektrone registreerides saadakse infot pinna topograafiast. Kiirendatud elektronid tungivad uuritava objekti pindkihti ning põrgates kokku objekti aatomitega ei kaota oma algset energiat, kuid nad muudavad liikumissuunda juhuslike nurkade all (0-180º). Hajumise tõttu on tagasi peegeldunud kiire diameeter võrreldes skaneeriva kiire läbimõõduga palju suurem. [34] Röntgenmikroanalüüsi - EDXRS (*energy dispersive x-ray spectrometer*) ehk EDS - korral pinda skaneeritakse elektronkiirega, analüüsiks kasutatakse tagasihajunud röntgenkiirgust. EDS tehnika identifitseerib ja kvantifitseerib proovis elementide koososa.

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Kunstiobjektidelt võetud värviproovide ettevalmistamine IR analüüsiks

Alljärgnevalt on kirjeldatud kolmelt kunstiobjektidelt võetud värviproovide ettevalmistamist IR analüüsiks.

Tallinna Toomkiriku vappepitaafidelt võetud värviproovid

Eesmärgiks oli teostada kõigis katseobjektides pigmendi analüüs. IR spektrite registreerimiseks eraldati žiletiga sinine ja kuldne värvikiht teistest kihtidest, seevastu punase pigmendi proov oli pulbriline ning valmis juba analüüsimiseks. Need värvikihid (sinine, punane ja kuldne) peenestati ahhaatuhmris, lisati KBr, uhmerdati ja seejärel pressiti nendest KBr tabletid, millest võeti IR spektrid. Tausta spektriks võeti puhas KBr spekter.

Eesti kunstimuuseumist pärit tundmatu kunstniku ikooni maaliproovid

Eesmärgiks oli teostada pigmendi ja sideaine analüüs. Spektrid registreeriti Kohtuekspertiisi ja Kriminalistika Keskuses. IR spektri registreerimiseks võeti optilise mikroskoobi all prepareerimisnõelaga värvitükkide erinevatest kihtidest väikesed proovid ning muljuti teemant-ATR rakises kahe teemantpinna vahel ühtlasteks kihtideks. Saadud kihtidest registreeriti IR spektrid.

Eesti kunstimuuseumist pärit maalilt "Talvepidu" lakiproov

Eesmärgiks oli teostada lakikihi analüüs. IR spektri registreerimiseks eemaldati žileti otsaga klaasplaadilt lakikiht. Lakikiht peenestati ahhaatuhmris, lisati KBr, uhmerdati ja seejärel pressiti sellest KBr tablett, millest võeti IR spekter. Tausta spektriks võeti puhas KBr spekter.

3.2 FT-IR spektromeeter

Infrapunase spektroskoopiline (IR) analüüs viidi läbi arvutilt juhitaval ühekiirelisel FT-IR spektromeetril PFS 2020, spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi programmis "Interspec 3.25 B Pro". Spektromeetri tähtsamad tööparameetrid olid järgmised: lahutusvõime 4 cm^{-1}, mõõtepiirkond 400-4000 cm^{-1}, skännide arv: 32, skännide suund: Down, keskmistamine: Interferograms, apodisatioon: Cos_4, Zero filling: 2, aparaadi soojenemisaeg 30 min.

Kohtuekspertiisi ja Kriminalistika Keskuses kasutatav infrapunane spektromeeter

Spektrid registreeriti kasutades infrapunast spektromeetrit Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR ja sinna juurde kuuluvat mikroskoopi Perkin Elmer Multiscope FT-IR. Spektrite registreerimise parameetrid: lahutusvõime 4 cm^{-1}, skaneeringute arv: 100, mõõtepiirkond: 4000 – 450 cm^{-1}, skaneerimisintervall 1 cm^{-1}. Apertuuri läbimõõt on enamuse spektrite puhul 100 μm. Mõnel juhul kasutati ka kitsamat apertuuri (50 μm), aga see ei andnud sisulist erinevust.

3.3 SEM EDS meetodil teostatud analüüs

SEM EDS meetodil teostati analüüs TTÜ Materjaliteaduse Instituudis seadmega LEO Supra 35 SEM, koos Röntec EDX XFlash 3001 detektoriga. Kõik proovid kaeti süsinikuga. Kõigi proovide juures kasutati EHT 20 kV.

3.4 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi TÜ Geoloogiainstituudis oleval difraktomeetril Dron-3M, Ni-filtreeritud Cu kiirgus. Kraadivahemik: 2 - 45º 2Θ, samm 0.03 kraadi, loendusaeg 5 sek. Faasid identifitseeriti vastavalt JCPDS andmebaasile.

3.5 Õlivärvide valmistamine

Käesolevas töös kasutati kahte pigmenti, mis on järgmised: ultramariin ja põletatud umbra (inglise keeles: *burnt umber*). Ultramariin pärineb analüütilise keemia laborist, põletatud umbra on ostetud kunstipoest, tegemist on Prantsuse firma Sennelier tootega.

Värvi tegemiseks kasutatav sideaine on kunstipoest ostetud spetsiaalne värvide kokkusegamiseks ja lahjendamiseks mõeldud selitatud e. puhastatud linaseemneõli (inglise keeles: *clarified linseed oil*), tegemist on Prantsuse firma Lefranc & Bourgeois tootega.

Kõigepealt pigment jahvatati uhmris peeneks pulbriks, seejärel viidi siledale plaadile ja lisati väike kogus linaseemneõli ning segati paletinoaga. Segada tuli niikaua kuni polnud enam pigmenti klompe, vajaduse korral lisati juurde linaseemneõli. Segamise võis lõpetada kui värv oli muutunud paraja paksuse ja voolavusega (hapukooretaoline).

3.6 Isevalmistatud õlivärvide sideaine vananemine

Linaseemneõli vanandamisprotsessi läbiviimiseks ehitati kindlate parameetritega spetsiaalne vanandamisahi.

Vanandamisahi

Vanandamisahjus on võimalik reguleerida nii temperatuuri kui ka niiskust.

Vanandamisahi tehti ringi vanast desinfitseerimiskambrist. Kapi seintele pandi ümberringi küttekehad, milles on temperatuur 130 ºC. Vanandamisahju üleval on temperatuuriandur, see on plaatinatakistustermomeeter, mis mõõdab kambris olevat temperatuuri. Temperatuuri võib ette anda vahemikus 40 – 120 ºC. Uurimistöö jaoks valiti temperatuuriks 80 ºC, mis on kõige sobilikum õlivärvide kuivamiseks ja vanandamiseks. Samal temperatuuril hoiab 0,2 C täpsusega (80 ± 0,2 ºC). Kapis oli ka ventilaator, mis ühtlustas õhutemperatuuri.

Niiskuse mõõtmiseks on ahju sisse ehitatud niiskusandur. Nii nagu temperatuuril saab ka niiskuse väärtust ette anda. Kambri põhjas on aurustaja, mis on ühendatud vee paagiga, milles on sees destilleeritud vesi. Veepaagist tuleb alumiiniumtoru kaudu tilk haaval vett aurustisse ja sealt välja tulevat auru mõõdab niiskusandur. Veepaagist tuleb tilkadena niikaua vett kuni valitud niiskus on paigas. Vett tilgub aurustisse, niiskusandur mõõdab niiskust (auru), seda niikaua kuni niiskus on jõudnud oma nivooni (40 %), siis lõppeb vee tilkumine. Samal niiskuse nivool hoiab 1 % täpsusega (40 ± 1 %).

Kokkuvõtteks, vanandamisprotsess teostati järgmistel parameetritel: temperatuur 80 ± 0,2 ºC ja niiskus 40 ± 1 %.

Vanandamisahju viidi klaasplaatidel kaks erinevate firmade poolt toodetud linaseemneõli ja kaks isevalmistatud õlivärvi (põletatud umbra ja ultramariini õlivärvid).

Puhaste linaseemneõlide vanandamine

Käesolevas töös uuriti kahe linaseemneõli vananemist, mis on toodetud erinevate firmade poolt. Linaõlivärnits on toodetud Eestis firma Eskaro poolt. Selitatud (puhastatud) linaseemneõli (inglise keeles *clarified linseed oil*) on kunsti poest ostetud spetsiaalne maalimisõli, tegemist on firma Lefranc & Bourgeois tootega.

Vanandamisprotsessi teostamiseks, kanti mõlemad linaseemneõlid võimalikult õhukese kihina klaasplaadile, mis asetati vanandamisahju, kus oli temperatuur 80 ± 0,2 ºC ja suhteline niiskus 40 ± 1 %. Vaatluse alla võeti linaseemneõli muutumine ajas. Kindlate ajavahemike järel võeti klaasplaatidelt kuivavatest linaseemneõlidest žileti otsaga proovi, see peenestati ahhaatuhmris ja pressiti KBr tabletiks, millest võeti IR spektrid. Taustspektriks võeti puhas KBr spekter.

Linaõlivärnitsa ja selitatud linaseemneõli vananemist uuriti 30 nädala (7,5 kuu) jooksul. IR spekter võeti 1, 6, 10, 20 ja 30 nädala möödudes.

Õlivärvide vananemine

Põletatud umbra ja ultramariiniga segatud selitatud linaseemneõli (alljärgnevalt lihtsalt linaseemneõli) vananemist uuriti 31 nädala jooksul. Pigmendid (põletatud umbra ja ultramariin) peenestati, segati linaseemneõliga ja saadi õlivärvid. Õlivärvid kanti võimalikult õhukese enam vähem ühtlase kihina klaasplaatidele ja pandi vanandamisahju, kus oli temperatuur 80,0 ± 0,2 ºC ja suhteline niiskus 40 ± 1 %.

Vaatluse alla võeti linaseemneõli muutumine ajas. Kindlate ajavahemike järel võeti kuivavatest õlivärvidest žiletiga proovi ning viidi läbi õlivärvi komponentideks lahutamise protseduur, kus diklorometaaniga eraldati sideaine pigmendist. Diklorometaaniga pesti välja mittepolaaresed ained (linaseemenõlid). Diklorometaani on kerge ekstraktist eraldada kuna see on lenduv. Ekstraktijääkidest võeti spektrid.

Põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete (linaseemenõli) vananemist uuriti 31 nädala jooksul IR spektrid võeti 1, 2, 4, 7, 11 ja 31 nädala möödudes.

7 päeva toimunud vananemisprotsess

Vanandamisahju pandi klaasplaadil kolm proovi, mis olid järgmised: puhas selitatud linaseemneõli, põletatud umbraga segatud linaseemneõli ja ultramariiniga segatud linaseemneõli. Klaasplaadile viidi värske linaseemneõli ja õlivärvid läbi siidvõrgu, mis pärineb ühest trükikojast (kasutati siiditrükitehnikat). Siidvõrk koosneb 120 niidikesest ühel cm ja selle kasutamise eesmärk on saada klaasplaatidele ühtlase kihipaksusega õli ja õlivärvide kiht. Iga päev võeti kuivavatest õlivärvidest žiletiga proovi ning viidi läbi komponentideks lahutamise protseduur, kus diklorometaaniga eraldati sideaine pigmendist. Diklorometaan lendub kergesti ekstraktist ja ekstraktijääkidest võeti spektrid. Kuivavast linaseemneõli võeti aga žileti otsaga proovi, see peenestati ahhaatuhmris ja pressiti KBr tabletiks, millest võeti IR spekter. Taustspektriks võeti puhas KBr spekter. IR spektrid võeti 1, 2, 3, 4, 5, 6 ja 7 päeva möödudes.

Linaseemneõli vananemist on uuritud (vaadates erinevat kirjandust) paljudes erinevates tingimustes.

R. J. Meilunas, J. G. Bentsen ja A. Steinberg [35] uurisid juba 1990. a linaseemneõli vananemist, kus värskelt valmistatud linaseemneõli, õli ja pliivalge segu ning hematiidi ja õli segud kuumutati 60 °C ja 120 °C (24 h) juures erinevatel ajaperioodidel ja jahutati 25 °C-ni (õhu juuresolekul). M. Lazzari ja O. Chiantone artiklis, mis ilmus 1999. a [27], on kirjas, et linaseemneõli töödeldi 80 °C juures (konstantsel temperatuuril forsseeritud õhu ringluses), jäeti ühed õliproovid siselabori tingimustes seisma ja samuti teostati kiirendatud fotovanandamine (inglise keeles: *accelerated photo-ageing)*. J.Mallegol, J. Lemaire, J. L.Gardette uurisid 2000. a puhtas linaseemneõlis ja koobaltiga (kuivati) segatud linaseemneõlis toimuvaid muutuseid, kui oksüdatsioon toimub 25 °C 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C juures [28].

J. D. van den Berg [15] 2002. a oma doktoritöös uuris linaseemneõli vananemist, kus õli ja pliisegu kuumutati 150 °C juures ja õli üksi 300 °C juures.

B. Havlinova 2002. a ilmunud artiklis on ära toodud paberi vanandamise standard, kus temperatuur on 80 °C ja suhteline niiskus 65 % [36].

Muuseumimaterjalide säilitamisel on paigas mõningased parameetrid (nagu temperatuur ja suhteline niiskus). Nagu teada maalid koosnevad erinevatest materjalidest. Et õlimaalides on värvikiht niiskust mitteläbilaskvaks kihiks, siis reageerib niiskuse muutustele alusmaterjal. Kõrge temperatuur (+ 25-30 °C) ja madal suhteline niiskus (alla 50 %) viib aluse kuivamiseni. Seejuures muutub krunt hapraks ja võib põhjustada värvikihi kahjustusi. Liigses niiskuses paisub krundis olev liimaine, algab selle roiskumine ja hallitamine. Niiskuse mõjul muutuvad ka kattelakkide füüsikalised omadused. Seega maalide hoidmiseks on soovitatav temperatuur +18 °C ja suhteline niiskus 55 %. [37]

Mainitud artiklite põhjal on näha, et linaseemneõli on uuritud erinevatel temperatuuridel, aga kindlat vanandamise temperatuuri ei ole, samuti pole kindlat suhtelise niiskuse väärtust. Need mõlemad parameetrid on aga olemas paberi vanandamisel.

Kõiki neid erinevaid tingimusi arvestades valiti vanandamisprotsessi läbiviimiseks temperatuuriks 80 °C, sest seda on varasemates uuringutes korduvalt kasutatud (ka paberi vanandamise standardis on teperatuuriks 80 °C). Tuleb ka arvestada, et vanandamisahjus

on temperatuuri võimalik ette anda ainult vahemikus 40 – 120 ºC ning kõige usaldusväärsemalt hoiab ahi temperatuuri selle vahemiku keskel.

Värvikihtide juures ei ole seni niiskuse kontrolli rakendatud, siis valiti käesolevas uurimistöös suhteliseks õhuniiskuseks 40 %. See on ka kasutatava ahju jaoks kõige sobivam suhtelise õhuniiskuse väärtus.

Vanandamine toimus 31 nädala jooksul temperatuuril 80 °C ja suhtelisel niiskusel 40 %. Suhteliselt keeruline on täpselt öelda, kui palju kordi kiireneb linaseemneõli kuivamine. M. Lassari ja O. Chiantore väidavad oma artiklis [27], et 80 °C juures kiireneb kuivamine 40 korda. Kui selle põhjal välja arvutada loomulik õli vananemine (toatemperatuuril), siis tulemuseks on ligikaudu 24 aastat. See tulemus on aga väga suhteline, sest vanandamisprotsessi mõjutavad väga paljud erinevad tegurid.

3.7 Võrdlusainete spektrid

IR spektroskoopia abil on väga keeruline mingit proovi spektrit analüüsida, kui pole kõrval võrdlusspektreid. Ilma võrdlusspektriteta saab küll öelda, mis rühmadele spektris mingi neeldumine vastab, ent ütlemaks millise ainega on tegu, vajatakse selleks puhta aine spektrit. Võib olla ka sarnaseid rühmi, mille neeldumisspektrid on väga sarnased, erinevused võivad olla ainult näpujälgede piirkonnas.

Käesolevas töös pandi rõhk sideainete, pigmentide, täiteainete spektritele. Arvestama peab, et uuritavad proovid on võetud ajaloolistelt objektidelt ning sideained, pigmendid ja ka täiteained võivad aja jooksul vananeda. Ajaloolistel objektidel on värvi andvad komponendid sageli looduslikud ja nende koostises võib olla palju lisandeid, kuna looduslikud materjalid on väga harva puhtad.

Paari aasta jooksul registreeritud kunstis kasutatavate materjalide IR spektrid on kokku kogutud, süstematiseeritud ja välja pandud TÜ Katsekoja koduleheküljele, tehes need kõigile kättesaadavaks [38].

4 TÖÖ TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töö kolm põhilist tegevussuunda olid järgmised:

1. Uuriti nii puhaste linaseemneõlide kui ka isevalmistatud õlivärvi sideaine (linaseemneõli) vananemist.
2. Analüüsiti kolme erineva kunstiobjekti proove, kus tuli määrata nii pigmenti, sideainet, kui ka laki koostist.
3. Koostati ja tehti Interneti kaudu kättesaadavaks kunstis kasutatavate materjalide infrapunaste spektrite kollektsioon.

4.1 Linaseemneõli vananemisprotsess

Linaseemneõli vanandamisprotsessi läbiviimiseks ehitati kindlate parameetritega spetsiaalne vanandamisahi, milles oli võimalik hoida konstantset temperatuuri 80 °C ja suhtelist niiskust 40 %. Vanandamisahju ja tema võimalusi on lähemalt kirjeldatud eksperimentaalses osas. Uuriti puhta linaseemneõli vananemist, samuti pigmendi mõju linaseemneõli kuivamisele ja vananemisele.

4.1.1 Puhaste linaseemneõlide vanandamine

Käesolevas töös uuriti kahe linaseemneõli vananemist, mis on toodetud erinevate firmade poolt. Uuringu eesmärgiks oli jälgida, millised muutused toimuvad õlidega vanandamisprotsessi käigus. Puhaste linaseemneõlide vananemist uuriti 30 (7,5 kuu) nädala jooksul.

4.1.1.1 Linaõlivärnitsa vanandamine

Linaõlivärnitsa vananemist uuriti 30 (7,5 kuu) nädala jooksul. IR spekter võeti 1, 6, 10, 20 ja 30 nädala möödudes. Alljärgnevalt analüüsitakse igat (kaasa arvatud värske linaõlivärnitsa) IR spektrit eraldi.

Värske linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 6)

IR spektris on madala intensiivsusega hüdroksüülrühma (O-H) valentsvõnkumiste joon lainearvul 3524 cm^{-1}. Värske linaõlivärnitsa IR spektris on olemas veel intensiivsed C-H

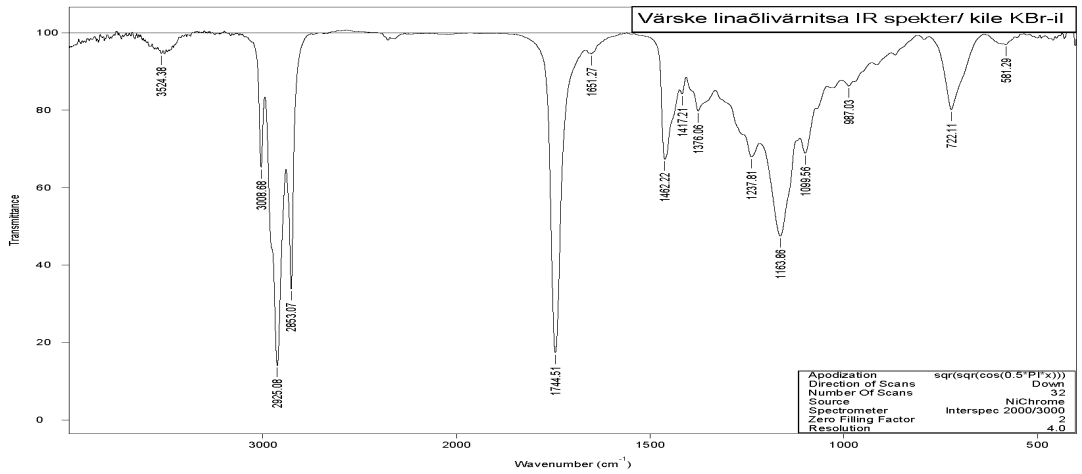
valentsvõnkumiste neeldumised, lainearvudel 2925 cm^{-1} ja 2853 cm^{-1} samuti keskmise intensiivsustega C-H deformatsioonvõnkumiste joon lainearvul 1462 cm^{-1} ja madala intensiivsusega C-H deformatsioonvõnkumiste jooned 1417 cm^{-1} ja 1376 cm^{-1} juures. Spektris on lainearvu 3009 cm^{-1} juures näha madala intensiivsusega *cis* C-H valentsvõnkumiste joont, mis kuulub -CH=CH- fragmendile. Selles spektris on veel kaks *cis* -CH=CH- fragmendile vastavat neeldumisjoont, milleks on C=C valentsvõnkumiste joon 1651 cm^{-1} juures ja *cis* C-H *out-of-plane* deformatsioonvõnkumiste joon 722 cm^{-1} juures.

Intensiivne estri C=O (karbonüülrühma) neeldumismaksimum asub 1745 cm^{-1} juures. Õlisid võib eristada teistest sideainetest intensiivse karbonüülrühma neeldumismaksimumi järgi [23]. Antud spektrist on näha, et karbonüülrühma ja C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused on peaaegu võrdsed – see on teine tunnusjoon, mille järgi on õlid ära tuntavad.

Kuna linaseemneõli on rasvhapete glütserooli triestreid, siis esinevad spektris ka estrite neeldumismaksimumid. Lainearvul 1238 cm^{-1} on estri C-O[2] valentsvõnkumiste joon, lainearvudel 1164 cm^{-1} ja 1100 cm^{-1} asuvad estri C-O-C neeldumised [24].

Alljärgnevalt on ära toodud värske linaõlivärnitsa IR spekter ja tabel kõige olulisemate neeldumisjoontega. Seda on tehtud selleks, et oleks kergem analüüsida ja võrrelda õlis toimuvaid muutuseid.

Joonis 1. Värske linaõlivärnitsa IR spekter



[2] Selle joone kohta ühtne teadmine puudub, erinev kirjandus defineerib seda joont (õli puhul) erinevalt. Käesolevas töös kirjeldatakse seda joont üldiselt estri C-O neeldumisena.

Tabel 1. Värske linaõlivärnitsa IR spektris esinevad neeldumismaksimumid

Lainearvud (cm^{-1})	*Neeldumised*
3524	O-H valentsvõnkumine
3009	*cis* C-H valentsvõnkumine fragmendis -CH=CH-
2925	CH_2-es C-H asümmeetriline valentsvõnkumine
2853	CH_2-es C-H sümmeetriline valentsvõnkumine
1745	Estri C=O valentsvõnkumine
1651	C=C valentsvõnkumine fragmendis *cis* -CH=CH-
1462	CH_2-es, CH_3-es C-H deformatsioonvõnkumine
1417	C-H *scissoring*-tüüpi deformatsioonvõnkumine fragmendis $–CH_2$-CO-
1376	CH_3-es C-H sümmeetriline deformatsioonvõnkumine
1238	Estri C-O valentsvõnkumine
1164	Estri C-O-C asümmeetriline valentsvõnkumine
1100	Estri C-O-C sümmeetriline valentsvõnkumine
722	1) *cis* C-H *out-of-plane* deformatsioonvõnkumine fragmendis -CH=CH- 2) CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumine

1 nädal vana linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 7)

Ühe nädala jooksul on linaõlivärnitsaga toimunud palju muutuseid. Kõigepealt on näha kohe õli värvuse muutust. Värske linaõlivärnits on peaaegu läbipaistev hele vedelik, kuivamisel on õli muutunud hele kollakat värvi. Samuti on õli muutunud palju viskoossemaks, tihkemaks.

IR spektris on kohe näha, et hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine on muutunud laiemaks ja intensiivsemaks, keskmise intensiivsusega O-H valentsvõnkumiste joon asub 3447 cm^{-1} juures.

Kõige rohkem muutuseid on toimunud *cis* -CH=CH- neeldumistega. Spektrist on kadunud lainearvu 3009 cm^{-1} juurest fragmendile -CH=CH- kuuluv *cis* C-H neeldumine, samuti madalamaks on muutunud ka neeldumine lainearvul 1654 cm^{-1} (C=C) .Lainearvul 724 cm^{-1} asub *cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon, sama lainearvu juures (724 cm^{-1}) asub ka CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumine. Vananemise käigus kaob kiirelt –CH=CH- fragmendile kuuluv C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon, kuid CH_2 *wagging* aeglaselt, sest see kaob ainult koos pikkade alküülahelate lõhkumisega. Seega 1 nädala vanuse spektri põhja on keeruline öelda kas fragmendile –HC=CH- kuuluv C-H neeldumine on ära kadunud või mitte.

Spektris on näha, võrreldes värske linaõlivärnitsa karbonüülrühma neeldumisega, C=O neeldumismaksimumi laienemist ja nihkunud veelgi väiksema lainearvu poole.

Karbonüülrühma neeldumismaksimumi lainearv on nihkunud peaaegu 5 ühiku võrra ning on lainearvul 1740 cm^{-1}.

Teiste õli spektris olevate neeldumistega pole nii suuri muutuseid toimunud. C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused asuvad lainearvudel 2926 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumiste joonte intensiivsused on 1459 cm^{-1}, 1418 cm^{-1} ja 1377 cm^{-1} juures. Nende neeldumiste intensiivsused pole märkimisväärselt muutunud värske linaõlivärnitsa spektri neeldumistest. Väikeseid muutuseid on näha lainearvude vahemikus 1246 – 1098 cm^{-1}. Estri C-O neeldumismaksimum lainearvu 1246 cm^{-1} juures ja ka C-O-C neeldumised (1168 cm^{-1} ja 1098 cm^{-1} juures) on veidikene laiemaks muutunud, samuti on lainearvud veidikene nihkunud.

6 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 8)

6 nädalaga on õli muutunud tumekollaseks, samas pole veel päris ära kuivanud, kuna on veel nätske. Spektris on aga näha veelgi muutuseid. O-H neeldumine 3446 cm^{-1} juures on muutunud natuke laiemaks ja ka intensiivsemaks. Alküülrühma C-H neeldumistega on toimunud vähe muutuseid, natuke on lainearvud nihkunud. C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused asuvad lainearvudel 2928 cm^{-1} ja 2855 cm^{-1} ning C-H deformatsioonvõnkumiste joonte asuvad lainearvudel 1459 cm^{-1}, 1418 cm^{-1} ja 1380 cm^{-1} juures. Kõige suuremad muutused on toimunud lainearvu 1418 cm^{-1} juures oleva C-H deformatsioonvõnkumiste joonega (fragmendis $–CH_2$-CO-), see on muutunud suuremaks (intensiivsemaks) võrreldes värske ja 1 nädal vana linaõlivärnitsa spektris olevate neeldumistega.

Spektris on näha, et estri karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimum, lainearvul 1734 cm^{-1}, on veelgi laienenud ja lainearv on veelgi vähenenud. Samuti on näha veel C=O lõhenemist. On tekkinud, lainearvul 1719 cm^{-1}, väike „õlg“, mis viitab karboksüülhappe produktide moodustamisele [24, 35]. 1418 cm^{-1} juures oleva neeldumismaksimumi suurenemine viitab samuti karboksüülhappe produktide tekkeke [24, 35].

IR spektris on näha, et lainearvudel 1654 cm^{-1} ja 727 cm^{-1} neeldumisjooned on veelgi madalamaks muutunud. Käesolevas spektris võib oletada, et vananemise käigus on –CH=CH- fragmendile kuuluv C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon kadunud, kuid CH_2 *wagging* nii kiiresti ei kao, sest see kaob ainult koos pikkade alküülahelate lõhkumisega. Seega 727 cm^{-1} neeldumisjoon võib kuuluda CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumisele.

Mõningaid muutuseid on näha ka lainearvude vahemikus 1247 – 1096 cm^{-1}, neeldumismaksimumid on natukene laiemaks muutunud, samuti on lainearvud veidi

nihkunud. Estri C-O neeldumismaksimum 1247 cm^{-1} juures on veelgi laiemaks läinud võrreldes värske ja ka 1 nädalat vana spektri neeldumistega samas piirkonnas, samas lainearv pole märkimisväärselt nihkunud. Kõige rohkem on lainearv suurenenud estri C-O-C neeldumismaksimumil, mis asub 1175 cm^{-1} juures. 1096 cm^{-1} juures olev estri C-O-C neeldumisjoone lainearv on veidi langenud.

10 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 9)

Linaõlivärnitsa IR spektrist on näha, et muutused ei toimu enam nii kiiresti kui esimese kuuga. Samas väga võimalik, et proov on võetud sellise koha pealt, kus oli õli kiht veidi paksem ja see omakorda näitab, et pole veel toimunud täielikku kuivamist. Visuaalsel vaatlusel klaasplaadil õli on muutunud tume kollaseks, võib isegi öelda pruunikaskollaseks.

Kuigi kuivamisprotsess ei toimu enam nii kiiresti kui esimesel kuul on siiski võimalik spektris märgata mõningaid õliga toimuvaid muutuseid. Kui võrrelda teiste eespool kirjeldatud IR spektritega, siis on näha, et O-H valentsvõnkumise joon, 3442 cm^{-1} juures, on veelgi laienenud, nii nagu ka karbonüülrühma neeldumisjoon, mis on veel lõhenenud kaheks. Estri C=O neeldumine on lainearvul 1734 cm^{-1}, seevastu neeldumisjoon 1718 cm^{-1} juures kuulub karboksüülhappe C=O valentsvõnkumistele. Karboksüülhappe tekkimisele viitab ka lainearvul 1415 cm^{-1} neeldumismaksimumi suurenemine. Nii nagu teiste, eespool kirjeldatud, spektrite puhul pole ka selles spektris näha väga suuri muutusi C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsustes, mis asuvad lainearvudel 2927 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} ja C-H deformatsioonivõnkumiste joonte intensiivsuses, lainearvul 1461 cm^{-1}ja 1379 cm^{-1} juures.

Kui vaadata värske linaõlivärnitsa spektrit, siis on näha kui paju on muutunud 10 nädalaga neeldumismaksimumide piirkond lainearvude vahemikus 1244 – 1096 cm^{-1}. Neeldumised on muutunud laiemaks ja ka intensiivsemaks. Estri C-O neeldumisjoon 1244 cm^{-1} juures on suurenenud märgatavalt, isegi natuke rohkem kui C-O-C neeldumismaksimumid lainearvudel 1175 cm^{-1} ja 1096 cm^{-1}.

IR spektris on näha lainearvul 975 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH_2). See neeldumine tuleb sellest, et mittekonjugeeritud *cis* etüleeni neeldumised on enamalt jaolt üle transformeerunud mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemeks [15]. Samal ajal kui lainearvude piirkonnas 920-1080 cm^{-1} juures neeldumismaksimumid suurenevad, siis neeldumismaksimumid 3010 cm^{-1} ja ~ 722 cm^{-1} juures vähenevad [15].

IR spektris on näha, et 1651 cm^{-1} (C=C valentsvõnkumine fragmendis *cis* -CH=CH-) juures on neeldumine praktiliselt ära kadunud. Lainearvul 725 cm^{-1} on neeldumisjoon veel täitsa olemas ja järelikult võib see kuululuda CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumisele.

20 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 10)

20 nädalat vanandamisahjus olnud linaõlivärnitsa IR spektris on näha laia, kuid suhteliselt madala intensiivsusega O-H neeldumist lainearvudevahemikus 4000-3000 cm^{-1}. C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused, mis asuvad lainearvudel 2930 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} on märgatavalt madalamad võrreldes teiste eespool kirjeldatud IR spektritega (värske õli ja 1, 6, 10 nädalat vana õli). Oksüdatsiooni käigus kaovad mõned süsivesinikud, seega C-H neeldumised veidi laienevad ja neeldumisjoonte intensiivsused vähenevad [15, 35]. C-H deformatsioonivõnkumiste jooned, mis on keskmise intensiivsusega leiab spektris lainearvudelt 1461 cm^{-1}ja 1378 cm^{-1}.

IR spektris on näha, et karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimum on veelgi laienenud ja lõhenenud. Estri C=O neeldumine asub lainearvul 1730 cm^{-1} ja karboksüülhappele kuuluv C=O valentsvõnkumiste joon 1713 cm^{-1} juures.

Neeldumismaksimumide piirkond lainearvude vahemikus 1238 – 1096 cm^{-1} on muutunud võrreldes 10 nädalat vana IR spektri sama piirkonna neeldumistega veelgi laiemaks ja intensiivsuselt ei jää enam palju alla karonüülrühma neeldumistele.

Lainearvul 725 cm^{-1} on neeldumine võib kuuluda CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumisele. 1649 cm^{-1} võib kuuluda nii C=C neeldumisele samas välistada ka ei saa, et oksüdatsiooni käigus on sinna piirkonda tekkinud uus neeldumisjoon.

30 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter (lisa 11)

IR spektris on olemas laienenud keskmise intensiivsusega O-H valentsvõnkumiste joon lainearvul 3448 cm^{-1}. Alküülrühmale kuuluvad intensiivsed C-H valentsvõnkumiste jooned on 2926 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} juures. Keskmiste intensiivsustega C-H deformatsioonivõnkumiste jooned, leiab spektris lainearvudelt 1460 cm^{-1} 1420 cm^{-1} (fragmendis $–CH_2$-CO-) ja 1379 cm^{-1}.

IR spektris on näha ka laia mitmeks lõhenenud karbonüülrühma neeldumist. Estri C=O neeldumismaksimum on lainearvul 1736 cm^{-1}, joon 1720 cm^{-1} juures kuulub karboksüülhappe C=O valentsvõnkumistele. Karbonüülrühma neeldumismaksimumil on näha „õlga“ lainearvul 1648 cm^{-1}, mis võib kuuluda nii C=C neeldumisele. Samas kuivamine on juba kestnud 30 nädalat ja on tekkinud juba oksüdeerumise käigus

laguprodukte (nt karboksüülhape), seega on võimalik, et lainearvude vahemikus 1680-1600 cm^{-1} olev neeldumine võib kuuluda ka uuele karbonüülrühmale [24].

Neeldumismaksimumid lainearvude vahemikus 1247 – 1095 cm^{-1} veelgi laienenud ja intensiivsemaks muutunud. Lainearvul 1031 cm^{-1} uus neeldumisjoon (alifaatne C-O valentsvõnkumise joon) viitab hüdroperoksiidi tekkimisele.

IR spektris lainearvul 725 cm^{-1} neeldumisjoon kuulub arvatavasti CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumisele.

Järeldused

Vanandamist viidi läbi 30 nädalat (7,5 kuud). Juba 1 nädala möödudes muutus õli kollakaks ja 30 nädalal oli õli muutunud tume kollaseks (isegi pruunikaskollaseks). Õli kuivab ilma lisanditeta suhteliselt aeglaselt. 6 nädala möödudes oli proov veel veidi nätske, aga 30 nädala möödudes oli õli juba ära kuivanud.

IR spektritest on näha, et õli kuivamise ja vanandamisprotsessi käigus on O-H neeldumine (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud järjest intensiivsemaks ja laiemaks. See on tingitud sellest, et vananemise (oksüdatsiooni) käigus on tekkinud uued ühendid nagu alkoholid, karboksüülhapped ja hüdroperoksiidid, mille tulemusel on tekkinud juurde ka uusi O-H rühmasid, mis neelavad 3600 -3000 cm^{-1} lainearvude piirkonnas. O-H deformatsioonvõnkumiste jooned võib leida lainearvudevahemikus 950- 900 cm^{-1} ja madal lai neeldumine 930 cm^{-1} või 920 cm^{-1} juures, mis kuuluvad karboksüülhappele [24] Käesolevates IR spektrites pole need neeldumised veel väga hästi välja tulnud, seega võib arvata, et õli vananeb veel edasi.

Esimestel kuudel C-H valentsvõnkumiste joontega (2930 - 2850 cm^{-1}) suuri muutuseid ei toimunud, ainult veidi lainearvud nihkusid. 20 nädala möödumisel C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused on märgatavalt madalamaks (väiksemaks) muutunud. See on tingitud sellest, et oksüdatsiooni käigus kaovad mõned süsivesinikud, seega C-H neeldumised veidi laienevad ja neeldumisjoonte intensiivsused vähenevad.

Keskmise intensiivsustega C-H deformatsioonvõnkumiste joonest (1462 - 1380 cm^{-1}) kõige suuremad muutused on toimunud ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumisega (fragmendis $–CH_2-CO-$), see joon on muutunud kuivamise (vananemise) käigus järjest intensiivsemaks. ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumismaksimumi suurenemine viitab karboksüülhappe produktide tekkele.

Kõige suuremaid muutuseid on näha karbonüülrühma (C=O) neeldumisega. Kui võrrelda värske õli ja 30 nädalat vana õli IR spektrite karbonüülrühma neeldumisi, siis on näha, et

maksimum on muutunud laiemaks ja intensiivsemaks ning nihkunud väiksema lainearvu poole. Estri karbonüülrühmale (C=O) kuuluvad neeldumismaksimumid, mis spektrite põhjal jääb 1745 – 1730 cm^{-1} lainearvude vahemikku. 6 nädalat vanas IR spektris on märgata karbonüülrühma lõhenemist. Estri karbonüülrühma neeldumismaksimumil on näha „õlga“ lainearvul ~1719 cm^{-1}, mis viitab karboksüülhappe produktide tekkimisele. Sellised muutused on tingitud sideaine hüdrolüüsi ja oksüdatsiooni tõttu, sealhulgas hüdroperosiidi grupi lagunemine tõttu [24].

Oksüdatiivse polümerisatsiooni käigus tekkinud aldehüüdi, ketooni, estri ja karboksüülhappete grupid võivad neelata 1750-1700 cm^{-1} piirkonnas [35]. See seletab ka, miks vananemisprotsessi käigus karbonüülrühma neeldumismaksimum laieneb ja on muutunud intensiivsemaks.

Kui võrrelda värske linaõlivärnitsa ja 30 nädalat vana õli IR spektreid, siis on näha, et lisaks O-H ja C=O neeldumistele on maksimumid lainearvude vahemikus 1247 – 1095 cm^{-1} (samadel põhjustel) laienenud ja intensiivsemaks muutunud. Lainearvul 1031 cm^{-1} tekkinud uus neeldumisjoon (alifaatne C-O valentsvõnkumise joon) viitab aga hüdroperoksiidi moodustumisele.

Kui võrrelda värske õli 1 nädala vana linaõlivärnitsa spektreid omavahel, siis on märgata, et nädalaga on kadunud lainearvul 3009 cm^{-1} asuv fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluv C-H valentsvõnkumiste joon, samuti on madalamaks muutunud neeldumised lainearvudel 1654 cm^{-1} (C=C valentsvõnkumine *cis* -CH=CH- s) ja 724 cm^{-1} (*cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumine -CH=CH- s). ~724 cm^{-1} asub ka CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumine, mis vananemise käigus nii kiiresti ei kao. Samal ajal kui neeldumismaksimumid 3010 cm^{-1} ja ~ 722 cm^{-1} juures vähenevad või üldse kaovad, siis neeldumismaksimumid lainearvude piirkonnas 920-1080 cm^{-1} suurenevad. 10 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spektris on näha lainearvul 975 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH_2). See neeldumine tuleb sellest, et mittekonjugeeritud *cis* etüleeni neeldumised on enamalt jaolt üle transformeerunud mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemeteks ja väiksem hulk konjugeeritud *trans* kaksiksidemeteks (uued madala intensiivsusega neeldumised 988 ja 947 cm^{-1} juures) [15].

30 nädalaga on õliga toimunud palju muutuseid, mis IR spektris on suurepäraselt jälgitav. Tulemustest on näha, et õli on küll kuivanud aga vananemisprotsess toimub ikka veel edasi.

4.1.1.2 Selitatud linaseemneõli vanandamine

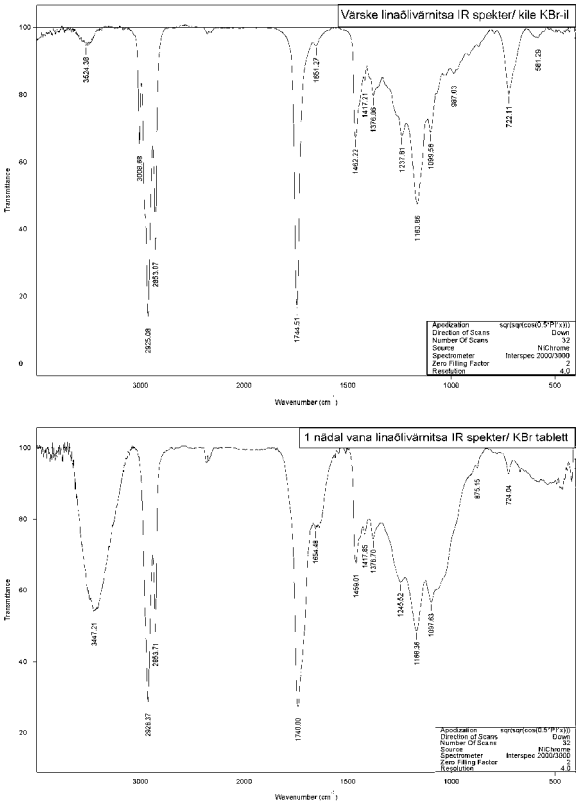
Selitatud (puhastatud) linaseemneõli vananemist uuriti, nii nagu linaõlivärnitsat, 30 (7,5 kuu) nädala jooksul ja IR spekter võeti samuti 1, 6, 10, 20 ja 30 nädala möödudes (spektrid on toodud lisades 12 kuni 17).

Selitatud linaseemneõli on ostetud kunstipoest ja on mõeldud kohe kasutamiseks, st võib segada mõne pulbrilise pigmendiga endale sobiv värv. Samas õli kasutatakse ka palju lisandina teiste sideainete koostises. Eesmärgiks oligi võrrelda ja analüüsida selitatud linaseemneõli vananemisprotsessi kulgu teise puhta tööstusliku õliga.

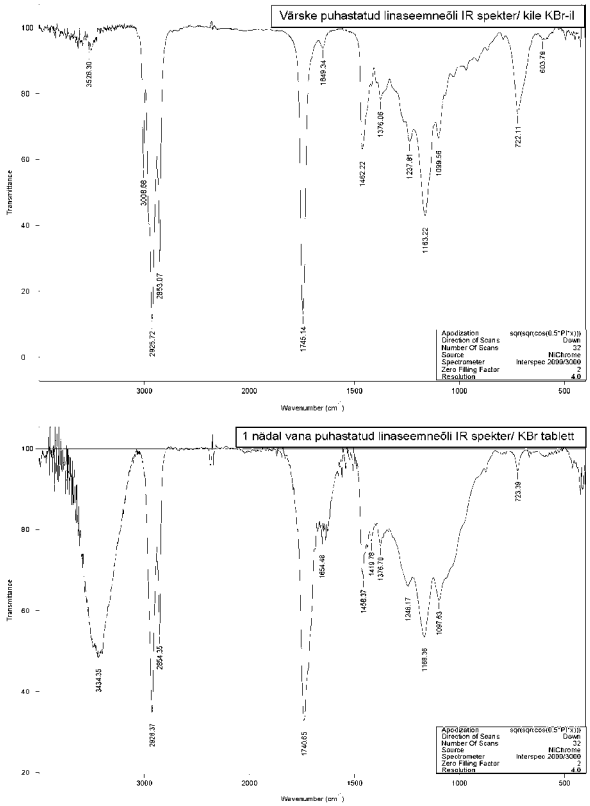
Alljärgnevalt on joonisel ära toodud linaõlivärnitsa ja selitatud (puhastatud) linaseemneõli IR spektrid, et saaks paremini võrrelda ja analüüsida õlides toimuvaid muutuseid.

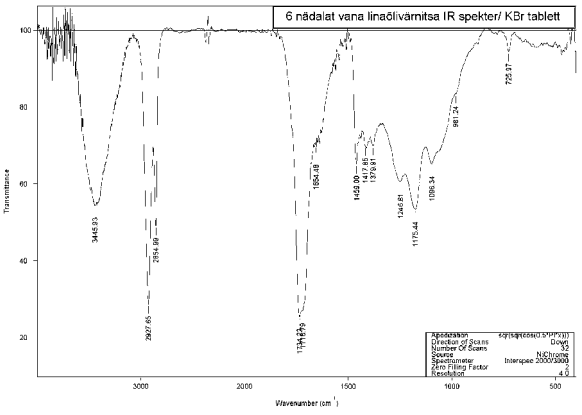
Joonis 2. Vanandatud linaõlivärnitsa ja selitatud (puhastatud) linaseemneõli IR spektrid

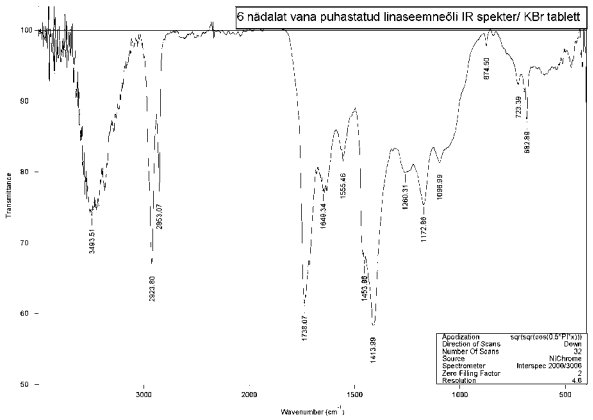
Linaõlivärnitsa IR spektrid

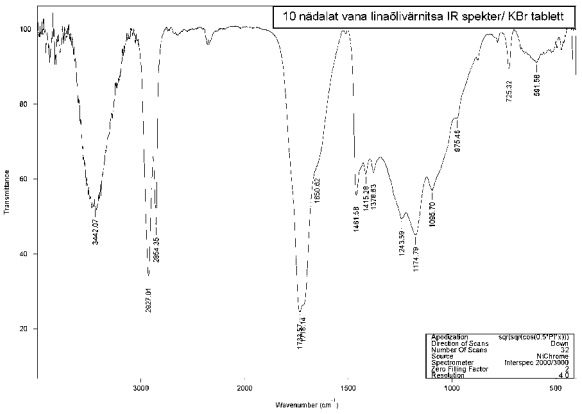


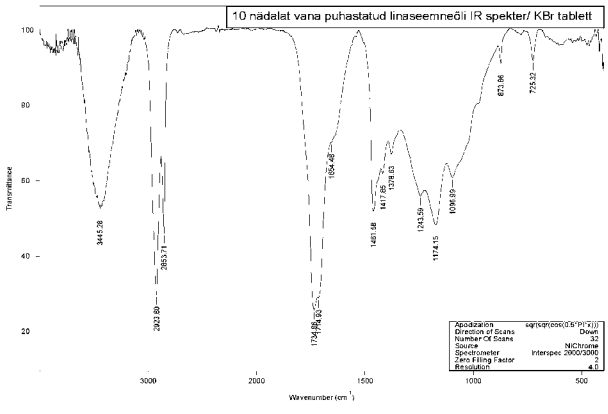
Selitatud linaseemneõli IR spektrid

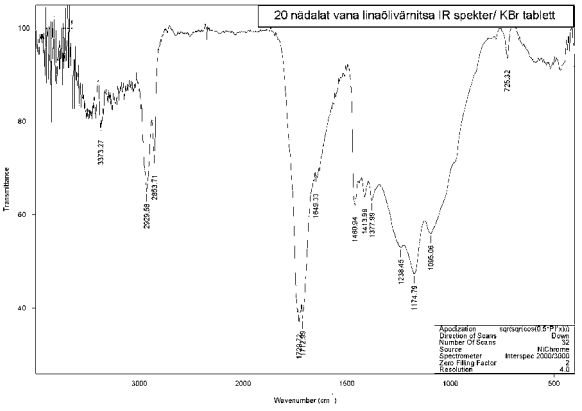


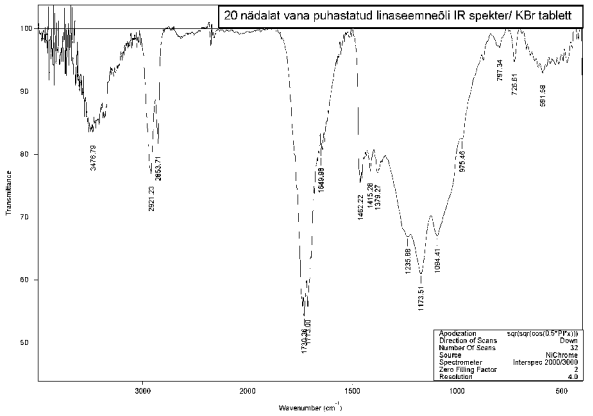

6 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3445.93
2927.65
2854.69
1734.79
1654.48
1459.09
1417.85
1378.91
1346.81
1175.44
1086.34
981.24
725.37

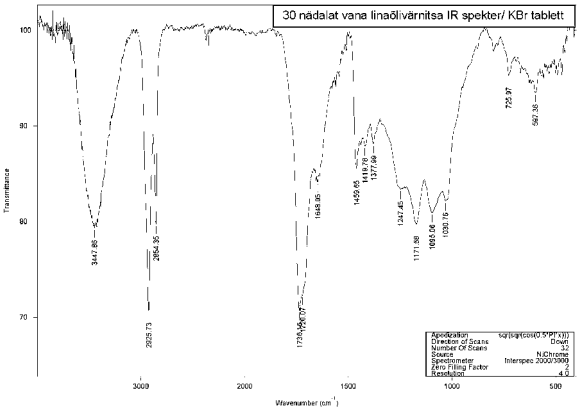

6 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3463.51
2923.80
2853.07
1738.67
1646.34
1556.46
1453.98
1413.99
1380.31
1172.88
1098.99
983.86
874.90
723.39

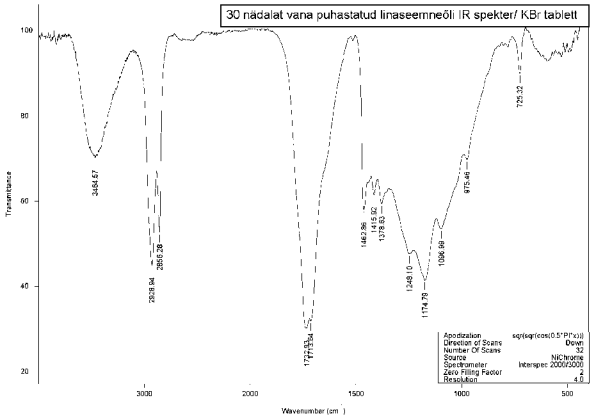

10 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3442.07
2927.01
2854.35
1734.74
1650.62
1461.58
1415.28
1376.83
1343.99
1174.79
1086.70
975.44
725.32
581.58


10 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3445.58
2923.89
2853.71
1734.92
1654.48
1461.98
1417.85
1376.83
1243.59
1174.15
1096.89
873.86
725.32


20 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3373.37
2925.68
2853.71
1740.33
1650.33
1459.94
1417.99
1377.95
1238.45
1174.79
1086.06
725.32


20 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3476.79
2927.23
2852.71
1740.38
1646.88
1462.27
1415.28
1375.27
1235.88
1173.51
1094.41
975.46
797.34
728.61
581.58


30 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3447.88
2925.73
2854.35
1734.79
1648.85
1459.65
1418.78
1377.99
1247.45
1171.98
1093.56
1030.76
725.97
597.38


30 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3464.67
2928.84
2856.58
1740.34
1462.86
1417.85
1378.83
1248.10
1174.76
1096.89
975.46
725.32

Värskete selitatud (puhastatud) linaseemneõli ja linaõlivärnitsa IR spektrid (nagu oligi arvata) on samasugused nii neeldumiste intensiivsuselt kui suuremalt jaolt ka lainearvudelt. Väikesi erinevusi on võimalik eristada rohkem kuivanud (vananenud) IR spektritest.

Kui võrrelda omavahel 1 nädal kuivanud õlide spektreid, siis on näha, et erinevusi on väga vähe. Sarnaselt linaõlivärnitsa spektriga on ka puhta selitatud linaseemneõli IR spektris näha, et hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine (lainearvul 3434 cm^{-1}) on muutunud laiemaks ja intensiivsemaks. Spektrist on samuti kadunud lainearvu 3009 cm^{-1} juurest fragmendile -CH=CH- kuuluv *cis* C-H neeldumine, samuti madalamaks on muutunud samale fragmendile kuuluvad neeldumised lainearvudel 1654 cm^{-1} (C=C) ja 723 cm^{-1} (*cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon). Sarnaselt linaõlivärnitsa spektriga on C=O neeldumismaksimum laienenud ja nihkunud väiksema lainearvu poole. Natuke laiemaks on muutunud neeldumismaksimumid lainearvudel 1246 – 1098 cm^{-1}. Teiste selitatud linaseemneõli spektris olevate neeldumistega pole nii suuri muutuseid toimunud. Linaõlivärnitsa ja selitatud linaseemneõli spektrid erinevad sellepoolest, et lainearvud on nihkes ainult ühe ühiku võrra, seevastu õlide neeldumiste intensiivsused on samasugused.

6 nädalat vana selitatud linaseemneõli IR spektris on näha lisandite neeldumisi. Suure tõenäosusega KBr tableti tegemisel sattus mustuseosakesi sisse ja need kajastuvad IR spektris. Seega selle spektri järgi ei saa järeldusi teha kuna lisandi osakesed mõjutavad õlile kuuluvate neeldumismaksimumide intensiivsusi ja ka lainearvude asukohti.

Kui võrrelda omavahel 10 nädalat kuivanud (ja vananenud) linaõlivärnitsa ja selitatud (puhastatud) linaseemneõli IR spektreid siis on näha, et lainearvud õige vähe erinevad teineteisest, samas neeldumismaksimumide intensiivsustes suuri muutuseid ei ole. Sarnaselt linaõlivärnitsa spektriga on ka selitatud linaseemneõli IR spektris vananemise käigus hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine veelgi laienenud (lainearvul 3445 cm^{-1}), praktiliselt ära kadunud on neeldumismaksimum lainearvul 1654 cm^{-1}, samas suuri muutuseid pole toimunud lainearvul 725 cm^{-1} oleva neeldumisega, seega võib arvata, et tegemist on CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumisega, sest see neeldumine kaob vanandamise käigus aeglasemalt, kui –CH=CH- fragmendile kuuluv C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon.

Samuti veelgi laiemaks on muutunud neeldumismaksimumid lainearvudel 1244 – 1097 cm^{-1}. Sarnaselt linaõlivärnitsa spektriga on C=O neeldumismaksimum laienenud, nihkunud veelgi madalama lainearvu poole ning veel on lõhenenud kaheks. 10 nädalat kuivanud puhastatud linaseemneõli IR spektris on näha, et estri karbonüülrühma neeldumismaksimum (1735 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O neeldumine (1715 cm^{-1})

erinevad lainearvudelt veidi linaõlivärnitsa estri karbonüülrühma neeldumismaksimumi (1734 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O maksimumiga (1718 cm^{-1}). Sellise väikese erinevuse põhjal võib oletada, et linaõlivärnits on veidikene paremini (kiiremini) kuivanud. Teiste puhastatud linaseemneõli spektris olevate neeldumistega (sealhulgas C-H valents – ja deformatsioonvõnkumiste joontega) pole eriti suuri muutuseid toimunud.

Ka 20 nädalat vananenud selitatud linaseemneõli ja linaõlivärnitsa IR spektrid on väga sarnased, neeldumismaksimumide intensiivsustes ja lainearvud õige vähe erinevad omavahel. Sarnaselt linaõlivärnitsa spektriga on ka selitatud linaseemneõli IR spektris vananemise käigus hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine veelgi laienenud samas pole nii intensiivne kui 10 nädalat vanas IR spektris. Väga madal neeldumismaksimum on veel alles lainearvul 1650 cm^{-1}. Lainearvul 727 cm^{-1} olev neeldumine on madala intensiivsusega ja märkimisväärselt suuri muutuseid pole toimunud. Veelgi laienenud on neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1236 – 1094 cm^{-1}. Selitatud linaseemneõli IR spektris on näha, et C=O neeldumismaksimum on kuivamise (ka vananemise) käigus veelgi laienenud, samuti nihkunud paari ühiku võrra madalama lainearvu poole ning veel on lõhenenud kaheks. Kui võrrelda 20 nädalat vana selitatud (puhastatud) linaseemneõli ja linaõlivärnitsa IR spektrite karbonüülrühma neeldumismaksimume omavahel, siis on näha, et lainearvud sarnanevad teineteisega. 20 nädalat vanandamisahjus olnud selitatud linaseemneõli IR spektris on näha lainearvul 975 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH_2). See neeldumismaksimum on veidi intensiivsem võrreldes linaõlivärnitsa IR spektris oleva neeldumisega samas piirkonnas. IR spektris on näha, et (sarnaselt linaõlivärnitsa spektris olevate neeldumistega) on C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused vähenenud.

