

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut  
Analüütilise keemia õppetool

Selene Margaret Pruuden

**Kaasaegsete akrüülvärvide uuringud ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-iga**

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava, materjaliteaduse eriala

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: kaasprof. Signe Vahur, PhD

prof. Hilkka Hiip, PhD

Tartu 2023

# Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID .....	3
1 SISSEJUHATUS .....	4
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
2.1 Akrüülvärvid ja sideained .....	5
2.1.1 Akrüülsideainete saamine ja keemiline koostis .....	5
2.1.2 Akrüülvärvid kui analüüsitavad materjalid.....	7
2.2 Analüüsimeetodid .....	8
2.2.1 Infrapunaspetskoopia.....	9
2.2.2 Pürolüüser–gaasikromatograafia–massispektromeetria (Py–GC–MS) .....	11
3 EKSPERIMENTAALNE OSA .....	13
3.1 Materjalid.....	13
3.1.1 Isetehtud värvide valmistamine .....	13
3.2 ATR–FT–IR analüüs.....	14
3.3 Py–GC–MS analüüs.....	15
3.3.1 Meetodika arendus.....	15
3.3.2 Proovide analüüsimine Py-GC-MS-iga .....	16
4 TULEMUSED JA ARUTELU .....	18
4.1 ATR-FT-IR tulemused.....	18
4.1.1 Puhtad akrüülsideained .....	18
4.1.2 Kommertslikud ja isetehtud akrüülvärvid.....	19
4.1.3 Vanandamisseerias märgatud muutused .....	22
4.2 Py-GC-MS tulemused.....	24
4.2.1 Puhtad akrüülsideained .....	24
4.2.2 Kommertslikud ja isetehtud akrüülvärvid.....	25
4.2.3 Vanandamisel märgatud muutused .....	28
4.3 Kultuuriväärtuslike proovide analüüsitulemused .....	31
4.4 ATR-FT-IR ja Py-GC-MS eelised ja puudused akrüülvärvide analüüsimisel.....	33
5 KOKKUVÕTE .....	34
6 SUMMARY .....	35
7 KASUTATUD KIRJANDUS.....	36
8 LISAD.....	39

## KASUTATUD LÜHENDID

AFM (*Atomic Force Microscopy*) – aatomjõumikroskoopia

ATR (*Attenuated Total Reflection*) – nõrgendatud täielik sisepeegeldus

DSC – diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetria

EA – etüülakrülaat

EHA – etüülheksüülakrülaat

FT (*Fourier Transform*) – Fourier' teisendus

GC (*Gas Chromatography*) – gaasikromatograafia

IR (*infrared*) – infrapunane

MMA – metüülmetakrülaat

MS (*Mass Spectrometry*) – massispektromeetria

nBA – n-butüülakrülaat

nBMA – n-butüülmetakrülaat

NMR – tuumamagnetresonants

PPK – pürolüüseri proovikapillaar

Py (*pyrolyser*) – pürolüüser

S – stüreen

TG – termogravimeetria

$t_R$  – retentsiooniaeg

# 1 SISSEJUHATUS

Akrüülsideained ja -värvid on kasutusel väga paljudes erinevates valdkondades – kunstis, restaureerimises, ehituses, plastitööstuses ja kosmeetikas. Konservatoritele, aga ka materjaliteadlastele ja keemikutele on oluline teada, mis protsessid vananemisel materjaliga toimuvad ning millised iseloomulikud komponendid on akrüülvärvides aja jooksul tuvastatavad. Akrüülvärvide laia kasutusvaldkonna tõttu on nende tootjaid palju, kes pakuvad teistega pealtnäha sarnase koostisega materjale. Siiski käituvad polümeersed sarnaste koostisosadega akrüülvärvid erinevalt, sest neid ei valmistata sama retsepti järgi. Sellest tulenevalt käituvad akrüülvärvid ja -sideained ka vananenult üksteisest erinevalt, kusjuures need võivad näiteks värvi muuta, praguneda või kleepuvaks muutuda. Retsepti erinevused esinevad kasutatavate polümeeride kombinatsioonis, lisandites ja pigmentides, mis omakorda mõjutavad värvi omadusi. Seega selleks, et teha järeldusi akrüülvärvide ja -sideainete muutuste kohta ajas, on vaja uurida mitmeid erinevaid puhtaid ning segumaterjale.

Käesolevas töös kasutatakse akrüülvärvide uurimiseks nõrgendatud täieliku sisepeegeldusega Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopiat (ATR-FT-IR) ja pürolüüsergaasikromatograafia-massispektromeetriat (Py-GC-MS). Valitud meetodid on sobilikud polümeeride uurimiseks, need täiendavad teineteist ning nendega on võimalik saada vajalikku informatsiooni akrüülvärvide koostiskomponentide kohta.

Käesoleva töö eesmärgiks on teostada põhjalik akrüülvärvide analüüs ja töötada välja analüüsivõimekus Py-GC-MS-ile ja ATR-FT-IR-ile nii värskete kui vananenud akrüülvärvide tuvastamiseks keerulistest värvisegudest, mis pärinevad kultuuriväärtuslikelt objektidelt.

Püstitatud eesmärgi saavutamine toimub järgmiste etappidena:

- 1) töötatakse välja Py-GC-MS-ile mõõtmismetoodika erinevate akrüülsideainete- ja värvide analüüsimiseks;
- 2) luuakse puhaste akrüülsideainete- ja värvide ATR-FT-IR võrdlusspektrite väike kogumik, mille abil oleks neid võimalik tuvastada tundmatutest segudest;
- 3) teostatakse vanandamisseriesia kommertslikele ja isevalmistatud akrüülsideainetele- ja värvidele ning analüüsitakse nende muutuseid aja jooksul Py-GC-MS-i ja ATR-FT-IR-iga;
- 4) rakendatakse väljatöötatud Py-GC-MS-i metoodikat ja ATR-FT-IR võrdlusspektreid reaalselt kunstiobjektidelt pärit proovidele akrüülsideaine tuvastamiseks.

## **2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE**

### **2.1 Akrüülvärvid ja sideained**

Akrüülvärvid koosnevad akrüülsideainest, pigmendist ja erinevatest lisanditest. Värskena on värvid vees lahustuvad. Akrüülvärvid kuivavad mõne minutiga ja kuivanud värvikiht on veekindel. Võrreldes teiste värvidega on akrüülvärvide eeliseks see, et need ei kolletu aja jooksul, püsivad kaua erksad ja ei tuhmu. Akrüülvärve on lihtne kasutada, need on odavad ning ka madala toksilisusega. Lisaks nakkuvad need ilma eelneva kruntimiseta väga paljudele erinevatele pindadele ja materjalidele, kusjuures värvikiht on vastupidav ja paindub alusmaterjaliga kaasa. [1–3] Konserveerimises on akrüülsideained laialt kasutatud ka liimimiseks või kaitsva kihi andmiseks.

Akrüülvärve hakati esmakordselt kasutama 20. sajandi keskel [2]. Nimelt jõudsid esimesed akrüülvärvid turule 1940.-tel Bocur Artist Colors tootjalt Magna nime all. Tolleaegsed värvid sisaldasid polü-n-butüülmetakrülaati, mis oli lahustatud tärpentini. Uued värvid erinesid teistest selle poolest, et need katsid pindu intensiivsema tooniga kui teised veeslahustuvad värvid. Lisaks kuivasid need mitmeid kordi kiiremini kui tollel ajal laialt kasutatud õlivärvid, võimaldades ühtlast pinnaviimistlust suurtel pindadel. [1]