Kõige rohkem erinevad omavahel 30 nädalat vananenud selitatud linaseemneõli ja linaõlivärnitsa IR spektrid. Selitatud (puhtastatud) linaseemneõli IR spektris on hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine küll laienenud, ent madalama intensiivsusega kui 30 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spektris. Puhta selitatud linaseemneõli IR spektris on täiesti kadunud neeldumismaksimum lainearvu 1650 cm^{-1} juures, mis on olemas 30 nädalat vananenud linaõlivärnitsa IR spektris (1648 cm^{-1} juures). Samas mõlemas spektris on olemas madala intensiivsusega arvatavasti CH_2 *wagging* deformatsioonvõnkumisele kuuluv joon lainearvul ~725 cm^{-1}.

Selitatud linaseemneõli IR spektris on näha, et C=O neeldumismaksimum on vananemise käigus veelgi laienenud, nihkunud madalama lainearvu poole ning veel on lõhenenud

kaheks. Selitatud linaseemneõli estri karbonüülrühma neeldumismaksimum (1733 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O neeldumine (1714 cm^{-1}) erinevad lainearvudelt veidi linaõlivärnitsa estri karbonüülrühma neeldumismaksimumi (1736 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O maksimumiga (1720 cm^{-1}). Veelgi laienenud on neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1236 – 1094 cm^{-1}, samas lainearvud veidi erinevad linaõlivärnitsa spektris samas piirkonnas olevate neeldumiste lainearvudega. 30 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spektris on näha lainearvul 975 cm^{-1} neeldumist, mis puudub linaõlivärnitsa IR spektris. Samas 30 nädalat vanas linaõlivärnitsa IR spektris on näha neeldumismaksimumi lainearvul 1031 cm^{-1}, mis aga puudub selitatud linaseemneõli spektris. 30 nädalat vananenud selitatud linaseemneõli ja linaõlivärnitsa IR spektrid võivad erineda sellepärast, et tegemist võib olla kihi paksuste erinevusega, samas võimalik, et selitatud (puhastatud) linaseemneõli (või siis linaõlivärnits) võis antud spektri põhjal veidi kiiremini kuivada ja ka vananeda.

Joonist 3 vaadates on näha, et vanandatud linaõlivärnitsa ja selitatud linaseemneõli IR spektrid on väga sarnased. Siit võib järeldada, et õlid on klaasplaatidele viidud suhteliselt ühtlaste kihtidena, kihipaksused erinevad üksteisest väga vähe ja seetõttu on vähe erinevusi ka vanandamisspektrites. Samuti on näha, et mõlemasse õlisse pole viidud lisandeid, olgu siis kuivamist kiirendavad või midagi muud, kuna nende neeldumisi oleks näha IR spektris.

4.1.2 Pigmentidega segatud linaseemneõlide vanandamine

Eelnevast arutelust selgus, et kahe erineva firma poolt toodetud linaseemneõlid on oma koostiselt samasugused (st ei sisalda kuivamist kiirendavaid lisandeid) ja suuri erinevusi pole ka vananemisprotsessis. Õlide kihipaksused klaasplaadil on praktiliselt ühesugused ja seetõttu sai vananemist hästi jälgida ja võrrelda.

Kuna linaõlivärnits ja selitatud linaseemneõli vananemisprotsessid toimuvad täpselt samamoodi ja samasuguse kiirusega, siis selles punktis segatakse pigmendid selitatud linaseemneõliga ja analüüsitakse pigmentide mõju õli kuivamisele ja vananemisele.

Käesolevas töös on selitatud (puhastatud) linaseemneõli segatud põletatud umbra ja ultramariiniga. Põletatud umbra lisamisel linaseemneõlile, kiirendab see pigment õli kuivamist, seevastu ultramariini lisamisel õli kuivamine ei toimu nii kiiresti.

Eesmärgiks oli vaadata ja analüüsida, kui kiiresti toimub selitatud linaseemneõli kuivamine ning vananemine pigmendi juuresolekul, samuti, mis muutused toimuvad õlidega vanandamisprotsessi käigus.

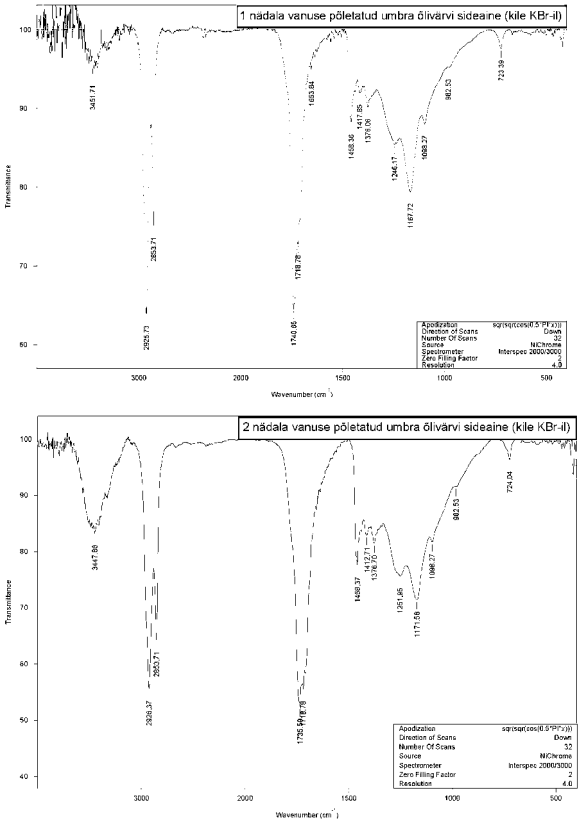
4.1.2.1 Põletatud umbra ja ultramariiniga segatud linaseemneõli vanandamisspektrite võrdlus

Põletatud umbra ja ultramariiniga segatud selitatud linaseemneõli (alljärgnevalt lihtsalt linaseemneõli) vananemist uuriti 31 nädala jooksul.. IR spektrid võeti 1, 2, 4, 7, 11 ja 31 nädala möödudes.

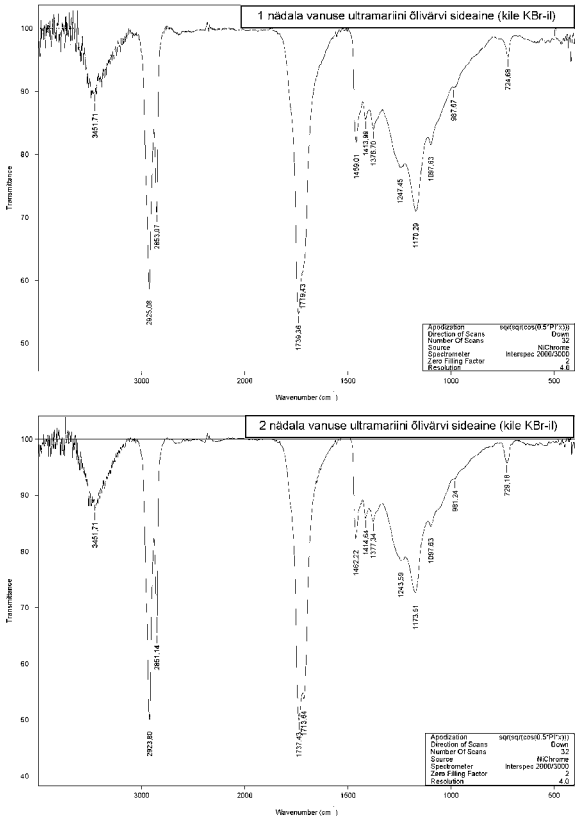
Alljärgnevalt on joonisel 4 ära toodud pigmendist eraldatud vanandatud linaseemneõli IR spektrid, et saaks paremini võrrelda ja analüüsida pigmentide (põletatud umbra ja ultramariini) mõju linaseemneõli vananemisele.

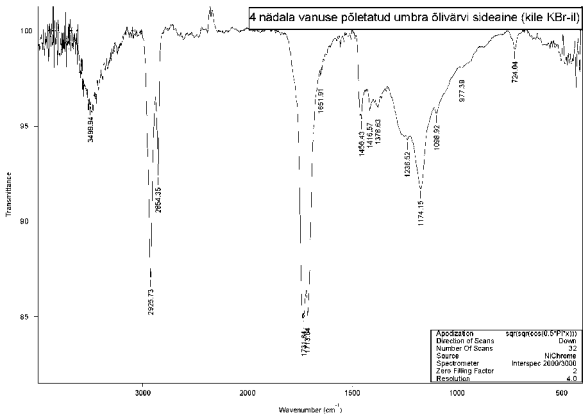
Joonis 3. Põletatud umbra ja ultramariini mõju vanandatud linaseemneõli IR spektritele

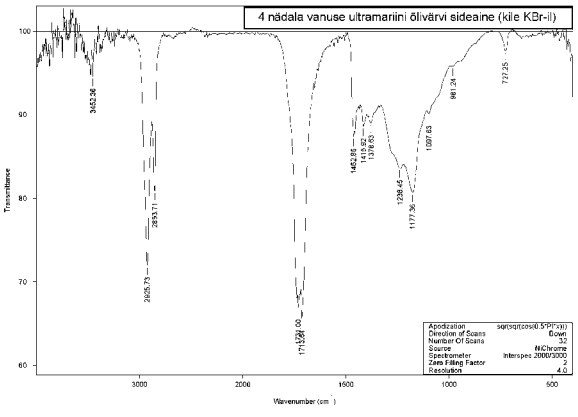
Linaseemneõli IR spektrid
(õli eraldatud põletatud umbrast)

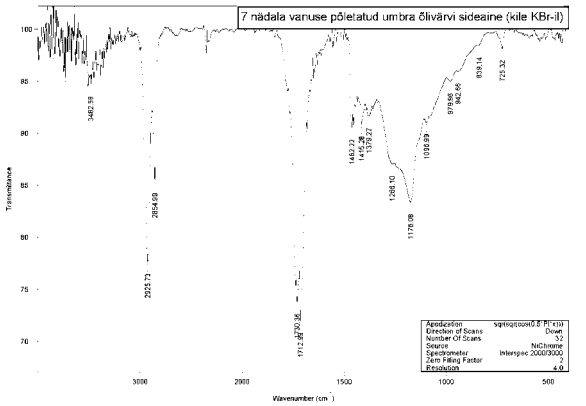


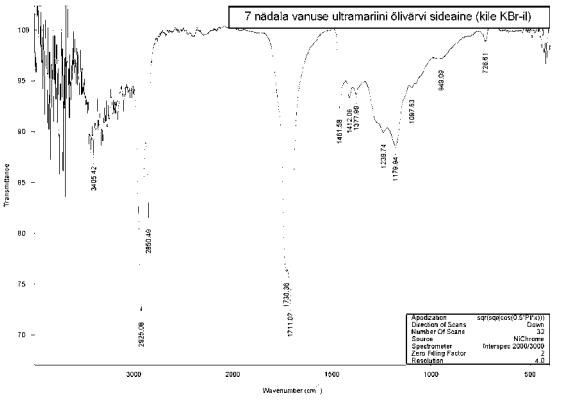
Linaseemneõli IR spektrid
(õli eraldatud ultramariinist)

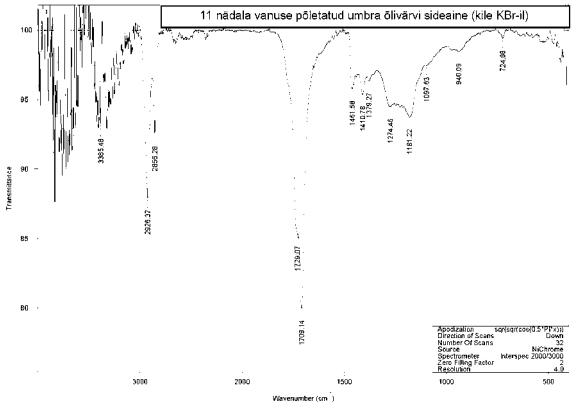


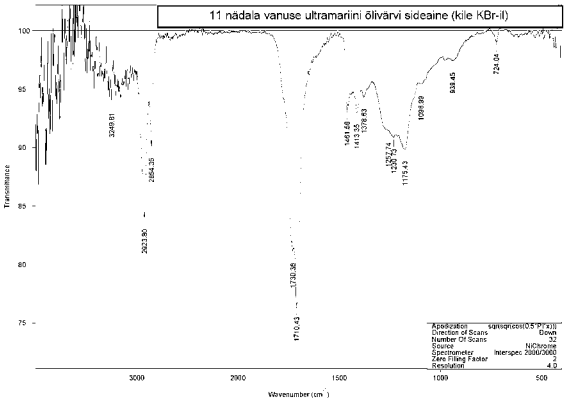

4 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3498.84
2925.73
2854.35
1731.94
1651.97
1456.42
1416.67
1376.83
1238.62
1174.15
1038.92
977.39
724.04
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

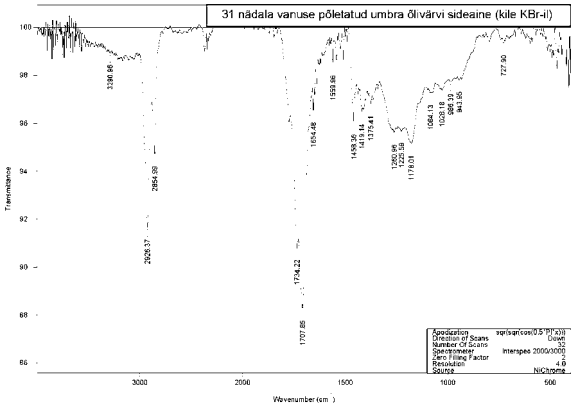

4 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3452.56
2925.73
2853.71
1731.60
1452.86
1415.92
1376.83
1238.45
1177.36
1097.63
997.24
727.25
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

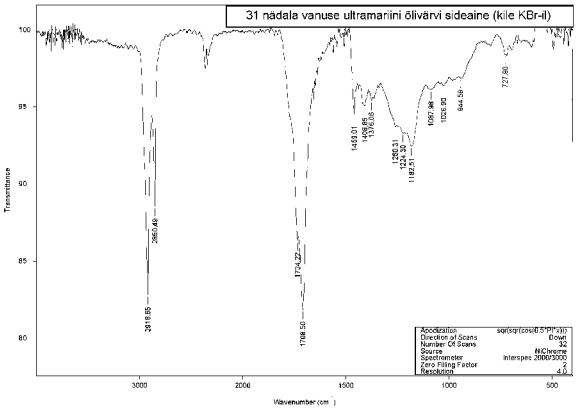

7 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3462.98
2925.73
2854.09
1730.36
1460.27
1415.28
1378.22
1286.10
1178.08
1099.89
978.96
940.56
838.14
725.32
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0


7 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3405.42
2925.06
2850.46
1711.07
1730.36
1461.68
1412.06
1377.98
1238.74
1178.84
1097.63
940.09
726.61
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0


11 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3365.48
2926.37
2859.28
1739.14
1731.07
1461.68
1417.58
1376.27
1274.46
1181.22
1097.63
940.09
724.68
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0


11 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3249.81
2854.26
2823.90
1730.36
1710.43
1461.68
1413.35
1376.83
1274.74
1175.43
1098.99
938.45
724.04
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0


31 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3396.66
2926.37
2854.89
1734.22
1707.86
1654.48
1598.86
1454.36
1418.14
1375.41
1285.98
1220.59
1178.01
1084.13
1028.18
985.10
844.56
727.90
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0


31 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
2918.85
2850.49
1734.22
1708.50
1460.71
1408.85
1376.05
1285.31
1224.30
1182.51
1087.98
1026.90
844.59
727.90
Apodization sqrt(sqrt(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

1 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 18 ja 24)

Värske ultramariini õlivärv oli palju voolavam ja vedelam ning sai viia klaasplaadile ühtlaselt. Seevastu põletatud umbra segamisel linaseemneõlile, hakkas õlivärv kohe kuivama ja klaasplaadile ühtlase kihiga viimine oli veidi keerulisem. Seega siit võivad tulla kahe õlivärvi väikesed kihipaksuse erinevused.

1 nädal vanandamisahjus olnud õlivärvid on mõlemad suhteliselt ühtlaselt kuivanud ning visuaalsel vaatlusel pole näha suuri kihipaksuse erinevusi.

Kui võrrelda mõlemaid, 1 nädal vananenud linaseemneõli spektreid, siis omavahel IR spektrid veel niipalju ei erinegi, kui värske selitatud linaseemneõli IR spektriga.

Kui võrrelda omavahel 1 nädal kuivanud õlide spektreid, siis on näha, et erinevusi on väga vähe. IR spektrites on näha, et hüdroksüülrühma (O-H) neeldumised (mõlemas spektris lainearvul 3452 cm^{-1}) on muutunud natukene laiemaks ja on nüüd keskmise intensiivsusega. Mõlemas spektris on suuremad muutused toimunud fragmendile -CH=CH- kuuluvate neeldumistega. Mõlemast spektrist on kadunud lainearvu 3009 cm^{-1} juurest *cis* C-H valentsvõnkumiste joon ja ka neeldumine lainearvul 1649 cm^{-1} (C=C). Madalamaks on muutunud neeldumismaksimum 725 cm^{-1} juures. IR spektrites on näha lainearvude vahemikus 1000-800 cm^{-1} neeldumisi, mis kuuluvad fragmendi -HC=CH- *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumiste joontele. Mõlemates linaseemneõli IR spektrtes on estri karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimumid natuke laiemaks muutunud ja nihkunud väiksema lainearvu poole. Põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on estri karbolüülrühm lainearvul 1741 cm^{-1} ja ultramariini õlivärvi sideaine spektris C=O on 1739 cm^{-1} lainearvu juures. Lainearvud erinevad ühe ühiku võrra. Mõlema õlivärvi sideaine spektrites on natuke laiemaks muutunud neeldumismaksimumid lainearvudel 1247 – 1098 cm^{-1} ja ka lainearvud on veidi nihkunud. Mõlemas linaseemneõli spektrites pole C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsuste nii suuri muutuseid toimunud, lainearvud erinevad aga üksteisest ainult ühe ühiku võrra. Keskmiste intensiivsustega C-H deformatsioonivõnkumiste jooned leiab spektrites lainearvudelt ~1459 cm^{-1} ja 1377 cm^{-1} ning fragmendile $–CH_2$-CO- kuuluvat neeldumist, mis on 1 nädalaga mõlemas spektris veidi intensiivsemaks muutunud, leiab lainearvude vahemikus 1418-1414 cm^{-1}.

2 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 19 ja 25)

Linaseemneõli IR spektritest on näha, et hüdroksüülrühma (O-H) neeldumised on keskmiste intensiivsustega ja vananemise käigus veelgi laienenud (lainearvudevahemikus

4000- 3000 cm^{-1}). Samuti veelgi laiemaks on muutunud neeldumismaksimumid lainearvudel 1244 – 1098 cm^{-1}. Mõlemas spektris on näha estri C-O neeldumise laienemist, mis põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on lainearvul 1252 cm^{-1} ja ultramariini õlivärvi sideaine spektris 1244 cm^{-1} juures. Mõlemas 2 nädala vanustes IR spektrites on karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimumid laienenud, nihkunud veelgi madalama lainearvu poole ning veel on lõhenenud kaheks. Siin tuleks märkida, et karbonüülrühma lõhenemist on näha puhta linaseemneõli spektrites alles 6 nädalal. 2 nädalat kuivanud linaseemneõli IR spektrites on näha, et põletatud umbra õlivärvi sideaine spektris estri karbonüülrühma neeldumismaksimum (1736 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O neeldumine (1719 cm^{-1}) erinevad lainearvudelt veidi ultramariini õlivärvi sideaine spektri estri karbonüülrühma neeldumismaksimumi (1737 cm^{-1}) ja karboksüülhappe C=O maksimumiga (1714 cm^{-1}). Sellise väikese erinevuse põhjal võib oletada, et linaseemneõli, mis oli segatud põletatud umbraga on veidikene kiiremini kuivanud. Teiste selitatud linaseemneõli spektris olevate neeldumiste intensiivsustega (sealhulgas C-H valents – ja deformatsioonvõnkumiste joontega) pole eriti suuri muutuseid toimunud, väikesi erinevusi on aga märgata lainearvudes.

4 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 20 ja 26)

Linaseemneõli IR spektrites on näha, et pigmentide juuresolekul vananemise käigus pole hüdroksüülrühma (O-H) neeldumised enam nii palju laienenud ja nii intensiivsed kui seda näiteks on näha vanandatud puhta linaseemneõlide IR spektrites, kus O-H neeldumine vananemise käigus järjest muutus intensiivsemaks ja laiemaks. Mõlema õlivärvi sideaine IR spektrites on näha, et C=O neeldumismaksimum on kuivamise ja ka vananemise käigus veelgi laienenud, samuti nihkunud paari ühiku võrra madalama lainearvu poole ning veelgi lõhenenud. Põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on estri karbonüülrühma neeldumismaksimum lainearvul 1732 cm^{-1} ja karboksüülhappe neeldumine 1714 cm^{-1} juures, ultramariini õlivärvi sideaine spektris aga estri C=O maksimum aga 1731 cm^{-1} juures ja karboksüülhappe neeldumine lainearvul 1714 cm^{-1}. Spektrites on näha, et neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1237 – 1099 cm^{-1} on nii intensiivsustelt kui ka lainearvudelt suhteliselt sarnased. Mõlemas IR spektris on olemas lainearvul ~981 cm^{-1} nõrk *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumiste joon, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH_2), samuti on näha. N Lainearvudevahemikus 724-727 cm^{-1} on arvatavasti madala intensiivsusega CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumise joon, sest 4 nädala jooksul on suure tõenäosusega C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumiste joont (fragmendis *cis* -HC=CH-) kadunud. Mõlemas IR

spektris asuvad C-H valentsvõnkumiste jooned (täpselt samadel) lainearvudel 2926 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad lainearvudevahemikus 1456-1379 cm^{-1}.

Teoreetiliselt peaks põletatud umbra õlivärv kiiremini kuivama kui ultramariini oma, aga kui võrrelda neid kahte spektrit, siis on näha, et need on suhteliselt sarnased. Võib oletada, et kihipaksused ikkagi pole nii ühtlaselt peale kantud kui visuaalsel vaatlusel esmalt tundus ja põletatud umbra õlivärv võib olla veidi paksema kihiga kui ultramariini õlivärv.

7 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 21 ja 27)

7 nädala vanuste õlivärvide sideainete IR spektrites on vananemise käigus hüdroksüülrühma (O-H) neeldumised (lainearvudevahemikus 3600-3000 cm^{-1}) veelgi laienenud ja intensiivsused veelgi madalamaks muutunud. Karbonüülrühma neeldumismaksimum (lainearvudevahemikus 1731-1700 cm^{-1}) on vananemise veelgi muutunud. Neeldumismaksimum on veidi laienenud ja lõhenenud, samas pole lainearv palju nihkunud. Mõlemas õlivärvi sideaine spektrites on näha, et karboksüülhappe neeldumisjooned (vastavalt 1711 cm^{-1} ja 1713 cm^{-1}) on intensiivsemad kui estrite karbonüülrühma neeldumismaksimumid (1730 cm^{-1} juures). Estri karbonüülrühma (C=O) neeldumine muutub järk-järgult järjeks madalamaks.

O-H deformatsioonvõnkumiste jooned võib leida lainearvudevahemikus 950- 900 cm^{-1}, mis kuuluvad karboksüülhappele [24] ultramariini õlivärvi sideaine spektris on samas piirkonnas olemas neeldumine (949 cm^{-1} juures). Samas põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on näha lainearvul 980 cm^{-1} C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont (fragmendis *trans* -HC=CH_2). Lainearvudepiirkonnas 1080-920 cm^{-1} lisaks eelmainitud neeldumismaksimumidele neelavad ka uued madala intensiivsusega neeldumisjooned 988 ja 947 cm^{-1} juures (väiksem hulk konjugeeritud *trans* kaksiksidemete C-H deformatsioonvõnkumiste jooned).

IR spektrites asuvad C-H valentsvõnkumiste jooned lainearvudevahemikus 2925 cm^{-1}-2850 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad lainearvudevahemikus 1462-1378 cm^{-1}.

Kui võrrelda IR spektreid, siis need on suhteliselt sarnased, nii neeldumismaksimumide intensiivsuselt, kujult (maksimumi laienemine ja lõhenemine) kui ka lainearvult.

11 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 22 ja 28)

IR spektritest on näha, et linaseemneõli kuivamise ja vanandamisprotsessi käigus on O-H neeldumised (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud järjest laiemaks samas intensiivsus on vähenenud. O-H deformatsioonvõnkumiste jooned võib leida lainearvudevahemikus 950-900 cm^{-1}, mis kuuluvad karboksüülhappele [24].

C-H valentsvõnkumiste joonte (lainearvudel 2924-2854 cm^{-1}) intensiivsused on märgatavalt madalamaks muutunud võrreldes teiste eespool kirjeldatud IR spektritega. Keskmise intensiivsustega C-H deformatsioonvõnkumiste joonest (1462 - 1379 cm^{-1}) vananemise käigus on 11 nädala jooksul intensiivsemaks muutunud lainearvudevahemikus 1411-1413 cm^{-1} olevad neeldumised (fragmendis $–CH_2$-CO-), selle neeldumismaksimumi suurenemine viitab karboksüülhappe produktide tekkele.

Mõlemas õlivärvi sideaine spektrites on näha, et karboksüülhappe neeldumisjooned on sarnased. Põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on estri karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimum lainearvul 1729 cm^{-1} ja ultramariini õlivärvi sideaine IR spektris estri karbonüülrühm lainearvul 1730 cm^{-1}, need neeldumisjooned on muutub järk-järgult järjeks madalamaks. Karboksüülhappele kuuluv C=O neeldumised (lainearvudel 1709-1710 cm^{-1}) on muutunud veelgi intensiivsemaks ja nihkunud paari ühiku võrra madalama lainearvu poole.

11 nädalat vananenud linaseemneõlide IR spektrites on C-O keskmise intensiivsusega neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1256 – 1274 cm^{-1} on veelgi laienenud. Lainearvul 1097 cm^{-1} on aga neeldumismaksimumi intensiivsus vähenenud ja neeldumine on praktiliselt ära kadunud. Mõlemas IR spektris on (mitte väga märgatavalt) madalamaks muutunud lainearvu ~724 cm^{-1} juures olev neeldumine.

31 nädala vanuste põletatud umbra ja ultramariini õlivärvide sideainete IR spektrid (lisad 23 ja 29)

31 nädala vanuste õlivärvide sideainete IR spektrites on vananemise käigus hüdroksüülrühma (O-H) neeldumised (lainearvudevahemikus 3600-3000 cm^{-1}) veelgi laienenud, ent intensiivsused pole eriti muutunud. Karbonüülrühma intensiivsed neeldumismaksimumid on ülevalt laiad (võrreldes värske linaseemneõli spektriga) alt lõhenenud, samas lainearvud on aga muutunud. Mõlemas õlivärvi sideaine spektrites on näha, et estri karbonüülrühma (C=O) neeldumiste intensiivsused, mis on samal lainearvul 1734 cm^{-1}, on veelgi madalamaks muutunud, praktiliselt kadunud ja võib öelda, et on karboksüülhappe karbonüülrühmadele „õlaks“. Põletatud umbra õlivärvi sideaine spektris

on karboksüülhappe neeldumismaksimum lainearvul 1708 cm^{-1} ja ultramariini õlivärvi sideaine spektris asub karboksüülhappe C=O neeldumine 1709 cm^{-1} juures.

Kui võrrelda värske linaseemneõli ja 31 nädalat vana õlivärvi sideainete IR spektreid, siis on näha, et estri C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1260 – 1084 cm^{-1} on muutunud laiemaks. Mõlemas spektris on lainearvul ~1028 cm^{-1} tekkinud uus neeldumisjoon (alifaatne C-O valentsvõnkumise joon), mis viitab aga hüdroperoksiidi moodustumisele.

O-H deformatsioonvõnkumiste jooned võib leida lainearvudevahemikus 950- 900 cm^{-1}, mis kuuluvad karboksüülhappele [24]. Põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektris on näha lainearvul 986 cm^{-1} C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont (fragmendis (*trans)* -HC=CH_2). Lainearvudepiirkonnas 1080-920 cm^{-1} lisaks eelmainitud neeldumismaksimumidele neelavad ka uued madala intensiivsusega neeldumisjooned 988 ja 947 cm^{-1} juures (konjugeeritud *trans* kaksiksidemete C-H deformatsioonvõnkumiste jooned). IR spektris on lainearvul 728 cm^{-1} neeldumismaksimumi intensiivsus väga vähe muutunud.

IR spektrites asuvad C-H valentsvõnkumiste jooned lainearvudevahemikus 2919 cm^{-1}-2850 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad lainearvudevahemikus 1458-1375 cm^{-1}.

Järeldused

Kui võrrelda omavahel ultramariini ja põletatud umbra õlivärvi sideainete kuivamisi, siis on näha, et kuivamine on toimunud peaaegu sama kiirelt. Teoreetiliselt põletatud umbra kiirendab õli kuivamist, seevastu ultramariini lisamisel õlile kuivamine ei toimu nii kiiresti. Õlivärvi tegemisel uhmerdati pigment peeneks ja lisati linaseemneõli ning kanti värv kohe klaasplaadile. Ultramariini õlivärv oli voolavam ja sai lihtsamalt kanda klaasplaadile, seevastu põletatud umbra õlivärv (tehti ultramariini õlivärviga sama vedelad) hakkas tasapisi juba õhu juurdepääsul paksemaks (tahkemaks) muutuma ja seega tuli õlivärv kanda väga kiirest klaasplaadile. Visuaalsel vaatlusel oli näha, et kihid on enam vähem ühepaksused, katsete tulemused aga näitavad, et põletatud umbra õlivärv oli veidikene paksema kihipaksusega.

Linaseemneõli kuivamise kiirust mõjutavad kindlasti peale pigmendi veel temperatuur ja ka niiskus.

Kui vaadata 31 nädalat vananenud IR spektreid, siis on näha väga paju muutuseid.

IR spektritest on näha, et õli kuivamise ja vanandamisprotsessi käigus on O-H neeldumine (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud järjest laiemaks, seevastu, võrreldes puhta õlivärvi vananemisega, neeldumismaksimum väga intensiivseks ei muutu. See on tingitud O-H rühmade kaotusest (arvatavasti alkoholide, karboksüülhappete ja hüdroperoksiidide O-H rühmade arvelt) [24]. Pigmentide juuresolek takistab O-H neeldumise suurenemist.

Nii nagu puhta õli vananemiselgi on kõige suuremaid muutuseid näha karbonüülrühma (C=O) neeldumisega. Karbonüülrühma neeldumismaksimum (C=O) on 31 nädalaga muutunud laiemaks ja intensiivsemaks ning nihkunud väiksema lainearvu poole. 2 nädalat vanades IR spektrites on märgata aga karbonüülrühma lõhenemist. Estri karbonüülrühma neeldumismaksimumil on näha „õlga“ lainearvudevahemikus 1719 -1714 cm^{-1}, mis viitab karboksüülhappe produktide tekkimisele. 1750-1700 cm^{-1} piirkonnas võivad neelata ka ketoonid, estrid, aldehüüdid [35]. See seletab ka, miks vananemisprotsessi käigus karbonüülrühma neeldumismaksimum laieneb ja on muutunud intensiivsemaks.

Juba 4 nädalal mõlemas õlivärvi sideaine spektrites on näha, et estri karbonüülrühma (C=O) neeldumiste intensiivsused (~1731 cm^{-1}) on madalamaks muutunud ja 31 nädalat vanandamise spektrites on praktiliselt kadunud ja võib öelda, et on karboksüülhappe karbonüülrühmadele (~1709 cm^{-1} juures) „õlaks“.

C-H valentsvõnkumiste joontega (2930 - 2850 cm^{-1}) esimestel nädalatel suuri muutuseid ei toimunud, ainult veidi lainearvud nihkusid. 4 nädala möödumisel C-H valentsvõnkumiste joonte intensiivsused on märgatavalt madalamaks (väiksemaks) muutunud. Keskmise intensiivsustega C-H deformatsioonvõnkumiste joonest (1462 - 1380 cm^{-1}) kõige suuremad muutused on toimunud ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumisega (fragmendis $–CH_2$-CO-), see joon on muutunud kuivamise (vananemise) käigus järjest intensiivsemaks. ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumismaksimumi suurenemine viitab karboksüülhappe produktide tekkele.

31 nädalaga on õlivärvi sideainete IR spektrites näha, et estri C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1260 – 1100 cm^{-1} on muutunud laiemaks. 31 nädalaga on õlide spektrites tekkinud mõlemas spektris uued neeldumisjooned lainearvul ~1028 cm^{-1} (alifaatne C-O valentsvõnkumise joon), mis viitab hüdroperoksiidi tekkelele, lainearvudevahemikus 950- 900 cm^{-1} aga kuuluvad karboksüülhappele (O-H deformatsioonvõnkumiste jooned) [24]. Lainearvul 986 cm^{-1} on C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joon (fragmendis (*trans)* $-HC=CH_2$), samas lainearvudepiirkonnas 1080-920 cm^{-1} neelavad lisaks ka uued madala intensiivsusega

neeldumisjooned 988 ja 947 cm^{-1} juures (konjugeeritud *trans* kaksiksidemete C-H deformatsioonvõnkumiste jooned) [15].

1 nädalaga on kadunud ka lainearvul 3009 cm^{-1} asuv fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluv C-H valentsvõnkumiste joon, samuti on madalamaks muutunud neeldumised lainearvudel 1654 cm^{-1} (C=C valentsvõnkumine *cis* -CH=CH- s) ja 724 cm^{-1} (samas piirkonnas CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumine ja ka C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumine *cis* -CH=CH- s).

31 nädalaga on õlivärvidega toimunud palju muutuseid (nt estri C=O kadumine, uute neeldumiste tekkimine jt) , mis IR spektris on suurepäraselt jälgitav. Tulemustest on näha, vananemisprotsess toimub ikka veel edasi.

4.1.2.2 7 päeva toimunud vanandamisprotsess

Linaseemneõli kuivamisele ja vananemisele aitavad kaasa erinevad pigmendid, samuti temperatuur ja niiskus. Üleval pool katsetulemustest on näha, et juba 1 nädala jooksul on nii puhta kui ka pigmentidega segatud linaseemneõliga toimunud märgatavaid muutusi. Samuti on eelnevatest katsetulemustest välja tulnud, et olulist rolli mängib, eriti esimestel kuudel, kas siis puhta linaseemneõli kui ka pigmentidega segatud linaseemeõli kihipaksus. Nende asjaolude tõttu viidi läbi täiendavad vanandamiskatsed, kusjuures (1) proove hakati võtma ühepäevase intervalliga kohe vanandamisprotsessi alguses ja (2) värvikiht kanti klaasplaadile siiditrükitehnika abil, mis võimaldab saada väga õhukest ja ühtlast värvikihti. Vanandamisahju viidi kolm proovi, mis olid järgmised: puhas selitatud linaseemneõli, põletatud umbraga segatud selitatud linaseemneõli ja ultramariiniga segatud selitatud linaseemneõli. IR spektrid võeti 1, 2, 3, 4, 5, 6 ja 7 päeva möödudes (spektrid on toodud lisades 29 kuni 49).

Puhta linaseemneõli vananemine

Järgnevalt võrreldaks korraga kõiki 7 spektrit värske puhastatud linaseemneõli IR spektriga (lisad 30 kuni 36).

IR spektritest on näha, et juba pärast 1 päeva möödumist on O-H neeldumismaksimum (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud märgatavalt laiemaks ja maksimum on keskmise intensiivsusega. O-H neeldumismaksimumi kasvu põhjustab, aga see, et oksüdatsiooni käigus on tekkinud uued ühendid nagu alkoholid, karboksüülhapped ja hüdroperoksiidid, mille tulemusel on tekkinud juurde ka uusi O-H rühmasid, mis neelavad 3600 -3000 cm^{-1} lainearvude piirkonnas.

Kui võrrelda värske linaseemneõli spektriga on 1 päevaga kadunud keskmise intensiivsusega fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluv C-H valentsvõnkumiste joon, mis värskel linaseemneõli IR spektris asub lainearvul 3009 cm^{-1}. 7 päevaga pole, aga kuhugi kadunud lainearvudevahemikusse 1639- 1655 cm^{-1} jäävad C=C valentsvõnkumiste jooned (fragmendis *cis* -CH=CH-) ja samuti *cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumiste jooned (ka CH_2 *wagging*-tüüpi deformatsioonvõnkumine) lainearvudevahemikus 723- 725 cm^{-1} (fragmendis -CH=CH-), nende neeldumiste intensiivsused on ainult veidi madalamaks muutunud. Kõigis seitsmes IR spektris on näha lainearvudel 976-981 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH-).

7 päevaga pole C-H valentsvõnkumiste joonte (lainearvude vahemikus 2925 - 2856 cm^{-1}) ja samuti C-H deformatsioonvõnkumiste joonte (lainearvudel 1456 - 1378 cm^{-1}) intensiivsustega suuri muutuseid toimunud, ainult veidi lainearvud on nihkunud.

Kõige suuremaid muutuseid on näha estri karbonüülrühma (C=O) neeldumisega. Kui võrrelda värske linaseemneõli spektriga, siis juba 1 päevaga on estri karbonüülrühma neeldumine laienenud, muutunud intensiivsemaks, samas pole märgata karbonüülrühma lõhenemist ja 7 päevaga on estri karbonüülrühma neeldumismaksimum nihkunud 4 ühiku võrra madalama lainearvu poole. Estri karbonüülrühmale (C=O) kuuluvad neeldumismaksimumid, mis spektrite põhjal jääb 1745 – 1741 cm^{-1} lainearvude vahemikku.

Kui võrrelda värske linaseemneõli ja 7 päeva vana linaseemneõli IR spektreid, siis on näha, et lisaks O-H ja C=O neeldumistele on ka C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1237 – 1100 cm^{-1} natukene laienenud ja intensiivsemaks muutunud.

Saadud tulemustest selgus, et juba 1 päeva möödudes on õlis võimalik märgata muutuseid.

<u>Põletatud umbra segatud linaseemneõli vananemine</u>

Järgnevalt võrreldaks korraga kõiki 7 spektrit (lisad 37 kuni 43).

IR spektritest on näha, et pärast 7 päeva möödumist pole O-H neeldumismaksimum (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud nii intensiivseks kui oli näha puhta õli vanandatud spektrites, samas neeldumismaksimumi laienemist on siiski märgata.

1 päevaga on kadunud fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluvad keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumiste joon, mis värskel linaseemneõli IR spektris asub lainearvul 3009 cm^{-1} ja ~1649 $^{-1}$ juures olev C=C valentsvõnkumiste joon, samas neeldumine lainearvul 725 cm^{-1} CH_2 pole kuhugi kadunud ja on olemas kõigis 7 spektris, õige vähe on märgata

neeldumiste intensiivsuste madalamaks muutumist. 1 päeva IR spektris on näha lainearvul 983 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont (fragmendis *trans* -HC=CH-), mida pole aga näha teistes spektrites.

7 päevaga on C-H valentsvõnkumiste joonte (lainearvudel 2925 - 2855 cm^{-1}) intensiivsused veidi madalamaks muutuseid, C-H deformatsioonvõnkumiste jooned (lainearvudel 1459 - 1376 cm^{-1}) on aga kõigis 7 spektris keskmise intensiivsusega ja suuri muutuseid pole nende maksimumidega toimunud.

Kui võrrelda värske õli IR spektris estri karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimumi põletatud umbra õlivärvi sideaine 1 päeva vanuse spektriga, siis on näha, et estri karbonüülrühma neeldumine on märgatavalt kiiresti laienenud, muutunud veelgi intensiivsemaks (kui võrrelda kõrval olevate C-H valentsvõnkumiste joontega) ja estri karbonüülrühma neeldumismaksimum on nihkunud 4 ühiku võrra madalama lainearvu poole. 7 päevaga nihkub estri karbonüülrühma neeldumismaksimum 6 ühiku võrra madalama lainearvu poole, mis jäävad 1745 – 1739 cm^{-1} lainearvude vahemikku. Juba 3 päeval on näha, et estri karbonüülrühma (C=O) neeldumismaksimumile on tekkinud „õlg“, mis kuulub karboksüülhappe karbonüülrühma neeldumisele (lainearvul 1716 cm^{-1}).

Kui võrrelda värske linaseemneõli ja 7 päeva vana linaseemneõli IR spektreid, siis on näha, et C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1231 – 1099 cm^{-1} on palju laienenud ja intensiivsemaks muutunud, kui vaadata 7 päeva kuivanud põletatud umbra õlivärvi sideaine IR spektrit, siis on näha, et C-O neeldumine on intensiivsuselt peaaegu võrdne karbonüülrühma ja ka C-H valentsvõnkumiste joontega.

Saadud tulemustest on näha, et põletatud umbra kiirendab linaseemneõli kuivamist ja muutuseid on võimalik näha juba 7 päeva möödudes.

Ultramariiniga segatud linaseemneõli vananemine

Järgnevalt võrreldaks korraga kõiki 7 spektrit (lisad 44 kuni 50).

IR spektritest on näha, et sarnaselt põletatud umbra õlivärvi sideaine spektriga, pärast 7 päeva möödumist pole O-H neeldumismaksimum (3600 -3000 cm^{-1}) muutunud nii intensiivseks, kui oli näha puhta õli vanandatud spektrites, ja on madala intensiivsusega, samas neeldumismaksimumi on muutunud natuke laiemaks.

Kui võrrelda värske linaseemneõli spektriga, siis 1 päevaga pole veel kadunud keskmise intensiivsusega fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluv C-H valentsvõnkumiste joon (lainearvul 3052 cm^{-1}), alles teisel päeval on märgata selle maksimumi kadumist spektrist. 7 päevaga pole, aga kuhugi kadunud (samas neeldumised on iga päevaga järjest madalamaks

muutunud) lainearvudevahemikusse 1634- 1662 cm^{-1} jäävad C=C valentsvõnkumiste jooned (fragmendis *cis* -CH=CH-) ja samuti *cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumiste jooned lainearvudel ~725 cm^{-1} (fragmendis -CH=CH-) . Kõigis seitsmes IR spektris on näha lainearvudel 977-979 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont (fragmendis *trans* -HC=CH-). See neeldumine oli olemas ainult 1 päev vananenud põletatud umbra õlivärvi sideaine spektris, teistes 7 päeva jooksul registreeritud spektrites oli see joon kadunud.

7 päevaga (nagu ka puhta linaseemeõli ja põletatud umbraga segatud linaseemneõlispektrites) pole C-H valentsvõnkumiste joonte (lainearvude vahemikus 2925 - 2856 cm^{-1}) ja samuti C-H deformatsioonvõnkumiste joonte (lainearvudel 1463 - 1377 cm^{-1}) intensiivsustega suuri muutuseid toimunud, ainult veidi lainearvud on nihkunud.

Kui võrrelda värske linaseemneõli spektriga, siis on märgata 7 päevaga estri karbonüülrühma neeldumise laienemist, samuti on maksimum muutunud intensiivsemaks, samas pole märgata karbonüülrühma lõhenemist. 7 päevaga on estri karbonüülrühma neeldumismaksimum nihkunud 3 ühiku võrra madalama lainearvu poole. Estri karbonüülrühmale (C=O) kuuluvad neeldumismaksimumid, mis spektrite põhjal jääb 1745 – 1742 cm^{-1} lainearvude vahemikku.

7 päevaga on märgata ka, kui võrrelda värske linaseemneõli IR spektriga, lainearvudevahemikus 1235 – 1100 cm^{-1} C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumide laienemist ja intensiivsemaks muutumist.

Saadud tulemuste põhjal saab öelda, et ultramariini lisamisel õlile ei kiirenda selle kuivamist. Kuivamine toimub pigmendi toimel aeglasemalt, samas vaatamata sellele on võimalik IR spektrites märgata õlis toimuvaid muutuseid.

4.1.3 Linaseemneõli vananemisprotsessi üldised järeldused

Muudatused IR spektrites

Nii puhta kui ka pigmentidega segatud linaseemneõli vananemisel töös kasutatud tingimustel toimusid IR spektris järgmised olulised muudatused:

1. O-H neeldumismaksimum lainearvude vahemikus 3600 -3000 cm^{-1} on muutunud järjest intensiivsemaks ja laiemaks. See on tingitud sellest, et vananemise (oksüdatsiooni) käigus on tekkinud uued ühendid nagu alkoholid, karboksüülhapped ja hüdroperoksiidid, mille tulemusel on tekkinud juurde ka uusi O-H rühmasid, mis neelavad 3600 -3000 cm^{-1} lainearvude piirkonnas. Nende muundumiste käigus muutub õli

hüdrofiilsemaks ja seega ka mõnevõrra hügroskoopsemaks, mistõttu on tõenäoline, et vähemalt osa O-H valentsvõnkumise intensiivsusest tuleneb ka neeldunud õhuniiskusest. O-H deformatsioonvõnkumiste jooned võib leida lainearvude vahemikus 950- 900 cm^{-1} ja madal lai neeldumine 930 cm^{-1} või 920 cm^{-1} juures, mis kuuluvad karboksüülhapetele [24]. Saadud IR spektrites pole need neeldumised veel väga hästi väljendunud, seega võib arvata, et õli vananeb veel edasi.

2. Karbonüülühendite C=O valentsvõnkumiste joon lainearvude vahemikus 1750..1700 cm^{-1} on muutunud järjest intensiivsemaks ja laiemaks võrreldes C-H valentsvõnkumistele vastava joontegrupiga lainearvude vahemikus 2800-3000 cm^{-1}. Kui võrrelda värske õli ja 30 nädalat vana õli IR spektrite karbonüülrühma neeldumisi, siis on näha, et maksimum on muutunud laiemaks ja intensiivsemaks ning nihkunud väiksema lainearvu poole. See muutus on eriti selgelt näha võrdluses C-H valentsvõnkumistele vastava joontegrupiga lainearvude vahemikus 2800-3000 cm^{-1}. Vanandamata linaseemneõlis on C-H valentsvõnkumistele vastava joontegrupi summaarne intensiivsus (pindala) suurem kui karbonüülühendite C=O valentsvõnkumiste joone summaarne intensiivsus. Juba peale mõnepäevast vanandamist muutub olukord C=O valentsvõnkumiste joone kasuks. Selline seaduspärasus on linaõli puhul üldine. See esineb nii ilma pigmendita kui ka pigmendiga vanandamise korral.

C-H/C=O pindalade suhe on põhimõtteliselt kasutatav kriteeriumina õli vananemise määra iseloomustamiseks. Selle kriteeriumi puuduseks on see, et suurem osa muutust toimub väga lühikese aja jooksul ja pikemaajalisi vananemis- ja lagunemisprotsesse on selle abil halb kirjeldada. C-H/C=O pindalade suhte (registreeritud spektrite põhjal) tulemused haakuvad väga hästi praeguseks ajaks omaks võetud seisukohtadega linaseemneõli vananemise ning degradeerumise mehhanismi kohta [15], mille põhiline sisu on üleminek seondumata õlimolekulidelt ristsidemetega seotud molekulidele ning seejärel oksüdatsioonil tekkinud karboksülaatioonide ja metalliioonide ionomeersele võrgustikule. Karbonüülrühmale (C=O) kuuluvad neeldumismaksimumid, mis spektrite põhjal jäävad 1745 – 1730 cm^{-1} lainearvude vahemikku. Vanandamata õli karbonüülrühmad on praktiliselt kõik pärit estritest (rasvhapete triglütseriididest). Linaõlis on nende triglütseriidide karbonüülrühmade segu poolt põhjustatava maksimumi lainearv vahemikus 1744 .. 1745 cm^{-1}. Vanandamise käigus tekivad sideaine oksüdatsiooni ja hüdrolüüsi tõttu lisaks estritele mitmesugused muud karbonüülühendid – aldehüüdid, ketoonid, karboksüülhapped. Karboksüülhapetest tekivad täiteainetes ja pigmentides olevate metalli-ioonide (Ca^{2+}, Pb^{2+}, ...) mõjul karboksülaatsoolad. Kuna kõigil tekkivatel ühenditel on

karbonüülrühma valentsvõnkumiste lainearvud madalamad (jämedad vahemikud vastavalt 1740-1725, 1725-1705 ja 1725-1700 cm^{-1}), siis esineb vananemise käigus esialgu karbonüülrühma lainearvu nihkumine madalamatele väärtustele (erineva päritoluga karbonüülrühma jooned ei lahutu, sest on palju erinevaid ühendeid). Alates teatud ajast (erinevatel juhtudel erinevad ajad) võib IR spektris olla märgata karbonüülrühma lõhenemist. Lõhenemine tuleneb sellest, et karboksüülhapet/karboksülaataniooni on tekkinud piisavalt palju ja karboksüülhappele/karboksülaatanioonile vastava karbonüülrühma lainearv on ülejäänud ainetekoosluse omast piisavalt palju madalam, et saaks tekkida kaks selgelt eristuvate lainearvudega karbonüülühendite gruppi. Lõhenemine avaldub „õlana" lainearvul ~1719 cm^{-1} [24].

3. -CH=CH- fragmendi C-H sidemetele vastavate võnkumiste kadumine. Kui võrrelda värske õli 1 nädala vana linaõlivärnitsa spektreid omavahel, siis on märgata, et nädalaga on kadunud lainearvul 3009 cm^{-1} asuv fragmendile *cis* -CH=CH- kuuluv C-H valentsvõnkumiste joon, samuti on madalamaks muutunud neeldumised lainearvudel 1654 cm^{-1} (C=C valentsvõnkumine *cis* -CH=CH- s) ja 724 cm^{-1} (*cis* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumine -CH=CH- s). Lainearvul 724 cm^{-1} juures asub ka C-H *wagging* deformatsioonvõnkumine, mis nii kiiresti vananemise käigus ei kao ära.

Samal ajal kui neeldumismaksimumid 3010 cm^{-1} ja ~ 722 cm^{-1} juures vähenevad või üldse kaovad, siis neeldumismaksimumid lainearvude piirkonnas 920-1080 cm^{-1} suurenevad. 10 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spektris on näha lainearvul 975 cm^{-1} *trans* C-H *out of plane* deformatsioonvõnkumise joont, mis kuulub mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemele (*trans* -HC=CH_2). See neeldumine tuleb sellest, et mittekonjugeeritud *cis* etüleeni neeldumised on enamalt jaolt üle transformeerunud mittekonjugeeritud *trans* kaksiksidemeteks ja väiksem hulk konjugeeritud *trans* kaksiksidemeteks (uued madala intensiivsusega neeldumised 988 ja 947 cm^{-1} juures) [15]

Üldiselt võib öelda, et –CH=CH- fragmendist tulenevad C-H võnkumised kaovad vananemisel väga kiiresti. Seetõttu kunstiobjektides (kui need pole just vastloodud taiesed) on nende leidmine vähe tõenäoline.

4. Piirkonnas 1500 – 700 cm^{-1} toimuvad muudatused on raskesti interpreteeritavad. Selles piirkonnas asuvad niinimetatud "sõrmejälje"-tüüpi neeldumised.

Keskmise intensiivsustega C-H deformatsioonvõnkumiste joonest (1462 - 1380 cm^{-1}) kõige suuremad muutused on toimunud ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumisega (fragmendis –CH_2-CO-), see joon on muutunud kuivamise (vananemise) käigus järjest

intensiivsemaks. ~1418 cm^{-1} juures oleva neeldumismaksimumi suurenemine viitab karboksüülhappe produktide tekkele.

Õlivärvi sideainete IR spektrites on vananemisel märgatavad muutuseid ka estri C-O (ja ka C-O-C) neeldumismaksimumidega lainearvudevahemikus 1260 – 1100 cm^{-1}, see neeldumispiirkond on muutunud laiemaks. 31 nädalaga on õlide spektrites tekkinud uued neeldumisjooned lainearvul ~1028 cm^{-1} (alifaatne C-O valentsvõnkumise joon), mis viitab hüdroperoksiidi tekkelele, lainearvudevahemikus 950- 900 cm^{-1} aga kuuluvad karboksüülhappele (O-H deformatsioonvõnkumiste jooned) [24].

31 nädalaga on õliga toimunud palju muutusi, mis IR spektris on suurepäraselt jälgitav. Tulemustest on näha, et õli on küll kuivanud aga vananemisprotsess toimub ikka veel edasi. Kui võrrelda lisades toodud linaõli spektrite hulgast neid, millega vanandamist pole veel alustatud ja neid, mis on juba küllaltki kaua vananenud, siis on lihtne näha, et need on väga erinevad.

Kuivamisprotsessi erinevused ja sarnasused erinevate õlide ja pigmentide korral

Ilma pigmendilisandita vanandamiskatsed näitasid, et erineva päritoluga linaseemneõli proovid vananesid suures plaanis samamoodi – IRS meetodi abil praktiliselt ei ole võimalik erinevusi välja tuua.

Võrreldes lisanditeta õli kuivamist pigmentidega õlivärvi kuivamisega võib tuua välja järgmised järeldused:

1. Pigmentide – umbra ja ultramariini – lisamine linaseemneõlile kiirendab õli kuivamist ja vananemist. Pigmendid toimivad erineva intensiivsusega: põletatud umbra pigmendiga õlivärvi sideaine kuivab veidi kiiremini ja paremini kui ultramariini pigmendiga õlivärvi sideaine.

2. Kõigis vanandatud õli spektrites praktiliselt erinevusi pole. Erinevusi pole ka pigmentidega segatud ja puhaste linaseemneõlide vanandamisspektrites. On võimalik märgata kuivamiskiirusega toimuvaid iseärasusi ja erinevusi, nt ühel õlil on 1 nädalaga kadunud -HC=CH- neeldumised ära teisel aga paari päevaga. Kiiruste erinevusel tulevad mängu lisandid ja teised keskkonna mõjutused. Seega vanandamine erinevatel õlidel toimub ühesuguse skeemi alusel, aga erineva kiirusega.

Vajadus vanandatud sideaine võrdlusmaterjalide järele

Saadud tulemustest järeldub ühemõtteliselt, et kunstiväärtuste analüüsil IRS meetodi abil ei ole sobiv õlisideaine identifitseerimiseks kasutada vanandamata õlisideaine spektreid.

Iseäranis ohtlik on see juhul, kui spektreid interpreteeritakse automaatsete arvutisüsteemide abil. Sel juhul võib õige vaste üldse leidmata jääda. Siit tuleneb terav vajadus vanandatud ainetest registreeritud võrdlusspektrite järele. Praegusel hetkel olemas olevate spektrikollektsioonide (nii kommertsiaalsete kui ka vabalt saada olevate) hulgas on vanandatud spektreid sisaldavaid kollektsioone väga vähe.

4.2 Kunstiobjektidelt võetud proovide analüüs

Töö raames uuriti mitmetelt erinevatelt kunstiobjektidelt võetud proove. Siin on esitatud valik uuritud proovidest, kusjuures valitud on sellised objektid, mis erinevad teineteistest võimalikult palju ja kus on võimalik näidata kõige paremini infrapunase spektroskoopia võimalusi ja piiranguid.

4.2.1 Tallinna Toomkiriku vappepitaafidelt võetud värviproovid

Tallinna Toomkiriku Vappide Konserveerimistöökojast anti analüüsimiseks epitaafidelt võetud kolm värviproovi, mille eesmärgiks oli teostada kõigis katseobjektides pigmendi analüüs. Värviproovid pärinevad 17. – 18. sajandist ja need on järgmised:

- Sinine pigment, Zoege 1706 (lihtsuse mõttes kasutatakse allpool ka "sinine pigment")
- Punane pigment, Biestraum 1724 (lihtsuse mõttes kasutatakse allpool ka "punane pigment")
- Kuldne pigment, Wrangel 1697 (lihtsuse mõttes kasutatakse allpool ka "kuldne pigment")

Kuna katseobjektid on küllalt vanad ja unikaalsed, siis on analüüsiks saadud proovikogused väga väikesed. Kõikidel proovidel tehti kõigepealt visuaalne vaatlus, seejärel püüti eraldada värvikihid teistest kihtidest ja analüüsida neid värvikihte eraldi.

4.2.1.1 Visuaalne vaatlus

Visuaalne vaatlus on oluline etapp pigmendi edasisel analüüsimisel. Töövahenditeks visuaalsel vaatlusel on tavaliselt pintsetid proovide hoidmiseks ja tõstmiseks, väike skalpell või žilett värvikihtide eraldamiseks samuti võib kasutada ka luupi proovide ning selle kihtide paremaks vaatlemiseks. Vaatlusel on võimalik kindlaks teha värvitooni ja ka palja silmaga nähtavate kihtide arvu. Kui värvikiht väga läigib võib oletada, et peal võib olla lakikiht. Skalpelli otsaga kraapimisel on võimalik teada saada kui rabe on proov. Kui

proovitükk skalpelli kerge surve all murened, siis võib oletada sideaine vähesust ja ka seda, et see on ajapikku lagunenud.