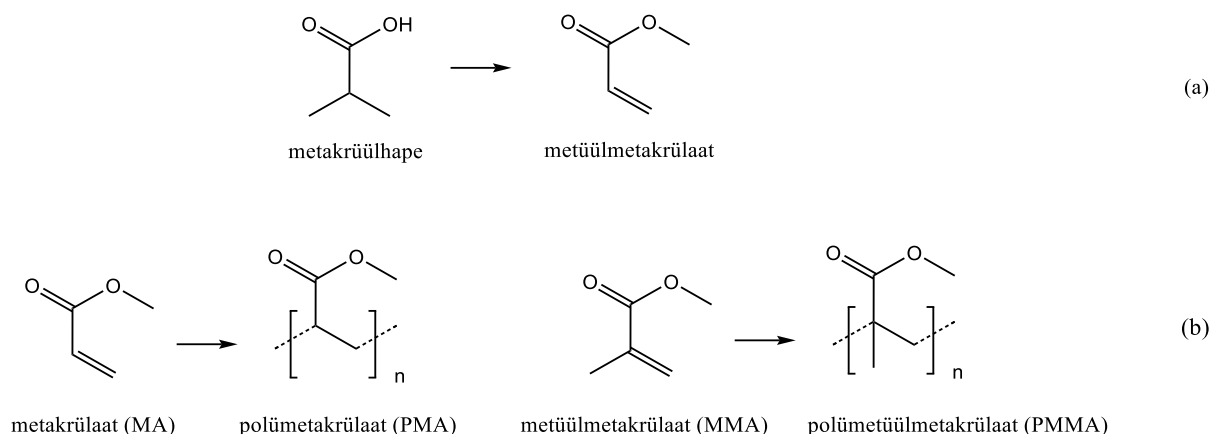
Esimene emulsioon akrüülvärv ilmus turule 1956. aastal Permanent Pigments (tänapäeval Liquitex) tootjalt Liquitex nime all. Värv müüdi purgis ning see oli vedela konsistentsiga. 1963. aastal lõi Liquitex juba paksemad akrüülvärvid, mida sai tuubides müüa, ning 1965. aastaks müüsid enamik värvitootjaid oma versioone akrüülvärvidest. [1]

#### **2.1.1 Akrüülsideainete saamine ja keemiline koostis**

Akrüülvärvide põhiline koostisosa on akrüülsideaine, mis seob pigmendid värvideks. Need võimaldavad pigmendi elastselt aluse külge kleepida ning kuivavad ise seejärel siledaks ja värvituks nii, et alus jääb vaid pigmendi toonis [2]. Akrüülsideaineid toodetakse paljude erinevate retseptide järgi, mis määravad erinevate värvide omadused. Retsepte aga akrüülvärvide ja sideainete tootjad ei avalda, seega akrüülvärvide omadused on täpsemini kirjeldatavad keemilise analüüsi järel.

#### **Akrülaadid**

Akrüülsideaine moodustavad erinevad polüakrülaadid, mis on polümeriseerunud akrüül- või metakrüülhapete estrid (vt Joonis 1).



Joonis 1. (a) Akrüülhapetest akrülaatide saamise põhimõte metakrüülhappe näitel [4], (b) metakrülaadi ja metüülmetakrülaadi polümeriseerumise põhimõte [5].

Polü(met)akrülaate sünteesitakse radikaalahelpolümeerimisel. Polümerisatsiooni algatavad radikaalid, mis on tekkinud kuumutamise, kiiritamise või initsiaatorite (nt dibensoüülperoksiid või aso-bis-isobutüroniitriili) abil. Radikaal reageerib monomeeriga kaksiksideme juures, mis katkeb homolüütiliselt, ning liidab seejärel radikaali. Liitumisel radikaalne tsepter nihkub ahela otsa ning liitumisel tekkinud komponent muutub ise radikaaliks. Seda protsessi korrates kasvavad polümeeriahelad pikemaks seni kuni ahelreaktsioon on soodustatud. [5]

### Akrüüldispersioon

Akrüüldispersioon saadakse tavaliselt emulsioon–polümerisatsiooni protsessi käigus, kus esmane emulsioon sisaldab vett, monomeeritilku, initsiaatoreid ning pindaktiivseid aineid. Initsiaatorid (persulfaadid) algatavad polümeriseerumisreaktsiooni, mille edasist kulgu kontrollivad pindaktiivsed ained. Kuna polümerisatsioon ei toimu monomeeritilkades, vaid neist väljaspool, siis pindaktiivsed ained ongi vajalikud selleks, et soodustada monomeeride difundeerumist tilgast välja. Polümeriseerumisel ahelad kasvavad ning monomeeritilgad järjest kahanevad kuni lõpuks kaovad. Protsessi tulemusel valmib stabiilne veepõhine akrüüldispersioon. [6]

Akrüülsideainetes kasutatakse tihti mitte ainult üht tüüpi monomeeridest sünteesitud homopolümeere, vaid ka kopolümeere, mis koosnevad mitmest erinevast monomeerist. Kopolümeerid võimaldavad siduda erinevate monomeeride omadusi üheks materjaliks kokku, et see oleks laialdaselt kasutatav erinevates valdkondades. [7]

Esimesed akrüülsideained sisaldasid valdavalt polü(etüülakrülaat–ko–metüülmetakrülaati) (EA-MMA), kuid alates 1980. aastatest olid kasutusel juba rohkem polü(n-butüülakrülaat-ko-metüülmetakrülaadist) (nBA-MMA) koosnevad akrüülsideained [1]. Edaspidi arendati veelgi

erinevaid kopolümeeride kombinatsioone nagu polü(n-butüülakrülaatkopolümetüülmetakrülaatkopolüstüreen) (nBA-MMA-S) ja polü(butüülmetakrülaatkopolü-2-etiülheksüülakrülaatkopolüstüreen) (BMA-2EHA-S) [2].

### **Polümeersete materjalide vananemine**

Materjalide vananemine on protsess, mille käigus pikema aja jooksul, keskkonna mõjude toimel, toimuvad selles erinevad keemilised muutused. Sageli põhjustavad muutused materjali omaduste halvenemist - see võib tumeneda, väheneda või elastsus, sitkus ja tugevus kuni lõpuks materjal laguneb. Akrüülsideained on polümeersed materjalid, mille vananemisel esineb ahelate kovalentsete sidemete katkemist, mille järel polümerisatsiooniate väheneb, või tekib juurde põiksidemeid, toimub ahelate desorienteerumine ja külgrühmade muundumine, mis muudavad polümeeri keemilist struktuuri ja korrapära. Lisaks võib eralduda lisandeid nagu plastifikaatoreid ja stabilisaatoreid ning polümeer võib külmvoolata või järelkristalluda, nii et sellest materjalist eseme kuju muutub. [5]

Sagedasem keemiline lagunemine polümeeride puhul on oksüdatiivne lagunemine, mis tekib õhuhapniku ja valguse, soojuse või mehaanilise pinge koosmõjul. Protsess esineb ahelreaktsioonina, kusjuures esmased radikaalid ( $R\bullet$ ) polümeeris reageerivad hapniku molekuliga ( $\bullet O-O\bullet$ ) ja tekib peroksüradikaal ( $R-O-O\bullet$ ). See omakorda haarab naaberahelalt ( $R'-H$ ) vesiniku ning moodustub hüdroperoksiid ( $R-O-O-H$ ). Ahel, millelt eemaldati vesinik, muutub ise radikaaliks ( $R'\bullet$ ), mis kordab eelkirjeldatud reaktsiooni. Tekkivad hüdroperoksiidid lagunevad ka ise tagasi radikaalideks, peroksüradikaalideks, oksüradikaalideks ( $R\bullet$ ,  $R-O\bullet$ ,  $\bullet O-H$ ) kasvatades nii ükshaaval, kui ka omavahel liitudes, uusi erineva kujuga ahelaid. Protsess, kestab seni kuni keskkonnast antakse piisavalt energiat juurde, et makroahelaid lõhkuda. [5] Akrüülsideained on polümeersed materjalid ja vananedes võib toimuda nendega erinevaid protsesse (nt lagunemine, jms). Antud töös uuritakse, kas vananemisel akrüülsideainega toimunud muutuseid on võimalik tuvastada ATR-FT-IR ja/või Py-GC-MS meetoditega.

#### **2.1.2 Akrüülvärvid kui analüüsitavad materjalid**

Erinevad värvitüübid vananevad ja reageerivad keskkonnaga erinevalt, mistõttu on konservaatoritel oluline tunda neid erinevusi, et kultuuriväärtuslikke objekte kahjustavate keskkonnamõjude eest kaitsta. [1]

Muutused, mis süneetilistel värvidel peamiselt esinevad, on toatemperatuurist soojemates tingimustes pundumine, pehmenemine ja kleepuvaks muutumine või vastupidi jahedamatel temperatuuridel rabenemine. Need muutused aga mõjutavad otseselt värvikihi tekstuuri,

värvust, läiget, määrdumist ja murenemist. Lisaks määravad ja mõjutavad värvi omadusi koostises sisalduvad pigmendid ja lisandid, kusjuures mõned stabiliseerivad värvi ning mõned jällegi soodustavad omaduste halvenemist. [1,9,10]

Neid muutuseid arvestades on konservatorite eesmärk kultuuriväärtuslikud objektid taastada originaalile võimalikult sarnaseks ning seejuures muuta ka keskkonnatingimustele vastupidavaks. Tavaliselt saavutatakse objekti edasine säilivus liimainetega paranduste tegemise ja vajadusel kaitsekihi lisamisega. Seejuures on aga oluline, et need ei muudaks objekti visuaalseid pinna omadusi ning mõjuks nähtamatuna. Selleks kasutatakse tihti akrüülsideaineid, kuid konserveerimismaterjalid peavad püsima ajas keemiliselt stabiilsed ning olema vajadusel eemaldatavad. [1]