Järgnevalt konkreetsemalt ülevaade Toomkiriku epitaafidelt võetud värviproovidest.

Üldse kokku on analüüsimiseks kolm erineva värvitooniga proovi.

Zoege (1706) proovitükil on võimalik eristada kahte kihti: helesinist värvikihti ja pruunikat kihti, mis võib suure tõenäosusega olla krunt. Seda tõendab ka see, et 17. sajandist hakati Euroopas (valge krundi kõrval) järjest rohkem kasutama värvilisi krunte. Värvikiht oli krundil suhteliselt õhuke ja habras, aga mitte kergesti murenev. Krundikiht on värvikihist 2 korda paksem.

Biestraumi (1724) uuritav proov on pulbriline ja helepunast värvi. Seda juhtub haruharva kui kunstiobjektilt saab värvikihi nii kätte, et krunti või mõnda teist kihti kaasa ei tule. Siit võib oletada, et objektil olevad värvikihid olid teistest kihtidest või (kui teisi kihte polnudki) puitalusest praktiliselt lahti ja proovi sai hõlpsasti kätte. Seega sideaine oli aja jooksul ulatuslikult lagunenud. Teine võimalus on see, et konservaator kraapis värvikihi mõne terava tööriistaga (skalpelliga) otse objektilt. Viimane variant on vähetõenäoline kuna ükski konservaator ei lähe terava esemega nii vana ja hinnalise objekti kallale värvikihti võtma. Tavaliselt konservaator kinnitab lahtiolevad värvitükid, seejärel puhastab suuremast mustusest, mis on ajapikku kogunenud objektile ja kõige lõpuks katab puhastatud pinna kaitselakiga.

Wrangeil (1697) proovitükil on võimalik eristada kolme kihti: kuldset värvikihti, selle all punakat kihti ja heledat kihti. Hele kiht on suure tõenäosusega krunt ja selle kiht on veidi paksem värvikihist. Tavaliselt kasutati erinevate puidust kunstiobjektide (vappide, puitskulptuuride jne) puhul kuldse värvitooni saamiseks kullalehte ja selle all oli enamasti punane värvikiht, mis enamalt jaolt oli raudoksiidpunane. On kasutatud ka kulla pulbrit, seda eamasti aga selliste pindade puhul (näiteks keerukad nikerdised) kuhu ei saanud hästi kullalehte panna ja sellise kullakihi all tavaliselt punast kihti ei ole.

4.2.1.2 Analüüsi tulemused

Analüüsid teostati IRS, SEM EDS ja Röntgendifraktsioonanalüüsi meetoditel. SEM analüüs teostati TTÜ Materjaliteaduse Instituudis ja Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi TÜ Geoloogiainstituudis.

a) IRS analüüsi tulemused

Pigmentide identifitseerimisel kasutati puhaste pigmentide võrdlusspektreid, mis pärinevad ise registreeritud puhaste ainete spektrite kogumikust, mis on üles pandud TÜ Katsekoja koduleheküljele ja ka teistest internetis leiduvatest tasuta infrapunaste spektrite andmebaasidest. Põhjalikum ülevaade erinevatest internetis leiduvatest infrapunaste spektrite andmebaasidest on punktis 4.3.

Toomkiriku epitaafidelt võetud proovide värvikihtidest registreeriti kokku 3 IR spektrit. Alljärgnevalt on analüüsitud igat IR spektrit eraldi.

Zoege (1706) sinise värvikihi IR spekter (Lisa 51)

IR spektris on näha intensiivset laia hüdroksüülrühma (O-H) neeldumist lainearvude piirkonnas 4000-3000 cm^{-1} ja keskmise intensiivsusega laia neeldumist piirkonnas 1700-1600 cm^{-1}. Need neeldumised võivad viidata aja jooksul maalil absorbeerunud niiskusele, samas võib see viidata ka pigmendi kristallveele.

Silikaatsele pigmendile (ka täiteainele) kuuluvad intensiivne neeldumismaksimum piirkonnas 1200-1000 cm^{-1} ja keskmise intensiivsusega neeldumismaksimum 777 cm^{-1} juures.

Kaltsiumkarbonaadile on iseloomulik keskmise intensiivsusega neeldumisjoon ~1417 cm^{-1} juures ning madala intensiivsusega terav neeldumine 876 cm^{-1} juures. Kaltsiumkarbonaat kuulub arvatavasti kas krundi või täiteaine koostisse. Värvikihi eraldamisel krundist tuli arvatavasti kaasa ka veidi kaltsiumkarbonaadi terakesi.

Spektris on veel peale kaltsiumkarbonaadi näha keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumiste jooni, mis asuvad 2850 cm^{-1}, 2924 cm^{-1} lainearvude juures ja deformatsioonivõnkuniste jooni ~1455 cm^{-1} ja ~1385 cm^{-1} juures. Need neeldumisjooned kuuluvad sideainele.

Lainearvude piirkonnas 600 – 400 cm^{-1} olevad neeldumismaksimumid kuuluvad erinevatele oksiididele.

Nende IR spektris olevate neeldumiste põhjal on võimalik teha mõned järeldused. Vaadates pigmentide omaduste tabelit (Lisa 1 tabel 1), siis sinised pigmendid, mida 18. sajandi alguses võidi kasutada, on järgmised: ultramariin, asuriit, smalt, preisi sinine, indigo ja Egiptuse sinine.

IR spektri põhjal saab välistada kindlasti Indigo, kuna proovi spekter erineb märatavalt võrdlusspektrist. Välistada saab ka preisi sinise, kuna lainearvu 2092 cm^{-1} juures puudub terav karakteristlik neeldumisjoon, mis sinistest pigmentidest on omane ainult preisi sinisele.

IR spektrist on näha keskmise intensiivset karbonaadi neeldumist 1400 - 1470 cm^{-1} juures. Spektris on kaltsiumkarbonaadi neeldumisjooni, mis võivad tuleneda krundist ja ka täiteainest. Samas kaltsiumkarbonaadi kõrval võib esineda ka teisi pigmente, mille üheks koostisosaks on karbonaat (nt asuriit), kuna neeldumismaksimumid asuvad lähedastel lainearvudel, seega nad võivad omavahel kattuda. Veevabad ühendid, nagu kaltsiit, omavad sümmeetrilist, laia neeldumismaksimumi 1500-1400 cm^{-1} juures. Hüdraatunud karbonaadil, nagu näiteks asuriidil ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), neeldumismaksimum aga samas piirkonnas lõheneb. Samas on vähetõenäoline, et siniseks pigmendiks on asuriit kuna karbonaadi neeldumised pole nii intensiivsed kui on silikaadi omad.

IR spektris on näha, et silikaadi osakaal võrreldes karbonaadi neeldumistega on suhteliselt suur. Seega võib oletada, et tegemist on mõne silikaatse pigmendiga.

Ultramariini olemasolu on kahtlane kuna 18. saj. alguses oli naturaalne ultramariin veel väga kallis, odav kunstlik ultramariin sünteesiti alles 19. saj. Samuti proovi spektris pole ~696 cm^{-1} ja ~659 cm^{-1} juures neeldumisi (dublett), mis on ultramariini võrdlusspektris keskmise intensiivsusega olemas. Samas need neeldumised pole ultramariinile karakteristlikud. Uuritava proovi spektris on väga intensiivselt silikaati sees, seega kuna ultramariini võrdlusspektris on väga intensiivne silikaadi neeldumine olemas, siis päris välistada seda ei saa. Samuti ei saa päris välistada ka Egiptuse sinist just selle intensiivse silikaadi neeldumisjoone tõttu 1150 – 1000 cm^{-1} piirkonnas. Samas see neeldumine võrdlusspektris on lõhenenud, aga uuritava proovi silikaadi neeldumisel lõhenemine puudub.

Kõige rohkem sarnaneb uuritava värvikihi IR spekter, võrreldes kõigi teiste silikaatsete pigmendi võrdlusspektritega, smaltega.

Kunstiobjektide puhul on tegemist keeruliste ainete segudega, mis võivad koosneda sageli mitmest krundi -ja värvikihist, ja need kõik mõjutavad spektris olevate neeldumismaksimumide kuju ja lainearvude asukohti.

Seega IR spektri põhjal võib oletada, et sinine pigment võib suure tõenäosusega olla Smalt, aga päris välistada ei saa ka teisi silikaatseid pigmente nagu ultramariin ja Egiptuse sinine.

Biestraum (1724) punase värvikihi IR spekter (Lisa 52)

IR spektris on näha madala intensiivsusega laia hüdroksüülrühma (O-H) neeldumist lainearvude piirkonnas 4000-3000 cm^{-1} ja arvatavasti ka 1700-1600 cm^{-1} lainearvude piirkonnas asuvad madala intensiivsusega neeldumised kuuluvad hüdroksüülrühmale (O-H). Need neeldumised võivad viidata aja jooksul maalil absorbeerunud niiskusele, samas võib see viidata ka pigmendi kristallveele.

Väga intensiivselt on spektris näha kaltsiumkarbonaadile iseloomulikke neeldumismaksimume, mis asuvad järgnevatel lainearvudel: 1422 cm^{-1}, 876 cm^{-1}, 712 cm^{-1}. Kaltsiumkarbonaat on levinum krundi komponent ja seda kasutatakse ka täiteainena värvi koostises.

Silikaatsele pigmendile (ka täiteainele) kuuluvad keskmise intensiivsusega neeldumismaksimumid lainearvudel 1033 cm^{-1}, 1071 cm^{-1}. Spektris on näha, et silikaadi osakaal võrreldes kaltsiumkarbonaadi neeldumistega on väiksem.

Spektris on veel peale kaltsiumkarbonaadi ja silikaadi näha madala intensiivsusega C-H valentsvõnkumiste jooni, mis asuvad 2852 cm^{-1}, 2926 cm^{-1}, 2955 cm^{-1} lainearvude juures ja samuti madala intensiivsusega karbonüülrühma (C=O) neeldumisjoont 1724 cm^{-1} juures. Need neeldumisjooned kuuluvad sideainele ja joon lainearvuga 1724 cm^{-1} viitab õli baasil sideainele.

Lainearvude piirkonnas 600 – 400 cm^{-1} olevad neeldumismaksimumid kuuluvad erinevatele oksiididele (punaste pigmentide puhul raudoksiidpunasele või plii oksiidile).

Analoogselt sinise värvikihi IR spektriga saab ka punase proovi IR spektris olevate neeldumiste põhjal teha mõningaid järeldusi. Pigmentide omaduste tabelist (Lisa 1 tabel 1) on näha, et, 18. sajandil kasutati järgmisi punaseid pigmente: punane ooker, kinaver, pliipunane, realgaar ja karmiin.

IR spektri põhjal saab välistada kindlasti karmiini, sest selle võrdlusspekter erinevad märgatavalt proovi spektriga ja orgaanilisele pigmendile omaseid tunnusjooni ei olnud. Kinaver ja realgaar ei neela IP alas, nii et ei saa täpselt selle meetodiga öelda, kas need pigmendid annavad punase värvitooni, samas välistada neid kohe kindlasti ei saa. Välistada ei saa ka punast ookrit või pliipunast, kuna 600 – 400 cm^{-1} lainearvudevahemikus on oksiididele iseloomulikud nõrgad neeldumised olemas, mis on olemas ka võrdlusspektrites. Samas IR spektris on näha väga suurt kaltsiumkarbonaadi sisaldust. Lainearvu 1420 cm^{-1} piirkonnas neelab ka pliivalge, samuti on uuritava proovi spektris olemas madala intensiivsusega neeldumine 683,5 cm^{-1} juures, mis sarnaneb kõige

rohkem pliivalge ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) võrdlusspektris oleva neeldumisega lainearvul 682,9 cm^{-1}. Pliivalge joonte väljatulemine aga annab suure vihje sellele, et punane pigment võib olla piipunane, kuna pliipunast on tehtud pliivalge kuumutamisel mõned tunnid temperatuuril 480 °C. Samuti punase värvi heledamaks tegemisel kasutati vanasti valgeid pigmente ja antud juhul võidi kasutada pliivalget.

Üldmulje IR spektrist on, et tegemist on mitme aine seguga. Kindlasti on sees $CaCO_3$ ja väga tõenäoliselt ka mõni õlil baseeruv sideaine.

Seega IR spektri põhjal võib oletada, et punane pigment võib olla pliipunane, aga päris välistada ei saa ka punast ookrit, kinaveri ja realgaari.

Wrangel (1697) kuldse värvikihi IR spekter (Lisa 53)

IR spektris on (nagu sinise ja punase värvikihi puhul) madala intensiivsusega lai hüdroksüülrühma (O-H) neeldumine lainearvude piirkonnas 4000-3000 cm^{-1} ja arvatavasti ka lainearvul 1650 cm^{-1} asub hüdroksüülrühmale (O-H) kuuluv madala intensiivsusega neeldumine.

Väga intensiivselt on spektris näha kaltsiumkarbonaadile iseloomulikke neeldumismaksimume, mis asuvad järgnevatel lainearvudel: 2514 cm^{-1}, 1797 cm^{-1}, 1428 cm^{-1}, 875 cm^{-1}, 712 cm^{-1}.

Silikaatsele täiteainele kuuluvad keskmise intensiivsusega neeldumismaksimumid lainearvudel 1031 cm^{-1}, 1087 cm^{-1}, 1106 cm^{-1}.

Spektris on veel näha keskmise intensiivsusega C-H valentsvõnkumiste jooni, mis asuvad 2851 cm^{-1}, 2922 cm^{-1}, 2955 cm^{-1} lainearvude juures ja samuti madala intensiivsusega karbonüülrühma (C=O) neeldumisjoont 1731 cm^{-1} juures. Need neeldumisjooned viitavad õli baasil sideainele.

Neeldumismaksimumid, mis asuvad lainearvudel 536 cm^{-1}, 469 cm^{-1} kuuluvad arvatavasti raudoksiidpunasele (punasele ookrile).

Kuld ei neela IR neeldumisalas, seega selles IR spektris on kaltsiumkarbonaat ja silikaat nii krundi kui ka täiteaine komponendid. Spektris olevad raudoksiidi jooned kuuluvad punasele pigmendile ja tavaliselt lisatakse seda kullalehe alla kullatise tooni läbitungivamaks muutmiseks.

IRS analüüsil tekkinud oletuste kinnituseks tehti veel SEM EDS meetodil analüüs ja Röntgendifraktsioonanalüüs.

b) SEM EDS meetodil saadud analüüsi tulemused

Zoege (1706) sinise värvikihi EDX spekter (Lisa 54)

IR spektri põhjal võib oletada, et sinine pigment võib suure tõenäosusega olla Smalt, aga päris välistada ei saa ka teisi silikaatseid pigmente nagu ultramariin ja Egiptuse sinine.

SEM EDS meetodil saadud EDX spektrist on näha, et ilmselgelt on tegemist silikaatse materjaliga, mis kinnitab IRS meetodil saadud tulemusi. Silikaatsele materjalile viitavad intensiivsed räni (Si) ja ka hapniku (O) maksimumid. Muudest elementidest esinevad K, Ca, S, As, Al, Fe, Co, Ni, C.

Vaadates SEM EDS meetodil saadavaid tulemusi võib välistada kolmest silikaatsest pigmendist Egiptuse sinise ($CaCuSi_4O_{10}$) kuna see pigment sisaldab vaske aga EDX spektris pole ühtegi maksimumi, mis kuuluks sellisele elemendile. Analoogselt võib välistada ka Ultramariini ($Na_{8\text{-}10}Al_6Si_6O_{24}S_{2\text{-}4}$) kuna spektris puudub naatriumile iseloomulik maksimum, ülejäänud pigmendi koostisse kuuluvate elementide maksimumid on olemas. EDX spektris on olemas selliste elementide maksimumid nagu K, Si, O, Co, mis viitavad sellele, et siniseks pigmendiks võib olla Smalte ($K_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}CoO$).

Ülejäänud elemendid, mis on spektris kuuluvad suure tõenäosusega krundi või täiteaine koostisse.

Biestraum (1724) punase värvikihi EDX spekter (Lisa 55)

IR spektri põhjal võib oletada, et punane pigment võib olla pliipunane, aga päris välistada ei saa ka punast ookrit, kinaveri ja realgaari.

EDX spektris on näha suurt plii (Pb) sisaldust. Lisaks on elementidest sees kaltsium (Ca), alumiinium (Al), elavhõbe (Hg) ja hapnik (O).

Saadud tulemuste põhjal saab välistada nii punase ookri (Fe_2O_3), kinaveri (HgS) kui ka realgaari (As_2S_3). Spektris puudub punase ookri koostises olev raua (Fe) maksimumid, mis on väga oluline tunnusjoon. Spektris on küll näha elavhõbeda maksimumi, aga puudub väävli (S) joon ja see on põhjus miks saab välistada kinaveri. Realgaari puhul puuduvad nii arseeni kui ka väävli jooned seega saab ka selle punase pigmendi välistada. Intensiivne plii maksimum kuulub suure tõenäosusega pliipunase (Pb_3O_4) koostisse.

Wrangel (1697) kuldse värvikihi EDX spekter (Lisa 56)

EDX spektris on näha väga intensiivset kulla (Au) maksimumi. Lisaks on elementidest sees K, O, Si, Ca, Al, Fe, mis suuremal osalt kuuluvad krundi koostisse. Raua ja hapniku

maksimumid võivad kuuluda raudoksiidpunasele (punasele ookrile). Need tulemused aga kinnitavad IRS meetodil spektri põhjal tehtud oletusi.

c) Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

Röntgendifraktsioonanalüüsi teostamise teeb keeruliseks mitte otseselt proovikoguste vähesus, vaid rohkem suur krundis ja täiteaines sisalduv kaltsiumkarbonaat, mis takistab paljude oluliste joonte ilmsikstulemist. Hoolimata proovide komplitseeritusest ja vähesusest sai ka selle meetodiga väga olulisi, mis aitavad kaasa pigmendi tuvastamisel.

Zoege (1706) sinine värvikiht

Röntgendifraktogramm näitab üheselt, et tegemist on amorfse faasiga, mistõttu analüüs röntgendifraktsiooni meetodil ei ole võimalik. See on aga oluline tulemus sellepoolest, et võimaldab välistada palju siniseid pigmente. Smalt on amorfne kahvatusinine pigment, seevastu kõik teised pigmendid, mis on märgitud tabel 1 (Lisa 1) ja mida kasutati 18. sajandil kõige rohkem, on kristallilised.

Biestraum (1724) punane värvikiht

Röntgendifraktogramm on väga keeruline ja viitab samuti erinevate ainete segule. Röntgendifraktsioonanalüüs ei kinnita pliipunase (Pb_3O_4) olemasolu proovis, samas on variant, et punase värvuse annab mingi pliioksiidide segu. Analüüsi teeb raskeks see, et neil on muutuv koostis ja struktuur. Põhimõtteliselt võiks sobida üheks faasiks $PbO_{1.37}$, aga seegi eeldaks, et tema struktuur on nihutatud.

Wrangel (1697) kuldne värvikiht

Röntgendifrakstioonanalüüsi meetodil ei õnnestunud üheseid tulemusi saada kuna selles proovis takistas analüüsimist suur kaltsiidi (kaltsiumkarbonaat) sisaldus.

d) Järeldused

Zoege (1706) sinine värvikiht

Zoege (1706) sinise värvikihi IR spekter sisaldab palju silikaatseid aineid. Uuritava proovi IR spekter sarnaneb kõige rohkem Smalti võrdlusspektriga. Röntgendifraktogramm näitab üheselt, et tegemist on amorfse faasiga, Smalt on praktiliselt ainuke sinine silikaadi baasil amorfne pigment, mida võidi kasutada aastal 1706 ning seetõttu saab välistada praktiliselt kõik teised sinised pigmendid. Mõned neist lihtsalt selle alusel, et nad avastati hiljem, mõned selle alusel, et nad on kristallilised. SEM EDS meetodil saadud EDX spektris on

olemas selliste elementide maksimumid mis viitavad sellele, et siniseks pigmendiks on Smalt, seega need analüüsi tulemused kinnitavad IR spektroskoopia ja Röntgendifraktsioonanalüüsil saadud tulemusi.
Niisiis saadud andmetest võib järeldada, et siniseks pigmendiks on Smalt ($K_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}CoO$).

Biestraum (1724) punane värvikiht

Biestraum (1724) punane värvikiht sisaldab palju $CaCO_3$, vähesemal määral silikaatseid aineid. Nii kaltsiumkarbonaati kui ka silikaatseid aineid arvatavasti lisati täiteainetena ja ka värvi omaduste tõstmiseks. Infrapunase spektri piirkonnas 600-400 cm^{-1} asuvad nii punase ookri (Fe_2O_3) kui ka pliipunase (Pb_3O_4) neeldumismaksimumid. Punase ookri neeldumisjooned erinevad antud proovi neeldumistega (ilusaid karakteristlikke jooni ei ole). Selles piirkonnas sarnanevad neeldumismaksimumid pliipunasega (kuigi neeldumisjooned on veidi nihkes).
EDX meetod välistab raua baasil pigmendid ja näitab kõrget plii sisaldust. Röntgendifraktsioonanalüüs aga ei kinnita pliipunase (Pb_3O_4) olemasolu proovis, samas on variant, et punase värvuse annab mingi pliioksiidide segu. Analüüsi teeb raskeks see, et neil on muutuv koostis ja struktuur. Põhimõtteliselt võiks sobida üheks faasiks PbO1.37, aga seegi eeldaks, et tema struktuur on nihutatud.
Niisiis saadud andmetest võib järeldada, et tegemist on mitme aine seguga. Punase värvuse annab pliid sisaldav pigment, suure tõenäosusega pliioksiidpunane ja lisaks veel mineraalsed lisandid.

Wrangel (1697) kuldne värvikiht

Wrangel (1697) kuldne värvikiht on EDX andmetel kuld. Infrapunases spektris olevad jooned kuuluvad enamalt jaolt kaltsiumkarbonaadile ja vähesemal määral silikaatsetele ainetele, samuti kullakihi all olevatele kihtidele (raudoksiidpunane). Antud proovi lisati kaltsiumkarbonaati ja silikaatseid aineid arvatavasti täiteainena, samas välistada ei saa ka seda, et kihtide eraldamise käigus võis krundi osakesi tulla analüüsisegusse. Kuld ise infrapunases spektris neeldumisjooni ei anna samuti röntgendifrakstioonanalüüsi meetodil ei õnnestunud üheseid tulemusi saada kaltsiumkarbonaadi suure sisalduse tõttu.

IRS meetodil on võimalik tuvastada pigmenti kui värvikihid on krundist eraldatud võimalikult täielikult. Tavaliselt on tegemist väikeste kogustega ja proov võib koosneda mitmest värvikihist. Väga õhukeste kihtide eraldamine väikeste proovide korral olemasolevate vahenditega on suhteliselt keeruline, seetõttu võib paratamatult sattuda

analüüsisegusse krundi või mõne teise kihi kübekesi. Kui aga värvikihi saab krundist eraldatud on IR spektroskoopiaga võimalik määrata nii anorgaanilisi kui ka orgaanilisi pigmente.
Röntgendifraktsioonanalüüsi abil saab määrata enamus anorgaanilisi kristallilisi pigmente, aga erinevalt IRS-ist pole võimalik analüüsida orgaanilisi ja ka amorfseid pigmente. Samuti liigne kaltsiumkarbonaadi sisaldus võib takistada pigmendi määramist.
SEM-EDS meetodiga on võimalik analüüsida väga väikeseid proovi koguseid, tegemist on elementanalüüsiga. Selle meetodiga ei saa määrata orgaanilisi pigmente kui ka sideaineid.
Toomkiriku epitaafidelt võetud värviproovide analüüsist on näha, et IR spektroskoopia on eriti hea kui kasutada seda kombineeritult teiste meetoditega.

4.2.2 Eesti kunstimuuseumist pärit tundmatu kunstniku ikooni maaliproovid

Peale pigmendi ja täiteaine analüüsi on võimalik Infrapunane spektroskoopiaga tõhusalt teostada ka sideaine uuringuid. IR spektroskoopia abil saab tuvastada erinevaid õlisid, vahasid, vaike ja teisi orgaanilisi materjale, mis on vanemate objektide puhul väga levinud sideained, samuti kaasaegsemaid materjale nagu alküüdvaigud, polüvinüülatsetaat (PVAC), polüvinüülalkohol (PVAL) jt.

Eesti kunstimuuseumi restaureerimisosakonnast analüüsimiseks saadud proovide põhjal on võimalik suurepäraselt näidata infrapunase spektroskoopia võimalusi ja ka piiranguid.

Analüüsimiseks oli saadud erakollektsiooni kuuluva tundmatu kunstniku poolt väga haruldases tehnikas realiseeritud ikoonilt võetud maalinguproove. Üldiste tunnuste põhjal on ikoon traditsioonilise teostusega. Maalingu mikroskoobivaatlusel ja konserveerimise-restaureerimise ning puhastamise proovide tegemise järel eristus aga vastuoluliselt ja traditsioonilisest erinevalt reageeriv materjalikooslus. Eesmärgiks oli teostada pigmendi ja sideaine analüüs, mis aitaks selgusele jõuda, kas maal on pärit 20. sajandist või on see varasem teos. Proovid on tähistatud järgnevalt: *IK MM 1, IK MM 2* ja *IK MM 3*. Kõikidel proovidel tehti kõigepealt visuaalne vaatlus, seejärel püüti eraldada värvikihid teistest kihtidest ja analüüsida neid värvikihte eraldi.

4.2.2.1 Visuaalne vaatlus

Proovid on küllaltki keerulise kihilise struktuuriga, kusjuures kihid on kaunis ebaühtlase paksusega ning neid on kohati raske eraldada. Allolevas interpreteerimise alajaotuses on tulemused toodud eraldi kihtide kohta.

Kihtide järjestus:

IK MM 1: valge kiht ja värvusetu kiht.

IK MM 2: valge kiht, must kiht, õhuke valge kiht.

IK MM 3: valge kiht, kollane kiht, tumekollane kiht, tume kiht.

4.2.2.2 IRS analüüsi tulemused

Spektrid registreeriti Kohtuekspertiisi ja Kriminalistika Keskuses Proovide värvikihtidest registreeriti kokku 9 IR spektrit. Alljärgnevalt on analüüsitud igat IR spektrit eraldi.

a) Proov IK MM 1

Valge värvikihi IR spekter (Lisa 57)

Valget värvikihti on mõõdetud apertuuri suurusega 50 µm.
IR spektris on näha intensiivseid kaltsiumkarbonaadile iseloomulikke neeldumismaksimume, mis asuvad järgnevatel lainearvudel: 2514 cm^{-1}, 1796 cm^{-1}, 1440 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 713 cm^{-1}. Silikaatsete ainete sisaldus võrreldes kaltsiumkarbonaadiga on suhteliselt väike.
Silikaatsele pigmendile ja ka täiteainele kuuluvad nõrga intensiivsusega neeldumismaksimumid lainearvudevahemikus 1200-1000 cm^{-1}.

Spektris on veel näha madala intensiivsusega C-H valentsvõnkumiste jooni, mis asuvad 2872 - 2930 cm^{-1} lainearvude juures ja samuti madala intensiivsusega karbonüülrühma (C=O) neeldumisjoont 1731 cm^{-1} juures.

IR spektrist on näha, et valge värvikiht koosneb põhiliselt kaltsiumkarbonaadist. Lisandina sisaldub veidi silkaatset ainet ja väike kogus estri tüüpi orgaanilist ainet.

Värvitu kihi IR spekter (Lisa 58)

IR spektris on näha keskmise intensiivsusega CH valentsvõnkumiste jooni 2961 cm^{-1}, 2931 cm^{-1} ja 2875 cm^{-1} lainearvu juures ning madala intensiivsusega CH deformatsioonvõnkumiste jooni 1470 cm^{-1} ja 1390 cm^{-1} juures. Väga intensiivne neeldumisjoon 1729 cm^{-1} juures kuulub karbonüülrühmale (C=O). Erinevad õlid, vahad (parafiin) ja ka looduslikud vaigud omavad intensiivseid C-H neeldumismaksimume. Samuti karbonüülrühma neeldumisjoone järgi võib oletada, et tegemist võib olla mingi õli, loodusliku vaiguga samas ka alküüdidel, akrüülidel ja teistel sünteetilistel vaikudel asub karbonüülrühma neeldumine enam vähem samas piirkonnas. Tavaliselt estritel asub karbonüülrühma neeldumisjoon lainearvude vahemikus 1750 cm^{-1} – 1730 cm^{-1} [23].

Spektris on veel intensiivsed neeldumismaksimumid vahemikus 1200-1000 cm^{-1}. Selles piirkonnas olevad neeldumised võivad kuuluda süsivesikulisele sideainele (polüsahhariidid), aga ka silikaatsele täiteaine või pigmendi maksimumidele.

Neeldummisjooned vahemikus 1147 – 1111 cm^{-1} sarnanevad kaltsiumsulfaadi ($CaSO_4$) võrdlusspektris olevate intensiivsete neeldumistega. Samas võrdlusspektris on olemas keskmise intensiivsusega neeldumised 669 cm^{-1}, 602 cm^{-1} juures, mis aga puuduvad uuritava proovi IR spektris.

Selles IR spektris on põhiliseks koostisosaks ilmselt mingi polüestrit sisaldav ühend ja lisaks veel mingid polüsahhariidid või siis silikaatsed täiteained (pigment).

b) Proov IK MM 2

Valge värvikihi IR spekter (Lisa 59)

Selle proovi valge värvikihi IR spekter sarnaneb väga proovi IK MM 1 valge värvikihi spektriga (Lisa nr ....).

Spektris on näha, et kaltsiumkarbonaadi sisaldus valges värvikihis on väga suur ja sellele pigmendile (ka täiteainele) kuuluvad neeldumismaksimumid järgmistel lainearvudel: 2514 cm^{-1}, 1795 cm^{-1}, 1447 cm^{-1}, 878 cm^{-1}, 713 cm^{-1}. Silikaatse täiteaine sisaldus proovis on kaltsiumkarbonaadist poole väiksem ja sellele kuuluvad neeldumised lainearvudevahemikus 1191 – 1083 cm^{-1}.

IR spektris on veel orgaanilistele ühenditele iseloomulikke neeldumismaksimume. Alifaatsete C-H sidemete neeldumised asuvad 2875 ja 2959 cm^{-1} lainearvude juures ning karbonüülrühmale (C=O) kuulub neeldumismaksimum 1735 cm^{-1} juures. Need neeldumised kuuluvad igal juhul sideainele.
Saadud tulemused näitavad, et valge värvikihi põhiliseks koostisosaks on kaltsiumkarbonaat, millel on lisandina veidi silikaatset täiteainet (ka pigmenti). Spektris on veel sideainele kuuluvaid jooni, mida on pigmendi ja täiteaine suure sisalduse tõttu keeruline täpselt määratleda.

Musta värvikihi IR spekter (Lisa 60)

Selles IR spektris on kombineeritud nii valkudele kui ka polüvinüülatsetaadile (PVAC) iseloomulikud neeldumismaksimumid.

IR spektris valgulisele sideainele kuulub N-H valentsvõnkumiste joon ~ 3353 cm^{-1} juures, samas piirkonnas on ka O-H neeldumine. O-H neeldumine on väga lai, seevastu N-H

neeldumismaksimum on teravam. Amiididel (-CONH-) on intensiivne karbonüülrühma neeldumismaksimum 1656 cm^{-1} juures ja C-N-H neeldumine 1548 cm^{-1} juures. Neid jooni nimetatakse ka vastavalt "Amiid I" ja "Amiid II" joonteks. Nende neeldumiste ja C-H deformatsioonvõnkumiste joone (~ 1450 cm^{-1} juures) põhjal on võimalik ära tunda valgulisi sideaineid, just nende maksimumide intensiivsuste astmelise vähenemise põhjal [23].Valkudele kuulub arvatavasti ka väga lai neeldumisjoon 623 cm^{-1} juures.

Alifaatsete C-H valentsvõnkumiste jooned asuvad lainearvudel 2927 – 2854 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad 1441 cm^{-1} ja 1373 cm^{-1} juures.

Karbonüülrühm lainearvul 1737 cm^{-1} kuulub arvatavasti polüvinüülatsetaadile (PVAC). PVAC-le on samuti iseloomulik intensiivne terav C-O neeldumisjoon 1230 – 1250 cm^{-1} juures [23]. Uuritavas proovis on see neeldumine lainearvul 1242 cm^{-1}. IR spektris lainearvudevahemikus 1000 – 1120 cm^{-1} olevad jooned kuuluvad arvatavasti C-O neeldumistele ja need on iseloomulikud polüvinüülatsetaadile.
Valku identifitseerida on keeruline, see võib olla nii kalaliim kui ka kondiliim, nende võrdlusspektrid on suhteliselt sarnased. Musta värvikihi pigmenti ei saa tuvastada, kuna põhikomponendiks on paljudel mustadel pigmentidel süsi, see aga ei neela IR alas.

Õhukese valge värvikihi IR spekter (Lisa 61)

IR spektris on näha madala intensiivsusega suhteliselt laia hüdroksüülrühma (O-H) neeldumist 3432 cm^{-1} juures. Madala intensiivsusega on ka alifaatsete C-H valentsvõnkumiste jooned lainearvudel 2862 ja 2927 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned, mis asuvad 1440 cm^{-1} ja 1372 cm^{-1} juures. IR spektris on veel väga intensiivne ja terav karbonüülrühma neeldumine (C=O) 1737 cm^{-1} juures ja intensiivne joon lainearvul 1243 cm^{-1}, mis kuulub C-O neeldumisele. Suure tõenäosusega lainearvude piirkonnas 1118 – 1023 cm^{-1} olevad jooned kuuluvad ka C-O neeldumistele. Lai intensiivne neeldumine vahemikus 605 – 567 cm^{-1} kuulub arvatavasti pigmendile.

Uuritava värvikihi IRspekter ühtib põhiosas (alates ca 900 cm^{-1}) väga hästi polüvinüülatsetaadi spektriga. Lisandina sisaldub ilmselt mingit pigmenti, mis annab intensiivse laia neeldumisjoone piirkonnas 500-800 cm^{-1}. Tüüpilised sellised pigmendid on titaanvalge (TiO_2), samuti tsinkvalge (ZnO). Selle kihi IR spekter sarnaneb tervikuna väga hästi kuivanud lateks-tüüpi laevärvi võrdlusspektriga [38].

c) Proov IK MM 3

Valge värvikihi IR spekter (Lisa 62)

Selle proovi valge värvikihi IR spekter sarnaneb väga proovide IK MM 1 ja IK MM 2 valgete värvikihtide spektritega.

Sarnaselt teistele valge värvikihi spektritele on ka selles IR spektris valdavalt kaltsiumkarbonaadile kuuluvad neeldumismaksimumid, mis on kahanemise järjekorras järgmistel lainearvudel: 2512 cm^{-1}, 1795 cm^{-1}, 1467 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 713 cm^{-1}.

Silikaatse täiteaine sisaldus proovis on kaltsiumkarbonaadiga võrreldes väike, sellele kuuluvad neeldumised lainearvudevahemikus 1083-1036 cm^{-1}.

C-H valentsvõnkumiste jooned asuvad 2875 - 2981 cm^{-1} lainearvude juures ning karbonüülrühmale (C=O) kuulub väga madal neeldumismaksimum 1736 cm^{-1} juures. Need neeldumised kuuluvad igal juhul sideainele. Valgulisele sideainele võib kuuluda neeldumismaksimum lainearvul 1645 cm-1, aga päris kindlalt seda öelda ei saa kuna samas piirkonnas asuvad ka O-H neeldumised. Hüdroksüülrühmale (O-H) kuulub keskmise intensiivsusega lai neeldumismaksimum 3325 cm^{-1} juures.

Saadud tulemused näitavad, et valge värvikihi põhiliseks koostisosaks on kaltsiumkarbonaat, millel on lisandina veidi silikaatset täiteainet. Valge värvikihi spektri põhjal suure kaltsiumkarbonaadi sisalduse tõttu on väga keeruline sideainet tuvastada.

Kollase värvikihi IR spekter (Lisa 63)

Lainearvudel 3700 ja 3622 cm^{-1} on vabade, vesiniksidemetega sidumata, OH rühmade võnkumised, mis on küllaltki iseloomulikud polüsilikaatidele.

Alifaatsetele C-H valentsvõnkumiste jooned asuvad lainearvude 2962 ja 2936 cm^{-1} juures ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad lainearvudel 1433 cm^{-1} ja 1374 cm^{-1}. Intensiivne terav karbonüülrühma C=O neeldumismaksimum asub aga 1738 cm^{-1} juures. Intensiivne terav C-O neeldumismaksimum 1244 cm^{-1} juures on iseloomulik polüvinüülatsetaadile nii nagu ka terav intensiivne C=O joon 1738 cm^{-1} juures. C-O ja arvatavasti ka silikaatide neeldumised on selles spektris lainearvude vahemikus 1120 – 1000 cm^{-1}. Lainearvude vahemikus 600 – 400 cm^{-1} olevad neeldumisjooned kuuluvad suure tõenäosusega pigmendile.

Kollase värvikihi IR spektri interpreteerimisel selgus, et sideaineks suure tõenäosusega on polüvinüülatsetaat. Värvikihis on lisandina veel mingit polüsilikaati. Polüsilikaadi kohta midagi täpsemat öelda ei ole võimalik. Kollaseks pigmendiks on arvatavasti raudoksiidi

sisaldav pigment (ookerkollane) kuna lainearvudel 600 – 400 cm^{-1} olevad neeldumised sarnanevad võrdlusspektris samas piirkonnas olevate neeldumistega.

Tumekollase värvikihi IR spekter (Lisa 64)

IR spekter sarnaneb väga proovi IK MM 2 musta värvikihi spektriga. Spektris on valgulisele sideainele iseloomulikud neeldumised, samuti on neeldumisjooni, mille järgi võib öelda, et uuritav värvikiht sisaldab polüvinüülatsetaati.

Valgulisele sideainele on iseloomulik keskmise intensiivsusega N-H neeldumine, mis asub lainearvu 3322 cm^{-1} juures, samas piirkonnas on ka O-H lai neeldumine. Lisaks N-H valentsvõnkumistele saab valke eristada teistest sideainetest ka amiidi neeldumiste abil. Amiididel (-CONH-) on intensiivne karbonüülrühma neeldumismaksimum 1651 cm^{-1} juures ja C-N-H neeldumine 1542 cm^{-1} juures. Valkudele kuuluvad arvatavasti ka lai madal neeldumisjoon vahemikus 400 – 800 cm^{-1}.

Alifaatsete C-H valentsvõnkumiste jooned on lainearvude vahemikus 2960 – 2874 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad 1454 cm^{-1} ning 1398 cm^{-1} juures.

Karbonüülrühm lainearvul 1734 cm^{-1} kuulub polüvinüülatsetaadile (PVAC). PVAC-le on iseloomulik samuti keskmise intensiivsusega terav C-O neeldumisjoon lainearvul 1246 cm^{-1}. IR spektris lainearvudevahemikus 1000 – 1120 cm^{-1} olevad jooned kuuluvad arvatavasti C-O neeldumistele ja need on iseloomulikud polüvinüülatsetaadile.
Tumekollane värvikiht koosneb põhiliselt valgust, sisaldades lisandina polüvinüülatsetaati. Valku identifitseerida on keeruline, see võib olla nii kalaliim kui ka kondiliim või mingi teine valguline sideaine, nende võrdlusspektrid on suhteliselt sarnased. IR spektris on väga intensiivselt näha sideaine neeldumisi, mis suurel määral varjavad pigmendi ja täiteainete neeldumised. Neeldumisjooned vahemikus 538 – 463 cm^{-1} võivad kuuluda raudoksiidile, aga seda kindlalt ei saa öelda kuna samas piirkonnas on arvatavasti ka valgulise sideaine neeldumised.

Tumeda kihi IR spekter (Lisa 65)

IR spektris on suuremalt jaolt valgulisele sideainele kuuluvad neeldumised. Spektris on olemas valgulisele sideainele iseloomulik keskmise intensiivsusega N-H neeldumine, mis asub lainearvu 3338 cm^{-1} juures, samas piirkonnas on ka O-H lai neeldumine. Lisaks N-H valentsvõnkumistele on olemas valkudele iseloomulikud amiidi neeldumised. Amiididel on intensiivne karbonüülrühma neeldumisjoon 1649 cm^{-1} juures ja C-N-H neeldumine

lainearvul 1542 cm^{-1}. Valkudele kuuluvad arvatavasti ka lai madal neeldumisjoon vahemikus 400 – 800 cm^{-1}.

Alifaatsete C-H valentsvõnkumiste jooned on lainearvudel 2960 – 2874 cm^{-1} ja C-H deformatsioonvõnkumiste jooned asuvad 1445 cm^{-1} ning 1321 cm^{-1} juures.

Lainearvude vahemikus 1000-1200 cm^{-1} olevad jooned kuuluvad arvatavasti kas -C-O- neeldumistele või siis silikaatsele täiteainele (see on vähem tõenäoline).

IR spektris on veel näha täiteainele kuuluvaid neeldumisjooni. Kaltsiumkarbonaadile ($CaCO_3$) on iseloomulikud neeldumised lainearvudel 1445 cm^{-1}, 876 cm^{-1} ja 713 cm^{-1}. Lainearvu 1445 cm^{-1} juures on ka C-H deformatsioonvõnkumiste joon, antud neeldumisalas on kattunud kaks maksimumi, sellepärast on neeldumisjoon veidi suurem ning laiem.

Tume kiht koosneb põhiliselt valgust, sisaldades lisandina kaltsiumkarbonaati.

d) Järeldused

Proovid IK MM 1, IK MM 2 ja IK MM 3 on küllaltki keerulise kihilise struktuuriga. Saadud tulemused näitavad, et kõigi kolme proovi valge värvikiht koosneb põhiliselt kaltsiumkarbonaadist, millel on lisandina veidi silikaatset täiteainet (võib olla ka pigmenti) ja veel on orgaanilisele ainele (sideainele) kuuluvaid jooni, mida on pigmendi ja täiteaine suure sisalduse tõttu keeruline täpselt määratleda. Need valged värvikihid võivad kuuluda väga vabalt nii krundile, täiteainele kui ka pigmendile.

IK MM 1 värvitul kihil on põhiliseks koostisosaks ilmselt mingi polüestrit sisaldav ühend ja lisaks veel mingid polüsahhariidid või siis silikaatsed täiteained (pigment). Suhteliselt keeruline on nende tulemuste põhjal täpselt öelda, kas tegemist on laki kihiga, sideainega või lihtsalt kattekihiga (või ka vahekihiga). Kõige tõenäolisem on, et tegemist on valget värvikihti kaitsva kattekihiga.

Proovi IK MM 2 valge kihi peal olev must värvikiht on arvatavasti lisatud selleks, et selle peal oleva õhukese valge kihi värvitooni muuta kas siis läbipaistvamaks või ka intensiivsemaks (läbikuvavamaks).

Proovi IK MM 2 musta värvikihi IR spektri põhjal saab väga hästi tuvastada sideaine tüübi. Sideaineks põhiosas on mingi valk ja lisaks veel polüvinüülatsetaati. Valku identifitseerimine on veidi keerulisem. See võib olla nii kalaliim kui ka kondiliim või mingi teine valguline sideaine, nende võrdlusspektrid on suhteliselt sarnased. Paljudel

mustadel pigmentidel on põhikomponendiks süsi (tahm), mis ei neela IR alas, seega on vähetõenäoline leida uuritava värvikihi spektrist vastavaid jooni.

Proovi IK MM 2 õhukese valge värvikihi sideaineks on polüvinüülatsetaat, selle IR spekter ühtib väga hästi polüvinüülatsetaadi võrdlusspektriga. Spektris on ka pigmendile iseloomulikke jooni, mis annab intensiivse laia neeldumisjoone piirkonnas 500-800 cm^{-1}, titaanvalge (TiO_2), samuti tsinkvalge (ZnO) omavad neeldumisi just selles piirkonnas. Õhukese valge värvikihi IR spekter sarnaneb tervikuna väga hästi kuivanud lateks-tüüpi laevärvi võrdlusspektriga, nii et tegemist võibki olla valge lateksvärviga.

Proovi IK MM 3 kollase ja ka tumekollase kihi spektrid erinevad veidi omavahel. Kollase kihi sideaine põhikomponendiks on polüvinüülatsetaat, tumekollasel värvikihil on sideaine valguline ja lisandina polüvinüülatsetaati, seevastu kõige pealmine tume kiht koosneb põhiliselt valgust. Tumekollane värvikiht on kollase ja tumeda kihi vahel, seega on selles IR spektris näha nii kollasele kui ka tumeda kihi sideainele iseloomulikke jooni.

Seega kokkuvõtteks proovide erinevad kihid sisaldavad täiteainena ja ka pigmendina valdavalt kaltsiumkarbonaati, sideaineks on aga polüvinüülatsetaat ja valk või, olenevalt värvikihist, mõlemad koos.

Valgud on traditsioonilised materjalid, mida on kasutatud väga laialdaselt. Valkudest võib selle objekti puhul sideaineks olla kas kalaliim või ka kondiliim. Tegemist on loomsete liimidega, mis on leidnud laialdast kasutamist tugeva liimina puidu ja tekstiili jaoks, samas ka värvide sideainena ja liimina maalikruntide valmistamisel. Loomsed liimid on tundlikud niiskuse ja hallituse suhtes, nende eelisteks on aga suur kõvenemiskiirus, hea nakkuvus ja liimiliite elastsus.

Seevastu polüvinüülatsetaati (PVAC) on esmakordselt konserveerimises mainitud 1932. a freskode teisaldamiseks. PVAC-d kasutatakse peamiselt emulsioonina liimide (eriti puiduliimide) ja veepõhjalise värvide koostises. PVAC on suhteliselt ilmastikukindel, on hästi nakkuv mitmete materjalidega (heade adhesiivsete omadustega), see võimaldab tema kasutamist värvide sideainena, kruntides jm.

Nende proovide analüüside tulemused näitavad, et IRS-iga saab edukalt kindlaks teha sideaine tüübi (kas tegu on õli, vaigu, valgu jm), aga keerulisem on määrata konkreetset sideainet. Seda on võimalik teha siis, kui on olemas võrdlusspektrid, samas on ka erandeid. Valkude puhul on suhteliselt keeruline kindlaks teha kas tegemist on näiteks kalaliimi või kondiliimiga kuna nende võrdlusspektrid on väga sarnased.

IRS analüüsi eesmärgiks oli teostada pigmendi ja sideaine analüüs, mis aitaks selgusele jõuda, kas maal on pärit 20. sajandist või on see varasem teos. Antud analüüsi tulemuste põhjal saab öelda, et erakollektsiooni kuuluv tundmatu kunstniku ikoon on pärit 20. sajandist, kuna nii polüvinüülatsetaat kui ka titaanvalge võeti kasutusele 20. sajandi alguse poole.

4.2.3 Eesti kunstimuuseumist pärit maalilt "Talvepidu" lakiproov

Eesti kunstimuuseumi restaureerimisosakonnast saadi analüüsimiseks veel maalilt „Talvepidu" lakiproov, maal pärineb 17. sajandist. Eesmärgiks oli teostada Infrapunase spektroskoopia meetodil lakikihi analüüs. Lakiproov on tähistatud järgnevalt: *M2554*. Enne lahustiga töötlemist oli restoraator eelnevalt teinud vaid kuivpuhastust. Kuivpuhastus seisnes arvatavasti selles, et pehme laia pintsliga või väikese harjakesega pühiti maali pealt tolmu ja mustuse. Lahustina kasutati bensüülalkoholi, sellega eemaldati lakk maalilt. Proovil tehti kõigepealt visuaalne vaatlus.

4.2.3.1 Visuaalne vaatlus

Proov M2554 on esitatud uurimiseks klaasplaadil. Tegemist on kollakat värvi lakikihiga, mida sai kergesti klaasplaadilt eemaldada žileti otsaga. Täiesti värske lakk on tavaliselt läbipaistev, kuivanud, ajapikku vananenud lakk muutub aga kollaseks.

4.2.3.2 IRS analüüsi tulemused

Proovi M2554 IR spektri registreerimiseks eemaldati žileti otsaga lakikiht klaasplaadilt. Lakikiht peenestati ahhaatuhmris ja pressiti KBr tablett, millest võeti IR spekter (Lisa 66).

IR spektris on näha intensiivset laia hüdroksüülrühma (O-H) neeldumist lainearvul ~3541 cm^{-1}. Intensiivsed alküülrühma (C-H) valentsvõnkumiste jooned asuvad lainearvudel 2849 cm^{-1}, 2922 cm^{-1}, 2968 cm^{-1} ja keskmise intensiivsusega C-H deformatsioonvõnkumiste jooned 1457 cm^{-1} ning 1384 cm^{-1} juures.

Karbonüülrühmale (C=O) kuulub intensiivne neeldumine 1707 cm^{-1} juures ja keskmise intensiivsusega C-O neeldumised asuvad lainearvude vahemikus 1270-1026 cm^{-1}.

Uuritava lakikihi IR spekter läheb väga hästi kokku dammara (dammaravaigu + tärpentini) võrdlusspektritega. Proovi spekter erineb tuntavalt teiste vaikude (elemi, mastik, šellak) spektritest. Vaike (täpsemalt puuvaike) saab eristada teistest sideainetest ja ka lakikomponentidest tugeva karbonüülrühma (C=O) valentsvõnkumise joone järgi, mis asub

lainearvude vahemikus 1715-1695 cm^{-1} juures [23]. Uuritava lakikihi IR spektris asub karbonüülrühma neeldumine aga 1707 cm^{-1} juures.

Naturaalseid vaikusid on kasutatud juba varajasest aegadest peale, peamiselt just lakkidena, kuid ka värvide sideainete ja liimidena. Dammara on juba läbi aegade üks levinumaid ja laialdasemalt kasutatavaid naturaalseid vaike. Dammara muidu on tahke, aga see lahustub tärpentinis, *white spirit´*is, aromaatsetes solventides. Varasemal ajal kõige levinum lahusti oligi tärpentin.

Selle proovi põhjal on näha, et infrapunast spektroskoopiat saab suurepäraselt kasutada ka looduslike lakikomponentide määramisel.

4.2.4 Üldised järeldused kunstiobjektidelt võetud proovide analüüsi tulemustest

Erinevatelt kunstiobjektidelt võetud proovide analüüsid näitasid, et IRS meetodi abil on võimalik analüüsida ja kindlaks teha erinevaid pigmente, täiteaineid, sideaineid ja ka laki komponente. Paljudel nendest materjalidest on väga iseloomulikud infrapunased spektrid [38].

IRS meetodiga on võimalik tuvastada nii looduslikke kui ka sünteetilisi sideaineid kui ka laki komponente. Suurepäraselt saab uuritava proovi IR spektri järgi öelda ära sideaine klassi, kas see on õli, vaha, looduslik vaik jms. Kui aga on vaja klassisiseselt tuvastada konkreetset sideainet, siis on vaja võrdlusspektreid, ilma nendeta on praktiliselt võimatu midagi täpsemat öelda. Erinevatesse sideainete klassidesse kuuluvatel materjalidel on spektrite omavaheliste erinevuste ulatus erinev. Nii näiteks on õlide puhul erinevused väga väikesed. Kuna enamasti on proovi kogus väike ja sideaine aja jooksul olulisel määral muundunud (vt alajaotus 4.1), siis võib öelda, et erinevate õlide vahel paljalt IRS meetodi abil vahet teha on sageli väga keeruline. Nii näiteks on kahe olulisima sideainena kasutusel oleva õli – linaõli ja pähkliõli – IR spektrid on juba isegi värskete õlide puhul väga lähedased ja õli vananemisel kaotavad spektrid oma karakteristlikkust veelgi. Samas on näiteks erinevate looduslike vaikude vahel vahetegemine IR spektrite abil täiesti tehtav nagu on demonstreeritud alajaotuses 4.2.3.

Põhilistes analüüsi komplitseerivateks teguriteks sideainete analüüsi korral on proovide väikesed kogused, proovide vanus (enamasti on sideainetega aja jooksul toimunud muundumised), täiteainete suur kogus enamikus proovides ja vajadus teha analüüsi küllaltki lokaalselt. Lokaalse analüüsi vajadus tuleneb sellest, et maalikihis on enamasti palju alamkihte (vt alajaotus 2.1). Samuti võib olla ka seda teost varem restaureeritud ning

kasutatud hoopis kaasaegsemaid maalimismaterjale, mis võisid mõjutada varasemal ajal kasutatud värvaineid. Igal juhul maaliproovid on tavaliselt väga keerulise struktuuriga.

Käesolevas töös rakendati nende asjaoludega seoses mitmesuguseid abinõusid. Spetsiaalselt viidi läbi kõige levinuma maalitehnilise sideaine – linaõli – vanandamise katsed, eesmärgiga saada kunstlikke vanandatud linaõli spektreid võrdlusspektriteks. Väikeste proovi koguste korral kasutati väga edukalt IR mikrospektroskoopia võimalusi. Täiteainete suure koguse takistava mõju vähendamiseks viidi läbi sideaine ja täiteainete eraldamine, kasutades nende erinevat lahustuvust orgaanilises lahustis. Töö tulemused näitavad, et kõikide nende võtete paralleelne kasutamine ja saadava informatsiooni süvitsi analüüsimine ongi edukaim tee sideaine analüüsil IRS meetodiga.

Veelgi mitmekesisema tasemega kui sideainete analüüsil on IRS spektroskoopia suutlikkus pigmentide ja täiteainete identifitseerimisel. Suutlikkus võib olla väga hea (karbonaadid, mitmed silikaadid, orgaanilised pigmendid), keskpärane (enamus oksiide) või olematu (enamus sulfiide). Pigmentide korral on sideainetega võrreldes täiendavaks probleemiks see, et sageli on pigmentide värvusintensiivsus väga kõrge ja sel juhul võib pigmenti olla lisatud värvikihile väikesed koguses, seda eriti "heledate" värvide (helesinine, roosa) kasutamise korral, kus värviline pigment on kasutuses sisuliselt vaid tooniva vahendina suure hulga valge pigmendi/täiteaine kõrval. See toob kaasa analüüs seisukohast ebamugava olukorra, kus identifitseerimiseks tuleb kasutada pigmentide väga madala intensiivsusega spektreid sideainete (õlid, vaigud, ...) ja täiteainete (kaltsiumkarbonaat, mitmesugused silikaadid) väga intensiivsete spektrite taustal. Teatud piirini õnnestub olukorda parandada spektrite mahalahutamistehnikate abil, kuid sageli jääbki IRS meetod pigmentide määramisel ebakonkreetseks. Sellistel juhtudel on tõhusaks abiks SEM EDS ja röntgendifraktsioonanalüüsi meetodid. Ka käesolevas töös on nende meetodite abi väga edukalt kasutatud. Iseäranis väärivad märkimist SEM EDS meetodi omadused tulla toime praktiliselt kuitahes väikeste proovikogustega ning võimaldada ülimalt lokaalset analüüsi (proovid on sageli kihilised ja huvi pakuvad erinevate kihtide koostised). SEM EDS meetodi mõningaseks puuduseks on, et ta annab infot vaid proovis leiduvate elementide ja nende sisalduste umbkaudsete proportsioonide kohta. Seetõttu on sageli vaja pigmendi identifitseerimiseks täiendavat informatsiooni.

Tavaliselt on analüüsimiseks saadud proovid väga väikesed ja võivad koosneda paljudest kihtidest. Eriti kui proov on võetud väga vanadelt ja haruldastelt objektidelt,

IRS-iga saab analüüsida väga väikeseid proovi koguseid. Maaliproovide puhul aga tuleb takistavaks teguriks see, et enne värvikihi analüüsimist tuleb see eraldada teistest kihtidest. Kihtide eraldamisega tuleb aga paratamatult kaasa krundiosakesi. Värvikihis pigmendi kindlaks tegemisel võib segada ka täiteaine (tavaliselt on selleks kaltsiumkarbonaat ja lisaks silikaat). Hoolimata sellest on võimalik proovi värvikihtidest võetud IR spektrist teha järeldusi, kas välistada või öelda kindlalt, millise pigmendiga on tegemist. Toomkiriku epitaafidelt võetud värviproovide analüüsist on näha, et IR spektroskoopia on eriti hea kui kasutada seda kombineeritult teiste meetoditega (Röntgendifraktsioonanalüüsi j a SEM-EDS meetodiga).

4.3 Infrapunaste spektrite andmebaaside ülevaade

Infrapunane (IR) spektroskoopia on maailmas konserveerimislaborites -ja töökodades üks laialdasemalt kasutatavaid analüüsimeetodeid. Seda meetodit saab kasutada suurem osa orgaaniliste (enamus sideaineid) aga ka anorgaaniliste ühendite (täiteained, pigmendid) identifitseerimisel. See on kasulik meetod kunsti ja arheoloogiliste materjalide uurimisel, kuna saab töötada väikeste proovi kogustega, samuti plussiks on see, et analüüs ei võta kaua aega ja tegemist on suhteliselt odava meetodiga.