Keemilisest vaatepunktist on akrüülvärvide muutuste põhjuseid keeruline uurida mitmetel põhjustel. Esiteks on tootjaid palju erinevaid, kes pakuvad küll sarnase koostisega akrüülvärve ja -sideaineid, kuid kasutusel ilmneb, et nende omadused on siiski erinevad. Näiteks metüül- ja etüülmetakrülaadi polümeeri sisaldavat sideainet müüakse Saksamaal Piacyrl nimega, kuid Suurbritannias Plexiglasina ning Ameerika Ühendriikides Acryloidina [11]. Tootjad seejuures ei avalda, millises vahekorras nende akrüülsideained ja -värvid nimetatud polümeere sisaldavad ning milliseid lisandeid on lisatud. Seega ilma väljatöötatud keemilise analüüsi meetodite ja metoodikateta on sarnaste akrüülvärvide ja -sideainete keemilist koostist ja -käitumist ajas keeruline hinnata. Lisaks on akrüülvärve ka tehnilisest küljest keeruline analüüsida, sest need ei lahustu kergelt. Seega on keemilistest uuringutest välistatud paljud laialt kasutuses olevad, kuid proovi lahustamist vajavad analüütilised meetodid.

Kokkuvõttes on akrüülvärvide uuringutes mitmeid väljakutseid, kusjuures ka kunstnikud segavad erinevat tüüpi materjale omavahel kokku, kuid mida rohkem akrüülvärve nii ajaloolisest kui ka keemilisest küljest uurida, seda rohkem omame informatsiooni, kuidas neid veel efektiivsemalt keemiliselt analüüsida.

## **2.2 Analüüsimeetodid**

Akrüülsideaineid on varasemalt uuritud mitmete erinevate analüüsimeetoditega nagu pürolüüser-gaasikromatograafia-massispektrometria (Py-GC-MS), nõrgendatud täieliku sisepeegeldusega Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia (ATR-FT-IR), diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetria (DSC), termogravimeetria (TG), tuumamagnetresonants (NMR) spektroskoopia ning erinevate mikroskoopiate nagu näiteks

skaneeriv elektronmikroskoopia, stereoskoopiline mikroskoopia ja aatomjõumikroskoopia (AFM). [10,12–15]

Selles töös kasutati proovide analüüsiks ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-i. Analüüsimeetodid täiendavad teineteist ning võimaldavad saada rohkem informatsiooni keeruliste värvisegude kohta.

### **2.2.1 Infrapunaspektroskoopia**

Infrapunaspektroskoopia on võnkespektroskoopia, kus kasutatakse samu sagedusi, mille juures molekulid võnkuma hakkavad. Kui proovi kiiritada infrapunakiirgusega lainearvude vahemikus  $14000-10\text{ cm}^{-1}$ , siis toimub osadel sagedustel või teisisõnu energiaväärtustel neeldumine. Nende järgi saame teada, millist tüüpi keemilised sidemed proovis esinevad, sest igal sidemel on kindlad diskreetsed energiatasemed, mille juures need võnkuma hakkavad.

Molekulides esinevatel sidemetel on võnkumiseks kõige sagedamini kolm viisi – valents-, deformatsiooni- ja torisonaalne võnkumine. Valentsvõnkumiste korral muutub sideme pikkus, deformatsioonivõnkumiste korral sidemete vaheline nurk ning torisonaalsetel võnkumistel väänduvad sidemed erinevat pidi. [16]

Proovi kiiritamise järel saadakse IR spekter, kus on vastavuses kiirguse lainearv ning proovi poolt neelatud kiirguse intensiivsus. Selleks, et keerulistest segudest infrapunaspektroskoopiliselt komponente tuvastada, on vaja proovi IR spektreid võrrelda puhaste ainete IR spektritega, sest igal materjalil on just talle iseloomulikud neeldumispirkonnad. Infrapunaspektroskoopia on kultuuriväärtuslike objektide uurimises laialt kasutuses olev meetod, sest enamik materjale neelab infrapunakiirgust. [17]

#### *2.2.1.1 FT-IR spektromeeter*

Fourier' teisendusega infrapuna spektromeeter koosneb infrapuna kiirguse allikast, Michaelsoni interferomeetrist ja detektorist. Detektoritena on võimalik kasutada keskinfrapuna piirkonnas püroelektrilist seadet koos deutereeritud triglütsiinsulfaadi (DTGS) või deutereeritud ja L-alaniiniga dopeeritud triglütsiinsulfaadiga (DLaTGS). Nõudlikumate proovide puhul kasutatakse keskinfrapuna piirkonnas valgustundlikust pooljuhist, elavhõbekaadmium-telluriidist (MCT) detektorit. [18,19]

Michelsoni interferomeeter koosneb kiirejagaja ja peeglite süsteemist, mis jaotavad infrapuna kiirgusallikast lähtuva kiire kaheks. Kumbki kiir läbib süsteemis erineva teepikkuse ning teel detektorisse need interfereeruvad konstruktiivselt või destruktiivselt. Konstruktiivse

interferentsi puhul lainete summa amplituud suureneb, destruktiivse interferentsi puhul amplituud väheneb. Tekkinud infrapunasiignaalist registreeritakse võngete profiil ehk signaali intensiivsuse muutumine ajas, mis on aeglahutusega spekter ehk interferogramm. See sisaldab liitunud lainete summat, millele rakendatakse järgnevalt Fourier' teisendus ning saadakse sageduslahutusega spekter. Viimaselt on selgelt näha, milliste sageduste ehk lainearvude piirkonnas ning kui intensiivselt on toimunud infrapunakiirguse neeldumised. Analüüsides proovi, neeldub osa primaarsest infrapunakiirgusest proovis, kuid osa ka keskkonnas ja instrumendis. Selleks, et analüüsitulemus sisaldaks vaid infot proovi kohta, mõõdetakse esmalt keskkonna ja instrumendi spekter ehk taust. Seejärel mõõdetakse proovi spekter ning lahutatakse taustspekter. Viimaks saadakse infrapunaspekter, kus kajastuvad infrapuna neelduvused vaid uuritava proovi kohta. [20,21]

### 2.2.1.2 ATR–FT–IR spektroskoopia

Nõrgendatud täieliku sisepeegeldusega (*Attenuated Total Reflection*, ATR) Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia (FT–IR) põhineb täieliku sisepeegelduse nähtusel. Proov asetatakse tihedasse kontakti ATR–i kristalliga, mille sisemusest suunatakse infrapunakiir proovile sellise nurga alt, et toimuks täielik sisepeegeldus. Selleks peab proovile suunatud kiire nurk olema suurem kriitilisest nurgast, mille seaduspära kirjeldab valem nr 1.

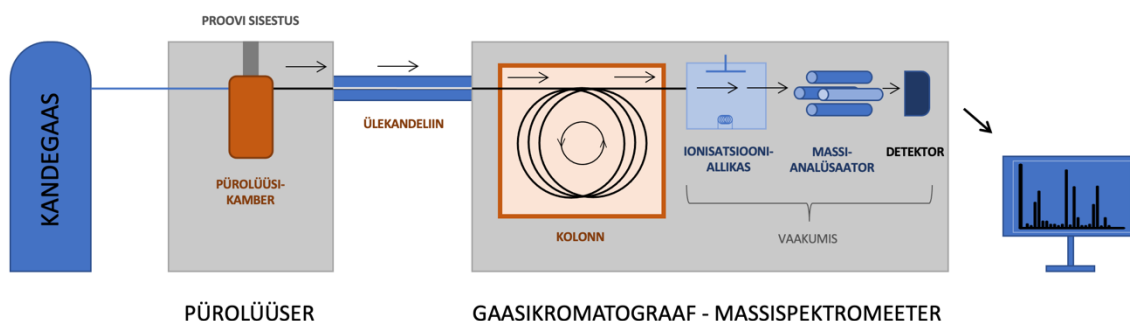
$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1)$$

kus  $\theta_c$  on kriitiline nurk,  $n_1$  ja  $n_2$  on vastavalt kristalli ja proovi murdumisnäitajad. Sisepeegeldusel siseneb osa kiirgusest kuni paari mikroni sügavusele proovi, neeldub seal osaliselt ning peegeldub läbi kristalli detektori suunas, kus kiirguse intensiivsus registreeritakse. Mida nõrgem on mõõdetud signaal, seda rohkem proov kindlat lainepikkust neelab. [17,20]