Kunstiobjektide puhul on tavaliselt tegemist suhteliselt keeruliste ainete segudega ja selliseid materjale on võimalik identifitseerida ainult võrdlusspektrite abil. Väga keeruline on üldse mingit proovi spektrit analüüsida, kui pole kõrval võrdlusspektreid, saab küll öelda, mis rühmadele spektris mingi neeldumine võib vastata, ent ütlemaks konkreetselt millise materjaliga on tegemist, vajatakse selleks puhaste ainete IR spektreid.

Infrapunaste spektrite interpreteerimisel on oluline võrdlusspektrite kättesaadavus. Väga palju on internetis tasulisi kalleid IR spektrite andmebaase, milles ei pruugi ollagi konserveerimises kasutatavate materjalide IR spektreid.

Järgnevalt on ülevaade olulisematest internetis tasuta leiduvatest IR spektrite andmebaasidest, milles võib leida konserveerimises kasutatavate materjalide (sideained, täiteained, pigmendid) IR spektrid.

TÜ Katsekoja koduleheküljel olevad FT-IR spektrid [38]

See kollektsioon sisaldab Tartu Ülikoolis tehtud erinevate pigmentide, täiteainete, sideainete ja pinnakatete IR spektreid. Need spektrid on tehtud paari viimase aasta jooksul. Materjalid pärinevad suuremalt jaolt TÜ analüütilise keemia laborist, Ennistuskojast „Kanut“ ning teistelt restaureerimise ja konserveerimisega tegelevatelt ettevõtetelt, tänu kellele see kollektsioon on järjest suurenenud ning mitmekesisemaks muutunud.

See spektrite kollektsioon on jaotatud kahte suurde ossa: sideaineteks ja pigmentideks (ka täiteaineteks). Sideained on jaotad sideaine tüübi (õlid, vahad, vaigud jne) ja pigmendid värvitooni (sinine, punane jne) järgi omakorda gruppideks. Kollektsioon sisaldab praegu kokku 113 spektrit (57 sideainet ja 56 pigmenti/täiteainet), kaasa arvatud mõned vanandatud linaseemneõli IR spektrid. Tulevikus on plaanis veelgi laiendada vananenud materjalide IR spektrite osa.

Lisaks IR spektritele on iga materjali kohta ka veel lühike iseloomustav kirjeldus. Välja on toodud lühidalt materjalide ajalooline taust, samuti keemilised ja füüsikalised omadused nagu keemiline valem, värv ja teised füüsikalised omadused nagu lahustuvus, sulamistemperatuur jm.

Puuduseks sellel IR spektrite kollektsioonil on kindlasti see, et puudub otsingu tegemise võimalus, samuti mõned spektrid pole just kõige parema kvaliteediga.

Nende IR spektrite komplekteerimise ning interneti ülespanemise eesmärk oligi see, et teha need kunstimaterjalide IR spektrid ka teistele kättesaadavaks. Kui vaadata külastavust, siis praeguseks on seda internetilehekülge külastanud üle 4000 inimese ja keskmiselt külastusi päevas on 9. Need tulemused näitavad, et see kunstimaterjalide IR spektreid sisaldav internetilehekülg on end igati õigustanud.

IRUG – *the Infrared and Raman Users Group* [39]

IRUG on organisatsioon isikutest, kes kasutavad Infrapunast ja Raman spektroskoopiat kultuuripärandi uurimisel. IRUG on keskendunud kunsti ja võrdlusspektrite kogumisele ja andmebaasi täiendamisele. Selles andmebaasis on üle 1250 spektri erinevatest õlidest, vahadest, naturaalsetest ja ka sünteetilistest vaikudest, proteiinidest, pigmentidest ja mineraalidest. Üksikisikud ja erinevad teadusasutused on annetanud sinna andmebaasi oma spektreid.

IRUG spektri andmebaasis on võimalik teostada spektri otsingut, selleks on olemas vastav link „*Search Edition 2000*“. Otsingut saab sooritada põhiliselt materjali nime järgi. Saadav IR spekter on optilise neelduvuse skaalas. Enamus juhtudel sideainete spektritel on

lainearvudevahemik 4000-400 cm^{-1}, suuremalt jaolt pigmentide (ka mineraalide) spektritel on lainearvudevahemik aga 4000-600 cm^{-1}. Klikkides otsingusse näiteks „*wax*“ saadi tulemuseks 92 vaha IR spektrit, klikkides „*oil*“ oli tulemuseks 64 erinevat õli IR spektrit, samamoodi otsides oli võimalik näiteks pigmentidest leida 15 erinevat ultramariini ja 19 ookrit.

Väga oluline eripära võrreldes teiste andmebaasidega on see, et on olemas vananenud materjalide IR spektrid. Need on põhiliselt süsivesikud, naturaalsed vaigud (dammara, šellak jt) ja proteiinid (želatiin jt). Kui on tegemist kunstiobjektide uurimisega, siis vanandatud materjalide IR spektrid on väga kasulikud, sest aja möödudes materjalide koostis välismõjude tõttu paratamatult muutub.

Sellel andmebaas on üldse kokku 324 erineva pigmendi ja mineraali IR spektri. Erinevate pigmentide ja mineraalide IR spektreid on palju keerulisem paljudest andmebaasidest leida, kui orgaanilisi IR spektreid, seega on selliste spektrite olemasolu IRUG spektri andmebaasile suureks plussiks.

SDBS [40]

See on väga suur andmebaas, kus on peale IR spektrite võimalik leida ka NMR, MS, Raman ja ESR spektrite. Praegu on selles andmebaasis 49800 IR spektrit. Enamus ühendeid selles andmebaasis on saadud erinevatest tööstusettevõtetest. SDBS andmebaasis on võimalik teha nii spektri otsingut kui ka ühendi otsingut. Otsingut on võimalik sooritada nime, molekulivalemi, molekulmassi, CAS registreerimisnumbri, aatomi numbri järgi ja ka NMR või MS spektri joonte järgi (IR, Raman, MS, ESR, ^{13}C NMR, ^{1}H NMR).

SDBS on põhiliselt tavaliste orgaaniliste ühendite spektrite andmebaas, aga on võimalik leida ka mõningaid anorgaaniliste ainete spektreid (nt $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Fe2O_3$ jt), mida saab kasutada võrdlusspektritena. Praktiliselt puuduvad, aga sideainete (õlid, vahad, vaigud jne) IR spektrid.

The NIST Webbook [41]

NIST Webbook on väga võimas tasuta internetis olev andmebaas, mis sisaldab palju füüsikalis-keemilisi andmeid. Selles andmebaasis on üle 16000 IR spektri.

NIST Webbook´is on olemas suurepärane ühendite otsingusüsteem. On olemas kahte tüüpi otsingu võimalus: üldised otsingud (*General Searches*), kus on võimalik otsida valemi, nime, CAS registreerimisnumbri, reaktsiooni, autori ja struktuuri järgi ning füüsikalistel omadustel põhinevad otsingud (*Physical Property Based Searches*), kus on võimalik teha

otsingut iooni energeetiliste omaduste, võnkeenergia, elektroonilise energia ning molekulmassi järgi.

Kahjuks see suurepärane andmebaas sisaldab enamasti suhteliselt lihtsate orgaaniliste ühendite IR spektreid, väga vähe on anorgaaniliste ühendite spektreid. Väga vähe on konserveerimises kasutatavate materjalide (erinevad õlid, vahad, vaigud ka pigmendid jne) IR spektrid.

Sigma-Aldrich´i IR spektrid [42]

Sigma-Aldrich Inc on kemikaale müüv internetipõhine produktide kataloog. Selle kataloogi interneti leheküljel on võimalik tasuta saada ka erinevate kemikaalide IR, Raman, NMR, mass spektreid. Sigma-Aldrich´i interneti leheküljel on võimalik teostada otsingut produkti numbri, produkti nime, märksõna, valemi, CAS registreerimise numbri, MDL numbri, varustaja numbri ja substruktuuri järgi. Otsingu tulemusel saab materjali kohta informatsiooni näiteks identifikaatori (sünonüümid, molekulvalem, molekulmass jne), omaduste (tihedus, tihedus, sulamistemperatuur, aururõhk jne) ka ohutuse, viidete kohta.

Kahjuks on sellest kataloogist võimalik leida enamasti suhteliselt lihtsate orgaaniliste ühendite IR spektreid, väga vähe on anorgaaniliste ühendite ja konserveerimises kasutatavate materjalide (erinevad õlid, vahad, vaigud ka pigmendid jne) IR spektrid.

Alljärgnevalt on ära toodud, mõned tasulised IR spektrite andmebaasid.

Bio-Rad Sadtler's HaveItAll IR [43]

Bio-Rad Sadtler's HaveItAll IR on suurepärane ja võib olla ka kõige tuntum IR spektrite andmebaas. HaveItAll IR andmebaasis on üle 200 000 erinevate materjalide ja ühendite (puhtad orgaanilised, anorgaanilised, polümeerid, erinevad tööstuslikud materjalid jne) IR spektrite. Kõik spektrid võib saada ühe CD-i peal või siis turvalise interneti ühenduse kaudu. Selles andmebaasis on üsna palju konserveerimisega seotud materjale.

Bio-Rad pakub erinevaid andmebaasi hinna skeeme. Esimene neist on piiratud juurdepääs, mis võimaldab täisnime ja struktuuri järgi otsingut ja kümne spektri otsingu võimalust (*10 hit list keys)*. On võimalik teostada ka niipalju spektri otsinguid kui tahad ja tulemuseks saab spektri aga materjali identsuse saab alles pärast tasulist "*hit list key"* kasutamist. Näiteks üks aasta sellist tüüpi juurdepääs maksab ligikaudu 1700 eurot.

FTIRsearch.com [44]

FTIRsearch.com on võimas tasuline *online* IR spektrite kollektsioon. FTIRsearch.com võimaldab juurdepääsu üle 71,000 FTIR ja peaaegu 16,000 Raman spektritele. Kollektsioon koosneb paljudest tööstus-spetsiifilistest alakollektsioonidest (polümeerid, ravimid jne). Üks alakollektsioon sisaldab konserveerimisega seotud materjalide (pigmendid sideained jne) IR spektreid, ainult et enamus IR spektreid on orgaanilistest pigmentidest ja sideained on enamasti modernsed materjalid. FTIRsearch.com-s on krediidi põhine hinna süsteem. Nimelt hind oleneb krediidi numbrist: 100 $ (100 krediiti) - 2000 $ (2500 krediiti). Iga teksti otsing maksab 10 krediiti ja iga spektri otsing maksab 25 krediiti.

FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra [45]

FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra võimaldab juurdepääsu üle 6000 kondenseeritud faasi ja üle 5000 auru faasi FTIR spektritele. Andmebaas sisaldab orgaaniliste ühendite, polümeeride, pindaktiivsete ainete ravimite ja mineraalide ning anorgaaniliste ainete IR spektreid. Neid alakollektsioone võib osta eraldi (nt mineraalide ja anorgaaniliste ainete 310 IR spektrit maksab 695 $) aga on võimalik osta ka terve IR spektrite (11240 spektrit), mis maksab 2995 $.

Järeldused

Internetis on olemas palju suurepäraseid tasulisi IR spektrite andmebaase, aga konserveerimises (ka restaureerimises) kasutatavaid materjale leidub neis vähe ja need andmebaasid on ka liiga kallid. Eespool kirjeldatud tasuta IR andmebaasid sisaldavad küll konserveerimismaterjalide ja üldse kunstimaterjalide spektreid, aga kui need kõik kokku panna, saaks suurepärase võimsa „virtuaalse andmebaasi“.

Kõige olulisemad omadused sellel „virtuaalsel andmebaasil“ on need, et on lai valik kunsti –ja konserveerimisega seotud materjalide IR spektreid, kaasa arvatud samast materjalist mitu IR spektrit (materjalid pärinevad erinevatest institutsioonidest, geograafilistest kohtadest (nt ookrid). Samuti kättesaadavad on vananenud materjalide IR spektrid, mis on sellisel andmebaasil põhieeliseks. Enamus kunstiobjekte, millega konservaatorid tegelevad on vanad ja vananenud materjali IR spekter on seetõttu analüüsimisel palju kasulikum kui puhta aine IR spektrid. Tavaliselt andmebaasidel on juures ka materjalide IR spektrite otsimisvõimalus.

Kokkuvõtteks võib öelda, et internetis on tasuta mitukümmend tuhat IR spektrit (nt SDBS andmebaasis on peaaegu 50 000 IR spektrit) ja keeruline on öelda täpselt palju neist on konserveerimisega (ka restaureerimisega) seotud materjalid. Samas kui arvestada, et IRUG andmebaasis on üle 1250 spektri ja teistest andmebaasidest lisanduks ka veel vähemalt mitu tuhat IR spektrit, siis see number võib jääda 1400 ja 1800 vahele.

5 KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärgiks oli uurida FT-IR spektroskoopilisel meetodil puhaste linaseemneõlide ja ka isevalmistatud õlivärvi sideaine (linaseemneõli) vananemist. Samuti eesmärgiks oli analüüsida kolme erineva kunstiobjekti proovide keemilist koostist (pigmendi, sideaine ja laki uuring) ning süstematiseerida ja teha kättesaadavaks, Interneti üles pannes, võimalikult paljude kunstis kasutatavate materjalide IR spektrid.

Linaseemneõli vanandamisprotsessi läbiviimiseks ehitati kindlate parameetritega (temperatuur on 80 ± 0,2 ºC ja suhteline niiskus 40 ± 1 %) spetsiaalne vanandamisahi. Vanandamisahju viidi klaasplaatidel kaks erinevate firmade poolt toodetud linaseemneõli ja kaks isevalmistatud õlivärvi (põletatud umbra ja ultramariini õlivärvid). 31 nädala jooksul analüüsiti vananemise käigus linaseemneõliga toimuvaid muutuseid ja pigmentide mõju õli vananemisele.

IR spektrites on väga hästi näha linaseemneõlis toimuvaid muutuseid ning neeldumismaksimumide põhjal on võimalik teha palju järeldusi. Kuivamise kiirus sõltus suuresti temperatuurist, niiskusest, pigmentidest ja teistest lisanditest, väga oluline on ka värvikihi paksus. Uuringust selgus, et põletatud umbra kiirendab õli kuivamist, seevastu ultramariini juuresolekul vananeb linaseemneõli veidi aeglasemalt. Vanandamisprotsess toimub küll erineva kiirusega, aga üldjoontes toimub nii puhastes linaseemneõlides kui ka pigmendiga segatud õlides vananemine sarnaselt, spektrites pole praktiliselt erinevusi.

Kunstiobjektidelt võetud proovid saadi erinevatelt Eestis tegutsevatelt konserveerimis- ja restaureerimisasutustelt. Analüüsid näitasid, et FT-IR spektroskoopilisel meetodil on võimalik uurida ja kindlaks teha erinevaid täiteaineid, sideaineid ja ka laki komponente. Põhilisteks analüüsi komplitseerivateks teguriteks on proovide vanus, täiteainete suur kogus enamikus proovides ja vajadus teha analüüsi küllaltki lokaalselt. Lokaalse analüüsi vajadus tuleneb sellest, et maalikihis on enamasti palju alamkihte, maaliproovid on tavaliselt väga keerulise struktuuriga. Hoolimata sellest on võimalik proovi värvikihtidest võetud IR spektrist teha järeldusi, kas välistada või öelda kindlalt, millise pigmendiga on tegemist. Pigmendi uuringust selgus, et IR spektroskoopia on eriti hea kui kasutada seda kombineeritult teiste meetoditega (Röntgendifraktsioonanalüüsi ja SEM-EDS meetodiga). Väga keeruline on üldse mingit proovi spektrit analüüsida, kui pole kõrval võrdlusspektreid. Käesoleva töö raames koguti kokku kõik registreeritud konserveerimises

kasutatavate materjalide IR spektrid ja see kollektsioon pandi üles Interneti, et teha teistelegi kättesaadavaks.

IR spektroskoopia on hea meetod väikeste proovikoguste analüüsimiseks, selle meetodiga on võimalik analüüsida nii vedelaid kui tahkeid proove ja on võimalik identifitseerida enamus täiteaineid, sideaineid ning ka pigmente (kui on olemas võrdlusspektrid).

6 SUMMARY

The goal of the present work was (1) to investigate with FT-IR spectroscopy ageing of pure linseed oils and self-made binders of oil colours, (2) to analyze chemical constitution of three different historical objects (composition of pigments, binders and lacs) and (3) to systemize and to make available IR spectra of conservation related materials.

Ageing process of the linseed oils was carried out in special oven (temperature 80 ± 0,2 ºC and relative humidity 40 ± 1 %). In this oven was placed two different linseed oils which were made in different companies and two self-made linseed oils. Ageing was analyzed during 31 weeks. IR spectra are quite informative and it is possible to see oils changes in absorption spectrum. The speed of ageing (also drying) depends on temperature, moisture, pigments and other additions. Very important is also the thickness of the oil paint film. In the investigation can be seen that burnt umber moderately accelerates drying of oil, whereas the influence of ultramarine in oil drying is weaker.

The samples in the 3 art objects were obtained from different conservation institutions. Different goals were set for the analyses. This results demonstrate that with FT-IR spectroscopy it is possible to investigate and determine different fillers, binders and lacquer compounds. The complicating factors in the analysis are the age of the objects, large amount of fillers in the paint sample and also complex paint composition. In spite of that it is possible to register IR spectra and to make conclusions about the pigment type. In the pigment analysis appears that FT-IR spectroscopy is especially good when it is used in combination with the other methods (SEM- that EDS, X-ray diffraction (XRD)).

It is difficult to analyze some compounds IR spectra without reference spectra. In this research work an overview was compiled about IR spectral databases. It was focused on the free web-based IR spectral collections of the compounds and materials with conservation relevancy. Also a small IR spectral collection of conservation relevancy was compiled and made available via the Internet.

FT-IR spectroscopy is very useful in analysis of small size samples, also fillers, binders and pigments.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Schramm, H. P., Hering, B., *Historische malmaterialien und ihre Identifizierung*. Berlin, Akademische Druck – und Verlagsanstalt Graz, **1988**.
2. Interneti lehekülg: http://kunstilugu.paideyg.ee/kunst/tekst/kunst.html
3. Peets, H., *Kiudained, nende lihtsamad määramismeetodid*. Tallinn, Renovatum ANNO, **1994**.
4. Sibul, K., *Maalide struktuur ja selle üksikute osade iseloomustamine destruktiivsetel meetoditel.* Tallinn, Renovatum ANNO, **1995**.
5. Гренберга, Я., И., *Технология исследование и хранение произведений станковои и настеннои живописи*. Moskva, **1987.**
6. Bergeon, S., *Painting technique: priming, coloured paint film and varnish*. PACT 13, Strasbourg, **1986**, lk 35 - 62.
7. Interneti lehekülg: http://www.cad-red.com/index.html
8. Сорокин, М., Ф., *Химия и технология пленкообразующих веществ*. Москва, Химия, **1989**.
9. Tomberg, H., *Värvid meie ümber.* Tallinn, Ehitaja 10(**62**), 2001.
10. Gettens, R., *Painting Materials „short encyclopedia"*. New York, Dover Publications, **1990**.
11. Interneti lehekülg: http://webexhibits.org/pigments
12. Roy, A., *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics.* Vol 2, **1993**, 203-223.
13. Timotheus, H., *Praktiline keemia*. Tartu, Avita, **1999**.
14. Masschelein-Kleiner, L., *Ancient binding media, varnishes and adhesives.* Rooma, **1995.**
15. .van den Berg, J., D., J., *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*. Boktoritöö, Amsterdami Ülikool, **2002**.
16. Sibul, K., *Traditsiooniline ja kaasaegne materjal polükroomsete puitobjektide konserveerimises, I osa.* Tallinn, Renovatum ANNO, **2004**.
17. Interneti lehekülg. http://www.loodus.ee/el/vanaweb/9712/vaik.html
18. Tomberg, H., *Värvid meie ümber.* Tallinn, Ehitaja 12(**65-66**), 2002.
19. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* A 18, **1991**, 368-406.
20. Talvik, A., T., *Orgaaniline keemia*. Tartu, Tartu Ülikooli kirjastus, **1996**.

21. Peets, H., *Materjalide märgumine ja kuivatusmeetodid.* Tallinn, Renovatum ANNO, **2004**.
22. . Seymour, P., *The Artists handbook. A complete professional guide to materials and techniques.* London, **2003**.
23. Derrick, M., R., Stulik, D., Landry, J., M., Infrared Spectroscopy in Conservation Science. 1999.
24. Ahola, P., *Chemical and physical changes in paints or pained wood due to ageing*. Espoo, VTT, **1993**.
25. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. A 9, **1987**, 62-63.
26. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* A 18, **1991**, 512-513.
27. Lazzari, M., Chiantore, O., *Polymer Degradation and Stability*,1999, **65**, 2, 303-313.
28. Mallegol, J., Gonon, L., Lemaire, J., Gardette, J.-L., *Polymer Degradation and Stability*,2001, **72**, 191-197.
29. Skoog, D., A., Leary, J. ,J., *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth edition, Philadelphia, Harcourt Brace, **1992**, 252-275.
30. Kemp, W., *Organic Spectroscopy.*London, Macmillan, **1991**.
31. Хаслам, Д., Ж., Виллис, Г., А., *Ибентификация и анализ полимеров*. Москва, Химия, **1971**.
32. Schnabel, W., *Polymer Degradation*. Berlin, Akademie-Verlag, **1981**.
33. Gooch, J., W., *Analysis and Deformulation of Polymeric Materials. Paints, Plastics, Adhesives and Inks*. New York and London, Plenum, **1997**, 49-51.
34. Skoog, D., A., Leary, J. ,J., *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth edition, Philadelphia, Harcourt Brace, **1992**, 397-399.
35. Meilunas, R., J., Bentsen, J., G., Steinberg, A., *Studies in Conservation*, 1990, **35,** 33-51.
36. Havlinova, B., Babiakova, D., *Dyes and Pigments* 2002 ,**54**, 173-188.
37. Peets, H., *Kahjustavatest mõjudest muuseumimaterjalide säilitamisel.* Tallinn, Renovatum ANNO, **1988.**
38. Interneti lehekülg: http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/
39. Interneti lehekülg: http://www.irug.org/
40. Interneti lehekülg: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html
41. Interneti lehekülg: http://webbook.nist.gov/
42. Interneti lehekülg: http://www.sigmaaldrich.com/
43. Interneti lehekülg: http://www.knowitall.com
44. Interneti lehekülg: https://ftirsearch.com/

45. Interneti lehekülg: http://www.fdmspectra.com/fdm_ehb.htm

8 LISAD

Lisa 1

Tabel 1. Levinumate pigmentide omadused [1, 11, 12, 22, 15]

PIGMENDI NIMETUS	KEEMILINE KOOSTIS	KASUTUSELE VÕETUD ja KASUTUSES KUNI	PÄRITOLU		MURDUMIS NÄITAJA (n_D)	IRS ANALÜÜS
			looduslik	kunstlik		
VALGE						
Pliivalge	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	e.m.a - kaasaeg		x	2,1	x
Tsinkvalge	ZnO	1834 a. - kaasaeg		x	2,08	x
Litopoon	$ZnS + BaSO_4$	1853 a. - kaasaeg		x	1,7 - 2,6	x
Baariumvalge, nat	$BaSO_4$	e.m.a - kaasaeg	x	x	1,6...1,7	x
Titaanvalge	TiO_2	1920-ndad - kaasaeg		x	2,6...2,9	x
Kriit	$CaCO_3$, mineraalne lisand	e.m.a - kaasaeg	x		1,6	x
Kips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ + savi, liiv	e.m.a - kaasaeg	x		1,52	x
KOLLANE						
Kollane ooker	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + mineraalne lisand	e.m.a - kaasaeg	x		2,0...2,4	x
Massikot	PbO	e.m.a - kaasaeg		x	2,5...2,7	x
Naapoli kollane, nat	$Pb(SbO_3)_2/Pb_3(SbO_4)_2$	14. saj - 18.saj	x	x	2,0...2,3	x
Auripigment	As_2S_3	e.m.a - 19.saj	x		2,4...3,0	ei saa
Kroomkollane	$PbCrO_4$	1820 a. - kaasaeg		x	2,3...2,5	x
Kaadmiumkollane	CdS	1820-ndad - kaasaeg		x	2,3...2,5	x
Sienna	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O + MnO_2 + Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2(H_2O)$	e.m.a - kaasaeg	x		2,1	x
India kollane	$C_{19}H_{18}O_{11}Mg \cdot 5\ H_2O$	1620. a - 1900 a.	x		1,7	x
PUNANE						
Punane ooker	Fe_2O_3 + savimineraalid	e.m.a - kaasaeg	x		2,8...3,0	x
Kinaver	HgS + mineraalsed lisandid	e.m.a - kaasaeg	x	x	3,1...3,8	ei saa
Pliimenning (pliipunane)	Pb_3O_4	e.m.a - kaasaeg		x	2,4	x
Realgaar	As_2S_3	e.m.a - 19.saj	x	x	2,46	ei saa
Karmiin	$C_{18}H_{12}O_9$ või $C_{22}H_{20}O_{13}$	16.saj	x			x
SININE						
Ultramariin, nat	$Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$	e.m.a - 19.saj	x	x	1,5...1,6	x
Asuriit	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	e.m.a - 18. saj	x		1,7...1,8	x
Smalt	$K_2O \cdot SiO_2 \cdot CoO$	16. saj - 19. saj		x	1,5	x
Koobaltsinine	$CoO \cdot Al_2O_3$	1804 a. - kaasaeg		x	1,7	x
Preisisinine	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	1704 a. - kaasaeg		x	1,5...1,6	x
Egiptuse sinine	$CaCuSi_4O_{10}$	e.m.a - kaasaeg		x	1,6	x
Indigo, nat	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	e.m.a - kaasaeg	x	x		x
ROHELINE						
Roheline muld	Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Mg, K-silikaat	e.m.a - kaasaeg	x		2,65	x
Malahhiit	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	e.m.a - 18. saj	x		1,6...1,9	x
Vaseroheline	$Cu(OH)_2 \cdot 2(CH_3COO)_2$	e.m.a - 19. saj	x	x	1,5	x
Schweinfurti roheline	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3\ Cu(AsO_2)_2$	1814 - 1920.a		x	1,7...1,8	x
Koobaltroheline	$CoO \cdot nZnO$	1780 a - kaasaeg		x	1,9...2,0	x
Kroomoksüüdroheline	Cr_2O_3	1809 a. - kaasaeg		x	2,5	x
PRUUN						
Pruun ooker	Fe_2O_3 alumosilikaadiga	e.m.a - kaasaeg	x		1,8...2,2	x
Umbra, nat	$Fe_2O_3 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O + Si + Al_2O_3$	16.saj - kaasaeg	x		1,6...1,7	x
Van-Dycki pruun	pruun süsi, mis sisaldab Fe_2O_3 (org. pigment)	16.saj - kaasaeg	x		1,8...2,3	x
Asfalt	süsivesiniksegu orgaaniliste ja anorgaaniliste lisanditega	17.saj - kaasaeg	x			x
MUST						
Viinamarjamust	C	e.m.a - kaasaeg		x		x
Elevandiluumust	$C+Ca_3(PO_4)_3$	e.m.a - kaasaeg		x		x
Lambitahm	C	e.m.a - kaasaeg		x		
METALLID						
Kuld	Au	e.m.a - kaasaeg	x			ei saa
Hõbe	Ag	e.m.a - kaasaeg	x	x		ei saa

Lisa 2

Tabel 2. Tähtsamate sideainete jaotus keemilise koostise põhjal [1]

Looduslikud orgaanilised sideained				
Vahad	Kuivavad õlid	Vaigud	Loomne liim (proteiin)	Taimne liim (süsivesikud)
Mesilasvaha parafiin karnaubavaha montanvaha e. mäevaha	linaseemneõli magunaõli kreekapähkliõli päevalilleõli	merevaik, kopaal dammara, mastiks, sandarak, šellak kolofoonium, palsamid	kasseiin kanamuna kondiliim nahaliim kalaliim	tärklis dekstriin kummid kummiaraabik

Tabel 3. Maaliõlide rasvhappe koostisosad [1]

Rasvhapete koostisosa	Õlid(koostisosa protsentides)			
	linaseemne-õli	pähkliõli	mooniõli	päevalille-õli
Heksadekaanhape (palmitiinhape) CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH	4,8		9,0	6...9
Oktadekaanhape (steariinhape) CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH	5,2	7,0	4,2	6...9
Oleiinhape CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	5...20	15...21	11...25	14...72
linoolhape CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	30...60	47...85	65...73	19...72
linoleenhape CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	20...45	4...16		

Tabel 4. Õlide jaotus [1]

Rasvhapete õlid	Mineraalõlid	Eeterlikud õlid
Need õlid on pikaahelalised küllastumata rasvhapete triglütseriidid. Rasvased õlid jagunevad järgmiselt: 1) Kuivavad õlid. Need kuivavad 2 kuni 4 päeva vältel tahkeks kileks. Kuivavad õlid on tungaõli, linaseemneõli 2) Poolkuivavad õlid. Kuivavad samuti tahkeks kileks aga olulisemalt pikema ajavahemiku jooksul. Poolkuivavad õlid on kanepiõli, mooniõli, päevalilleõli, pähkliõli. 3) Mittekuivavad õlid. Need õlid ei moodusta tahket kilet. Mittekuivanud õli on oliiviõli.	Mineraalõlid on süsivesinike segud, mida saadakse naftast või söest Mineraalõlid tahkuvad toatemperatuuril. Mineraalõlid on nt parafiinõli, masinaõli.	Need on kergesti lenduvad keemiliste ainete segud. Kõrge aururõhu tõttu on neil intensiivne lõhn. Terpeenide ja terpenoidide sisalduse tõttu on nad fungitsiidse ja baktersiidide toimega. Eeterlikud õlid on nt. lavendliõli, nelgiõli ja tärpentiniõli.

Lisa 3

Tabel 5. Looduslike vahade sulamistemperatuur ja koostisosad [1]

koostisosad	Vahad (• - tähistab peamist koostisosa)		
	mesilasvaha	Karnauba vaha	Montanvaha
	62-66 °C	82-90 °C	52-86 °C
Heksadekaanhape (palmitiinhape) CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH	•		
Heksakosaanhape (tserotiinhape) CH_3-$(CH_2)_{24}$-COOH		•	
Oktakosaanhape (montanhape) CH_3-$(CH_2)_{26}$-COOH			•
Tetrakosanool (karnaubüülalkohol) CH_3-$(CH_2)_{22}$-CH_2OH			•
Heksakosanool (tserüülalkohol) CH_3-$(CH_2)_{24}$-CH_2OH			•
Triakosanool (müristüülalkohol) CH_3-$(CH_2)_{28}$-CH_2OH	•	•	•

Tabel 6. Vaikude jaotus [1]

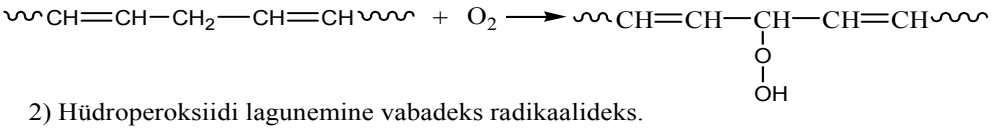
Taimsed vaigud				Loomsed vaigud
Eeterlikud õlid (vedel koostisosa)	Olulised vaigud	Olulised palsamid	tärpentiinid	šellak
tärpentiniõli	merevaik, kopaal, dammara, mastiks, sandarak, aaloe, kolofoonium	Kopaivapalsam elmi, peruupalsam	veneetsia tärpentin, strassburgi tärpentini, kanada palsam	

Lisa 4

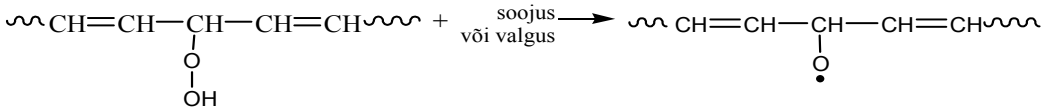
Et paremini aru saada kuivamisprotsessist on ära toodud kaks (erineva kirjanduse poolt pakutavat) skeemi.

Skeem 1.[24]

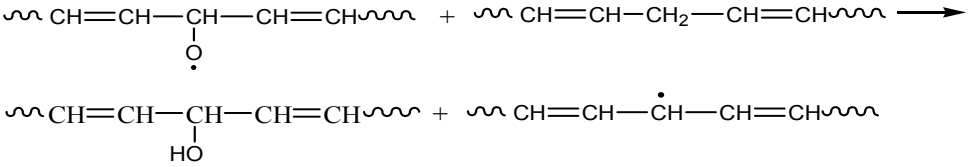
1) Hapnikku toimel tekib hüdroperoksiid.



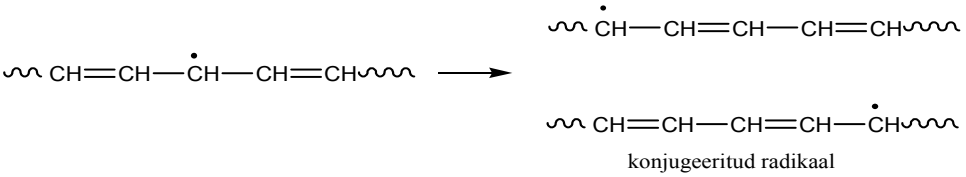
2) Hüdroperoksiidi lagunemine vabadeks radikaalideks.



3) Vabad radikaalid ründavad teist rasvhappe ahelat α-metüleeni rühma juures.

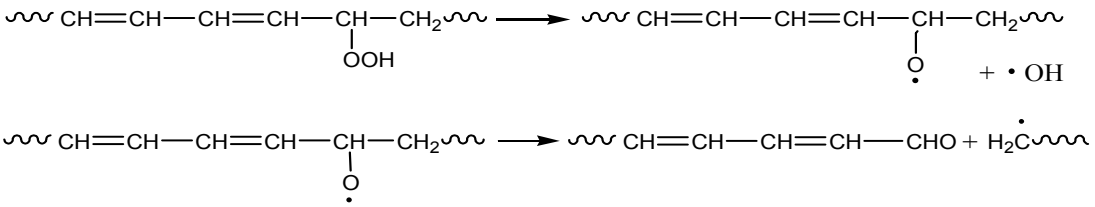


4) Konjugeeritud kaksiksideme ümberasetumine.

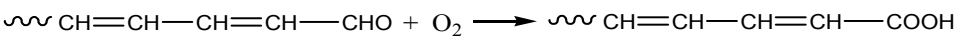


Peale hüdroperoksiidi võib tekkida ka aldehüüd, karboksüülhape ja ketoon.

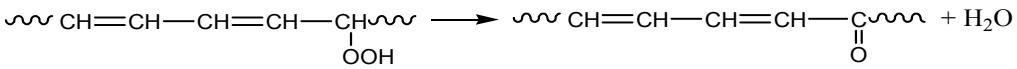
1) Aldehüüdi tekkimine.



2) Karboksüülhappe tekkimine.



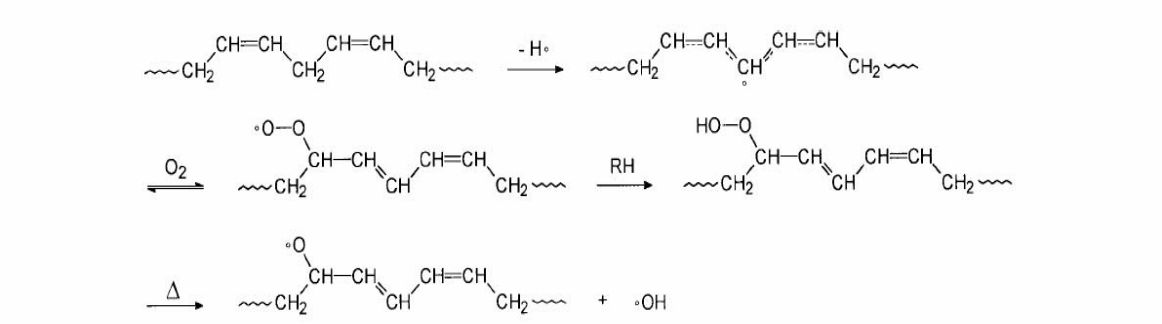
3) Ketooni tekkimine.



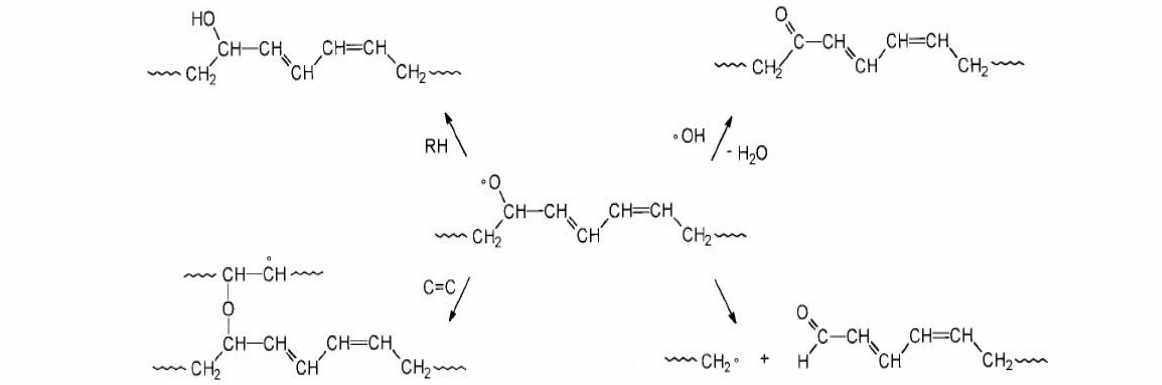
LISA 5

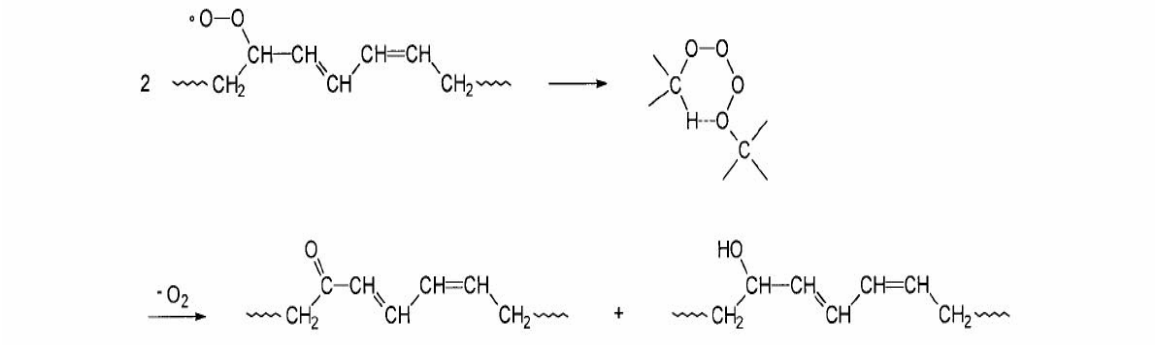
Skeem 2. põiksidumise mehhanismi skeem [27].

Hüdroperosiidi tekkimine linoolses ahelas

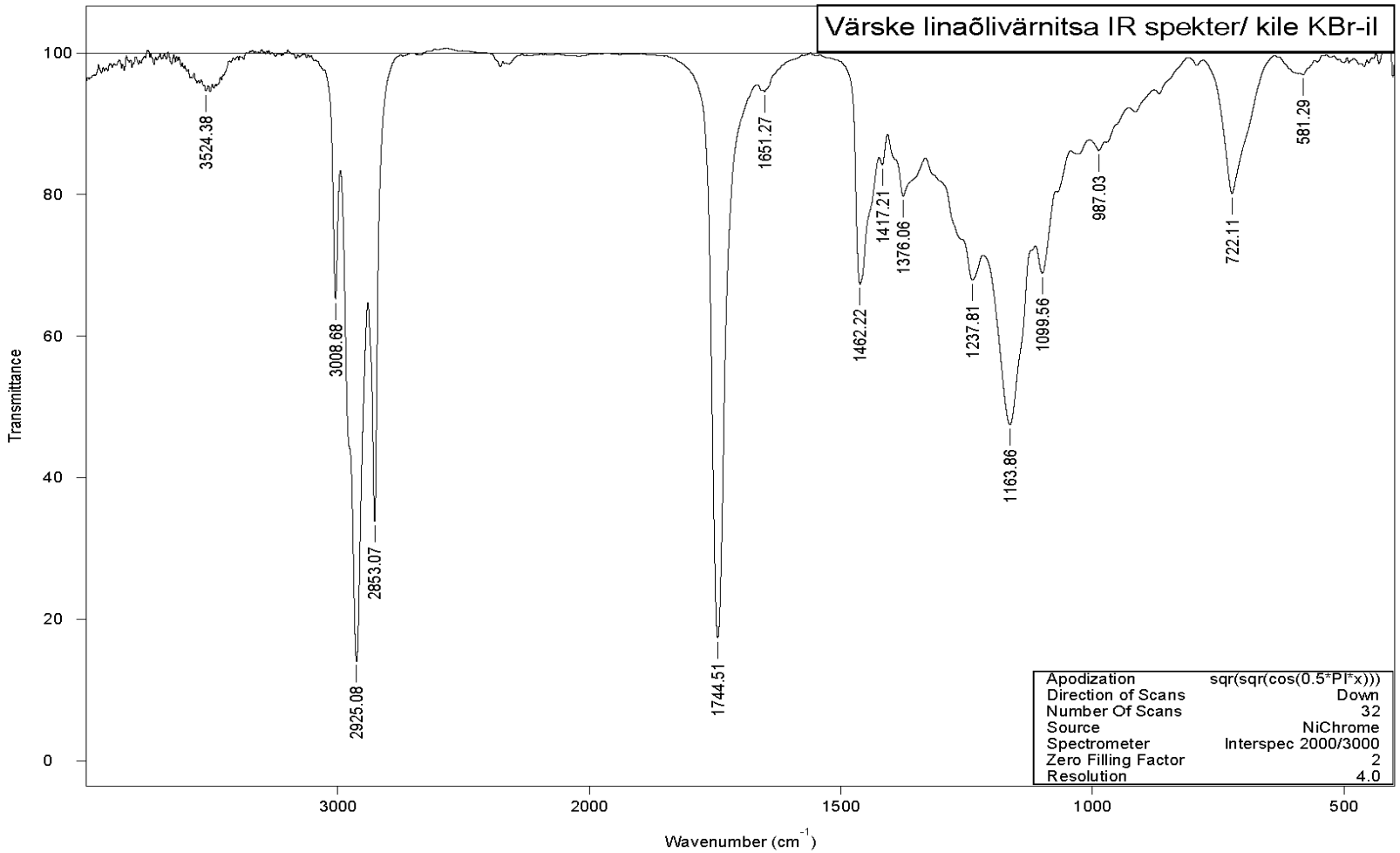


Hüdroperoksiidi lagunemisel alkoksüülradikaalideks võivad need edasi reageerida ning võivad tekkida kas hapnikuga küllastatud struktuurid või (kolmedimensionaalne)põiksideme produkt.

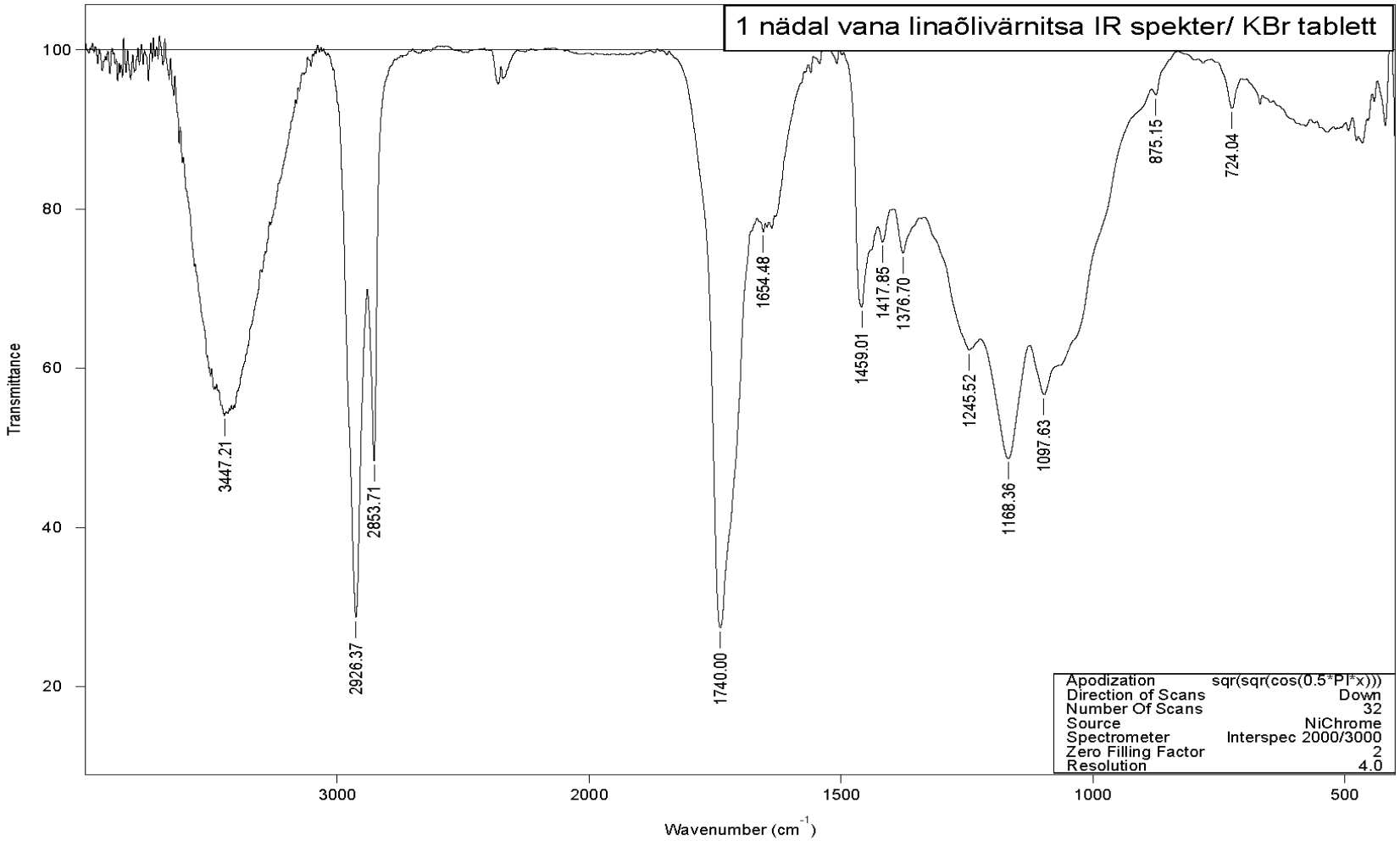




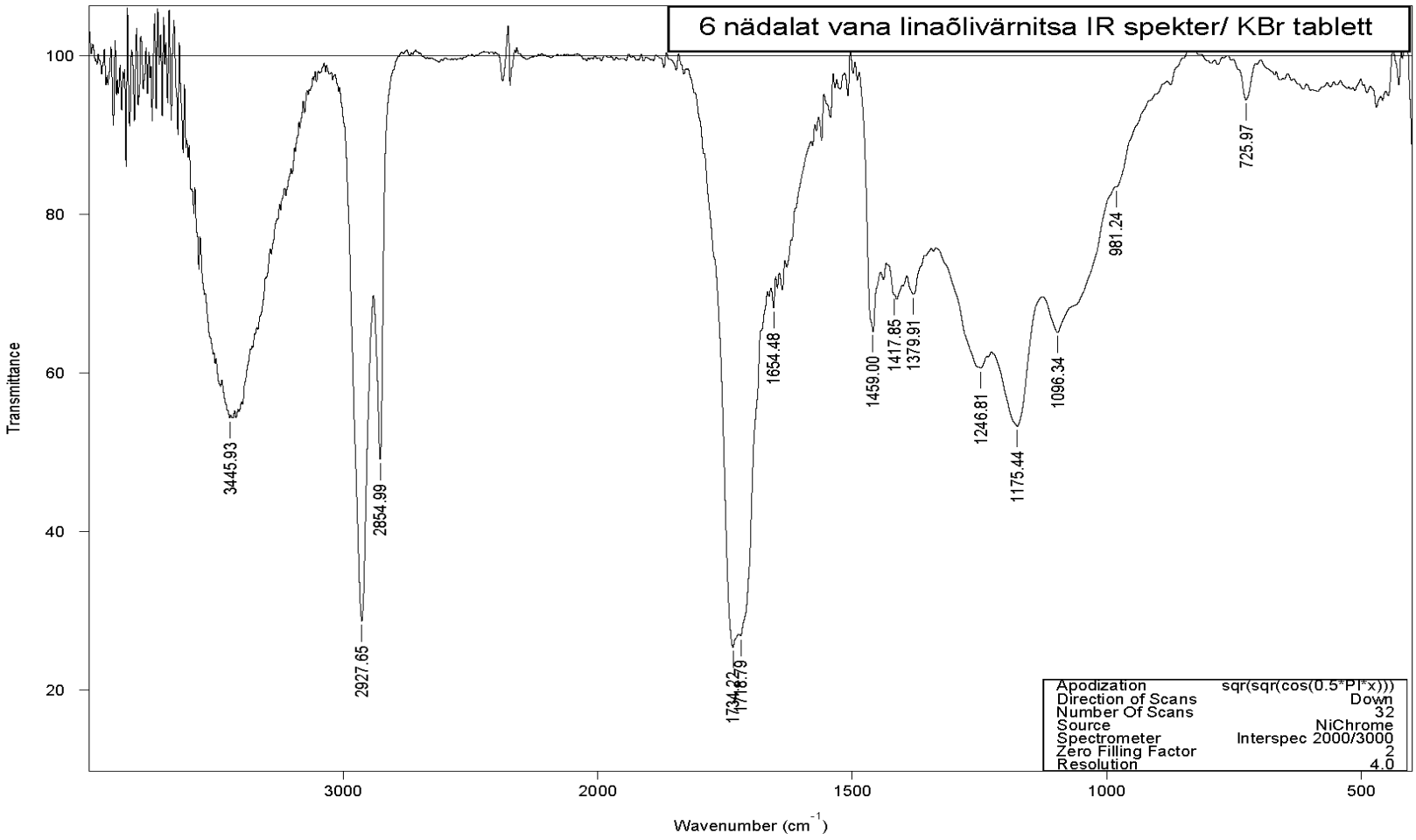
LISA 6


Värske linaõlivärnitsa IR spekter/ kile KBr-il
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
3524.38
3008.68
2925.08
2853.07
1744.51
1651.27
1462.22
1417.21
1376.06
1237.81
1163.86
1099.56
987.03
722.11
581.29
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

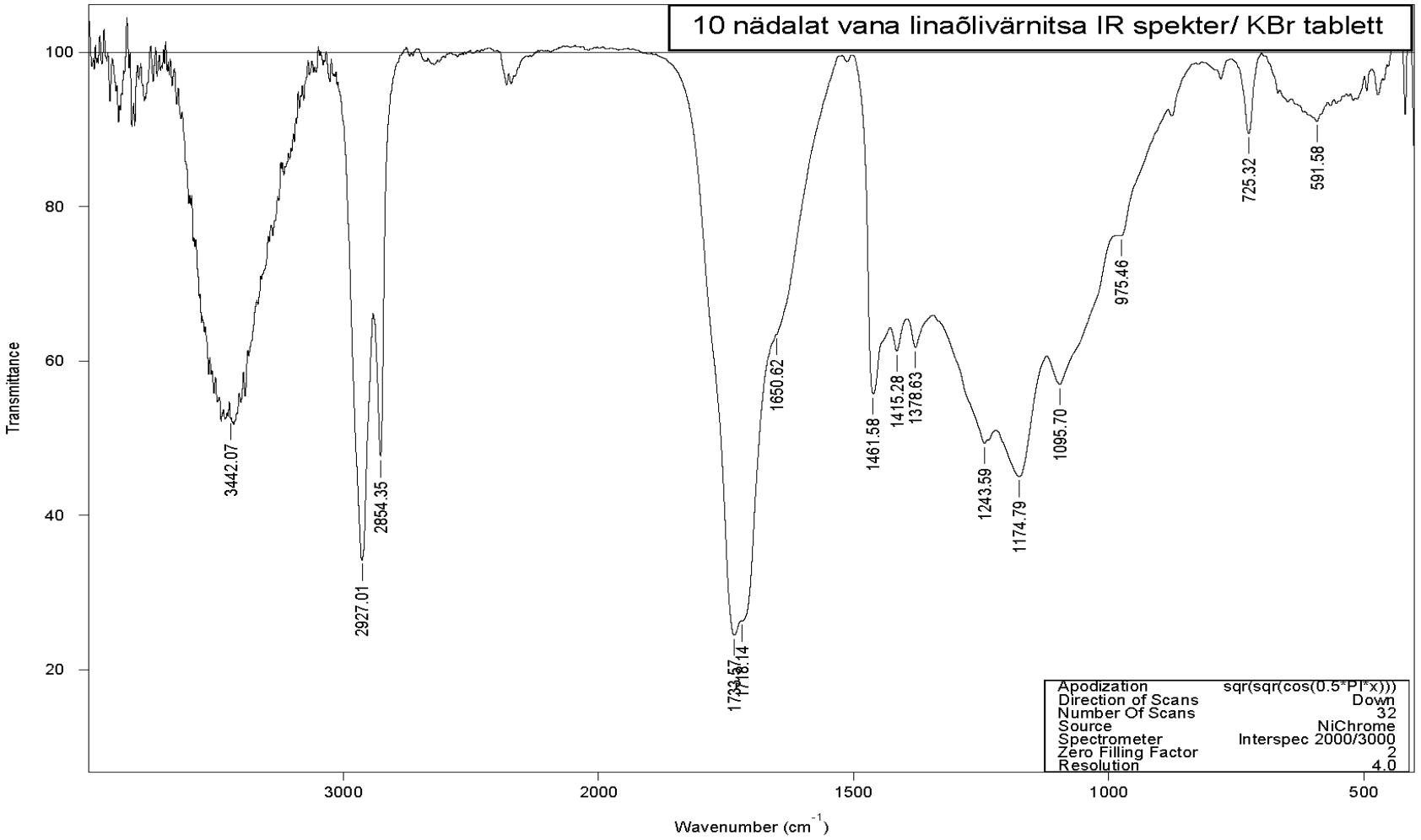
LISA 7


1 nädal vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3447.21
2926.37
2853.71
1740.00
1654.48
1459.01
1417.85
1376.70
1245.52
1168.36
1097.63
875.15
724.04
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

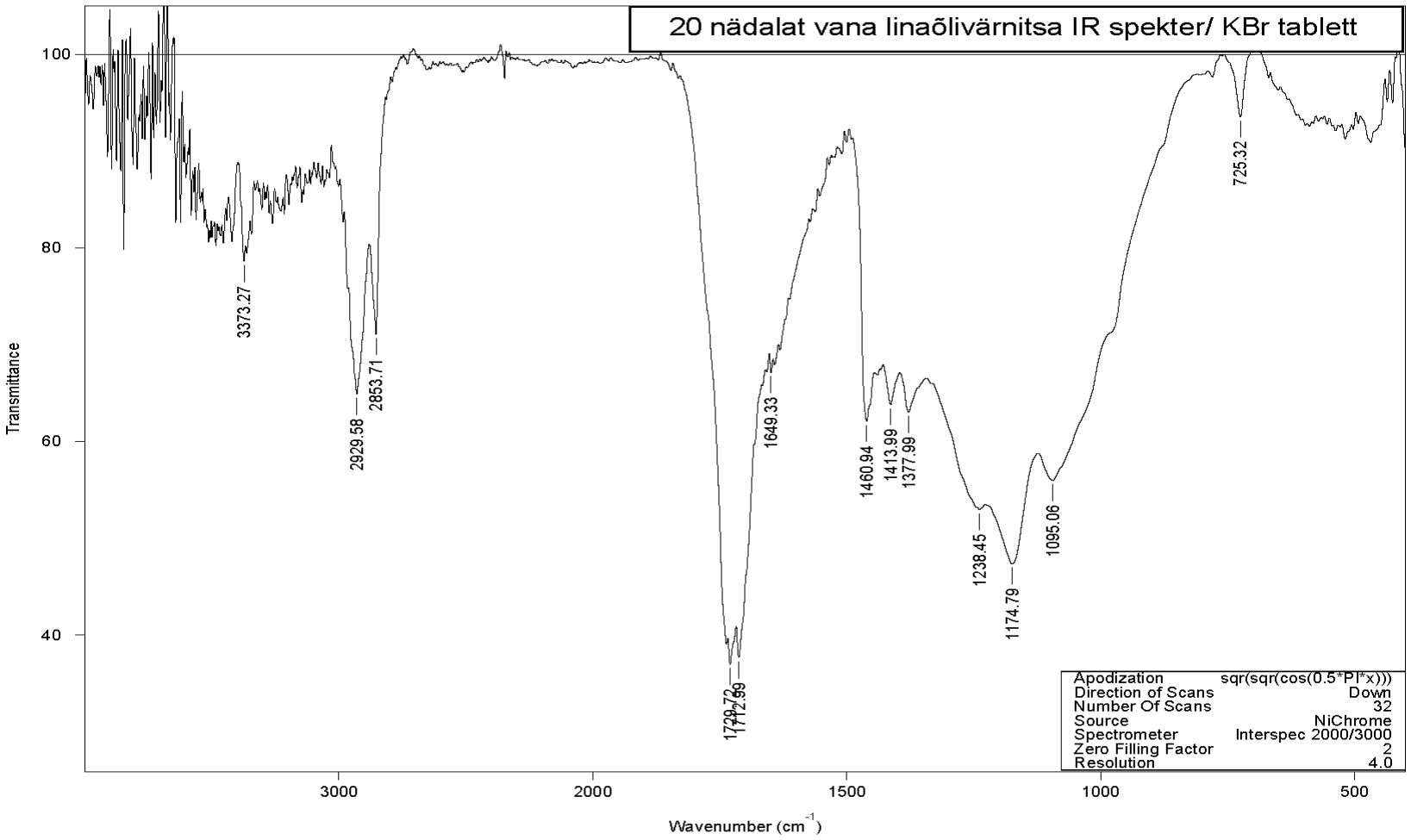
LISA 8


6 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3445.93
2927.65
2854.99
1734.22
1718.79
1654.48
1459.00
1417.85
1379.91
1246.81
1175.44
1096.34
981.24
725.97
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