ATR-FT-IR-iga on võimalik analüüsida väga väikeseid proove neid kahjustamata, sest primaarkiir interakteerub vaid mõne mikromeetri paksuse proovikihiga. Seega on võimalik seda sama proovitükki analüüsida mitu korda ATR–FT–IR spektromeetriga. Lisaks on ATR–FTIR–i eelised, et sellega saab uurida tahkiseid, vedelikke, pastasid, pulbreid, kumme, tekstiile, mis sisaldavad nii orgaanilisi kui ka anorgaanilisi ühendeid ning meetod on odav ja kiire. [17]

## 2.2.2 Pürolüüser–gaasikromatograafia–massispektromeetria (Py–GC–MS)

Py-GC-MS seade koosneb kolmest peamisest osast. Joonisel 2 on toodud nimetatud meetodi ülevaatlik skeem.



Joonis 2. Pürolüüser-gaasikromatograaf-massispektromeetri skeem.

### 2.2.2.1 Pürolüüser

Pürolüüs on destruktiivne proovi ettevalmistus tehnika, mille korral proovi kuumutatakse kõrgete temperatuuride (kuni 1400 °C [22]) juures. Tänapäeval on kasutusel filamendil, Curie' punktil ning ahjul põhinevad pürolüüserid. Selle ettevalmistustehnika käigus lagunevad proovi komponendid molekulifragmentideks, mis on lenduvamad kui neutraalsed molekulid ning seega gaasikromatograafia abil uuritavad. [23,24]

Pürolüüsi kasutatakse proovide puhul, kus komponente ei ole võimalik üksteisest ainult GC-ga eraldada. Pürolüüsi käigus tõstetakse temperatuuri väga järsult, et proovis ei toimuks soovimatuid soojuslikult esile kutsutud keemilisi reaktsioone ning komponendid vaid fragmenteeruks. Sellise proovi ettevalmistustehnika puhul on eesmärk soojuslikult lagundada C–C sidemed, mida on vaja keeruliste makromolekulaarsete ja/või polaarsete ühenditega läbi viia enne GC-sse juhtimist. [13,23,25]

### 2.2.2.2 Gaasikromatograafia

Kromatograafia on segu komponentide eraldusmeetod, mille korral keemilised ühendid eralduvad üksteisest kromatograafilises kolonnis mobiilse ja statsionaarse faasi abil. Komponendid, mis interakteeruvad tugevamalt mobiilse faasiga, läbivad kolonni kiiremini, kui need, mis interakteeruvad tugevamalt statsionaarse faasiga. [26] Gaasikromatograafias on mobiilseks faasiks kõrge puhtusega inertgaas (heelium, vesinik või lämmastik) ning statsionaarseks faasiks vedelik või tahkis, seega analüüsida saab vaid neid ühendeid, mis on lenduvad [13,25,26].

Segu ühendite eraldamiseks viiakse proov esmalt kuumutusavas gaasilisele kujule. Seejärel seguneb see kandegaasi vooluga ning kandub läbi pika eralduskoloni. Gaasikromatograafias kasutatavate kolonnide diameeter jääb 0,1-0,53 mm vahele ning pikkus 15-300 cm vahele. Koloni toru on tavaliselt valmistatud roostevabaterasest või klaasist. Enim kasutatud statsionaarsed faasid on silikoonpolümeerid. Need on vedelal kujul, püsivad kõrgetel temperatuuridel stabiilsed ning nende polaarsust on võimalik vastavalt vajadusele keemiliselt modifitseerida. Gaasikromatograafia kolonn asub ahjus, mille temperatuuri on võimalik väga täpselt hoida ja muuta, kasutades eelseadistatud temperatuuriprogrammi. Seega lisaks ühendite statsionaarse faasi interaktsioonidele (gaasikromatograafias ühendid mobiilse faasiga ei interakteeru), hõlbustavad nende kolonis jaotumist ka kontrollitud temperatuurimuutused. Kehtib seos, et mida kõrgemaks koloni temperatuur tõstetakse, seda suurem osa uuritava segu ühenditest sellest korruga läbi liigub. Seega algul madalamatel temperatuuridel läbivad koloni esimesena madala keemistemperatuuriga ühendid ning hiljem kõrgematel temperatuuridel aina kõrgemate keemistemperatuuridega ühendid. Koloni lõpus detekteeritakse kolonnist väljuvad ühendid piikidena, mis moodustavad kromatogrammi. [13,25,26]

### 2.2.2.3 Massispektromeetria

Gaasikromatograafias on kasutusel mitmed erinevad detektorid nagu leek-ionisatsiooni detektor (FID), elektronhaarde detektor ja soojusjuhtivus detektorid, kuid kõigiga ei ole võimalik keerulistest segudest piisavalt täpselt komponente tuvastada.