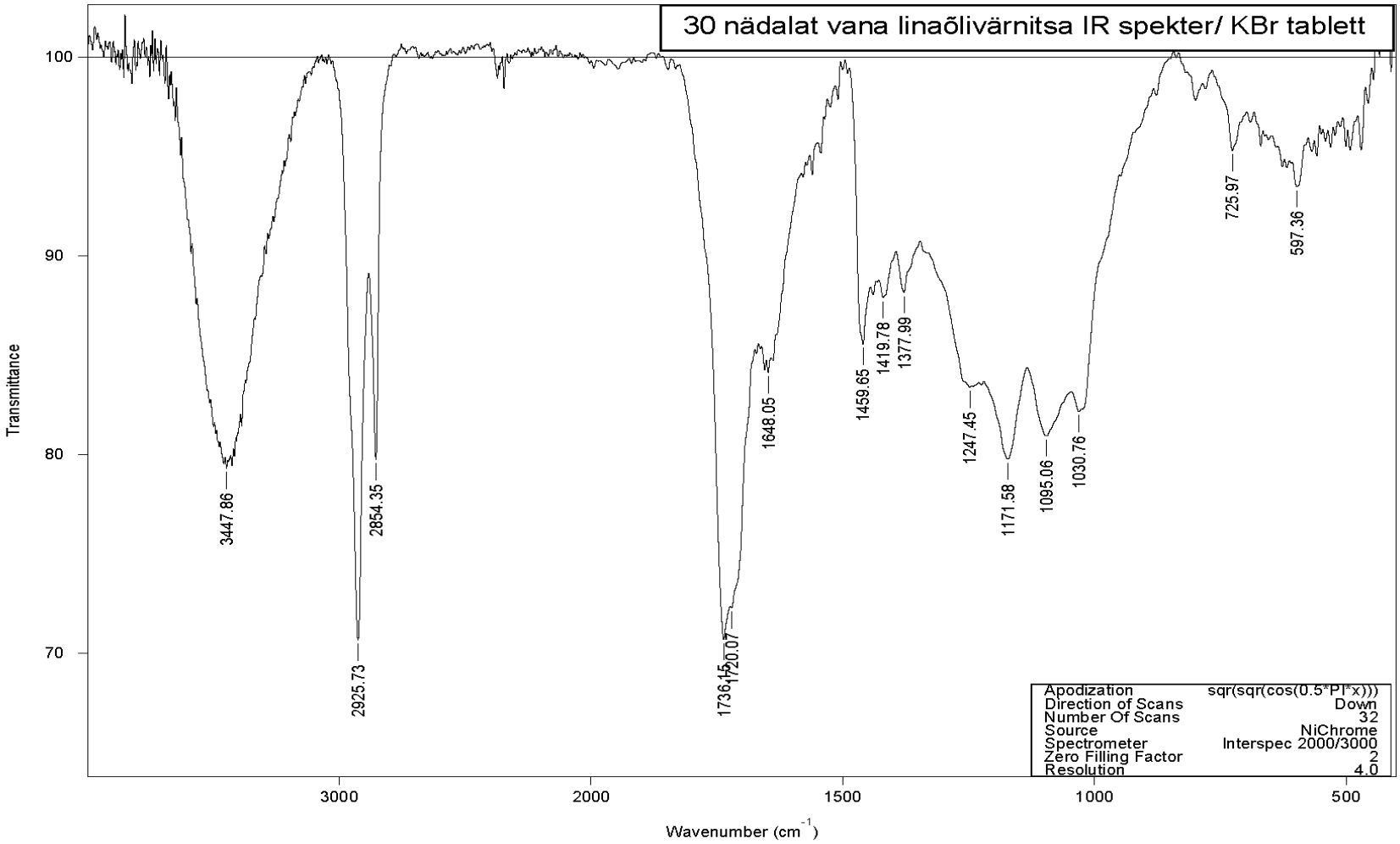
LISA 9


10 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3442.07
2927.01
2854.35
1718.14
1650.62
1461.58
1415.28
1378.63
1243.59
1174.79
1095.70
975.46
725.32
591.58
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

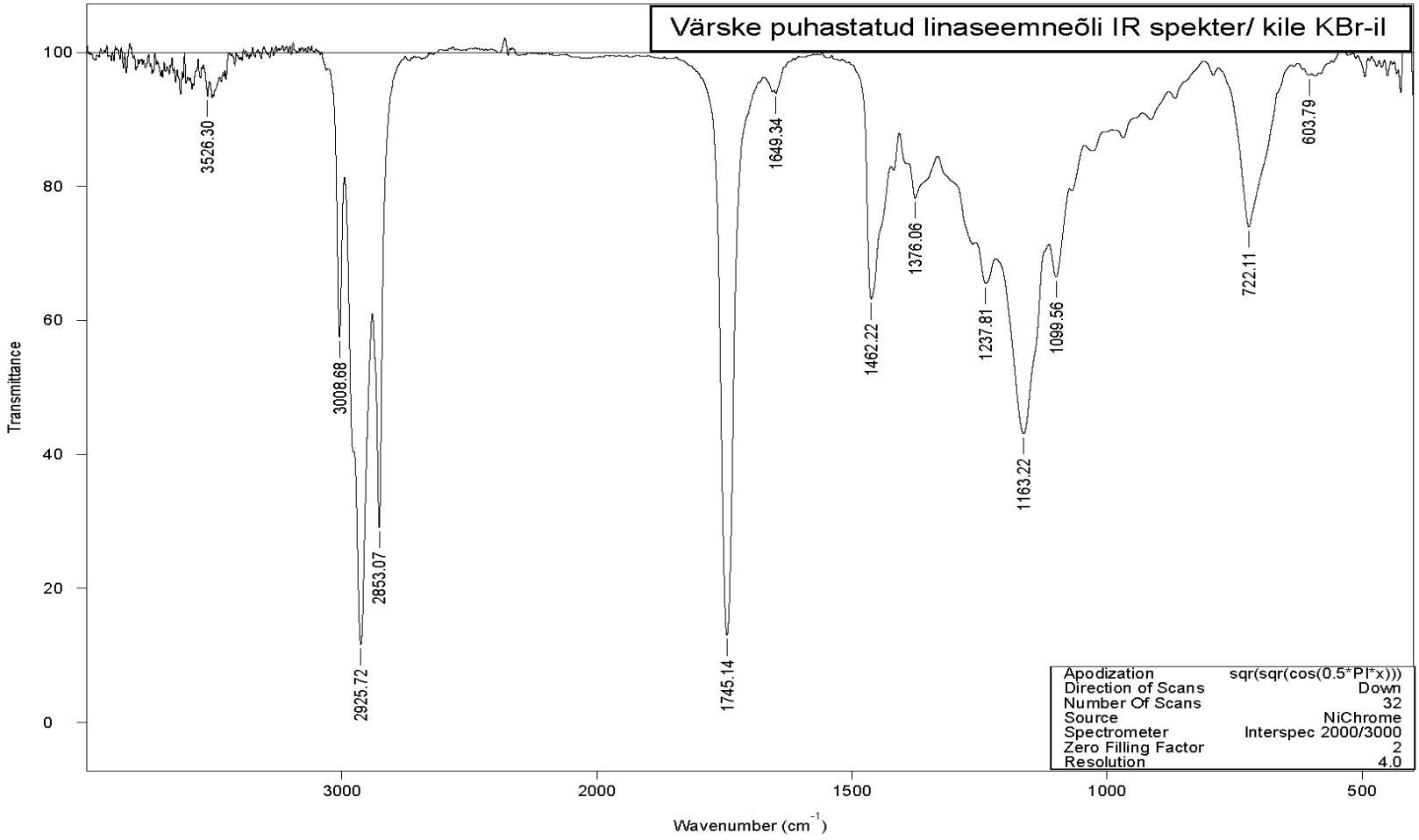
LISA 10


20 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
3373.27
2929.58
2853.71
1729.72
1712.99
1649.33
1460.94
1413.99
1377.99
1238.45
1174.79
1095.06
725.32
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

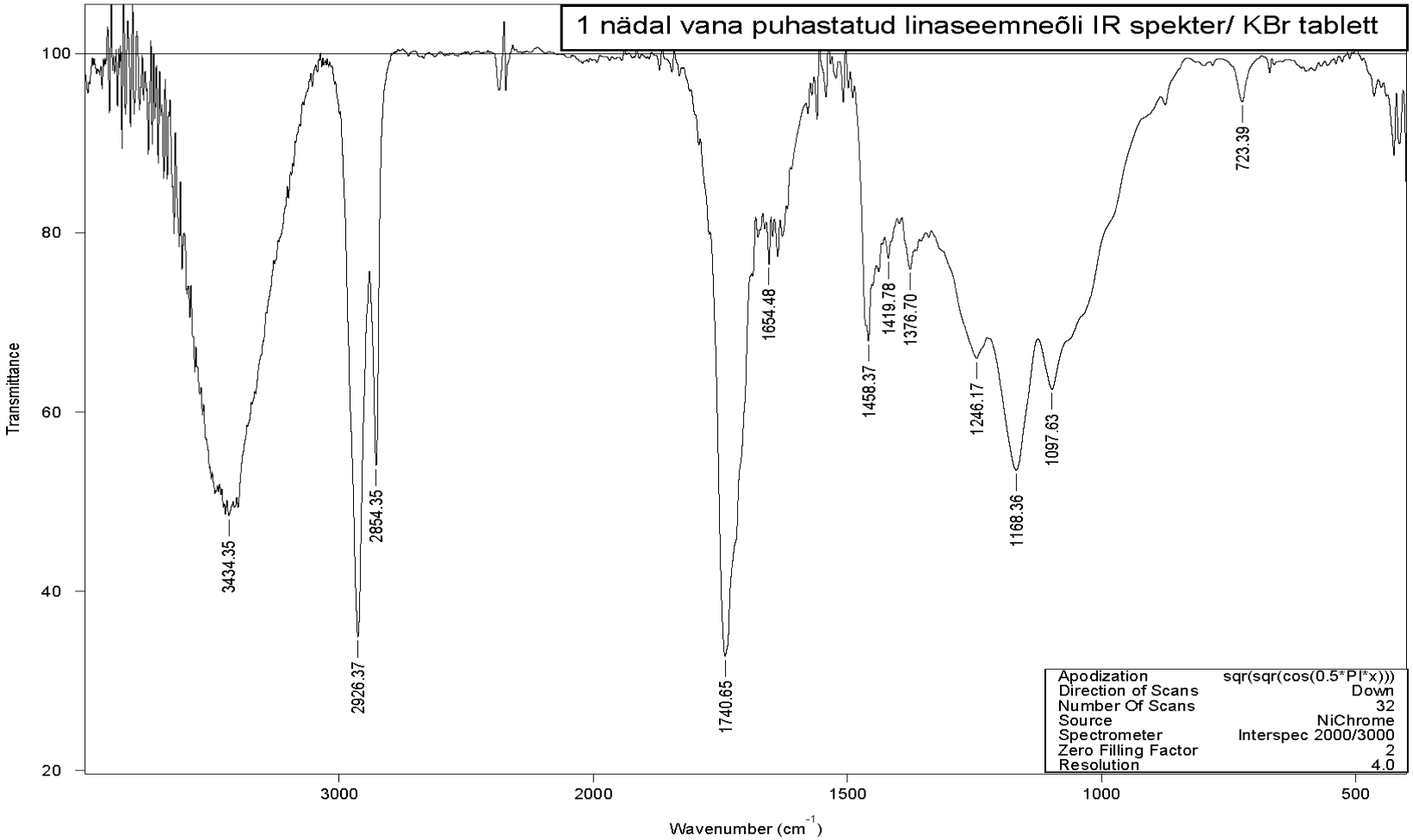
LISA 11


30 nädalat vana linaõlivärnitsa IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
90
80
70
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3447.86
2925.73
2854.35
1736.15
1720.07
1648.05
1459.65
1419.78
1377.99
1247.45
1171.58
1095.06
1030.76
725.97
597.36
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

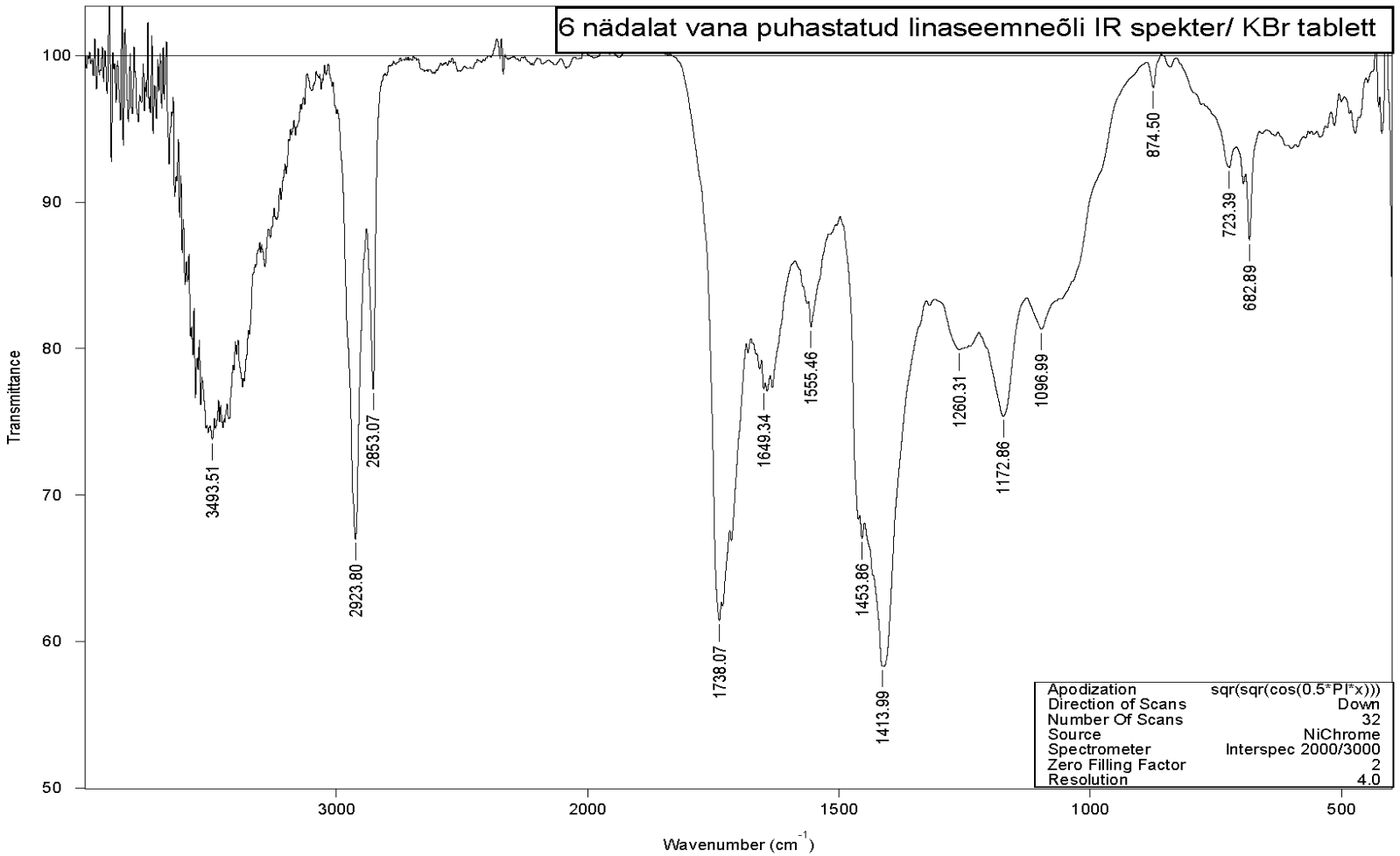
LISA 12


Värske puhastatud linaseemneõli IR spekter/ kile KBr-il
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3526.30
3008.68
2925.72
2853.07
1745.14
1649.34
1462.22
1376.06
1237.81
1163.22
1099.56
722.11
603.79
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

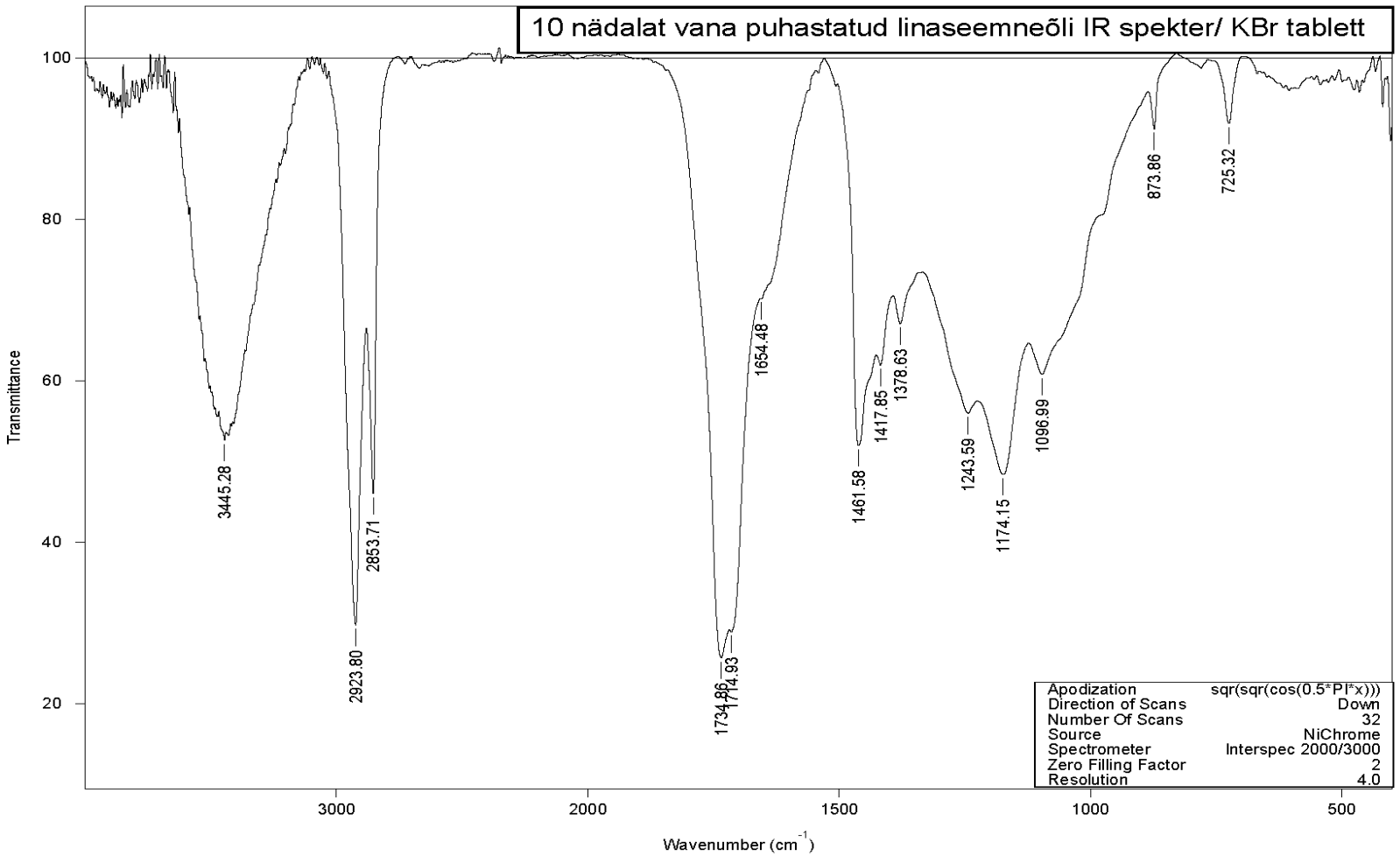
LISA 13


1 nädal vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3434.35
2926.37
2854.35
1740.65
1654.48
1458.37
1419.78
1376.70
1246.17
1168.36
1097.63
723.39
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

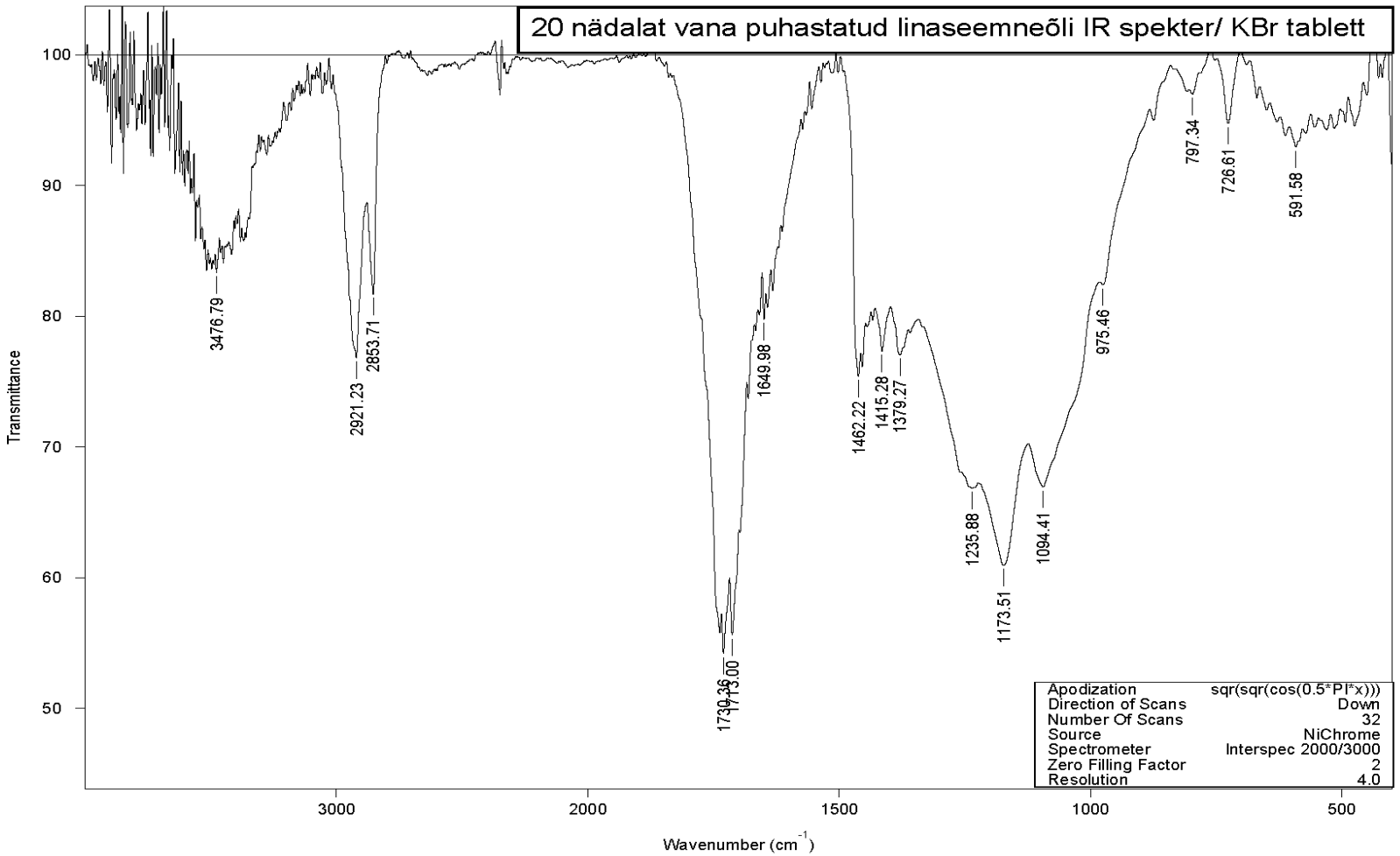
LISA 14


6 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3493.51
2923.80
2853.07
1738.07
1649.34
1555.46
1453.86
1413.99
1260.31
1172.86
1096.99
874.50
723.39
682.89
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

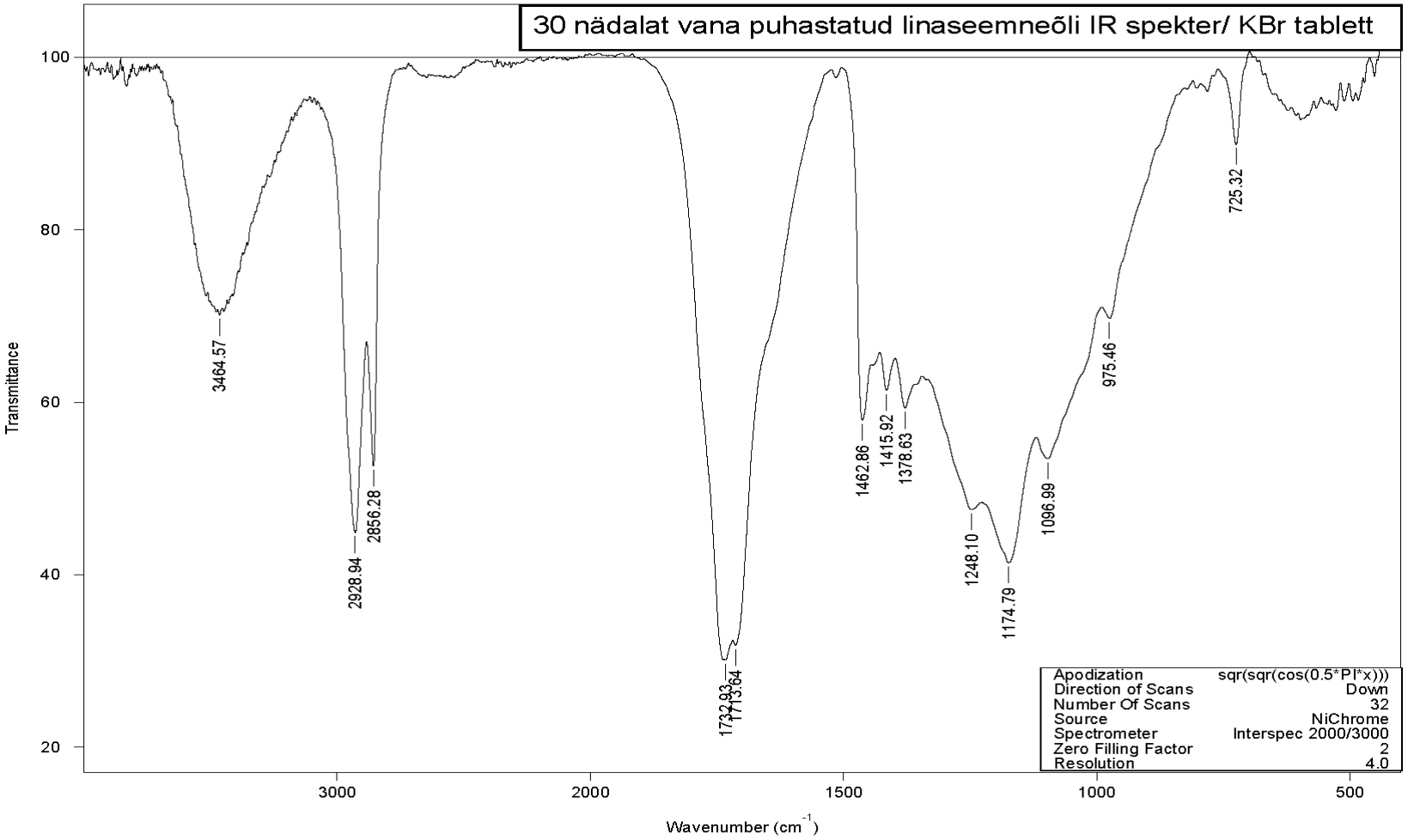
LISA 15


10 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3445.28
2923.80
2853.71
1734.86
1714.93
1654.48
1461.58
1417.85
1378.63
1243.59
1174.15
1096.99
873.86
725.32
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

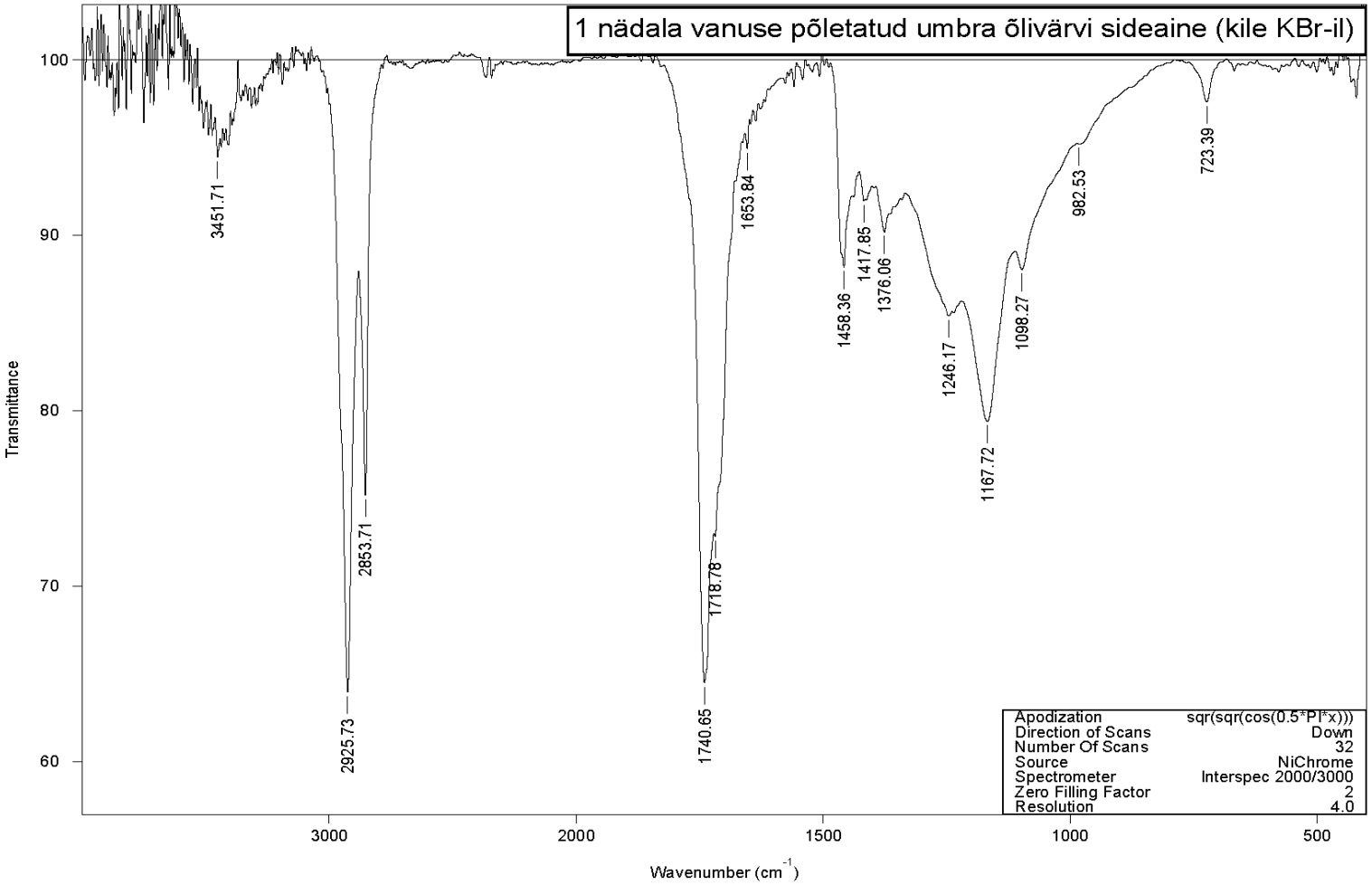
LISA 16


20 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3476.79
2921.23
2853.71
1739.36
1713.00
1649.98
1462.22
1415.28
1379.27
1235.88
1173.51
1094.41
975.46
797.34
726.61
591.58
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

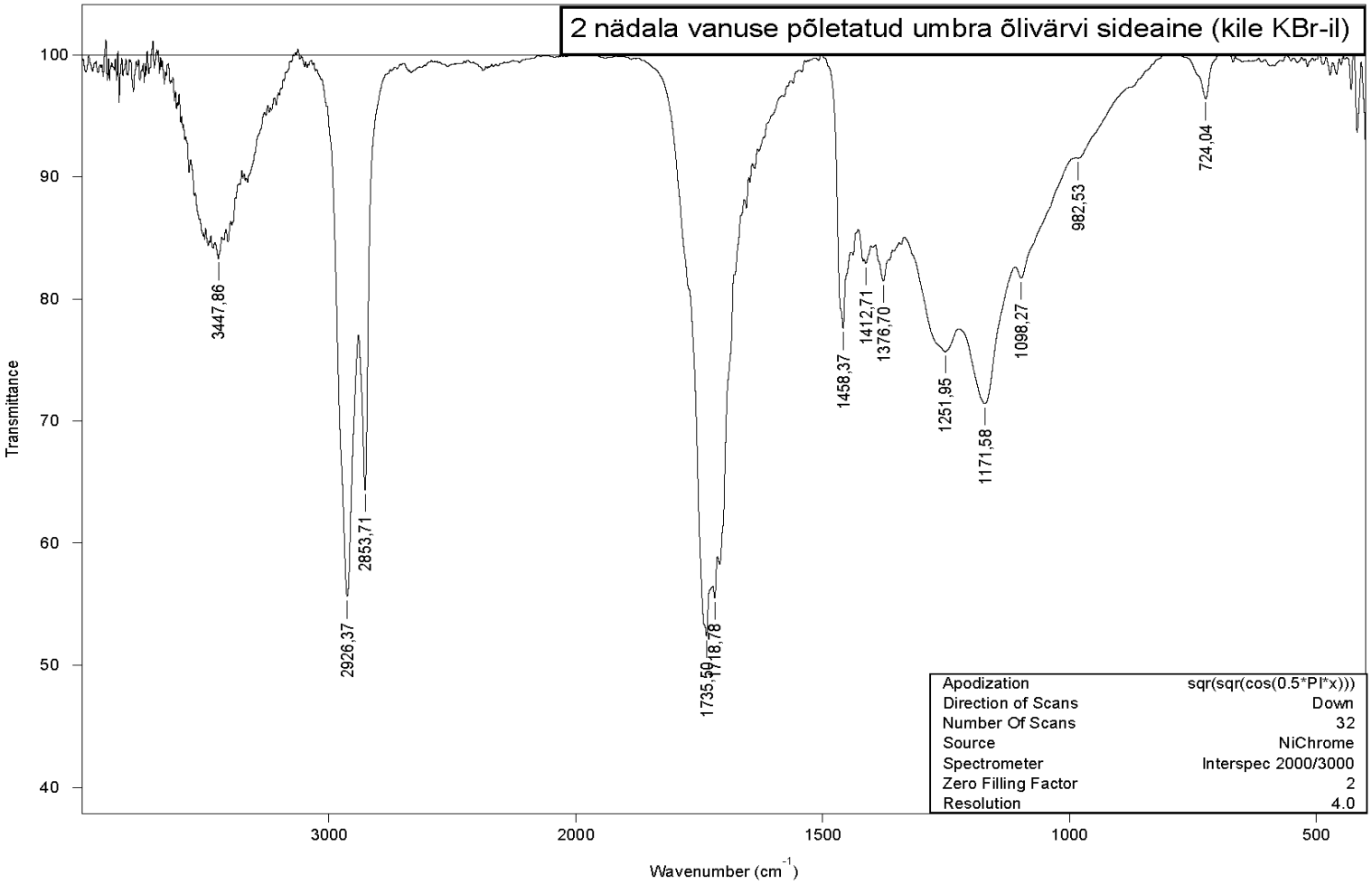
LISA 17


30 nädalat vana puhastatud linaseemneõli IR spekter/ KBr tablett
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3464.57
2928.94
2856.28
1732.93
1713.64
1462.86
1415.92
1378.63
1248.10
1174.79
1096.99
975.46
725.32
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

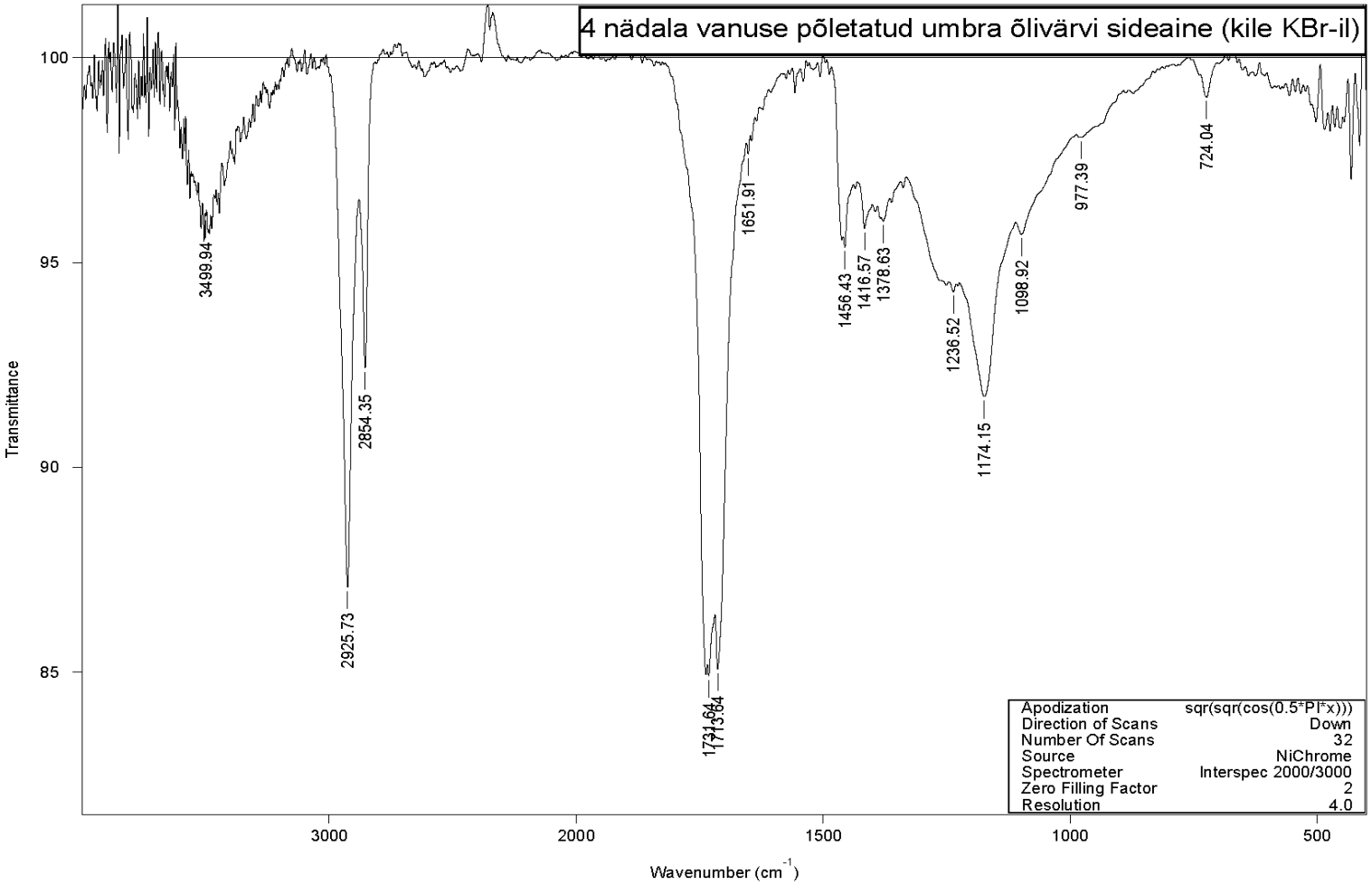
LISA 18


1 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3451.71
2925.73
2853.71
1740.65
1718.78
1653.84
1458.36
1417.85
1376.06
1246.17
1167.72
1098.27
982.53
723.39
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

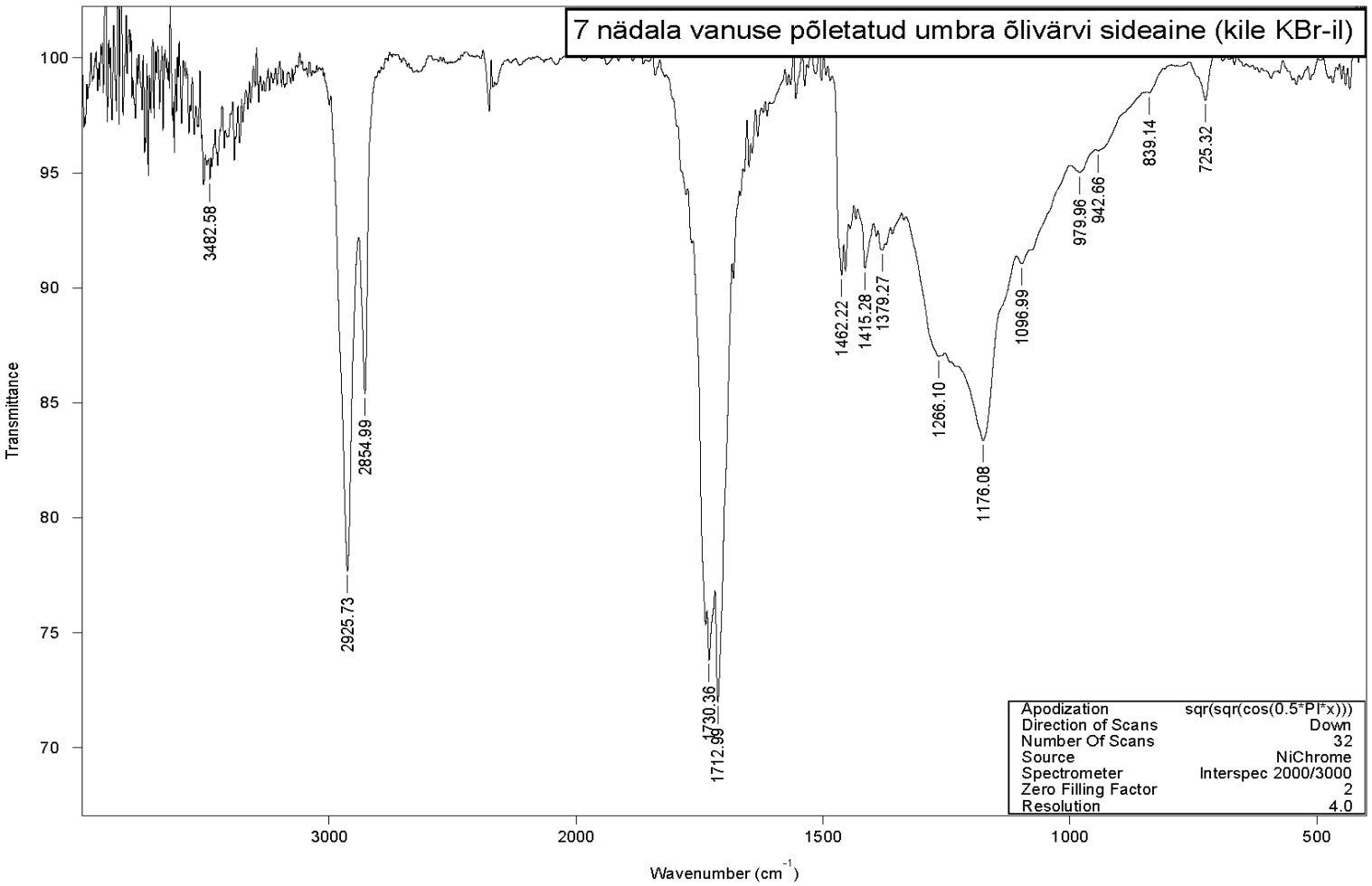
LISA 19


2 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
40
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3447,86
2926,37
2853,71
1735,59
1718,78
1458,37
1412,71
1376,70
1251,95
1171,58
1098,27
982,53
724,04
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

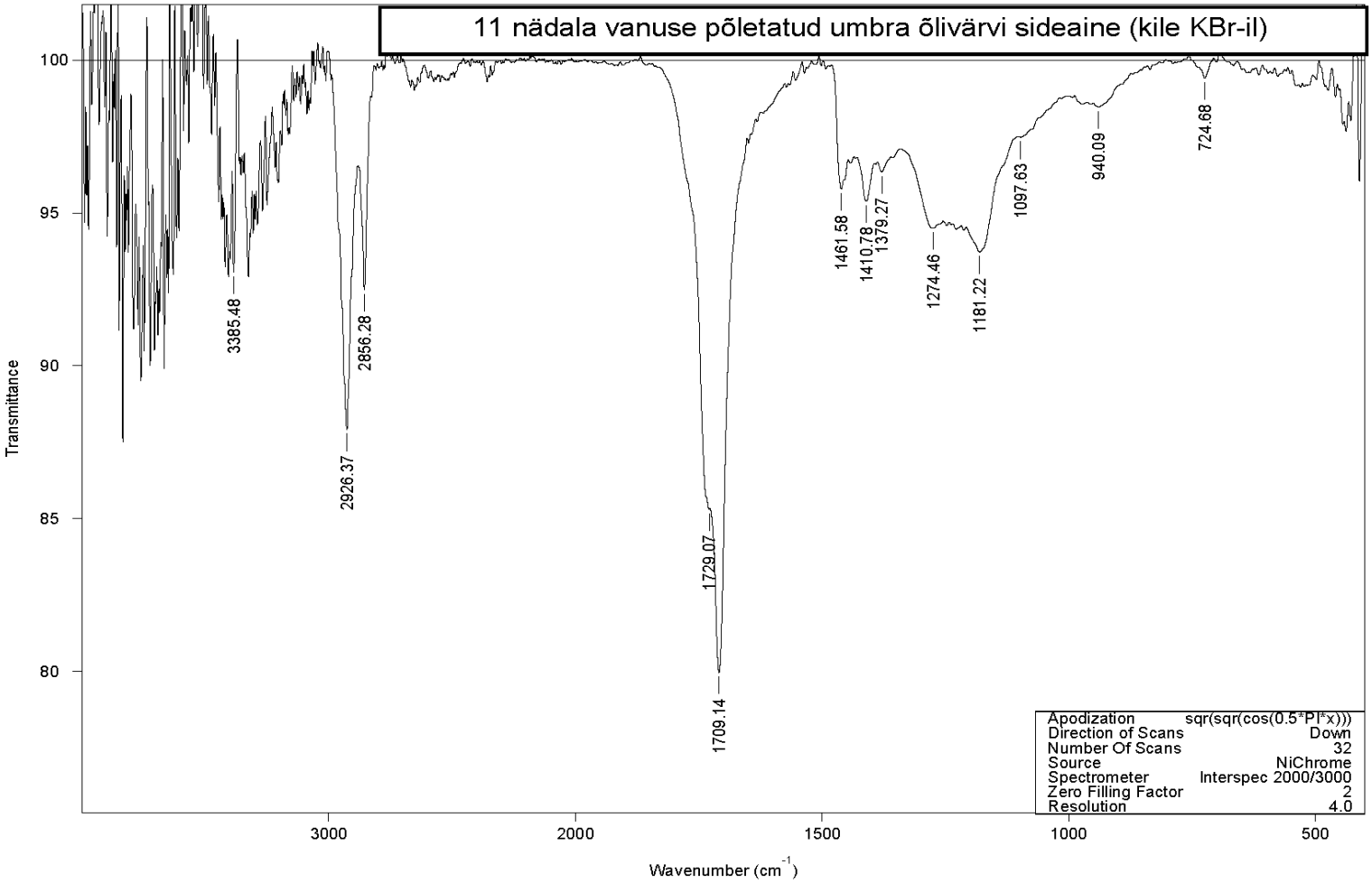
LISA 20


4 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
3499.94
2925.73
2854.35
1731.64
1713.84
1651.91
1456.43
1416.57
1378.63
1236.52
1174.15
1098.92
977.39
724.04
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

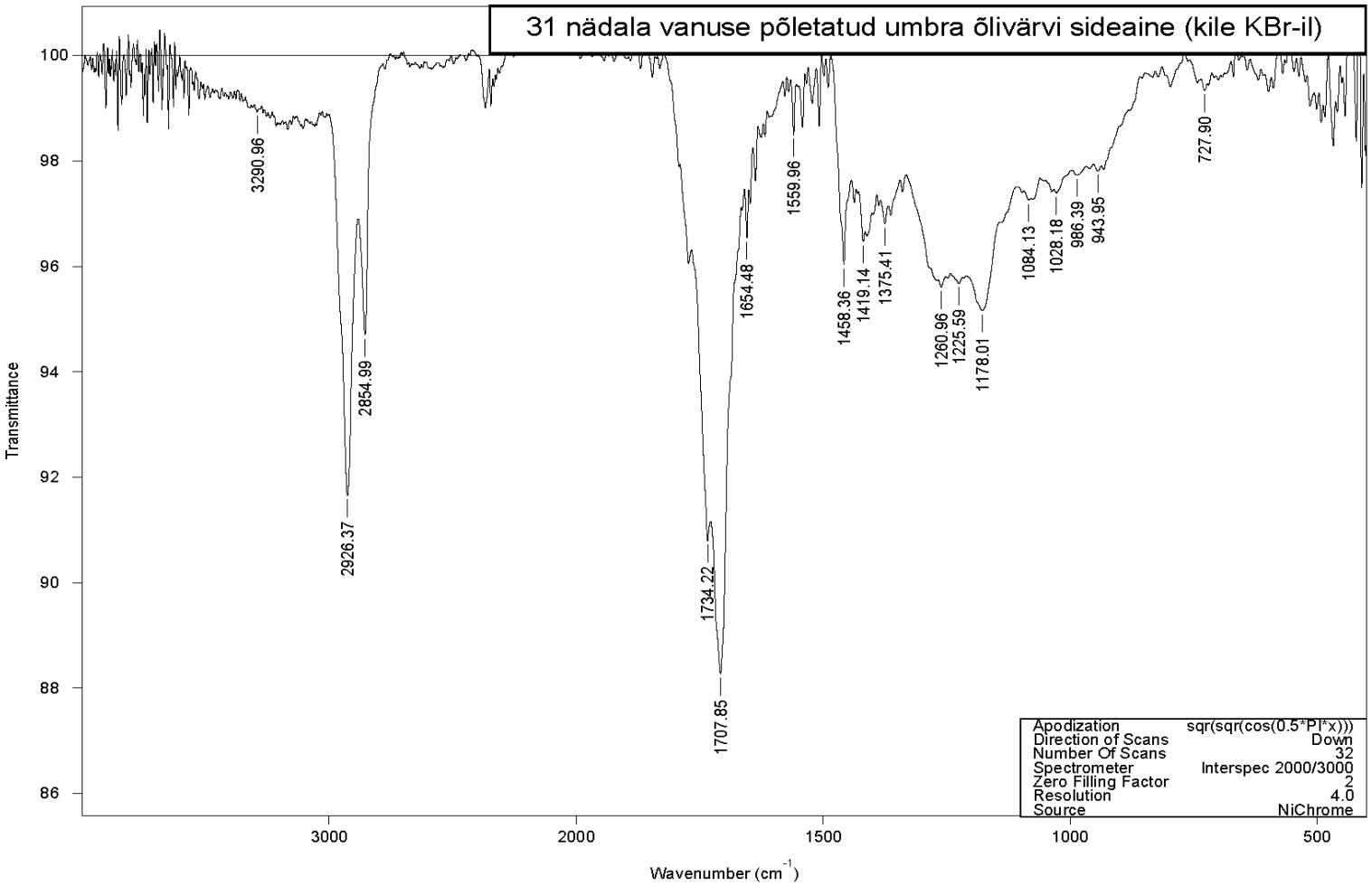
LISA 21


7 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
80
75
70
3482.58
2925.73
2854.99
1730.36
1712.99
1462.22
1415.28
1379.27
1266.10
1176.08
1096.99
979.96
942.66
839.14
725.32
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

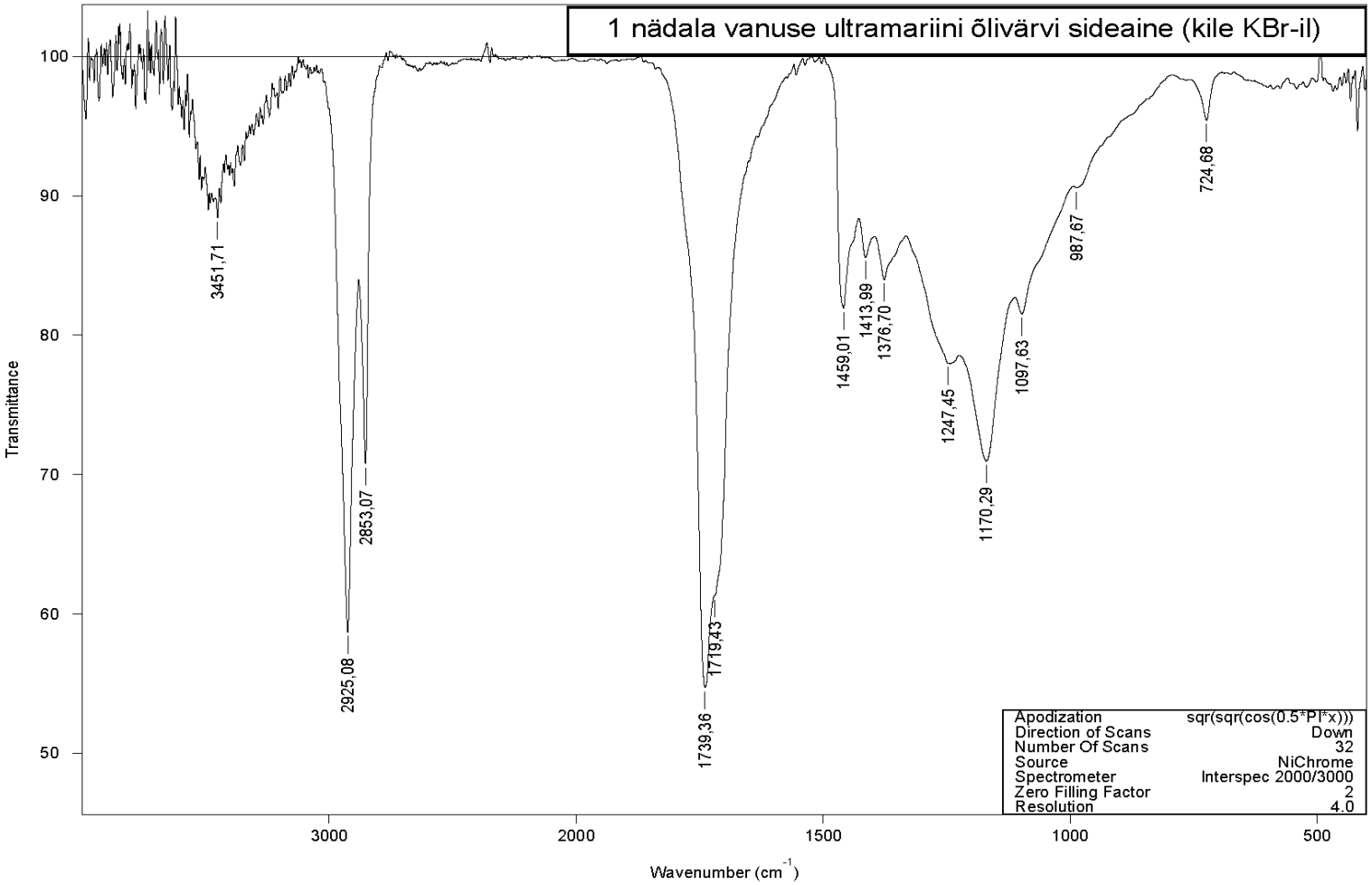
LISA 22


11 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
80
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3385.48
2926.37
2856.28
1729.07
1709.14
1461.58
1410.78
1379.27
1274.46
1181.22
1097.63
940.09
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

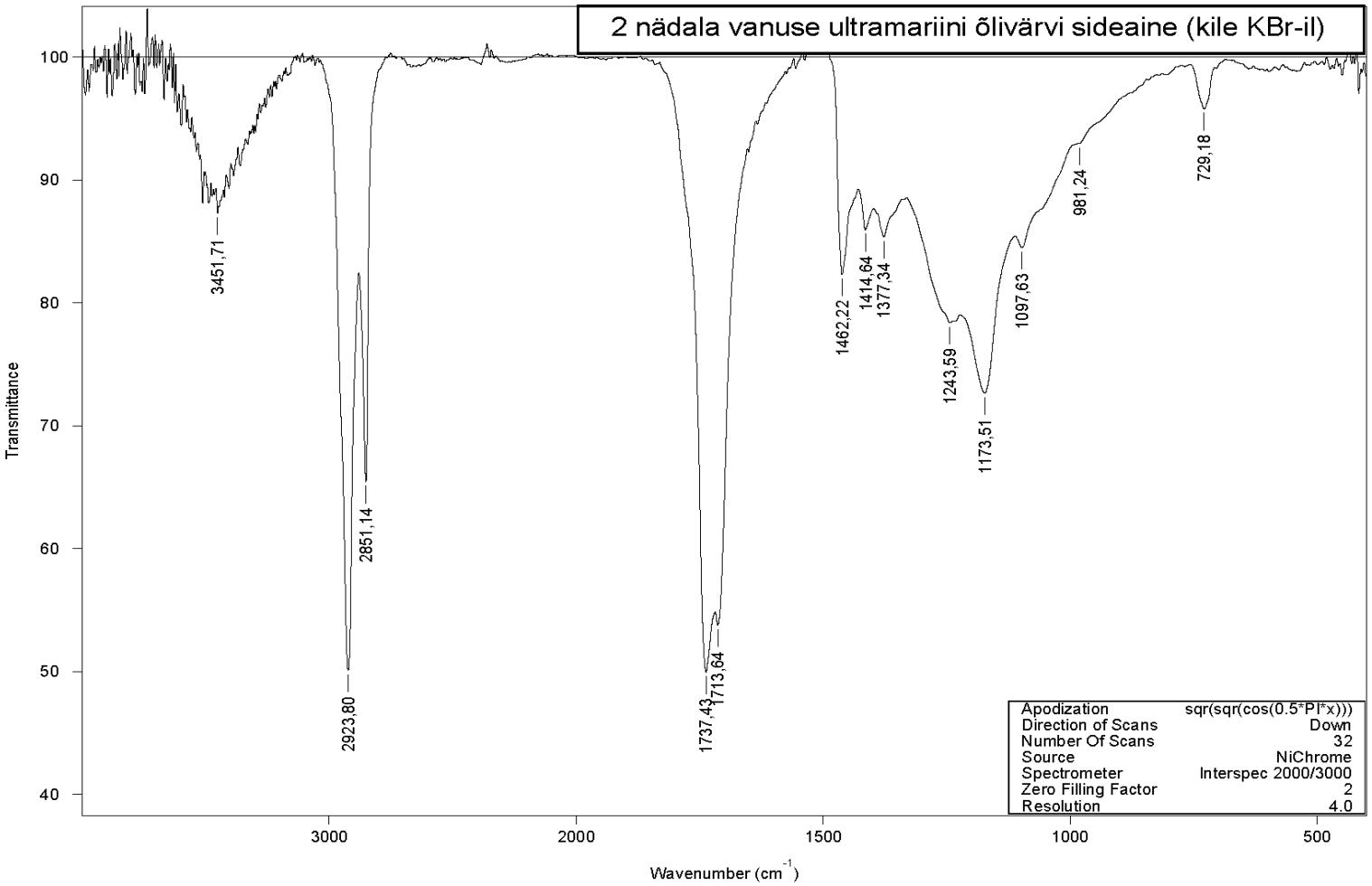
LISA 23


31 nädala vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
98
96
94
92
90
88
86
3290.96
2926.37
2854.99
1734.22
1707.85
1654.48
1559.96
1458.36
1419.14
1375.41
1260.96
1225.59
1178.01
1084.13
1028.18
986.39
943.95
727.90
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

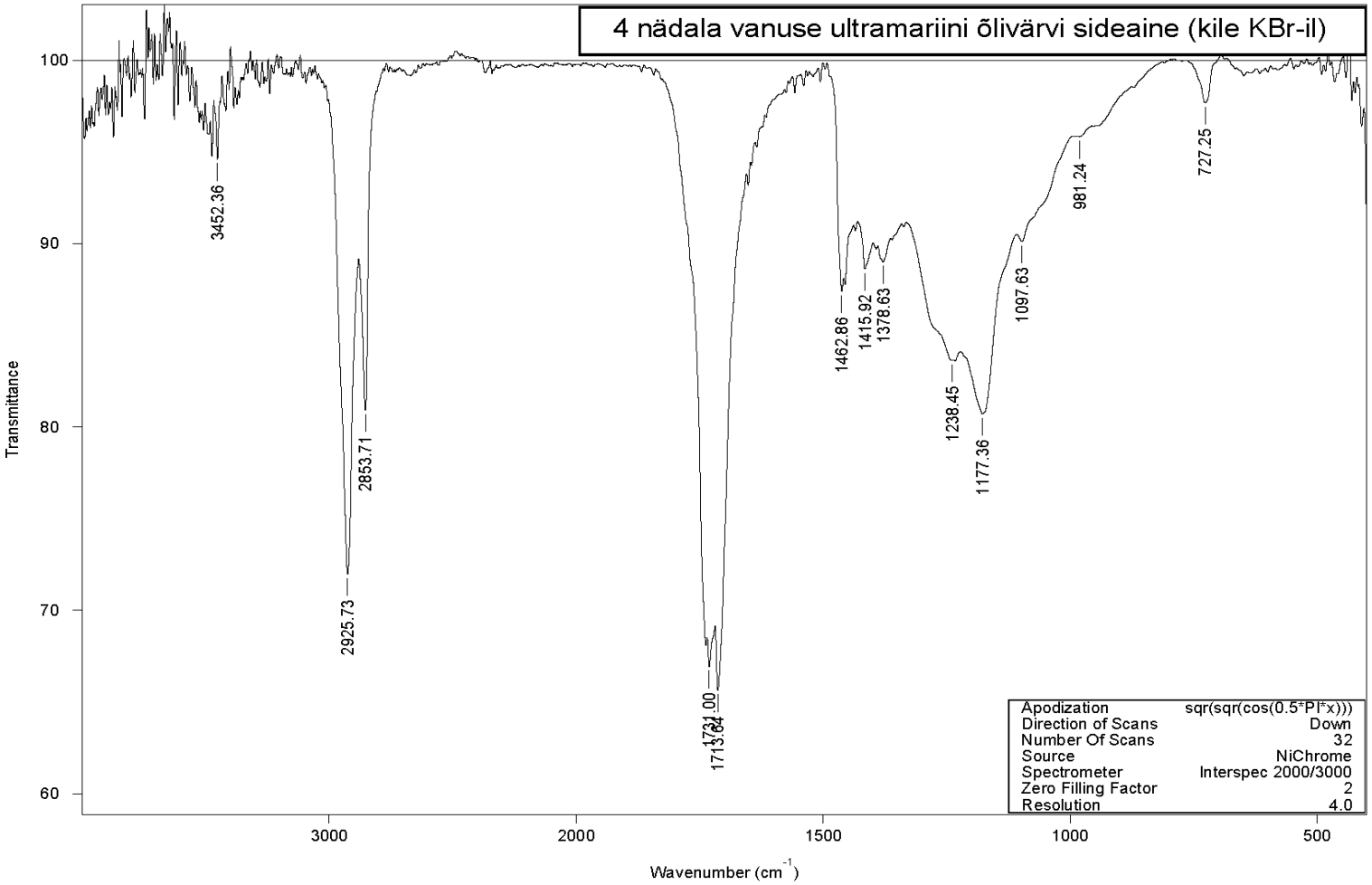
LISA 24


1 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3451,71
2925,08
2853,07
1739,36
1719,43
1459,01
1413,99
1376,70
1247,45
1170,29
1097,63
987,67
724,68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

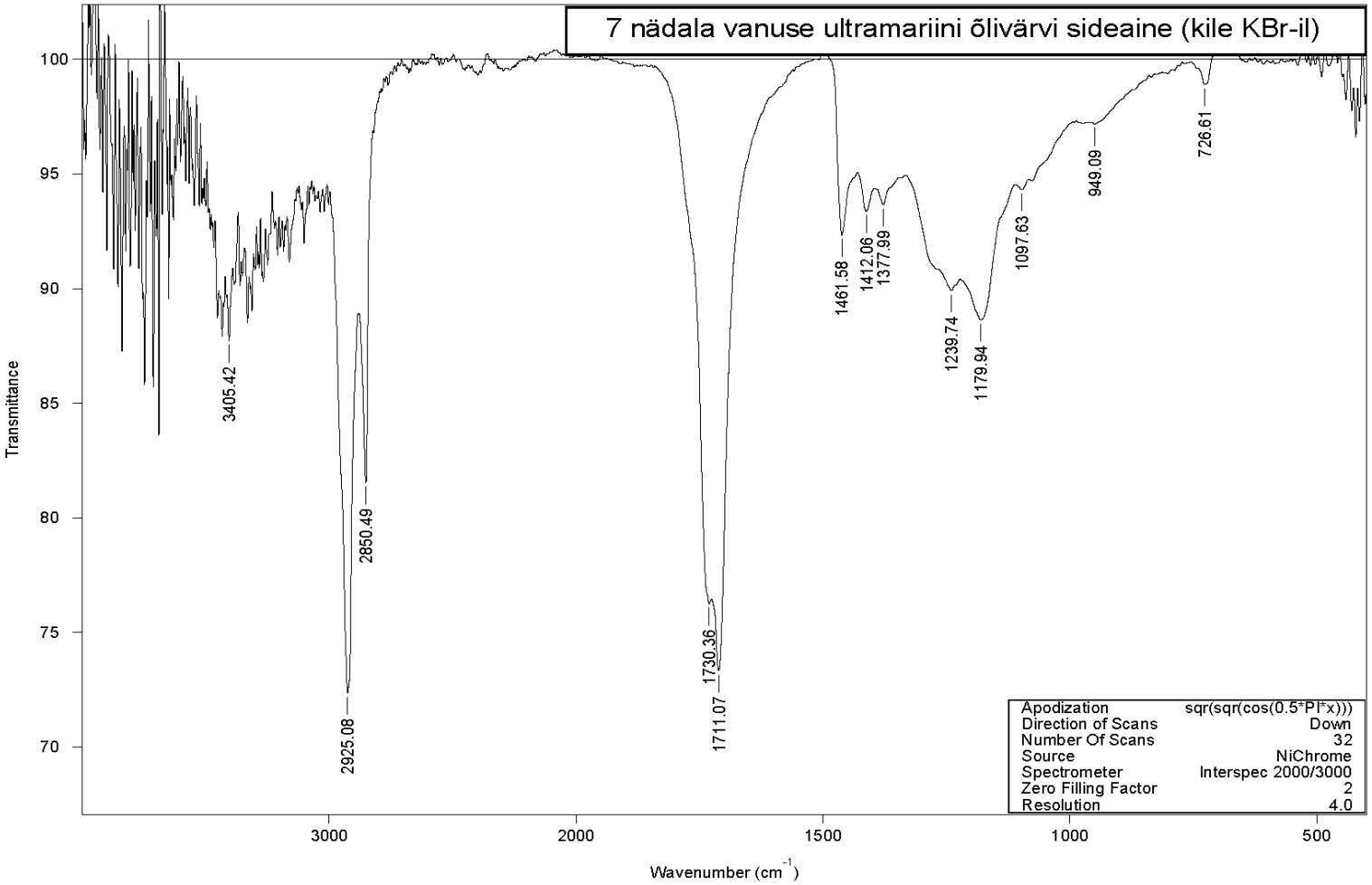
LISA 25


2 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
40
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3451,71
2923,80
2851,14
1737,43
1713,64
1462,22
1414,64
1377,34
1243,59
1173,51
1097,63
981,24
729,18
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

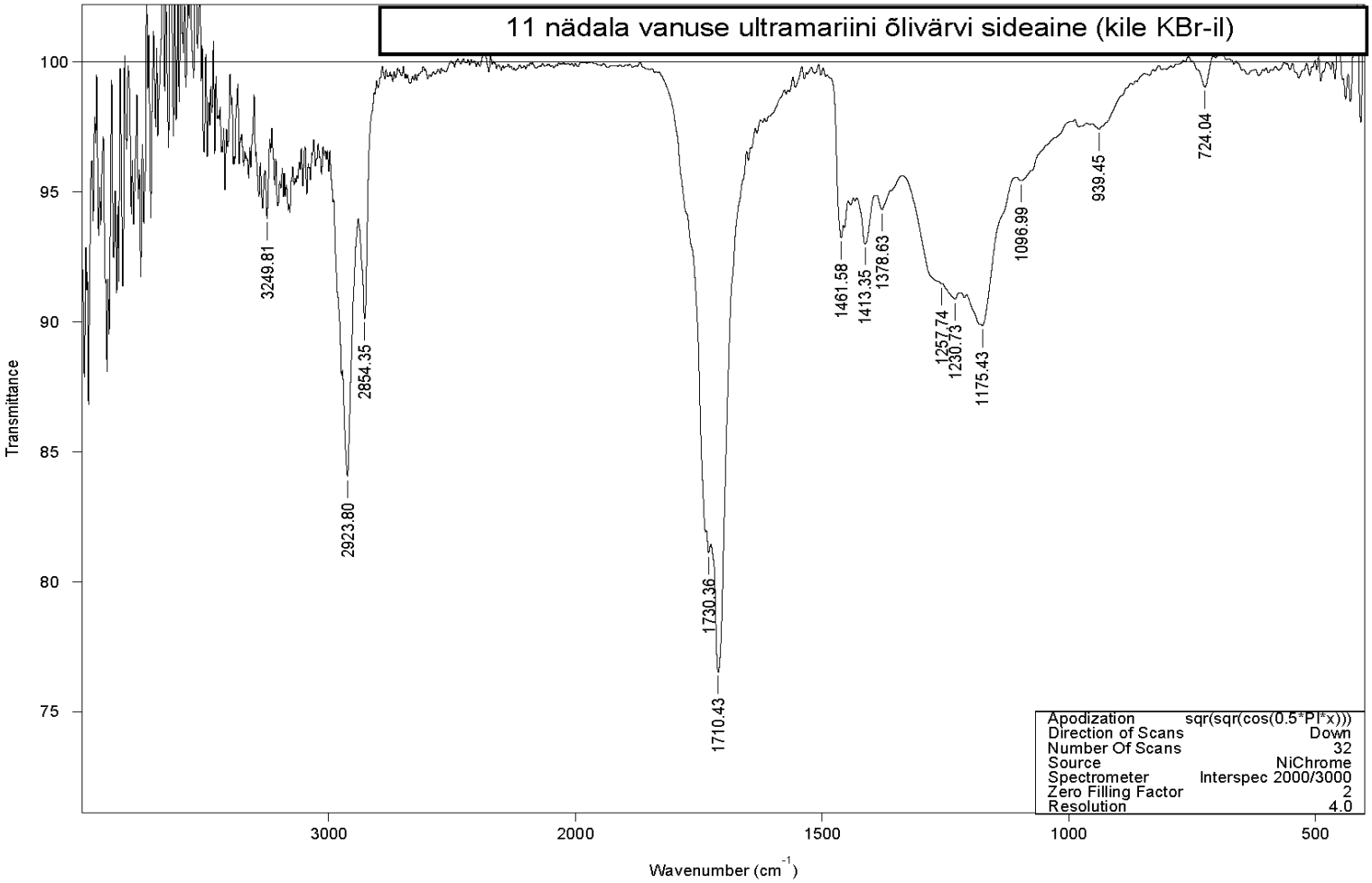
LISA 26


4 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3452.36
2925.73
2853.71
1731.00
1713.64
1462.86
1415.92
1378.63
1238.45
1177.36
1097.63
981.24
727.25
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

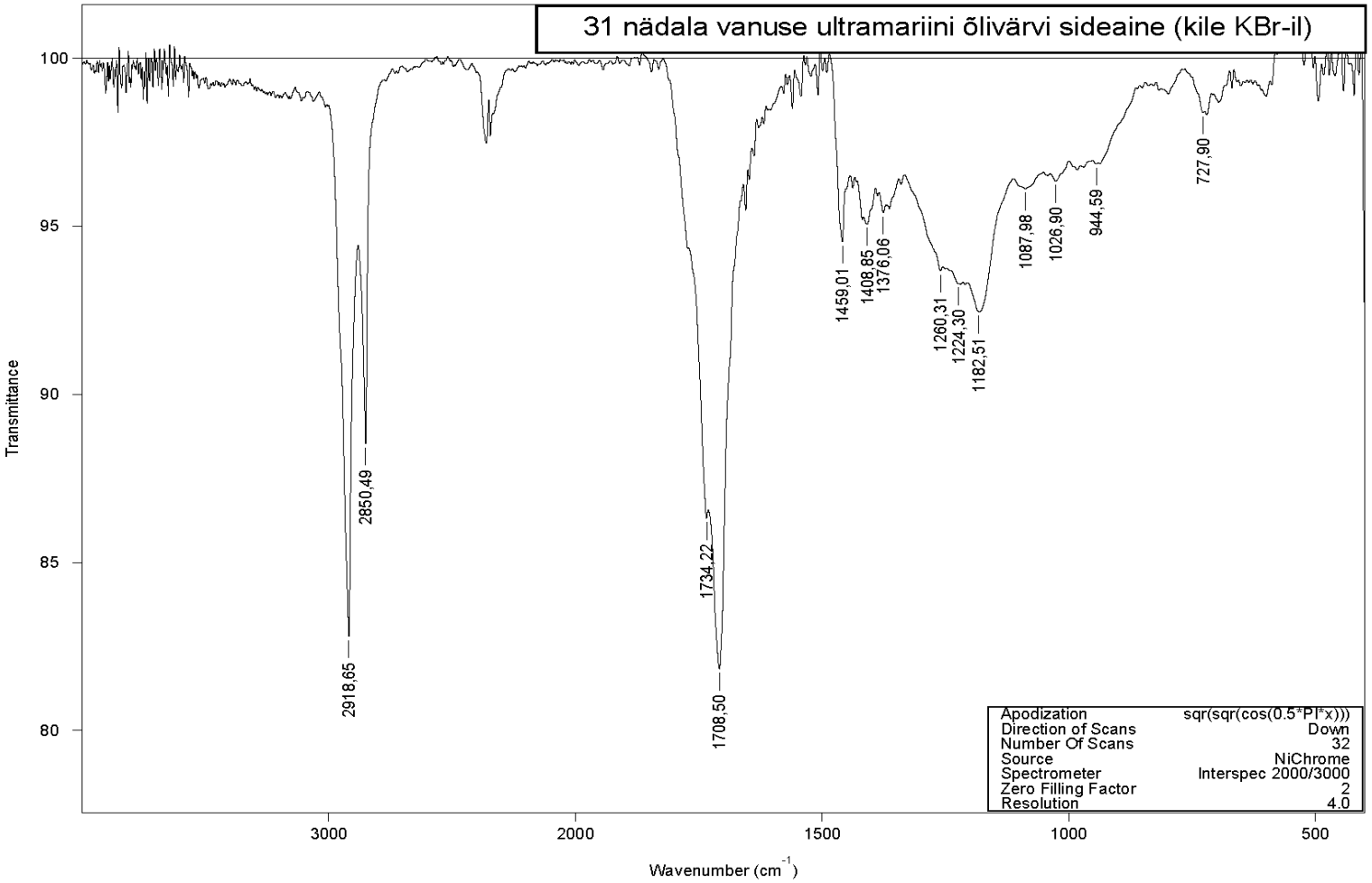
LISA 27


7 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
80
75
70
3405.42
2925.08
2850.49
1730.36
1711.07
1461.58
1412.06
1377.99
1239.74
1179.94
1097.63
949.09
726.61
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

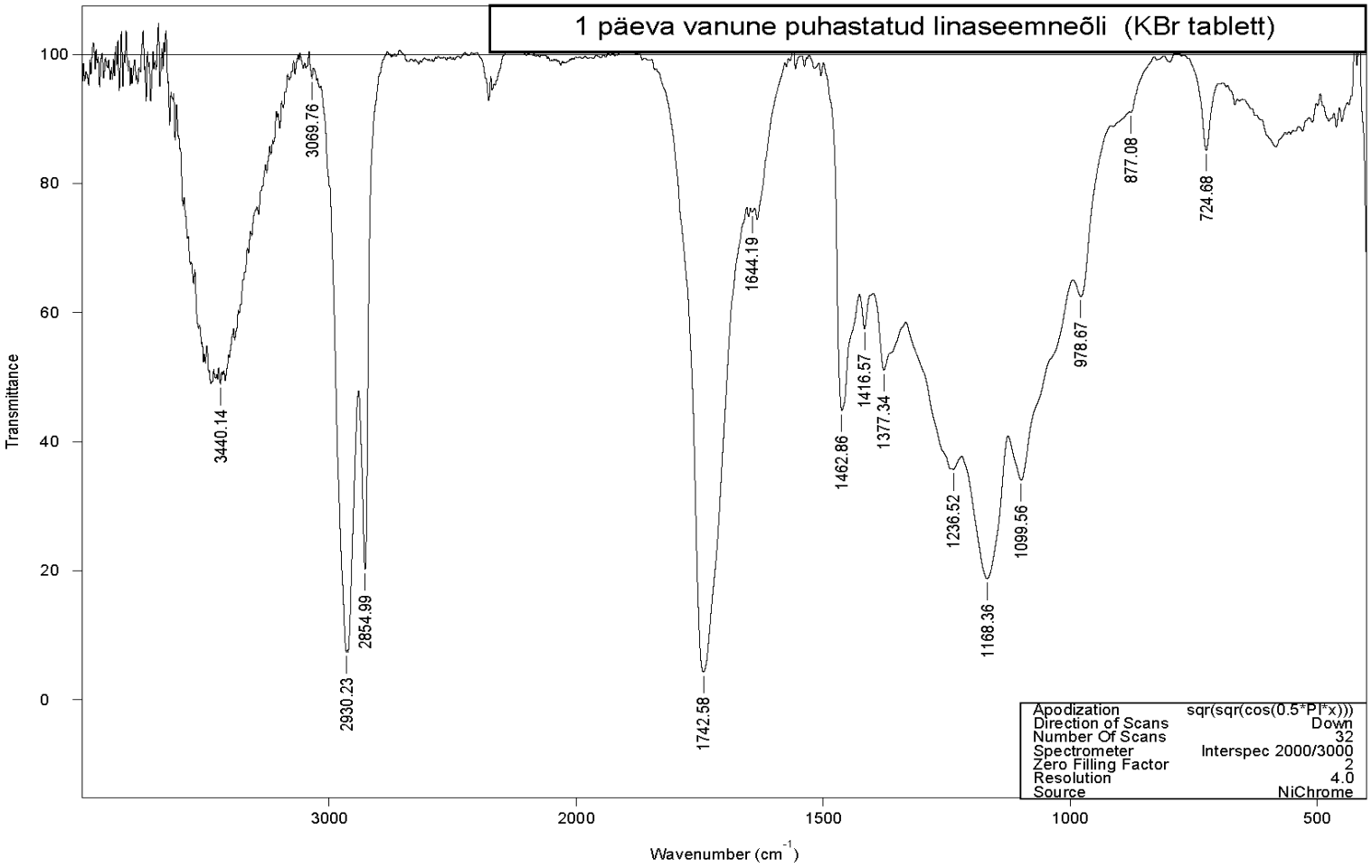
LISA 28


11 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
80
75
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3249.81
2923.80
2854.35
1730.36
1710.43
1461.58
1413.35
1378.63
1257.74
1230.73
1175.43
1096.99
939.45
724.04
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

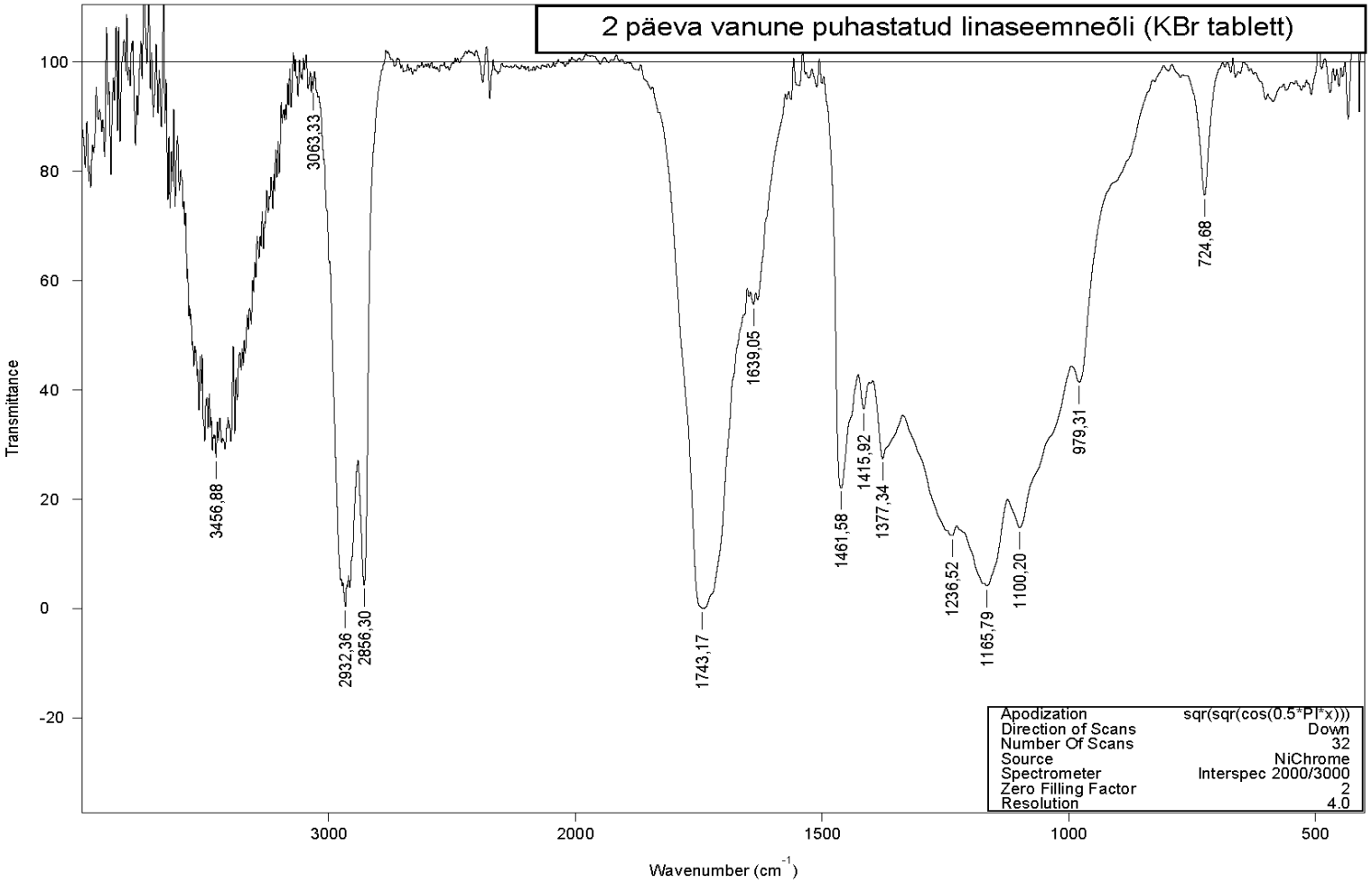
LISA 29


31 nädala vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
95
90
85
80
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
2918,65
2850,49
1734,22
1708,50
1459,01
1408,85
1376,06
1260,31
1224,30
1182,51
1087,98
1026,90
944,59
727,90
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

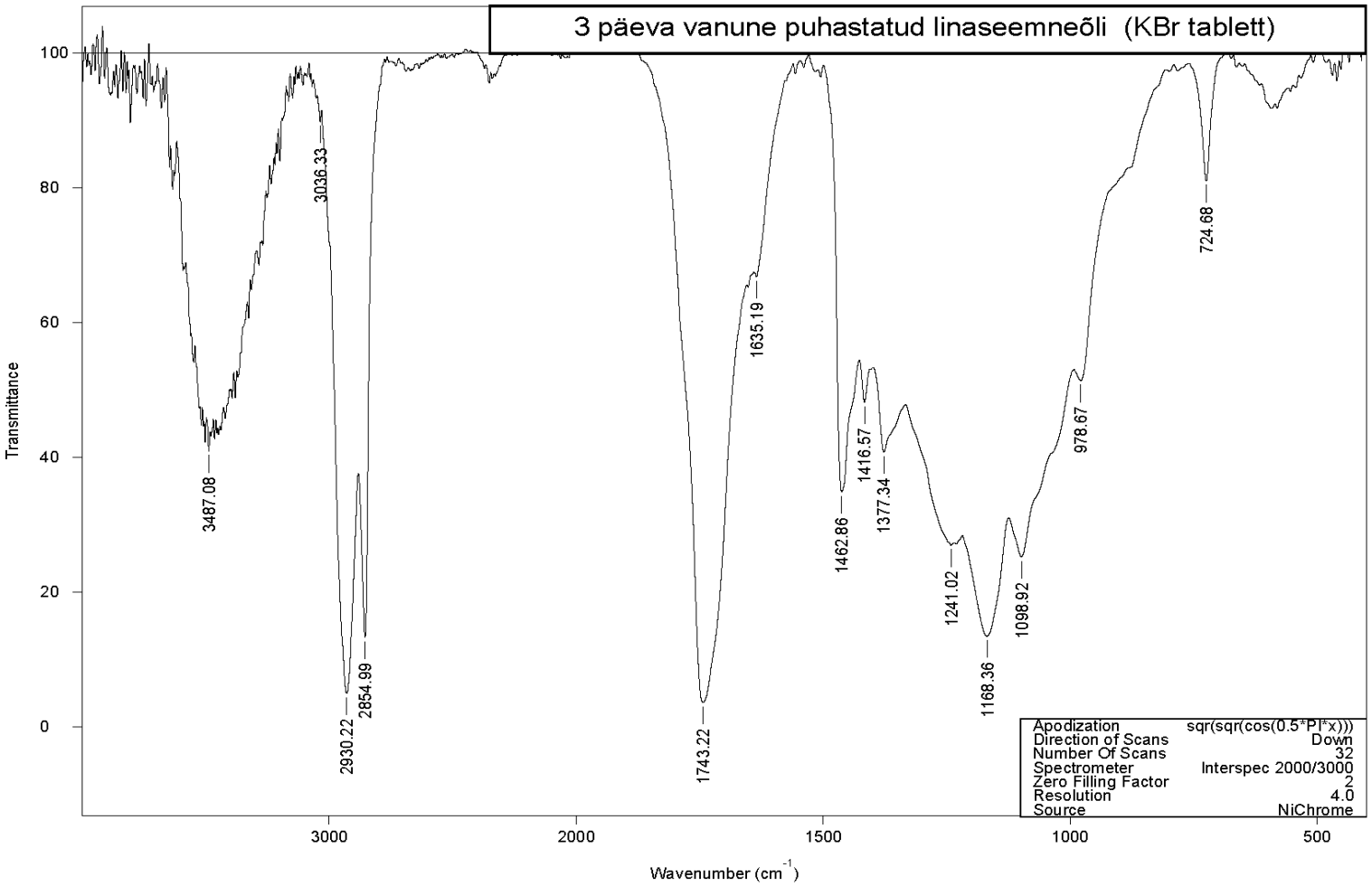
LISA 30


1 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
3440.14
3069.76
2930.23
2854.99
1742.58
1644.19
1462.86
1416.57
1377.34
1236.52
1168.36
1099.56
978.67
877.08
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

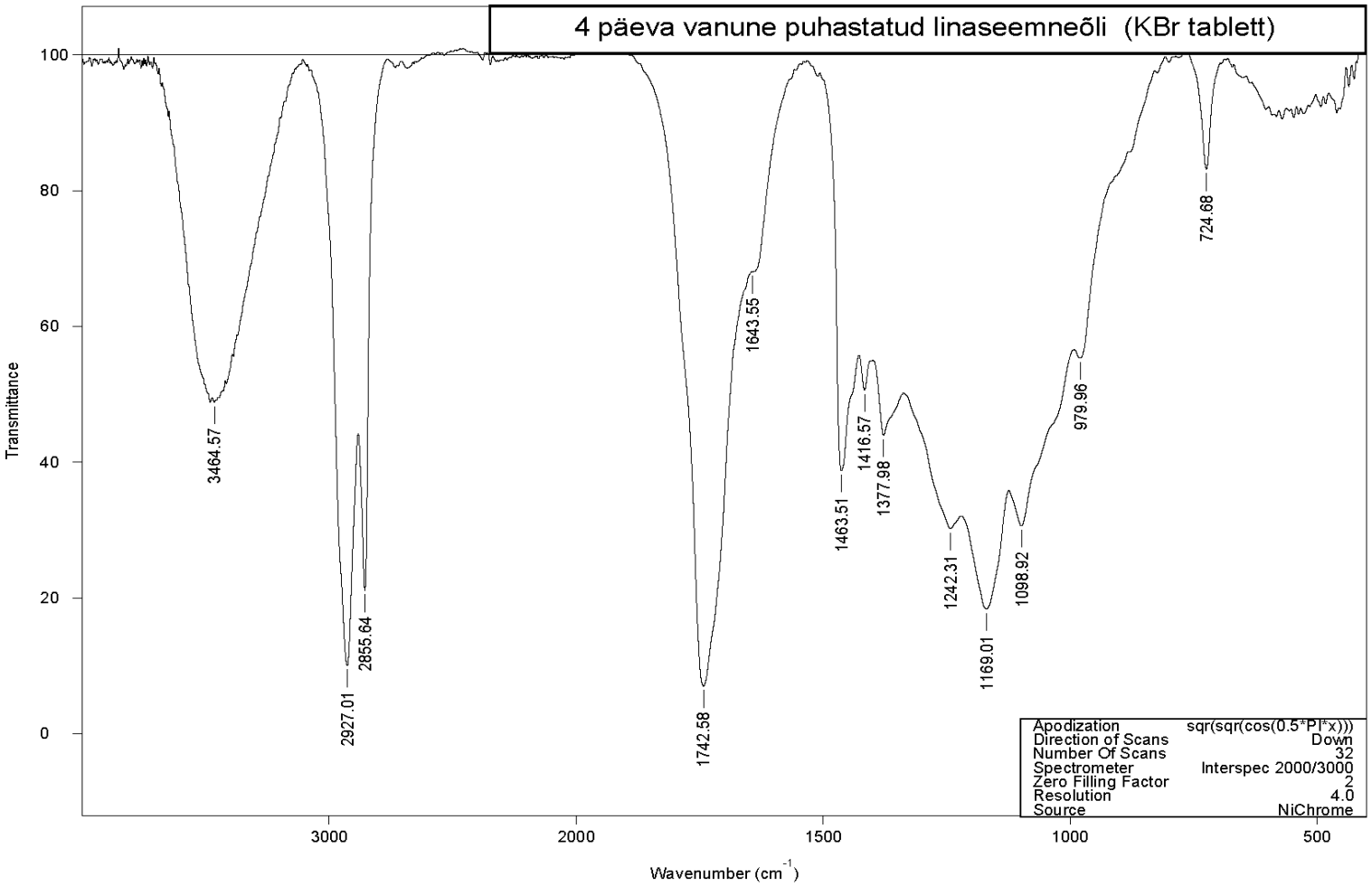
LISA 31


2 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
-20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3456,88
3063,33
2932,36
2856,30
1743,17
1639,05
1461,58
1415,92
1377,34
1236,52
1165,79
1100,20
979,31
724,68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0

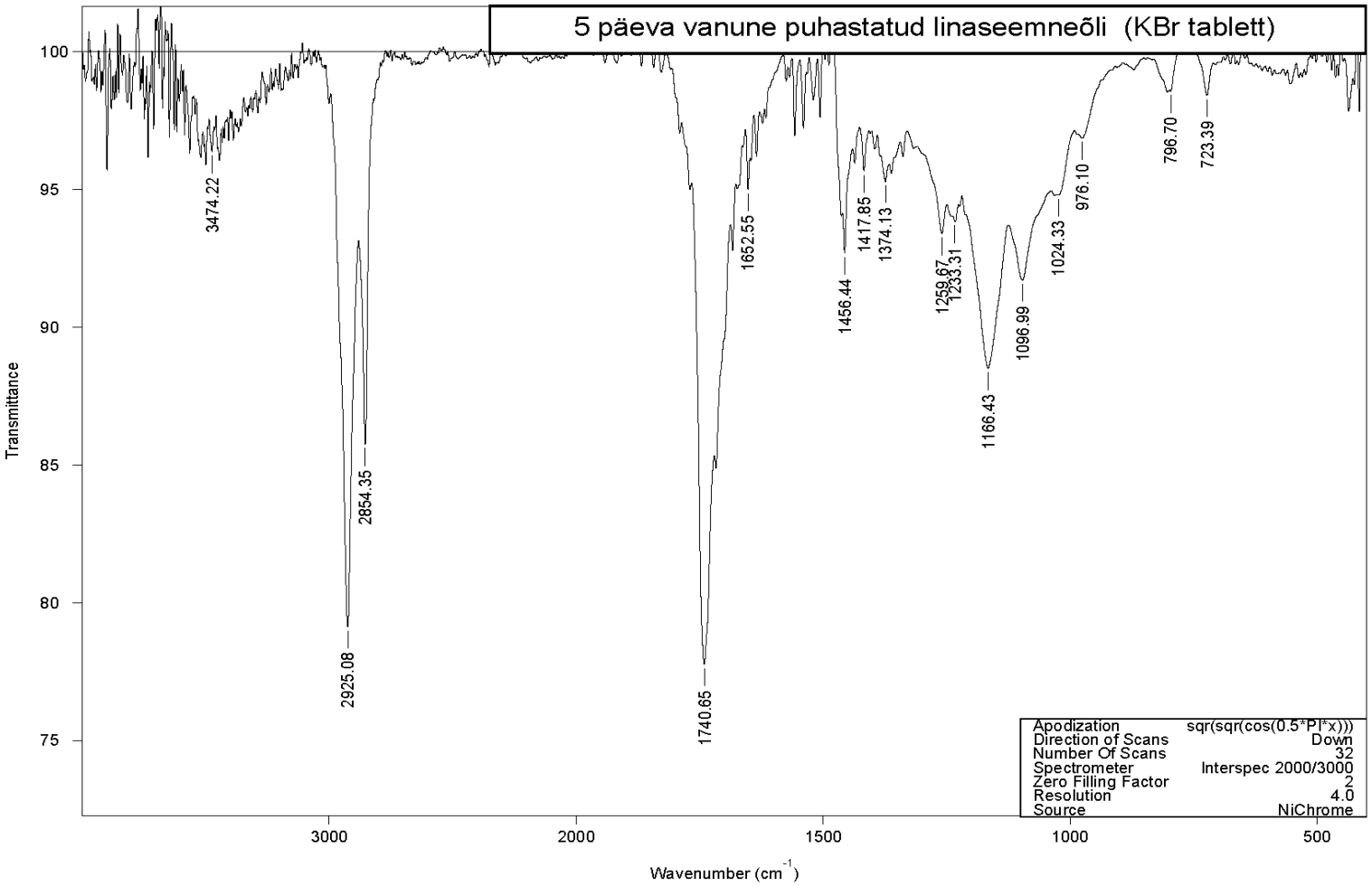
LISA 32


3 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3487.08
3036.33
2930.22
2854.99
1743.22
1635.19
1462.86
1416.57
1377.34
1241.02
1168.36
1098.92
978.67
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

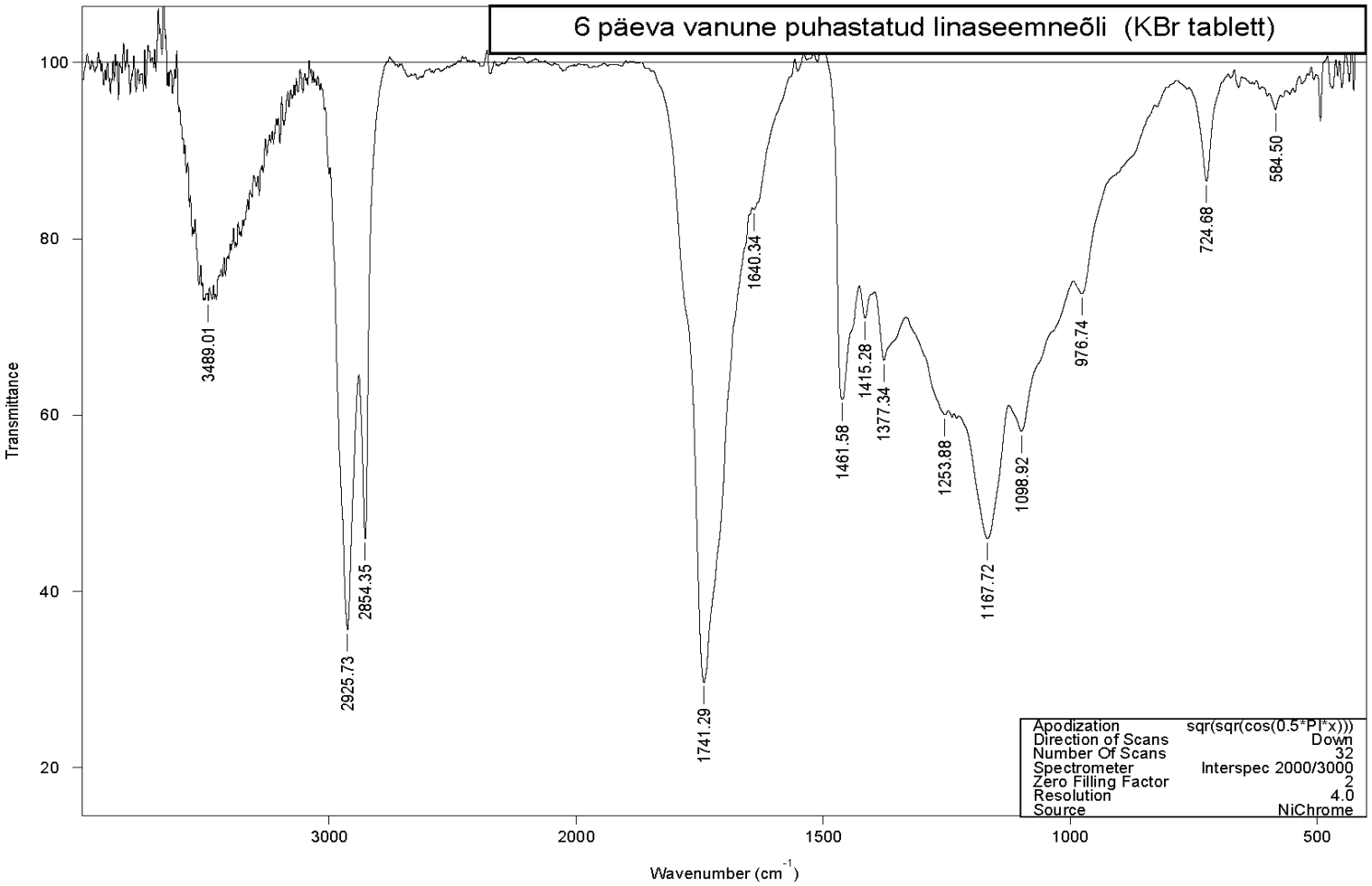
LISA 33


4 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
3464.57
2927.01
2855.64
1742.58
1643.55
1463.51
1416.57
1377.98
1242.31
1169.01
1098.92
979.96
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

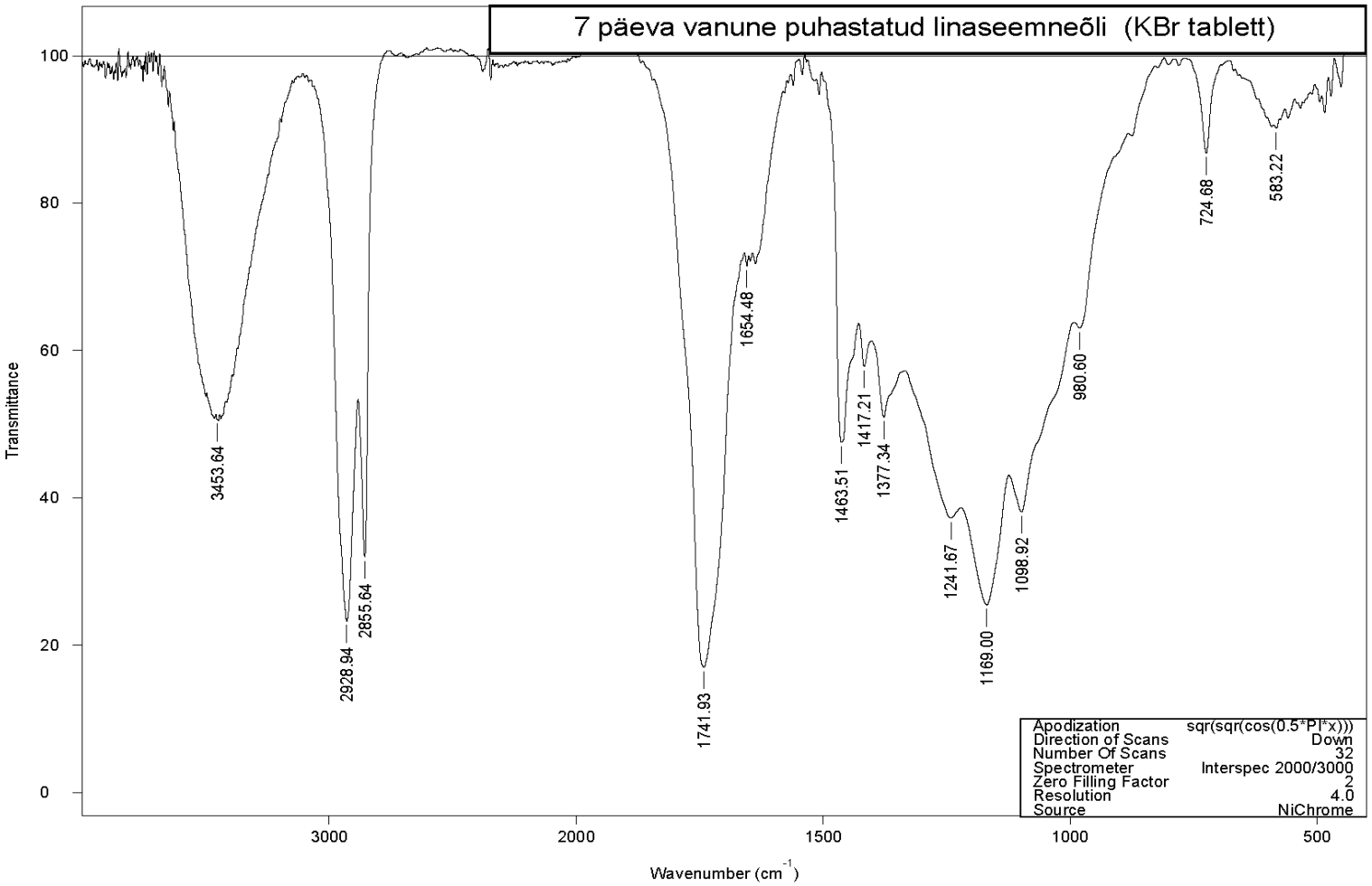
LISA 34


5 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
100
95
90
85
80
75
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3474.22
2925.08
2854.35
1740.65
1652.55
1456.44
1417.85
1374.13
1259.67
1233.31
1166.43
1096.99
1024.33
976.10
796.70
723.39
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

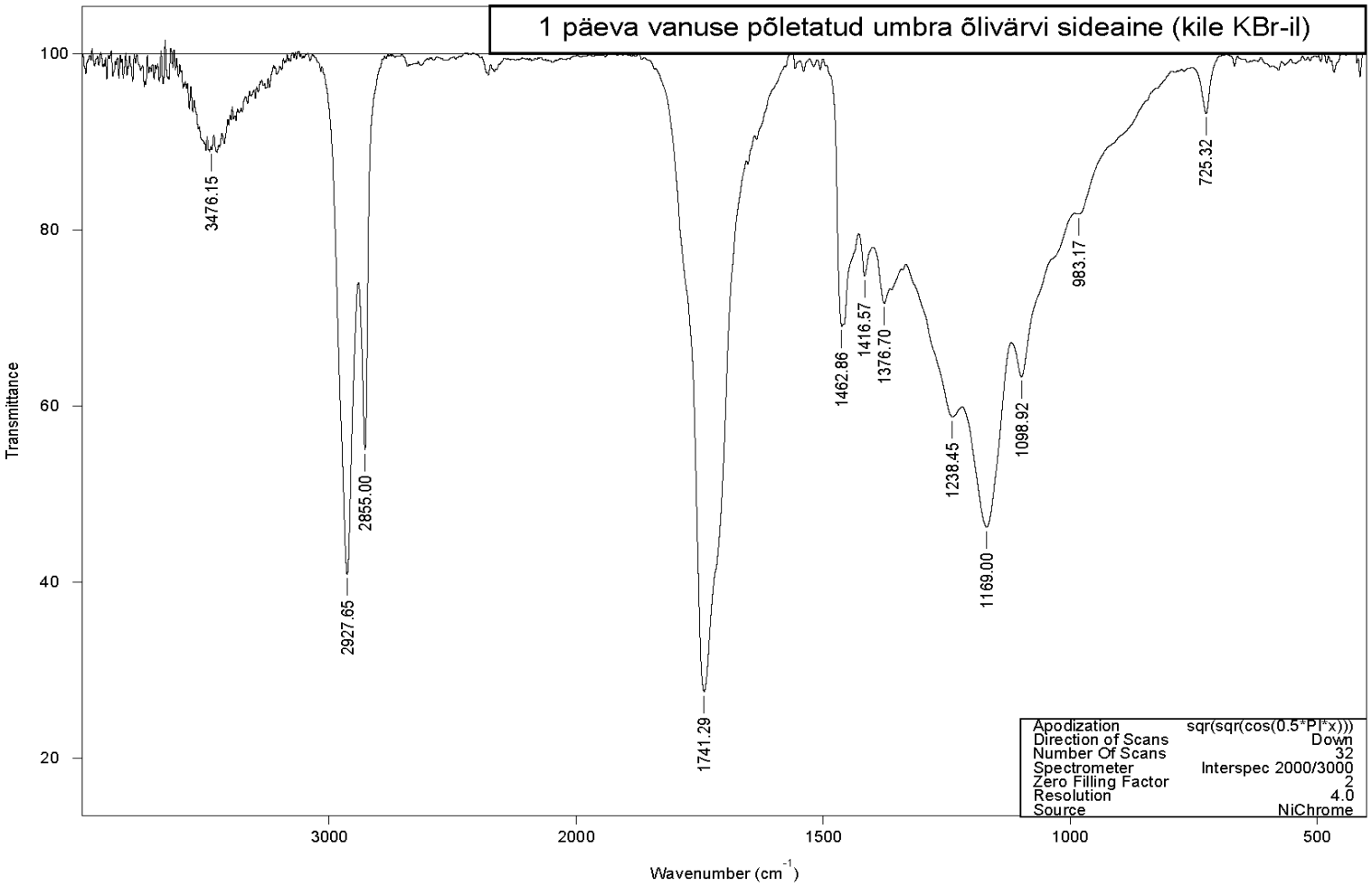
LISA 35


6 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3489.01
2925.73
2854.35
1741.29
1640.34
1461.58
1415.28
1377.34
1253.88
1167.72
1098.92
976.74
724.68
584.50
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

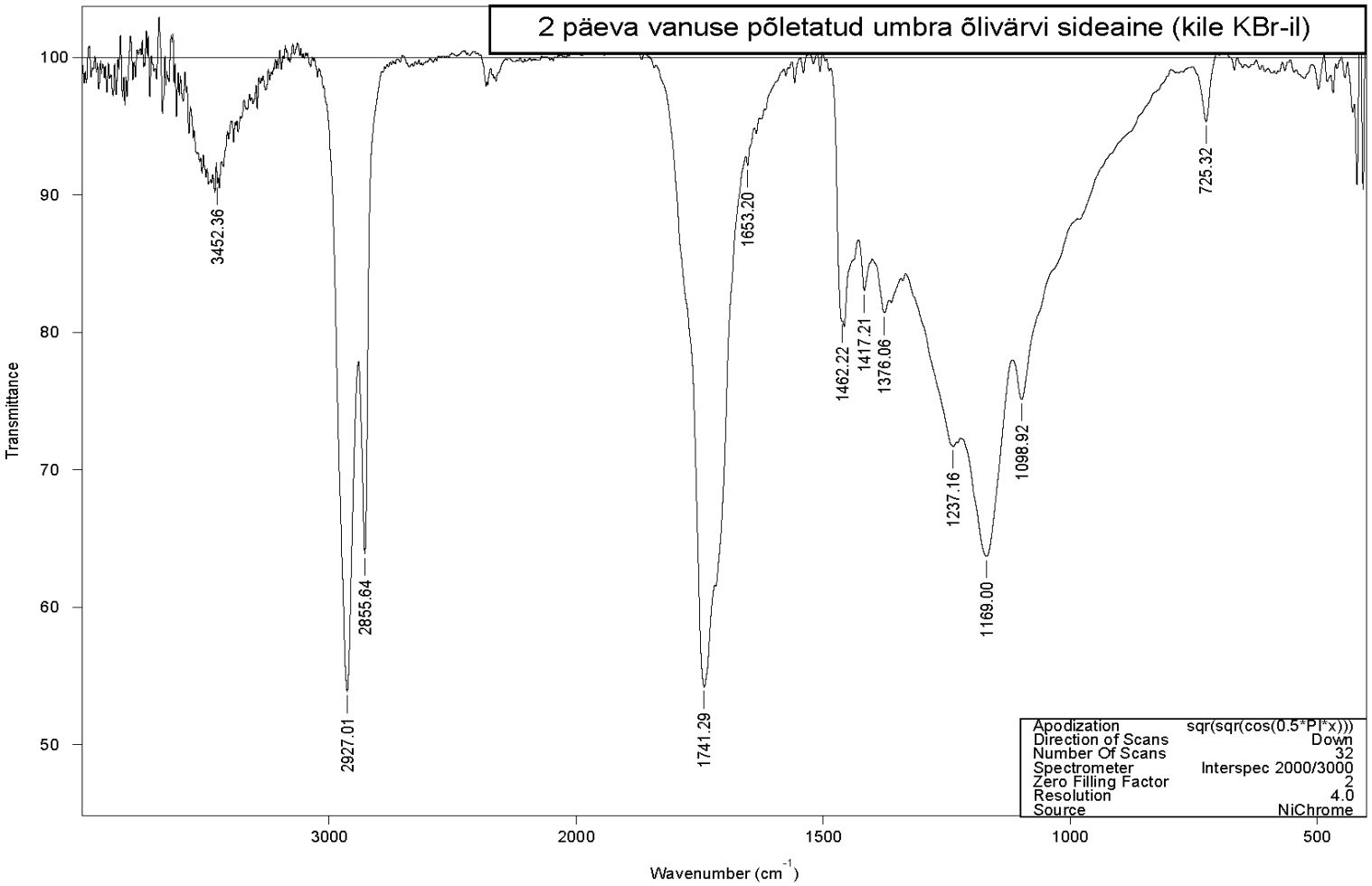
LISA 36


7 päeva vanune puhastatud linaseemneõli (KBr tablett)
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
3453.64
2928.94
2855.64
1741.93
1654.48
1463.51
1417.21
1377.34
1241.67
1169.00
1098.92
980.60
724.68
583.22
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

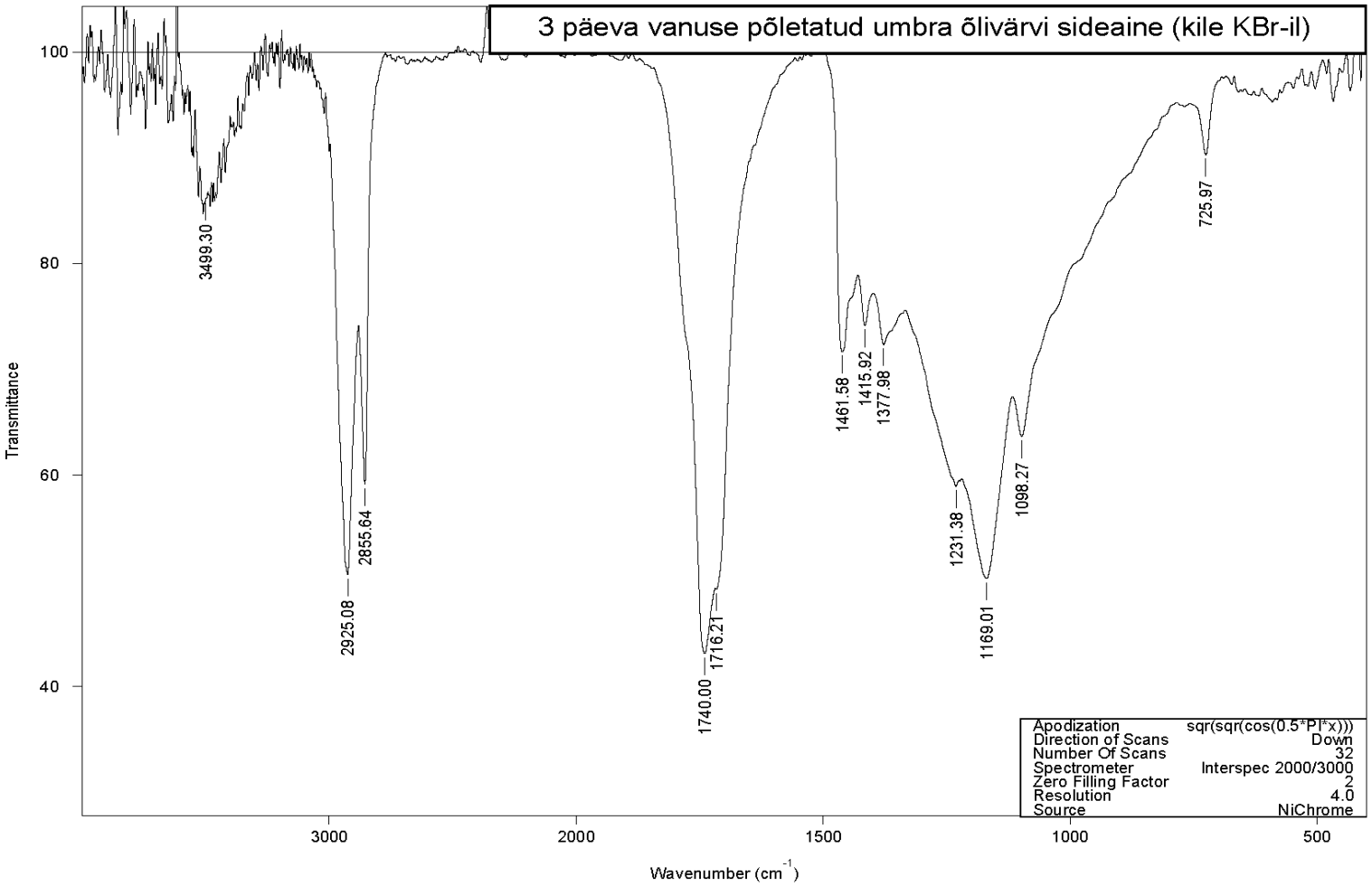
LISA 37


1 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3476.15
2927.65
2855.00
1741.29
1462.86
1416.57
1376.70
1238.45
1169.00
1098.92
983.17
725.32
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

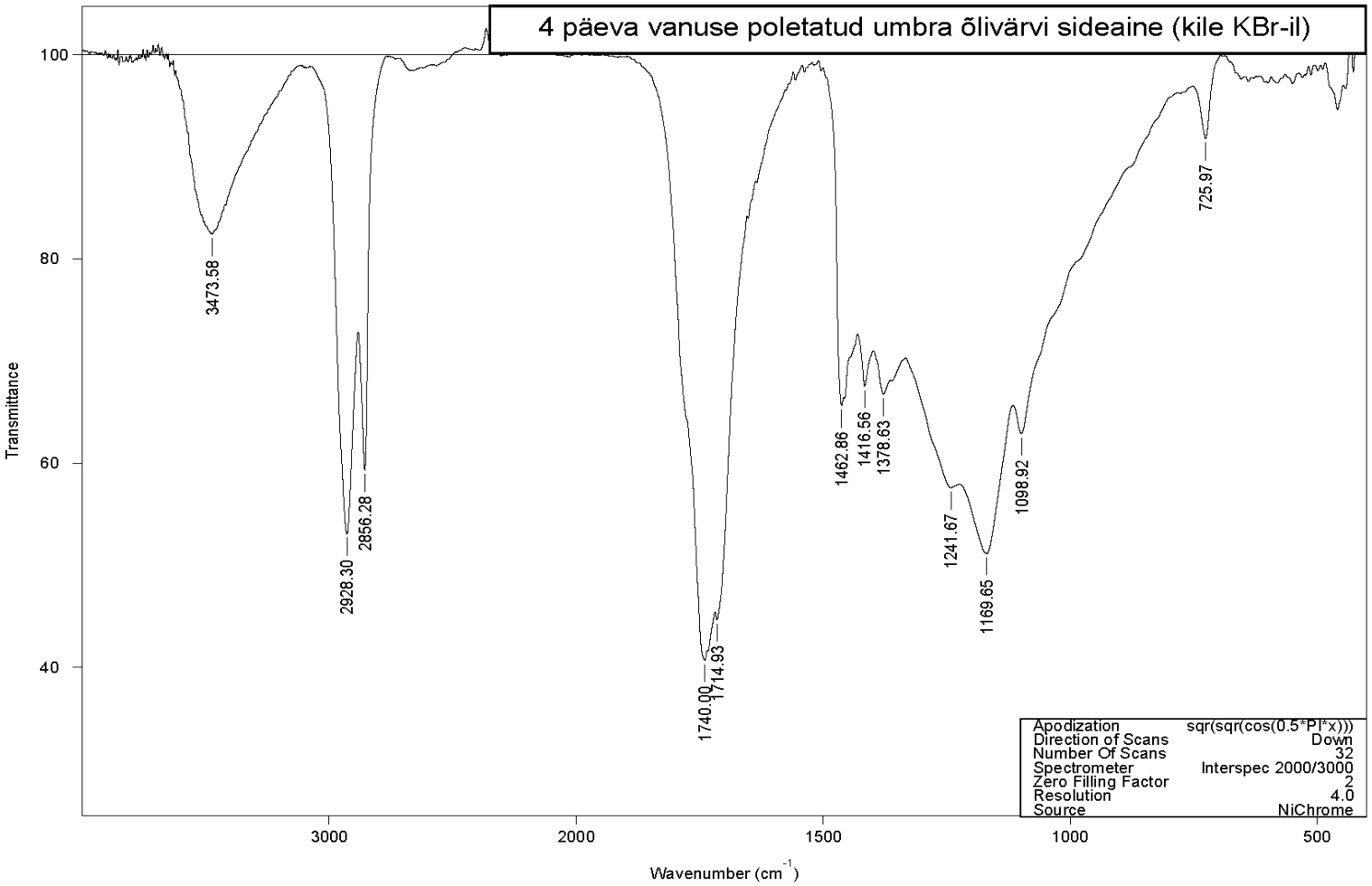
LISA 38


2 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3452.36
2927.01
2855.64
1741.29
1653.20
1462.22
1417.21
1376.06
1237.16
1169.00
1098.92
725.32
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

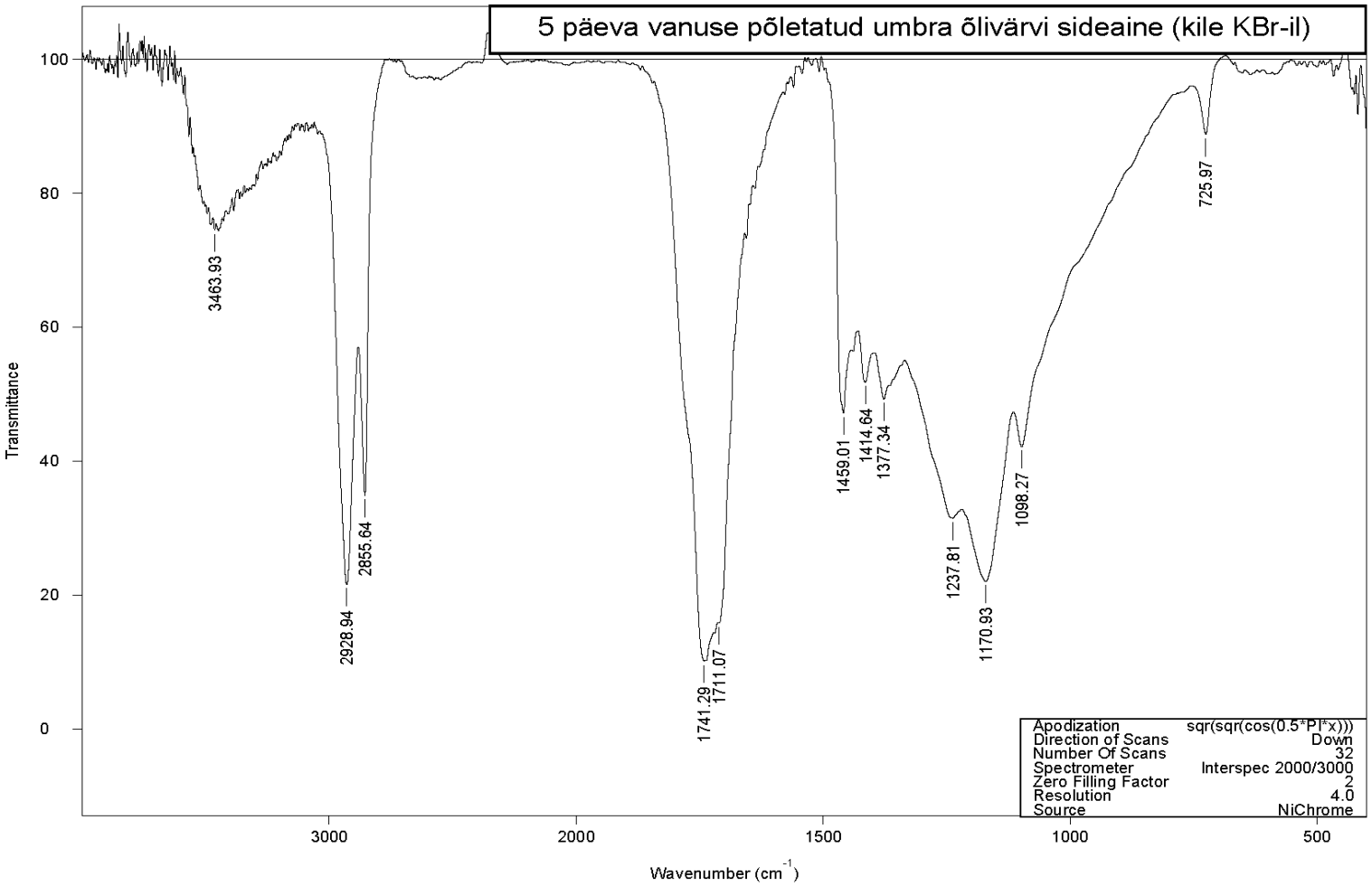
LISA 39


3 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
3499.30
2925.08
2855.64
1740.00
1716.21
1461.58
1415.92
1377.98
1231.38
1169.01
1098.27
725.97
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

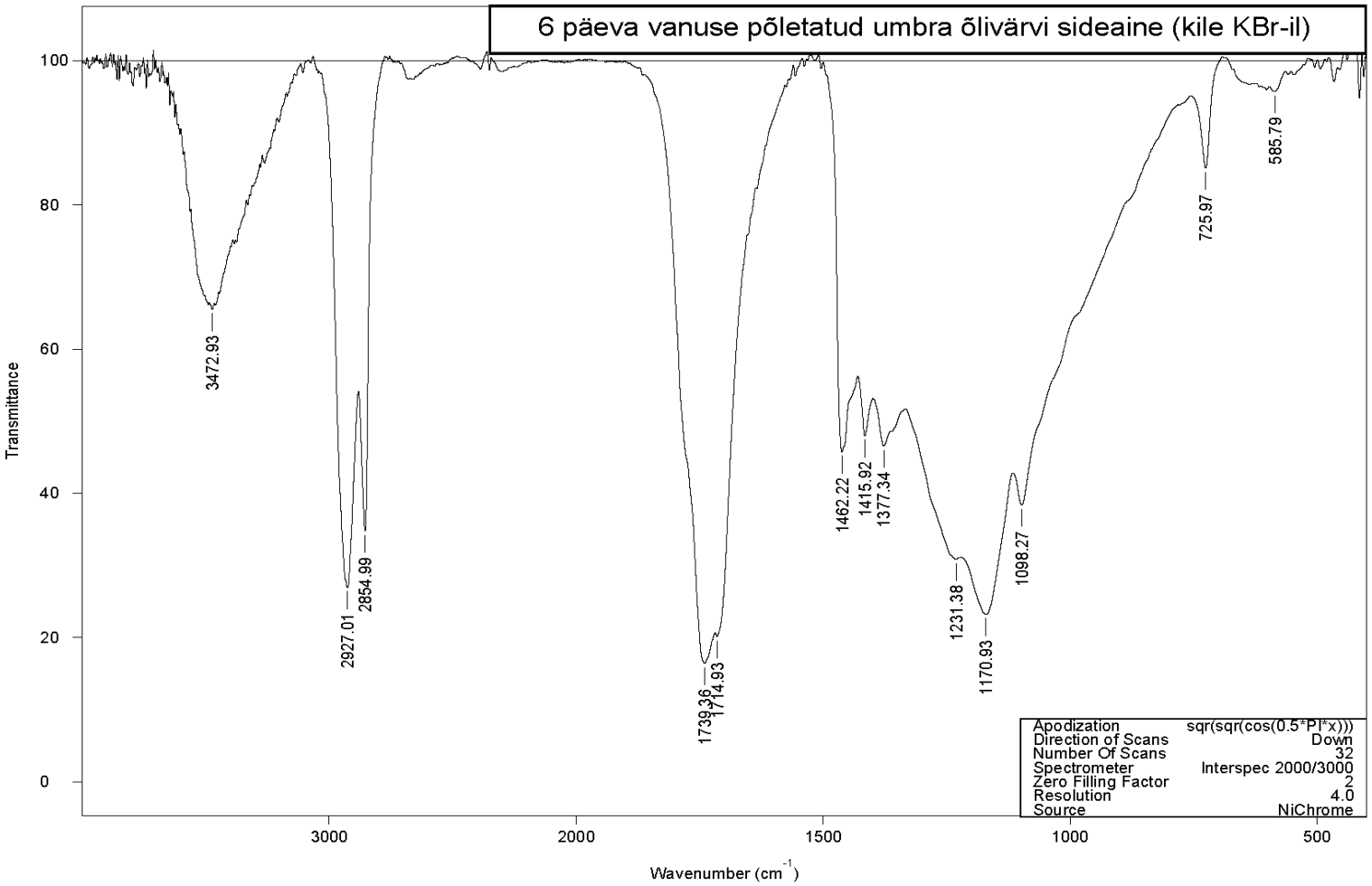
LISA 40


4 päeva vanuse poletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
3473.58
2928.30
2856.28
1740.00
1714.93
1462.86
1416.56
1378.63
1241.67
1169.65
1098.92
725.97
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

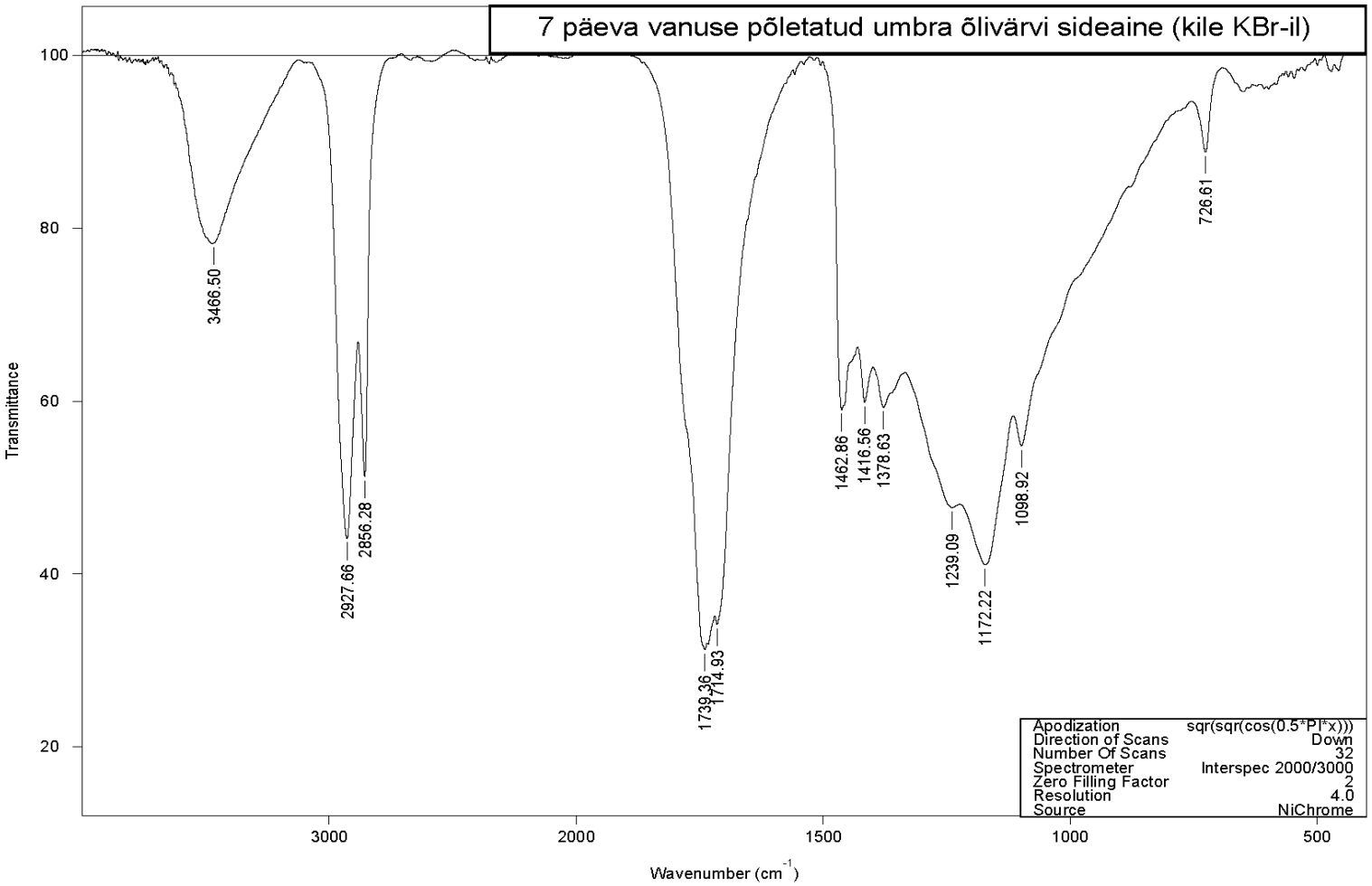
LISA 41


5 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3463.93
2928.94
2855.64
1741.29
1711.07
1459.01
1414.64
1377.34
1237.81
1170.93
1098.27
725.97
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

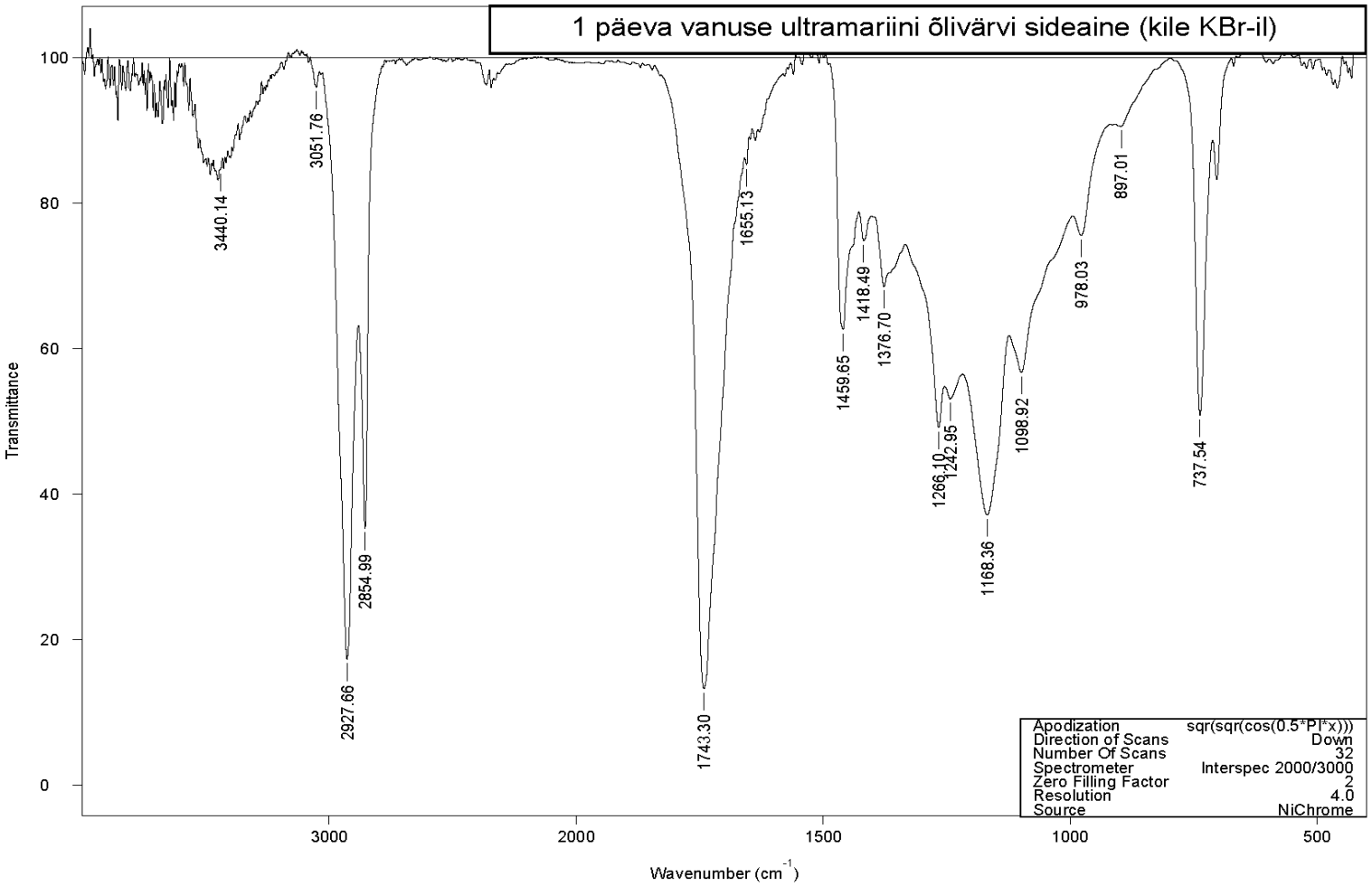
LISA 42


6 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3472.93
2927.01
2854.99
1739.36
1714.93
1462.22
1415.92
1377.34
1231.38
1170.93
1098.27
725.97
585.79
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

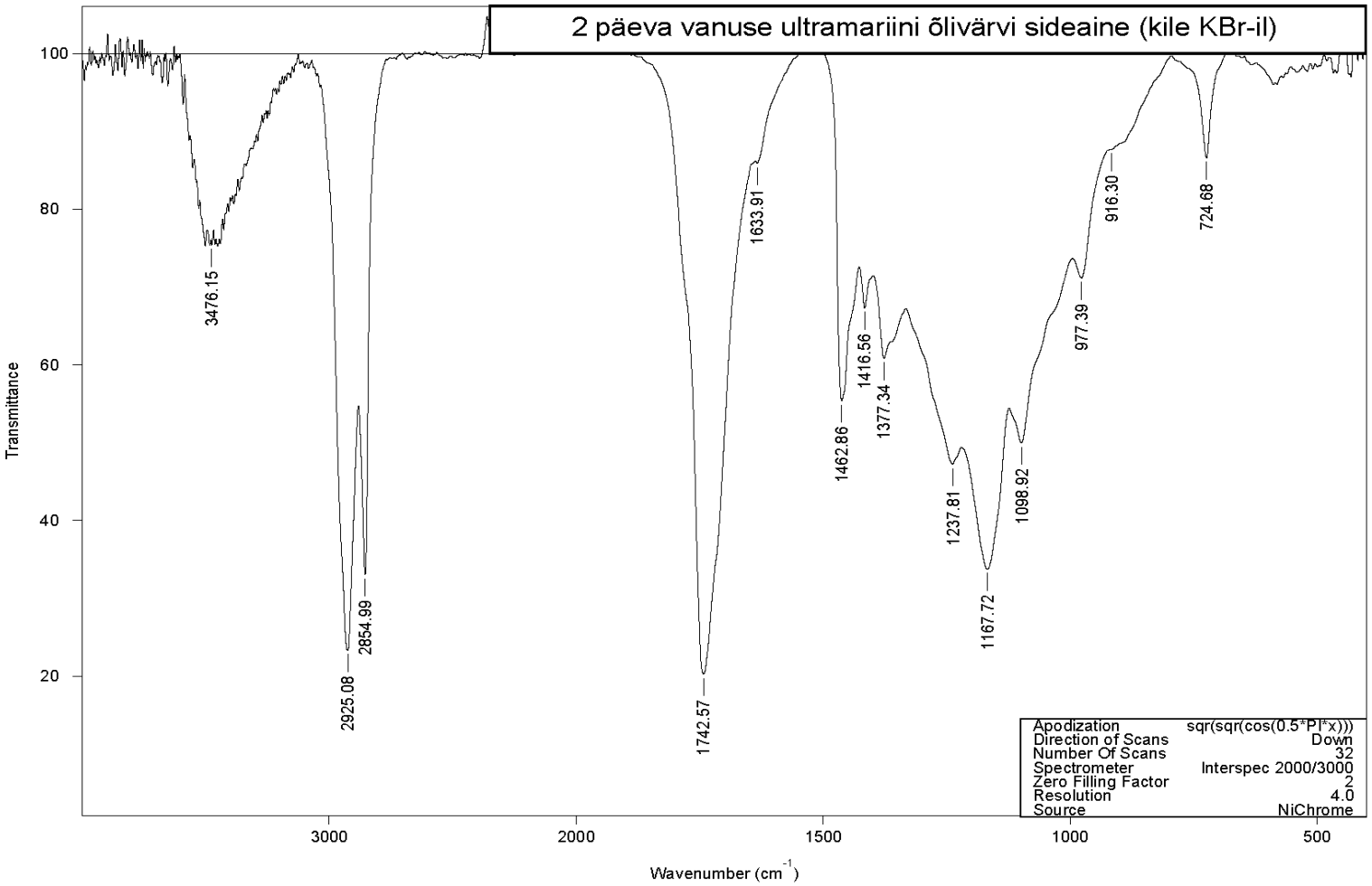
LISA 43


7 päeva vanuse põletatud umbra õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3466.50
2927.66
2856.28
1739.36
1714.93
1462.86
1416.56
1378.63
1239.09
1172.22
1098.92
726.61
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

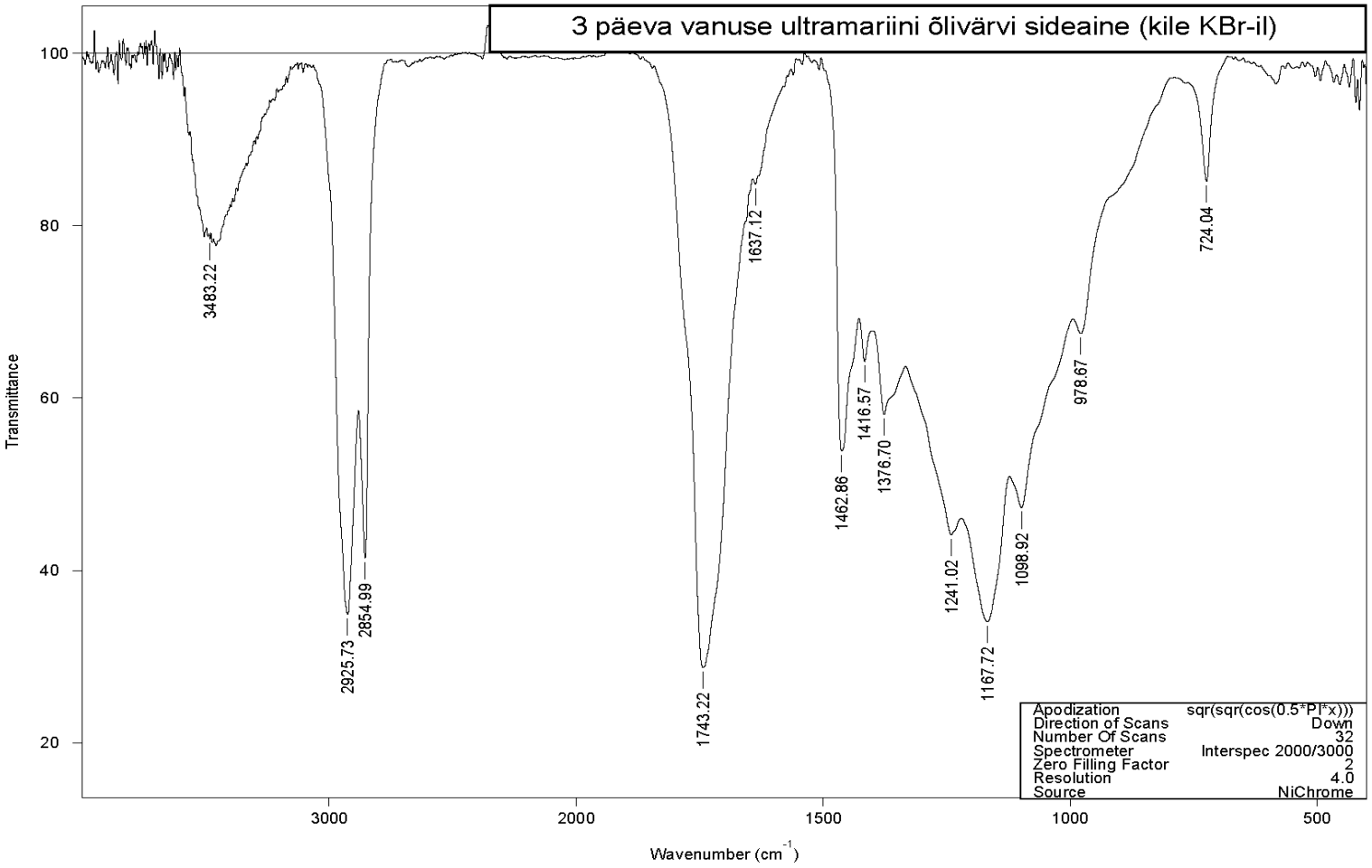
LISA 44


1 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3440.14
3051.76
2927.66
2854.99
1743.30
1655.13
1459.65
1418.49
1376.70
1266.10
1242.95
1168.36
1098.92
978.03
897.01
737.54
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

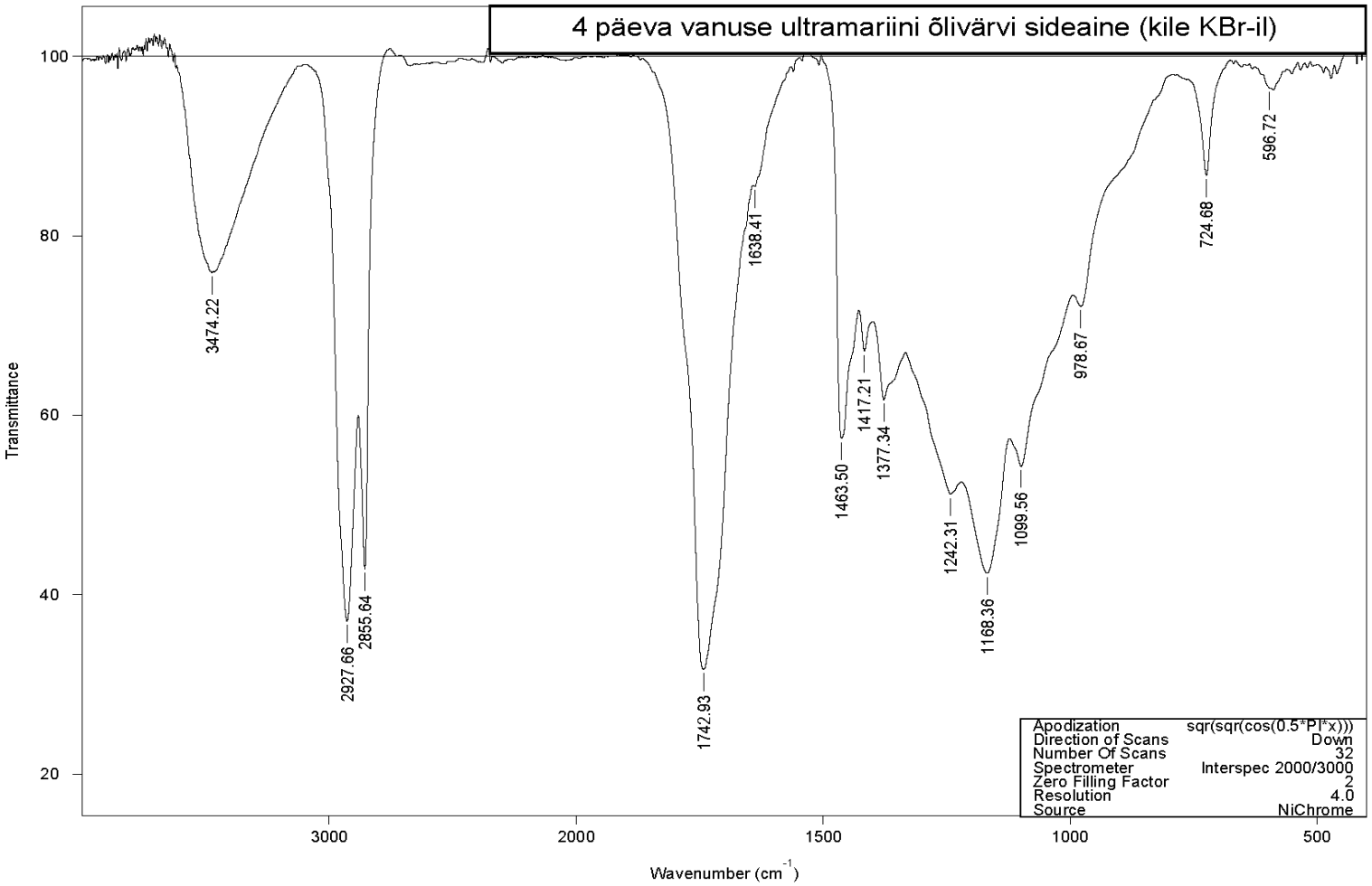
LISA 45


2 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3476.15
2925.08
2854.99
1742.57
1633.91
1462.86
1416.56
1377.34
1237.81
1167.72
1098.92
977.39
916.30
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

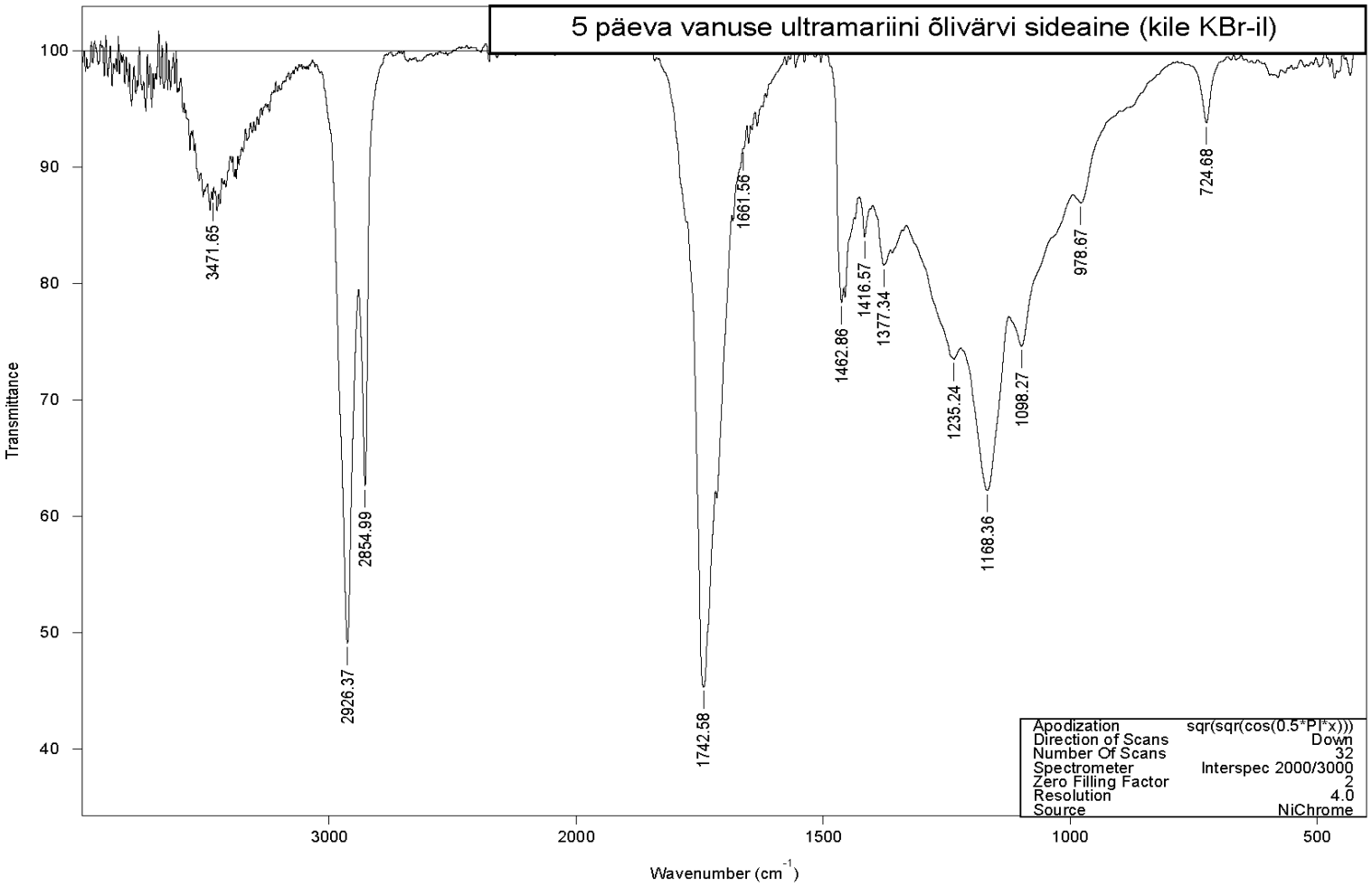
LISA 46


3 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3483.22
2925.73
2854.99
1743.22
1637.12
1462.86
1416.57
1376.70
1241.02
1167.72
1098.92
978.67
724.04
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pl*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

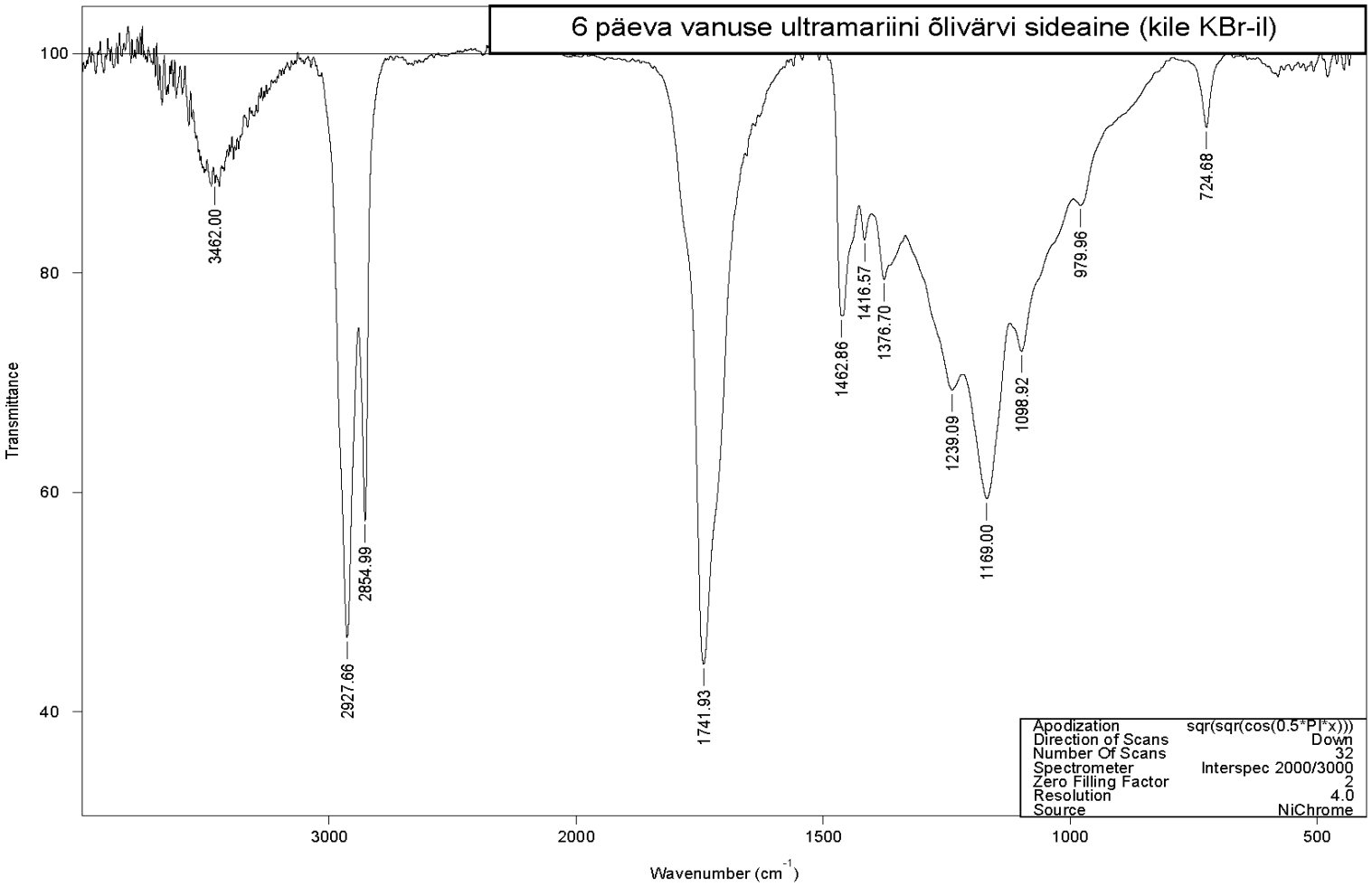
LISA 47


4 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3474.22
2927.66
2855.64
1742.93
1638.41
1463.50
1417.21
1377.34
1242.31
1168.36
1099.56
978.67
724.68
596.72
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

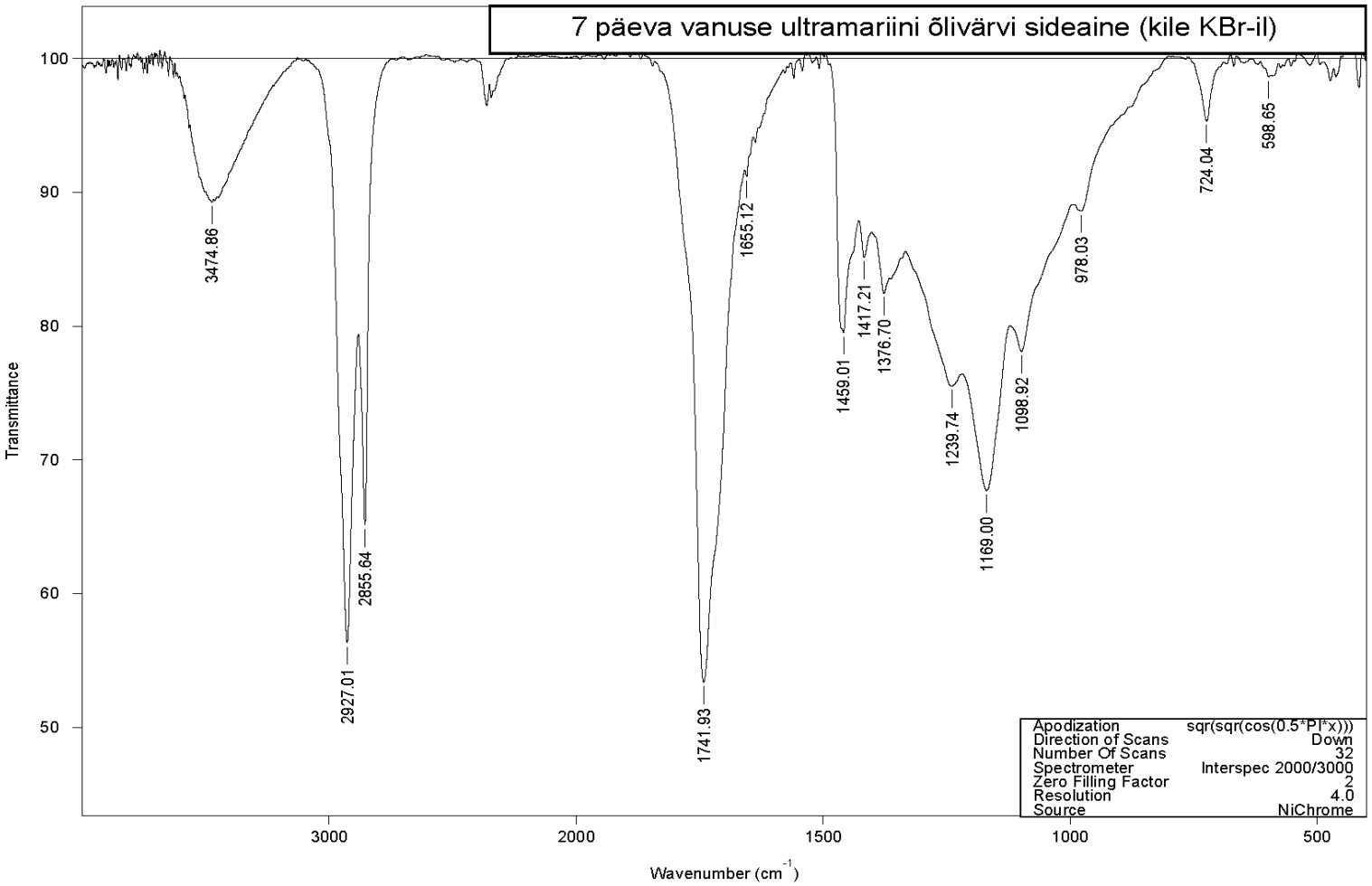
LISA 48


5 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
40
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
3471.65
2926.37
2854.99
1742.58
1661.56
1462.86
1416.57
1377.34
1235.24
1168.36
1098.27
978.67
724.68
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

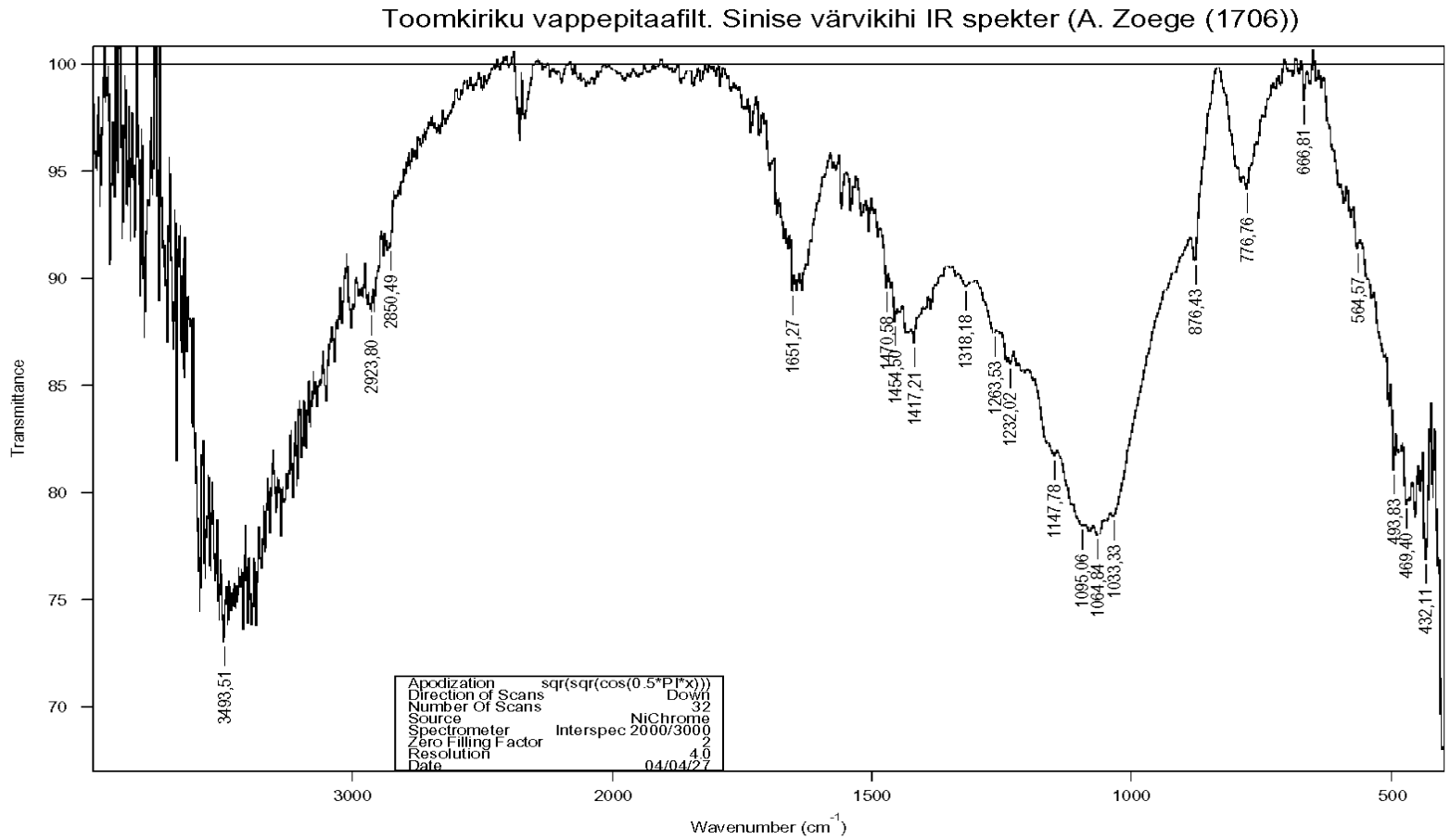
LISA 49


6 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
80
60
40
3462.00
2927.66
2854.99
1741.93
1462.86
1416.57
1376.70
1239.09
1169.00
1098.92
979.96
724.68
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*Pi*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

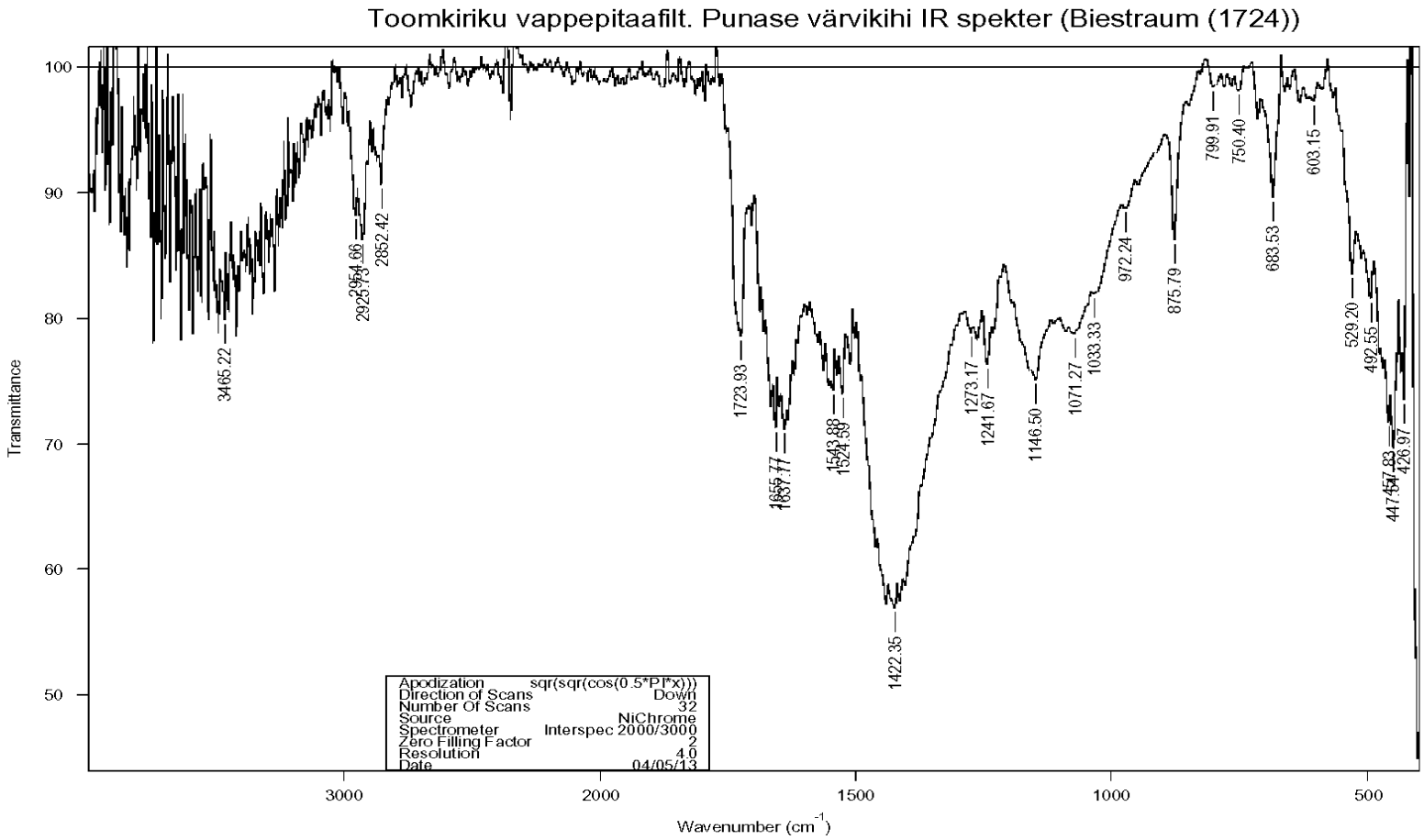
LISA 50


7 päeva vanuse ultramariini õlivärvi sideaine (kile KBr-il)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3474.86
2927.01
2855.64
1741.93
1655.12
1459.01
1417.21
1376.70
1239.74
1169.00
1098.92
978.03
724.04
598.65
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Source NiChrome

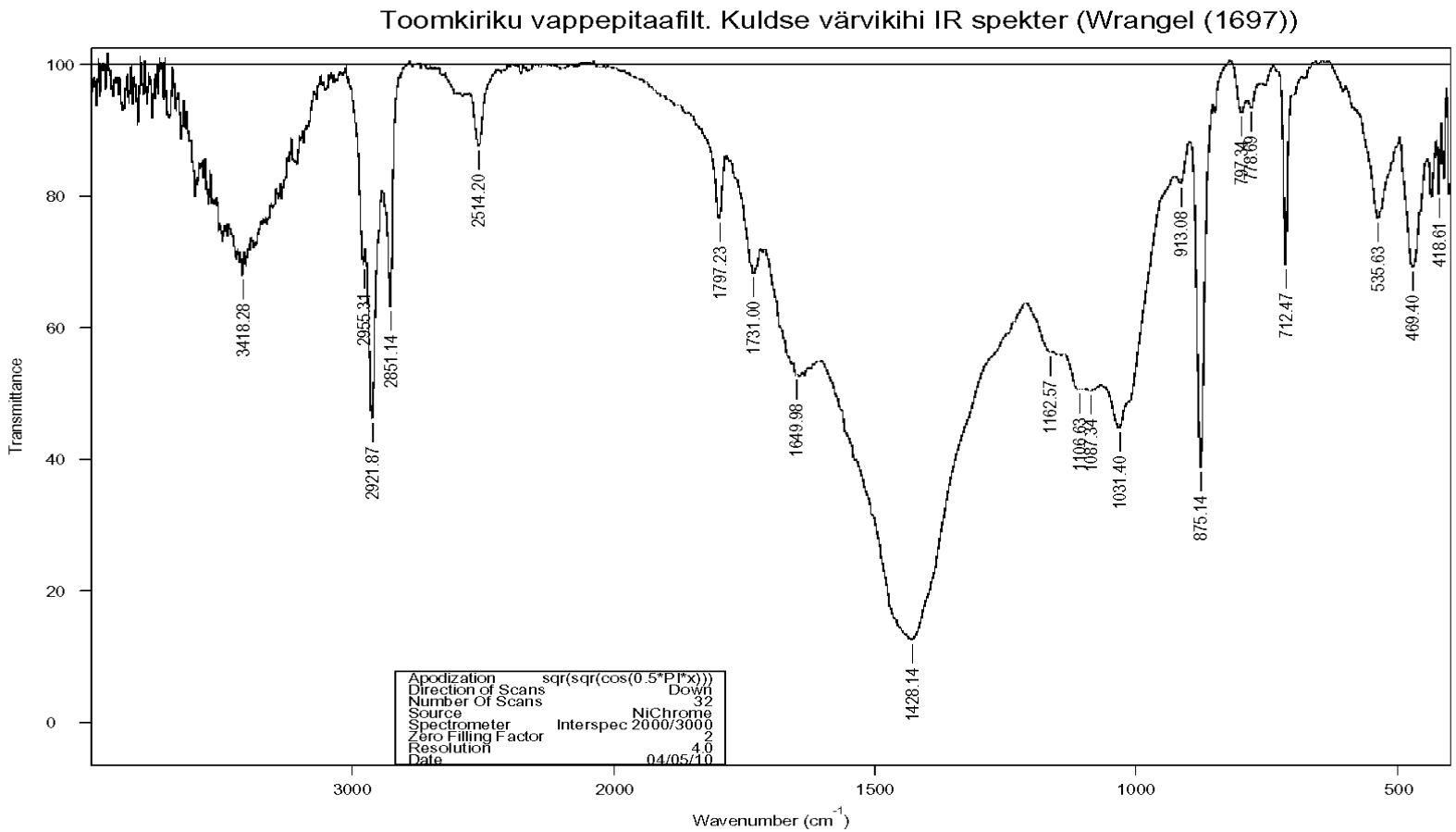
LISA 51


Toomkiriku vappepitaafilt. Sinise värvikihi IR spekter (A. Zoege (1706))
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3493,51
2923,80
2850,49
1651,27
1470,58
1454,50
1417,21
1318,18
1263,53
1232,02
1147,78
1095,06
1064,84
1033,33
876,43
776,76
666,81
564,57
493,83
469,40
432,11
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Date 04/04/27

LISA 52

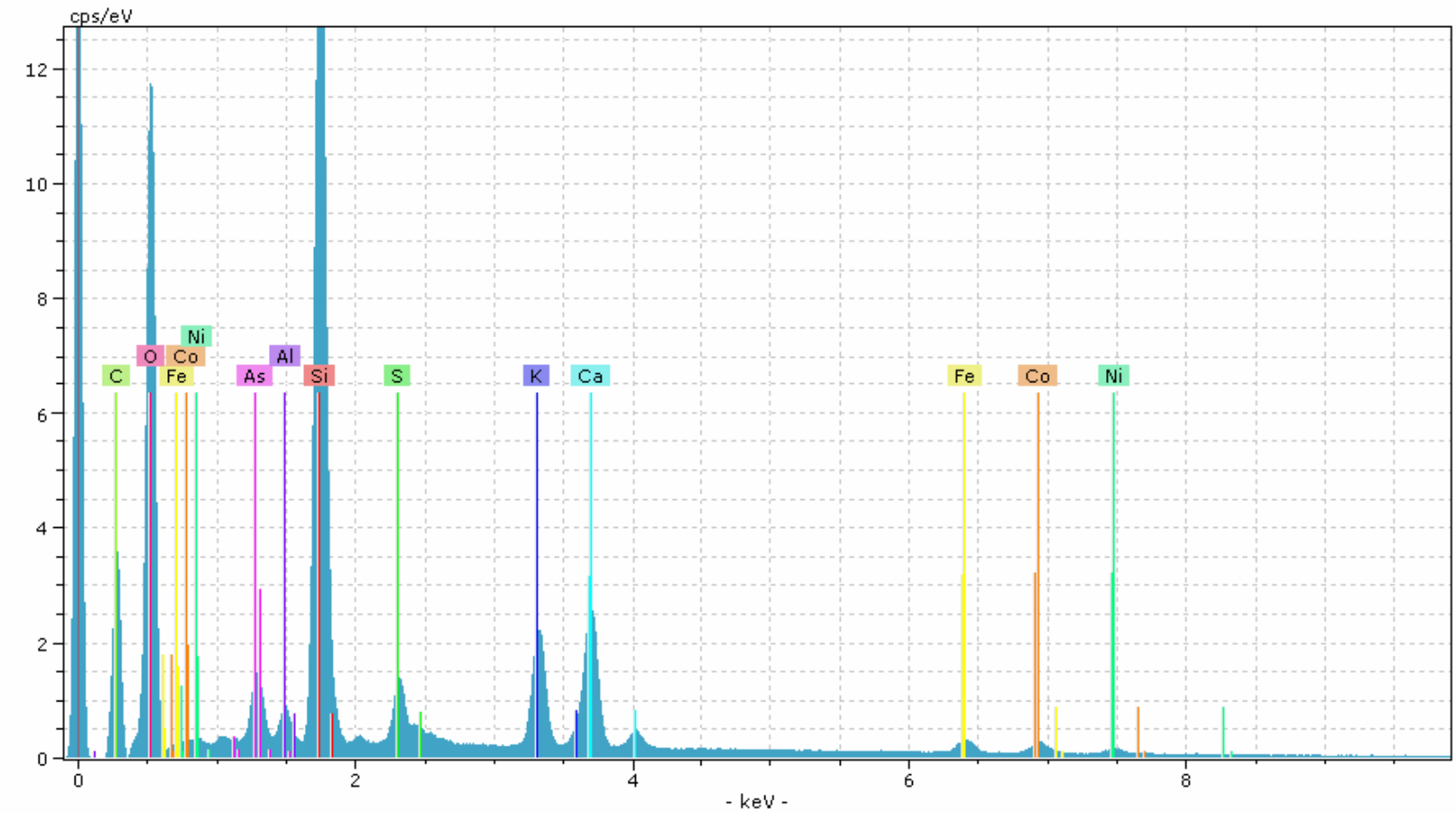

Toomkiriku vappepitaafilt. Punase värvikihi IR spekter (Biestraum (1724))
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3465.22
2954.66
2923.73
2852.42
1723.93
1655.77
1543.88
1524.59
1422.35
1273.17
1241.67
1146.50
1071.27
1033.33
972.24
875.79
799.91
750.40
683.53
603.15
529.20
492.55
457.83
447.54
426.97
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Date 04/05/13

LISA 53


Toomkiriku vappepitaafilt. Kuldse värvikihi IR spekter (Wrangel (1697))
Transmittance
Wavenumber (cm-1)
3418.28
2955.31
2921.87
2851.14
2514.20
1797.23
1731.00
1649.98
1428.14
1162.57
1106.63
1087.34
1031.40
913.08
875.14
797.34
778.69
712.47
535.63
469.40
418.61
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 32
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Date 04/05/10

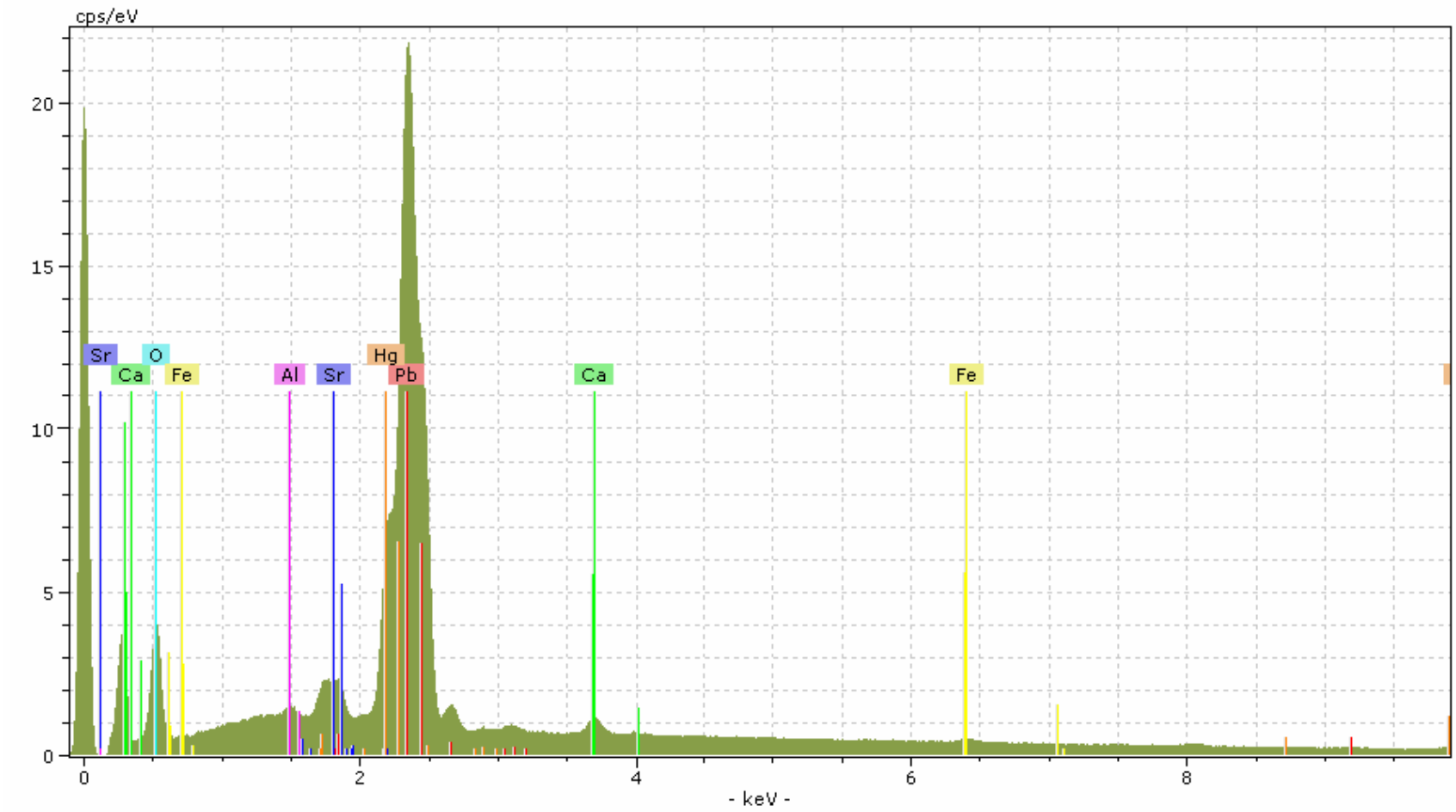
LISA 54

Zoege 1706 sinise pigmendi EDX spekter



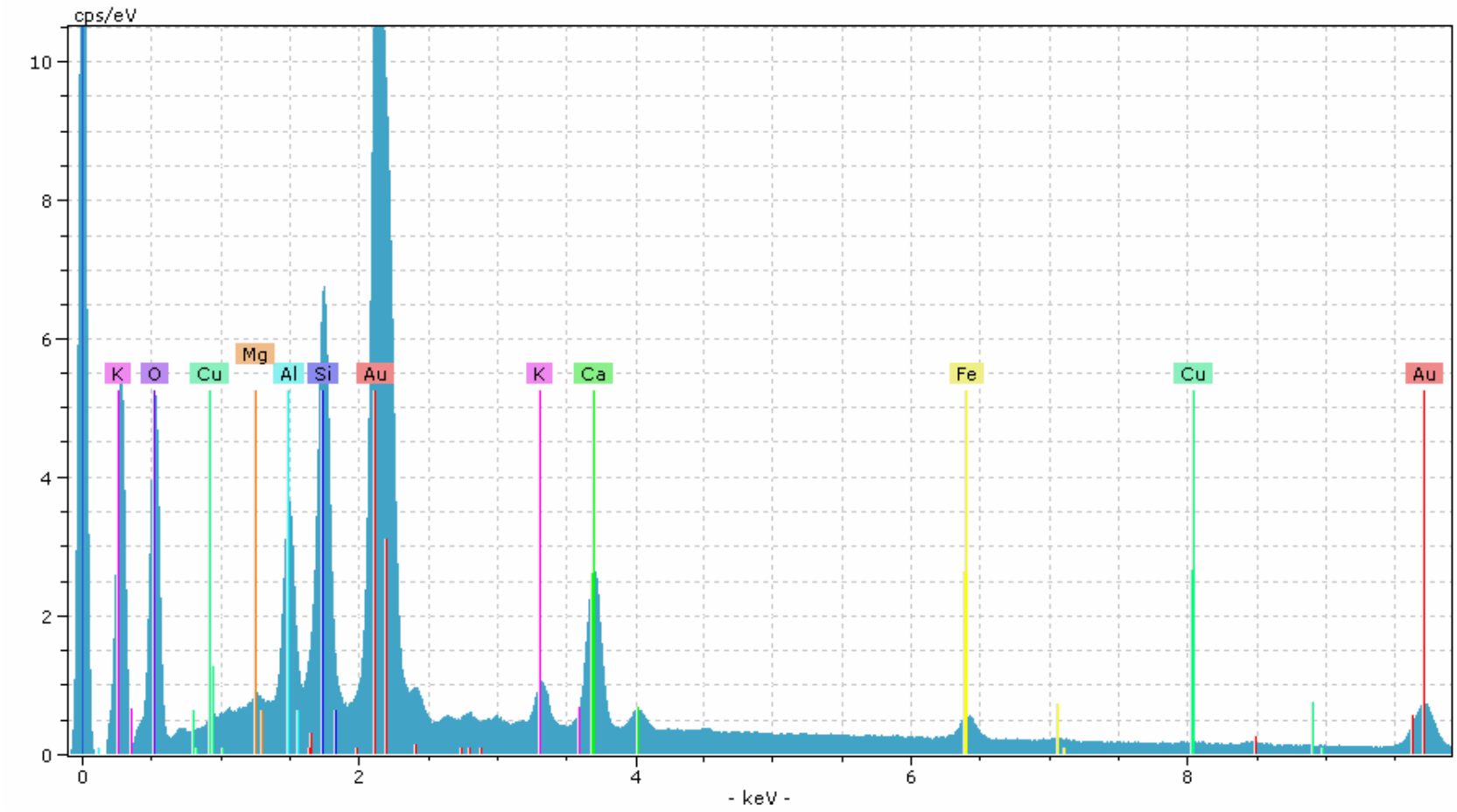
LISA 55

Biestraum 1724 punase pigmendi EDX spekter

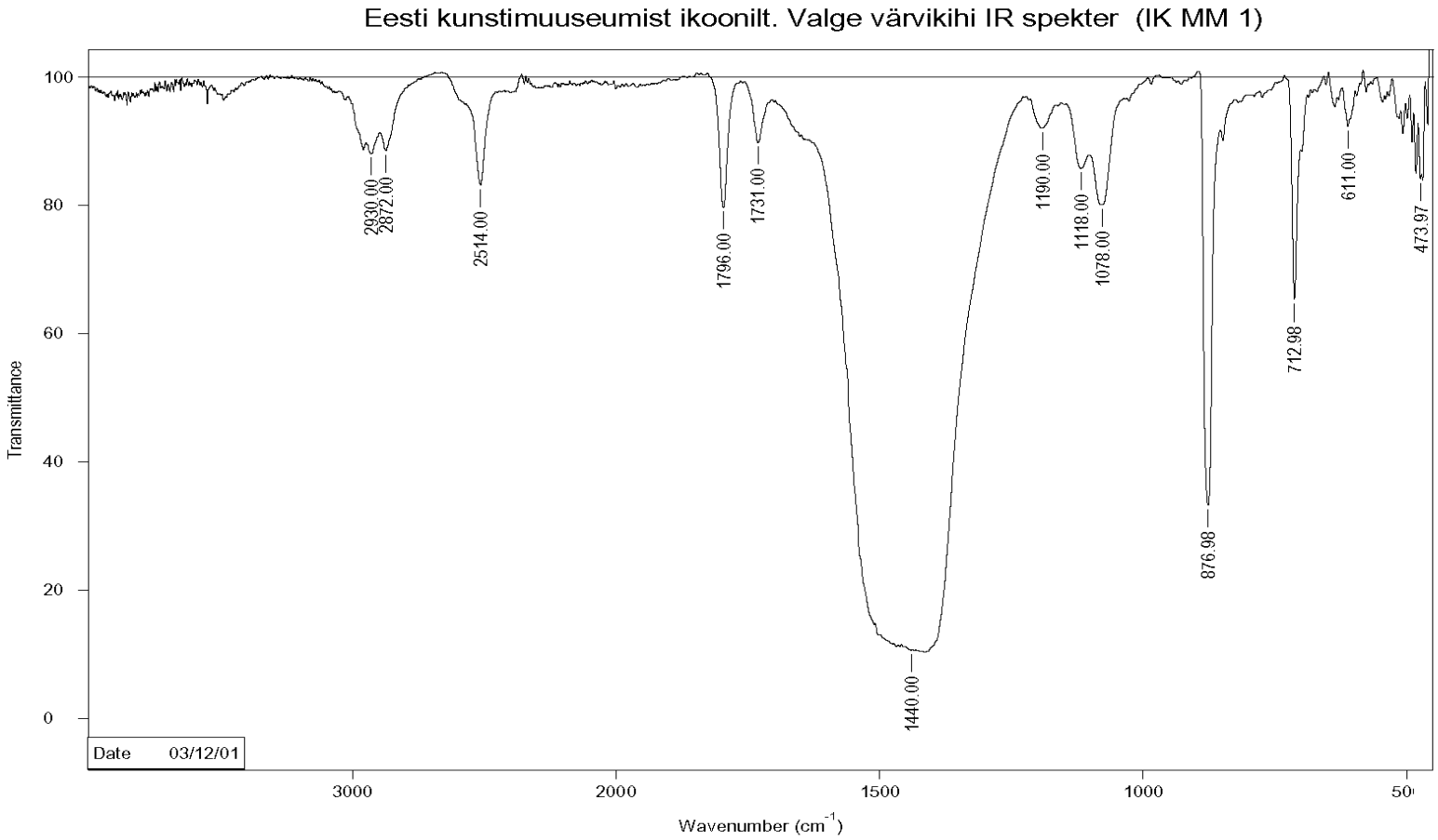


LISA 56

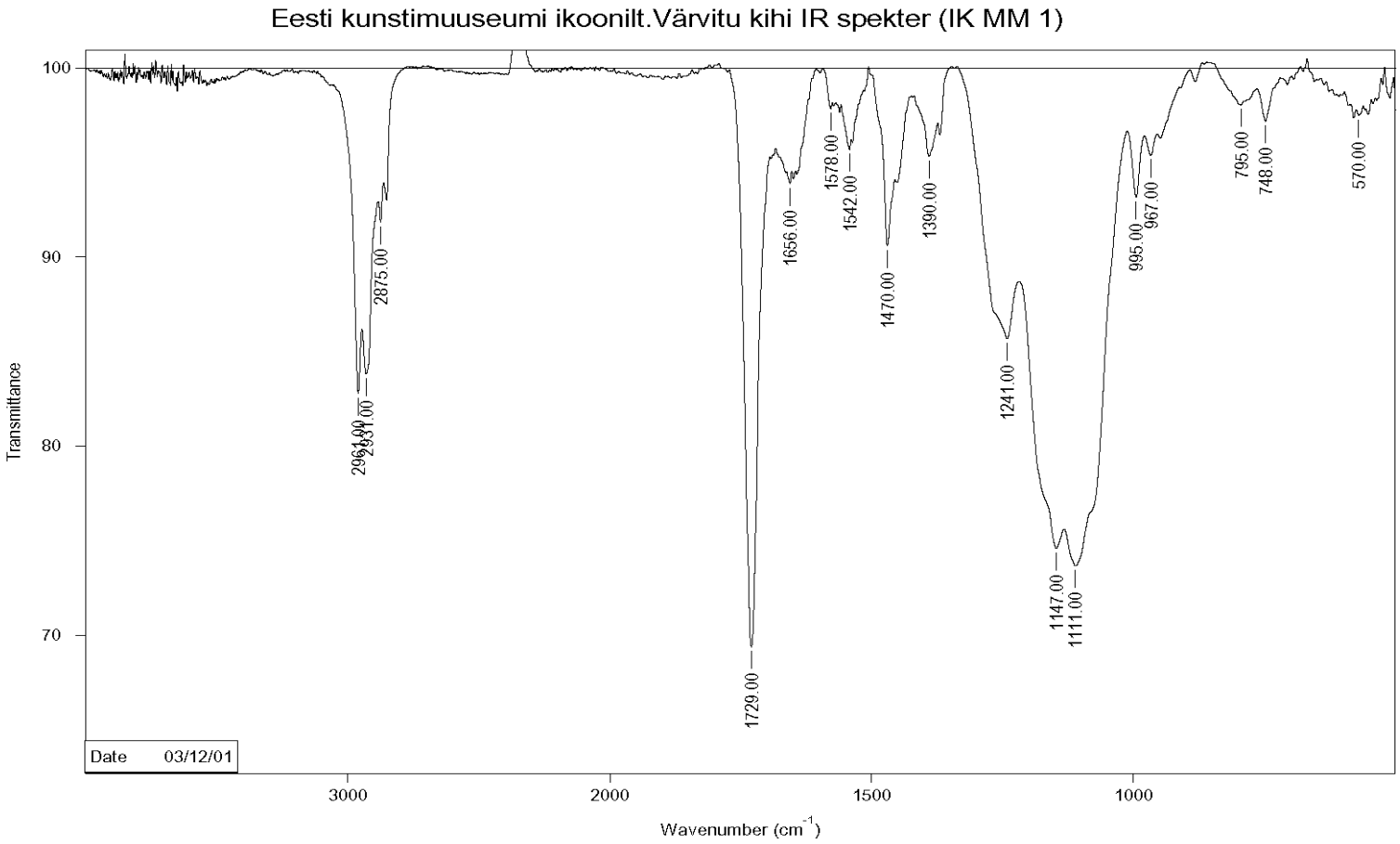
Wrangel 1697 kuldse pigmendi EDX spekter



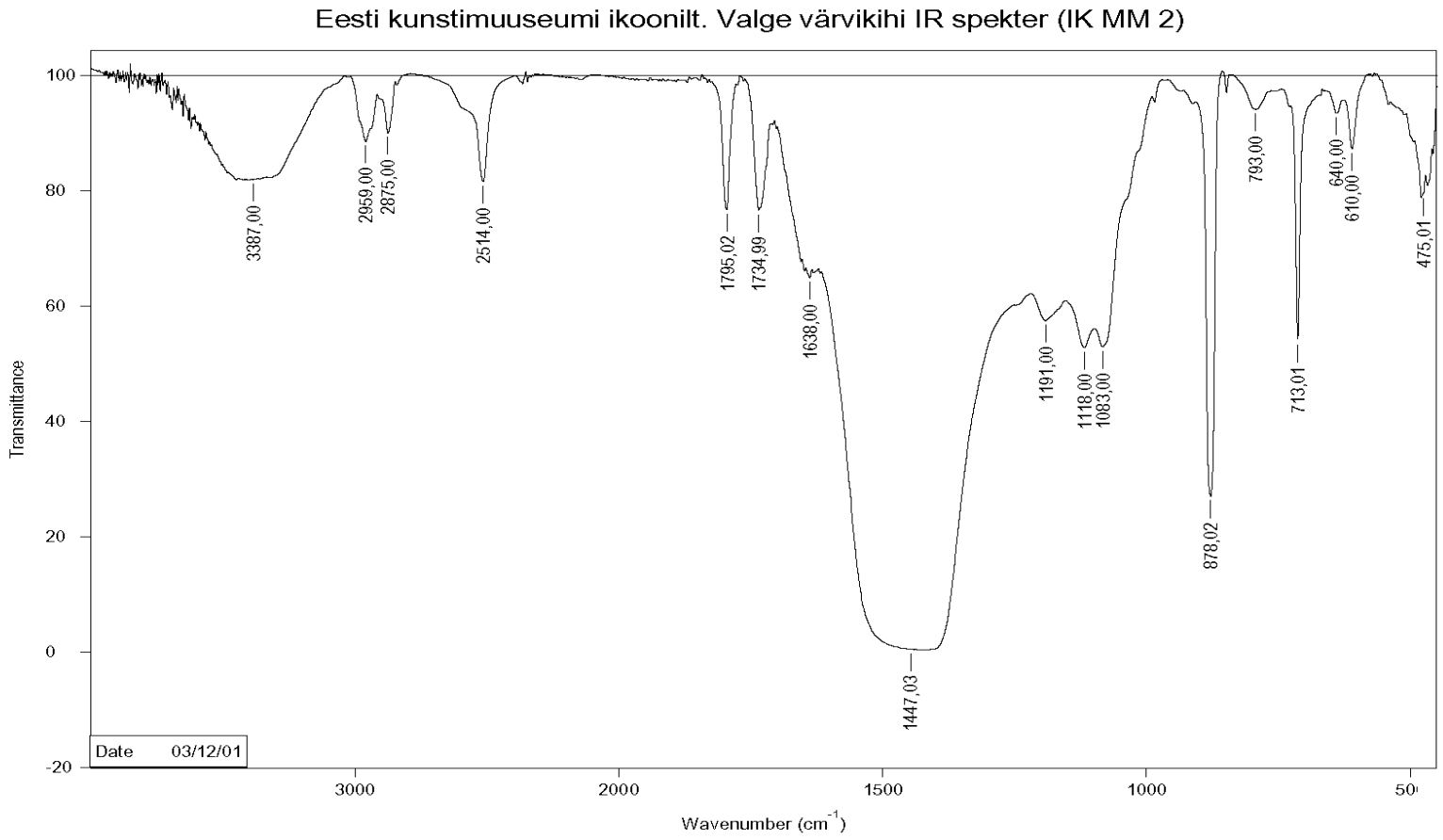
LISA 57


Eesti kunstimuuseumist ikoonilt. Valge värvikihi IR spekter (IK MM 1)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
2930.00
2872.00
2514.00
1796.00
1731.00
1440.00
1190.00
1118.00
1078.00
876.98
712.98
611.00
473.97
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

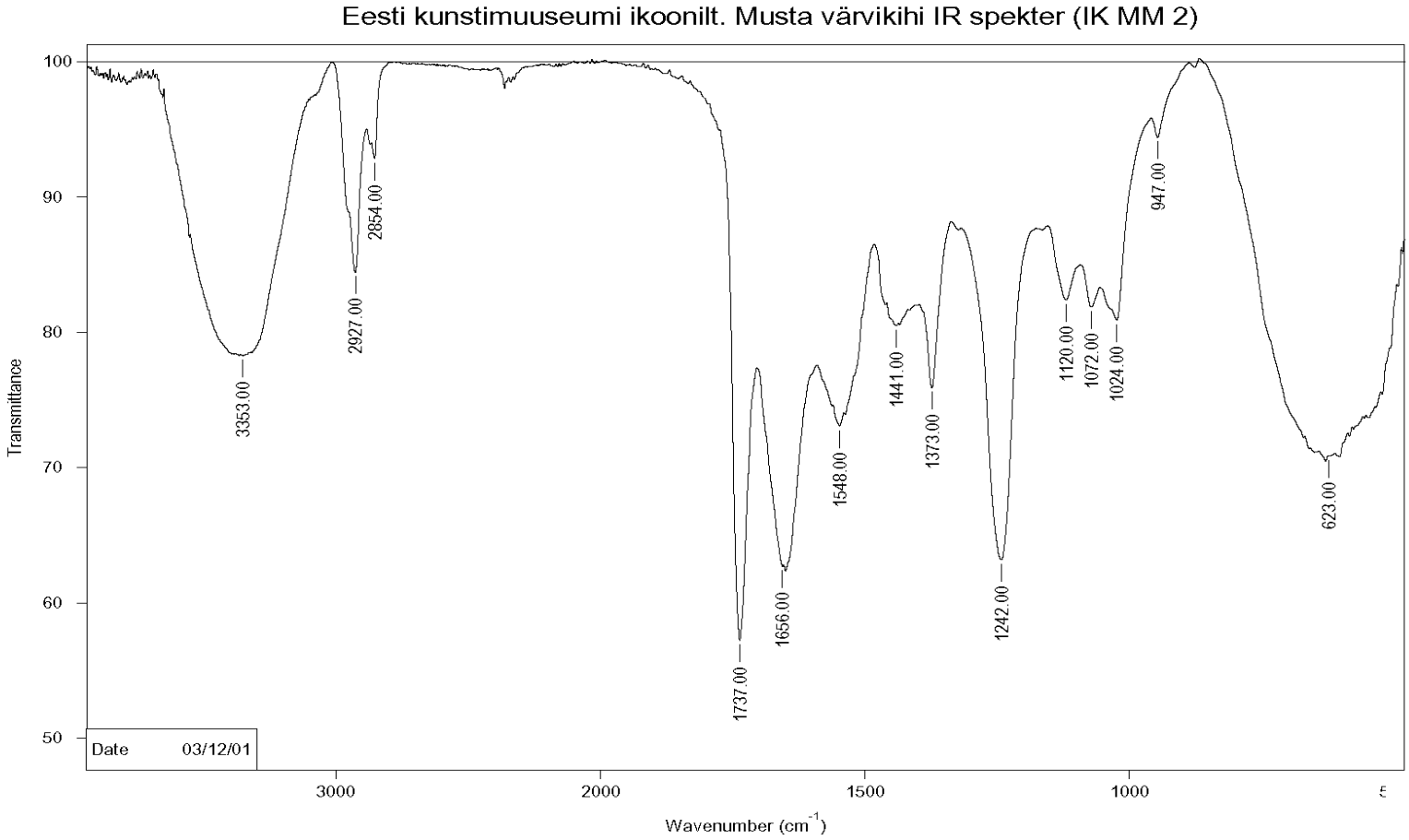
LISA 58


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt.Värvitu kihi IR spekter (IK MM 1)
Transmittance
100
90
80
70
2961.00
2931.00
2875.00
1729.00
1656.00
1578.00
1542.00
1470.00
1390.00
1241.00
1147.00
1111.00
995.00
967.00
795.00
748.00
570.00
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

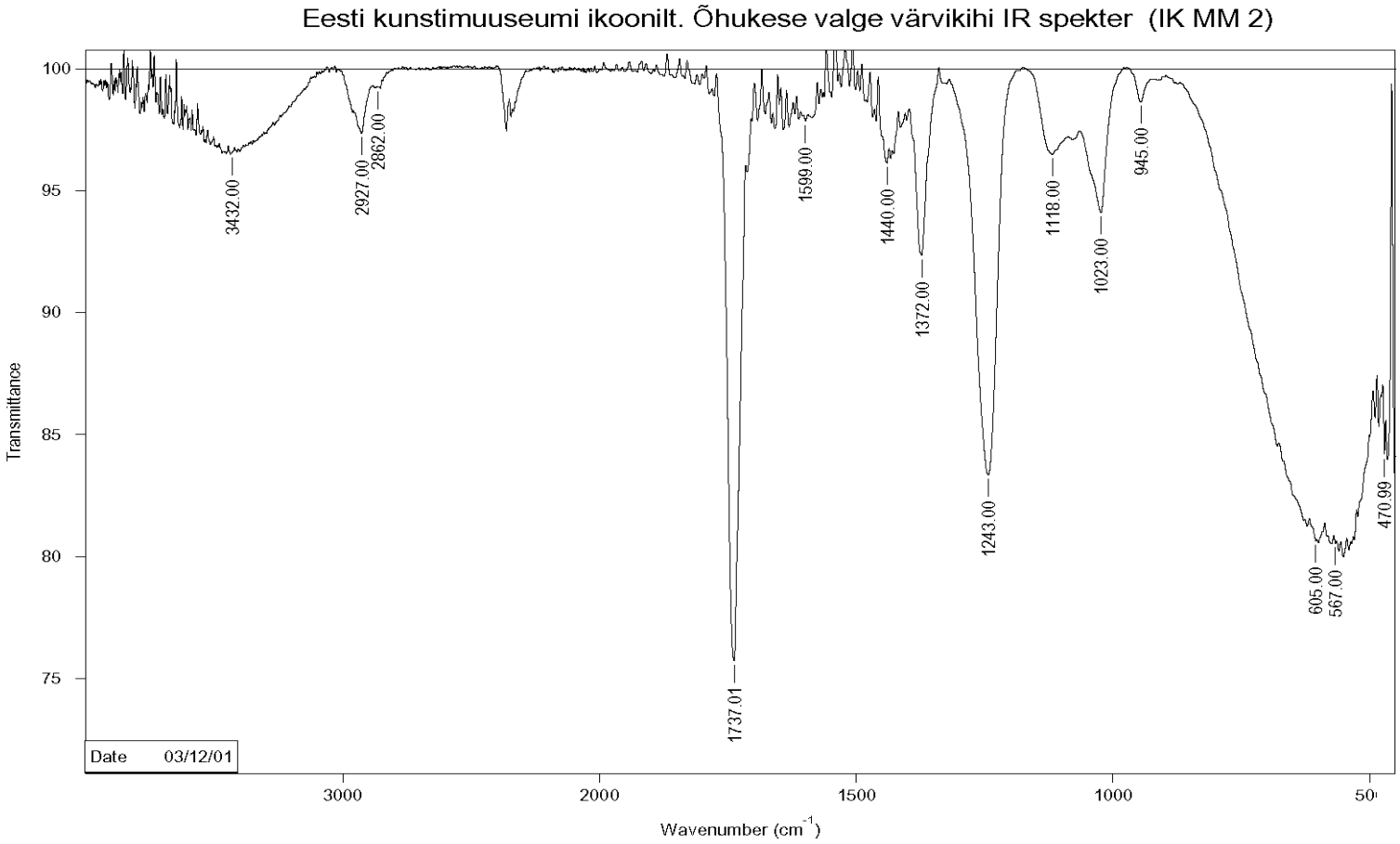
LISA 59


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Valge värvikihi IR spekter (IK MM 2)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
-20
3000
2000
1500
1000
50
Wavenumber (cm-1)
3387,00
2959,00
2875,00
2514,00
1795,02
1734,99
1638,00
1447,03
1191,00
1118,00
1083,00
878,02
793,00
713,01
640,00
610,00
475,01
Date 03/12/01

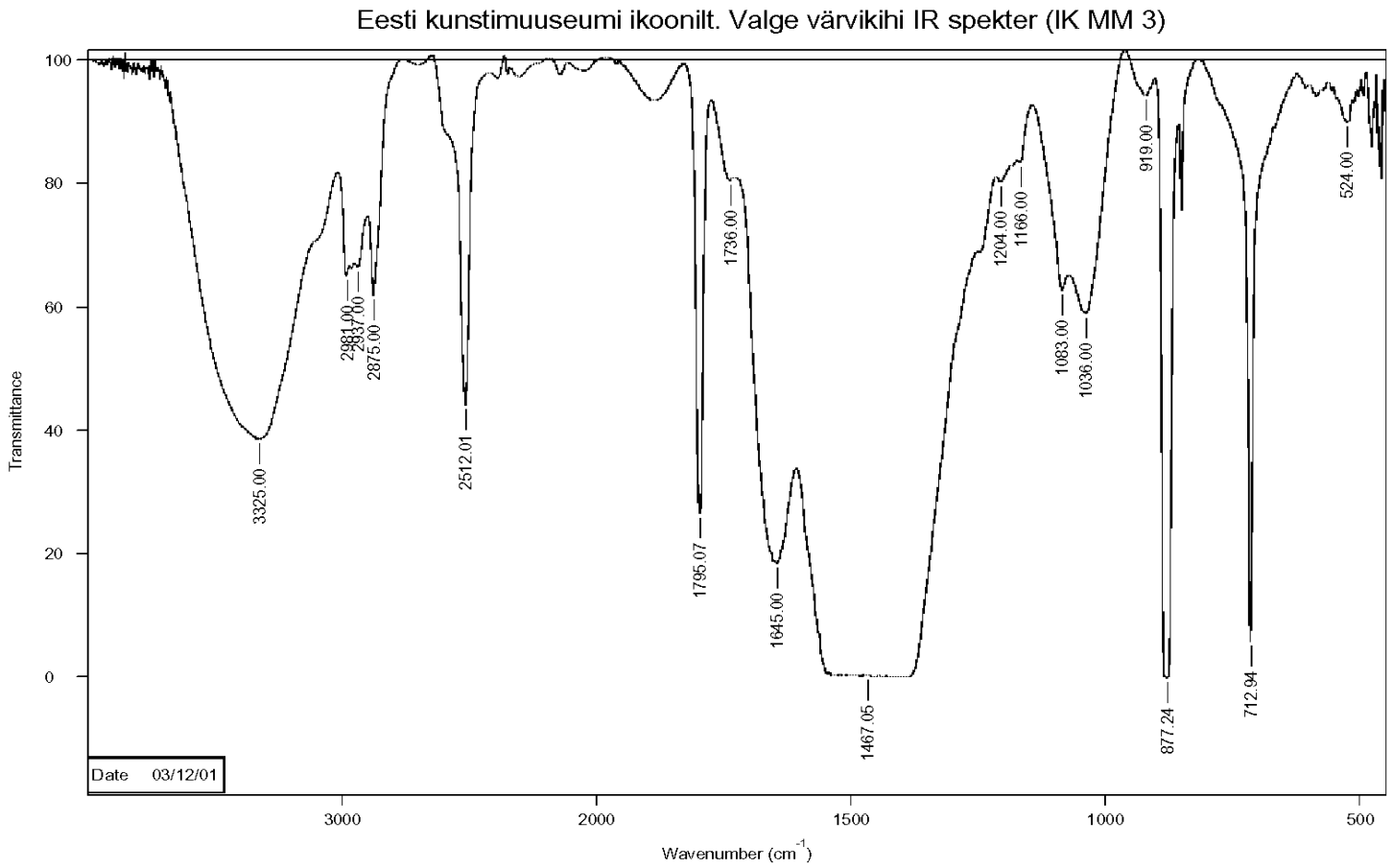
LISA 60


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Musta värvikihi IR spekter (IK MM 2)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3353.00
2927.00
2854.00
1737.00
1656.00
1548.00
1441.00
1373.00
1242.00
1120.00
1072.00
1024.00
947.00
623.00
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

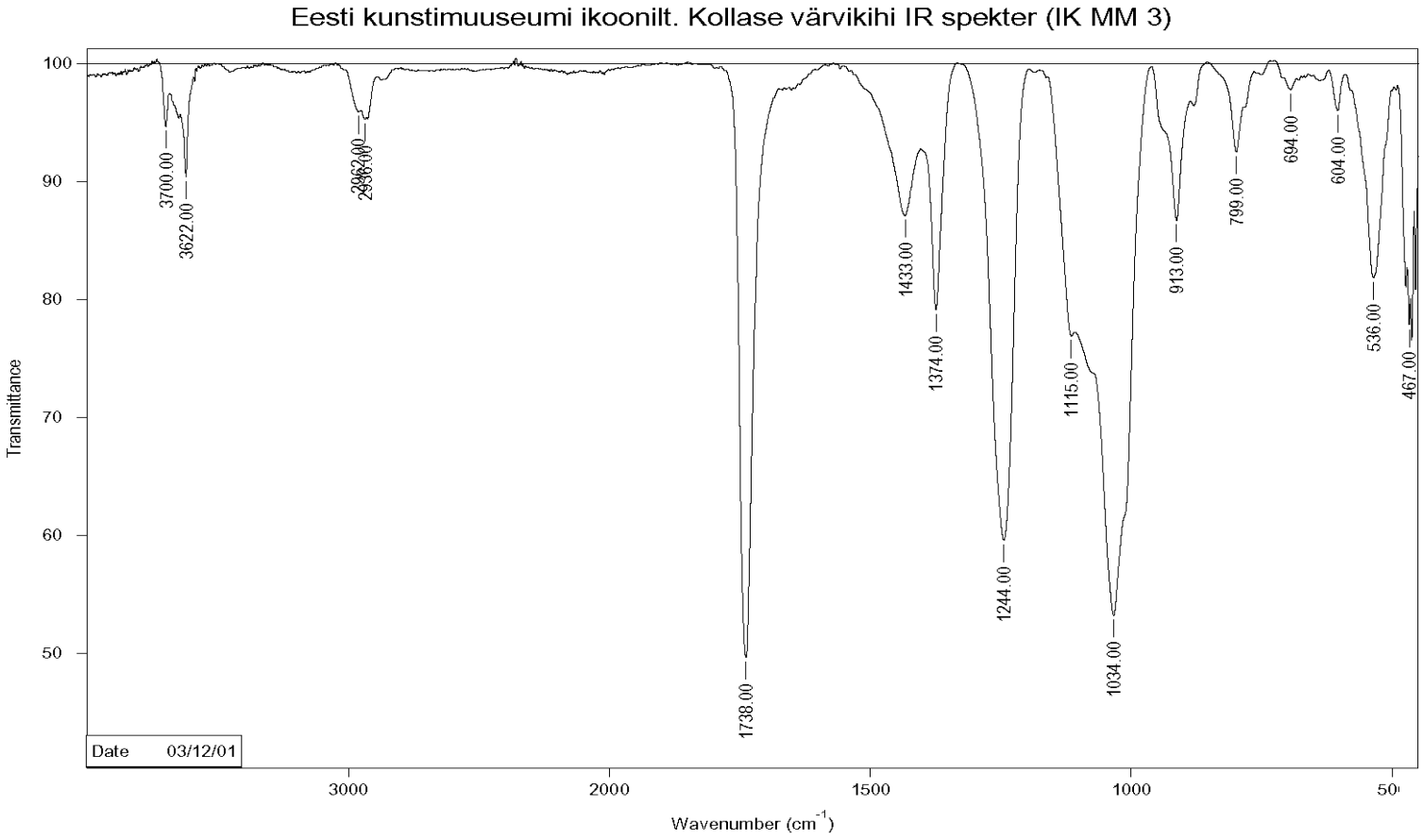
LISA 61


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Õhukese valge värvikihi IR spekter (IK MM 2)
Transmittance
100
95
90
85
80
75
3432.00
2927.00
2862.00
1737.01
1599.00
1440.00
1372.00
1243.00
1118.00
1023.00
945.00
605.00
567.00
470.99
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

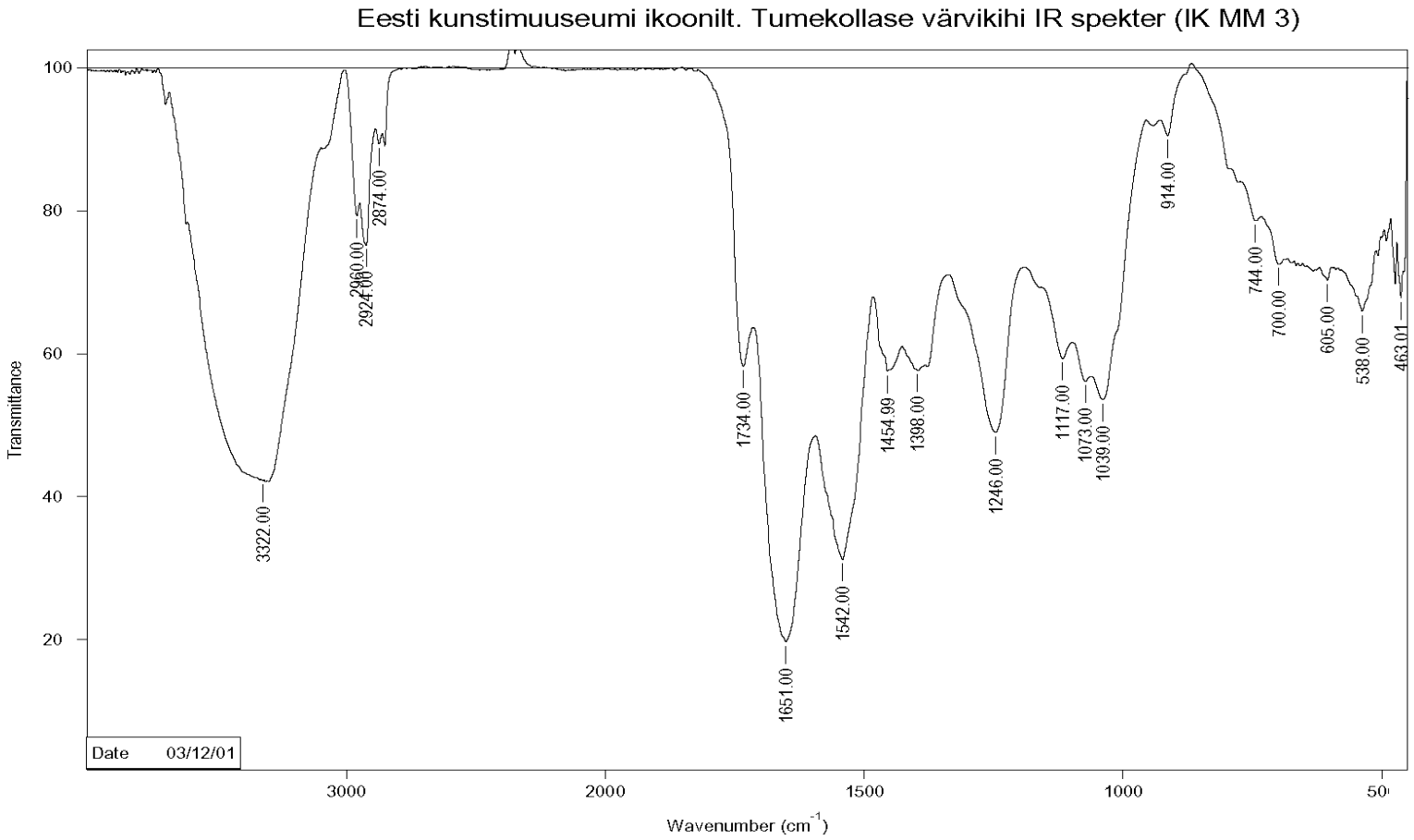
LISA 62


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Valge värvikihi IR spekter (IK MM 3)
Transmittance
100
80
60
40
20
0
3325.00
2881.00
2937.00
2875.00
2512.01
1795.07
1736.00
1645.00
1467.05
1204.00
1166.00
1083.00
1036.00
919.00
877.24
712.94
524.00
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

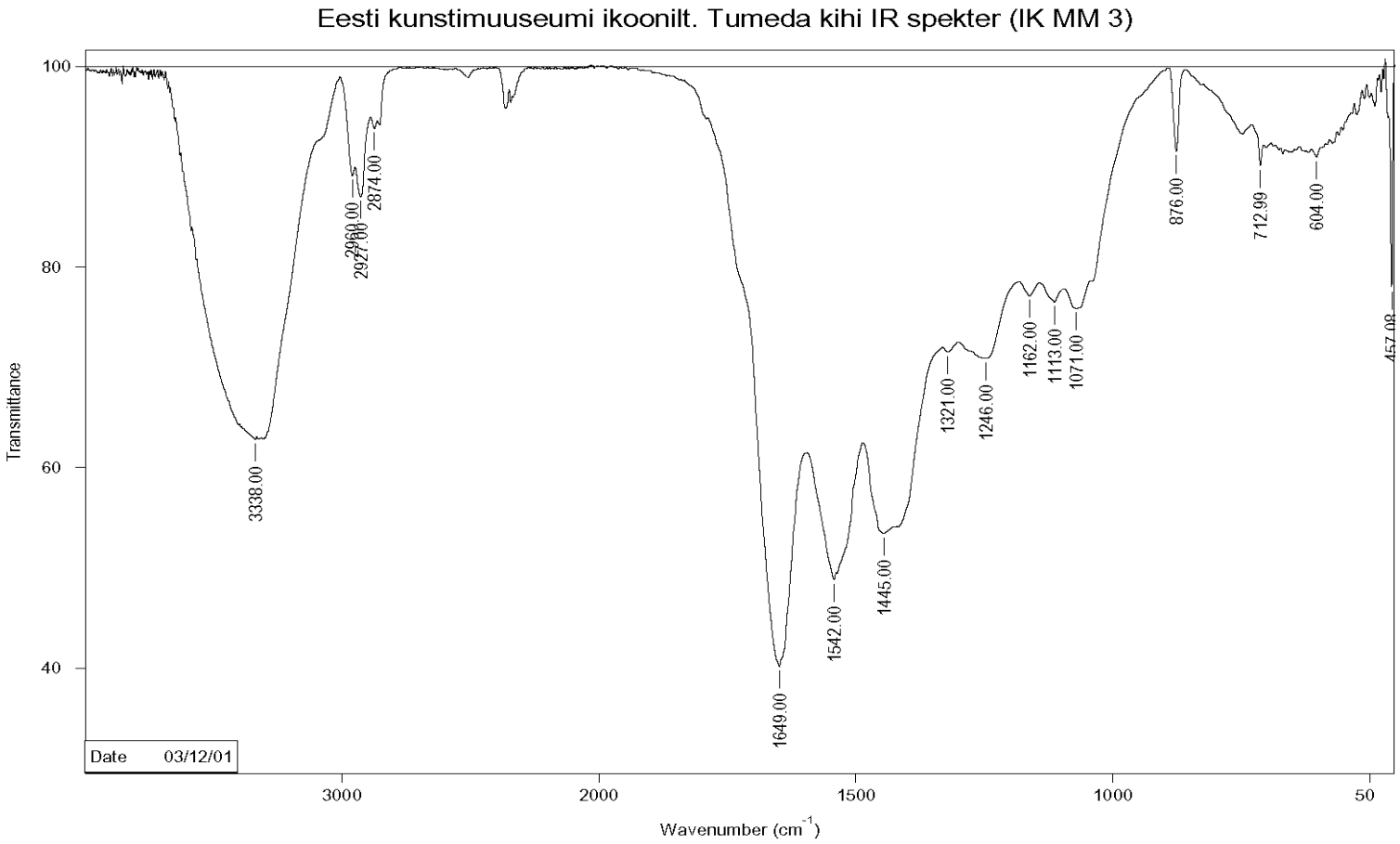
LISA 63


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Kollase värvikihi IR spekter (IK MM 3)
Transmittance
100
90
80
70
60
50
3700.00
3622.00
2962.00
2936.00
1738.00
1433.00
1374.00
1244.00
1115.00
1034.00
913.00
799.00
694.00
604.00
536.00
467.00
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

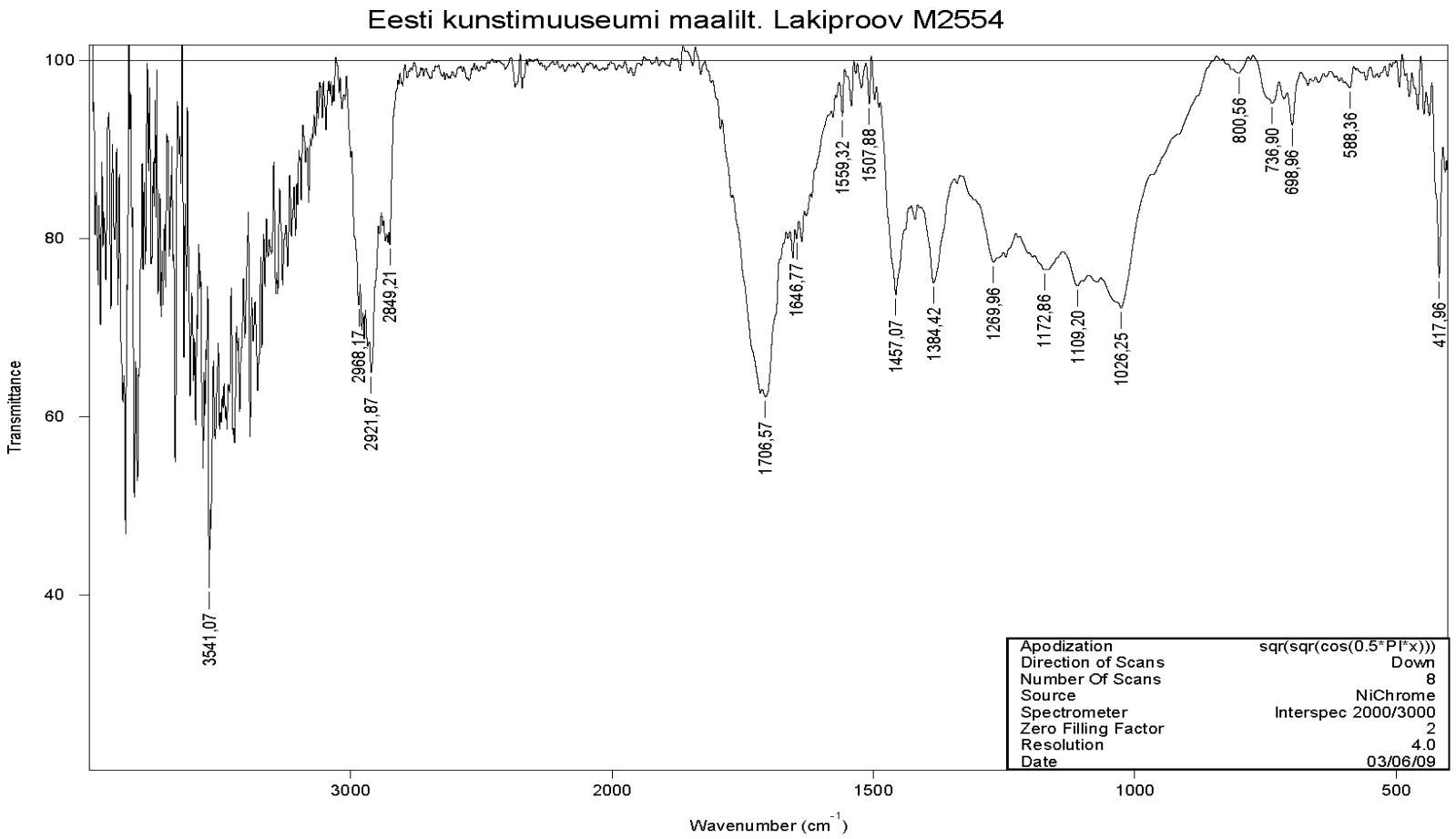
LISA 64


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Tumekollase värvikihi IR spekter (IK MM 3)
Transmittance
100
80
60
40
20
3322.00
2960.00
2924.00
2874.00
1734.00
1651.00
1542.00
1454.99
1398.00
1246.00
1117.00
1073.00
1039.00
914.00
744.00
700.00
605.00
538.00
463.01
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

LISA 65


Eesti kunstimuuseumi ikoonilt. Tumeda kihi IR spekter (IK MM 3)
Transmittance
100
80
60
40
3338.00
2960.00
2927.00
2874.00
1649.00
1542.00
1445.00
1321.00
1246.00
1162.00
1113.00
1071.00
876.00
712.99
604.00
457.08
Date 03/12/01
3000
2000
1500
1000
50
Wavenumber (cm-1)

LISA 66


Eesti kunstimuuseumi maalilt. Lakiproov M2554
Transmittance
100
80
60
40
3541,07
2968,17
2921,87
2849,21
1706,57
1646,77
1559,32
1507,88
1457,07
1384,42
1269,96
1172,86
1109,20
1026,25
800,56
736,90
698,96
588,36
417,96
3000
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)
Apodization sqr(sqr(cos(0.5*PI*x)))
Direction of Scans Down
Number Of Scans 8
Source NiChrome
Spectrometer Interspec 2000/3000
Zero Filling Factor 2
Resolution 4.0
Date 03/06/09

CAC
ACCR

Canadian Association for Conservation of Cultural Property

Association canadienne pour la conservation et la restauration des biens culturels

(Formerly the International Institute for Conservation - Canadian Group IIC-CG/
auparavant l'Institut international pour la conservation - Groupe canadien IIC-GC)

April 20, 2005

Mr. Ivo Leito
University of Tartu
Institute of Chemical Physics
Jackobi 2, Tartu 51014
Estonia

Dear Mr. Leito,

We are pleased to accept your manuscript "Infrared Spectroscopy Resources with Conservation Relevancy on the Web" authored by Signe Vahur, Kristina Virro and Ivo Leito for publication in the CAC Journal. The article will now be sent to an associate editor with the expertise necessary to assist with reviewing and editing of the article. We shall, once this is finalized, send you the name of the associate editor who should be in touch with you. The normal procedure, once an article has been accepted, is to canvas reviewers-normally 3- who will review the manuscript and send their comments to the associate editor. This person will communicate these to you- and you will be responsible for altering the manuscript accordingly, if you deem the comments to be constructive and helpful. We often find that a second, third and even fourth round of editing are often necessary when texts require assistance in organization structuring and the clear expression of ideas. We hope that the final text will be ready for publication in our 2005 volume, scheduled to appear sometime between December 2005 and January 2006.

Thank you again, for your submission- we shall be in touch shortly with the name of your associate editor.

Sincerely,

W. Baker

Wendy Baker, Carole Dignard
Co-editor
Canadian Association for the Conservation of Cultural Property

280 Metcalfe, Suite/Bureau 400, Ottawa, Ontario, Canada K2P 1R7
Tel./Tél.: (613) 567-0099; Fax/Télécop.: (613) 233-5438; E-mail/Courrier électron.: info@museums.ca