Üks parima selektiivsuse, tundlikkuse ja täpsusega detektoritest, millega kultuuriväärtuslike uurimisobjektide proove uurida, on massispektromeeter (MS). See on võimeline keerulistest segudest ühendeid tuvastama ning nende struktuuri ja sisaldust määrama väga laias molekulide klasside hulgas. Massispektromeeter tuvastab ühendeid vaid ioonsel kujul ning teeb seda massi ja laengu suhte alusel. Selleks molekulid esmalt ioniseeritakse sobivas ioonallikas. Gaasikromatograafias kasutatavad massispektromeetrid kasutavad ioonallikana peamiselt elektronionisatsiooni (EI). Selle korral pommitatakse kolonnist väljunud molekule elektronide voos, mille tulemusel lüüakse molekulidest elektrone välja ning tekivad molekulaarioonid ja fragmentioonid. Seejärel liiguvad ioonid massianalüsaatorisse, kus need eraldatakse massi ja laengu ( $m/z$ ) suhte alusel elektri- ja/või magnetväljas. Gaasikromatograafias kasutatavad massianalüsaatorid on lennuajal põhinevad, kvadrupoolid või ioonlõksud. Viimaks detekteeritakse tekkinud ionide massi-laengu ( $m/z$ ) suhted detektoris. Mõõdetud tulemustest joonistub massispekter, millel on massi-laengu suhe vastavuses ionide hulgaga. [2,25–27]

## 3 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Materjalid

Töös uuriti 15 akrüülsideainet sisaldavat materjali: neli kommertslikku dispersioonsideainet, neli kommertslikku tuubivärvi (vt Tabel 1), ning seitse pigmendist ja sideainest isevalmistatud akrüülvärvi (vt peatükki 3.1.1). Lisaks katsetati valitud meetodite sobivust akrüülvärvide ja -sideainete määralisel ka kahel reaalsel kultuuriväärtuslikul proovil (vt ptk 4.3).

Tabel 1. Kommertslikud akrüülsideained ja akrüülvärvid.

Materjali nimi	Tootja ja tooteinfo	Materjalitüüp
Dispersioon K9 ( <i>Dispersion K9</i> )	Kremer Pigmente, #75367	akrüülsideaine
Dispersioon K19 matt ( <i>Dispersion K19 matte</i> )	Kremer Pigmente, #75355	akrüülsideaine
Dispersioon K52 ( <i>Dispersion K52</i> )	Kremer Pigmente, #75075	akrüülsideaine
Dispersioon K498 ( <i>Dispersion K498</i> )	Kremer Pigmente, #76000	akrüülsideaine
Pöletatud umbra ( <i>Burnt umber</i> )	Golden Artist Colors, #1030-6	akrüülvärv
Keskmine kollane ( <i>Medium yellow</i> )	Daler-Rowney ( <i>Simply acrylic set of 6</i> )	akrüülvärv
Valge ( <i>White</i> )	Daler-Rowney ( <i>Simply acrylic set of 6</i> )	akrüülvärv
Pruun ( <i>Brown</i> )	Daler-Rowney ( <i>Simply acrylic set of 6</i> )	akrüülvärv

Töös analüüsiti esmalt puhtal kujul akrüülsideaineid ning seejärel nende käitumist pigmendi juuresolekul. Nii kommertslike tuubivärvide valikul kui ka isevalmistatud värvide tegemisel lähtuti sellest, et värvis oleksid esindatud nii orgaanilised kui ka anorgaanilised pigmendid.

#### 3.1.1 Isetehtud värvide valmistamine

Kuna kommertslike värvide keemiline koostis on tihti ebaselge, siis otsustati ise segada kokku mõned akrüülvärvid ning jälgida pigmendi mõju akrüülsideainete vananemisel ning kui palju võib see segada akrüülsideainete tuvastamist ATR-FT-IR-i ja py-GC-MS-iga analüüsimisel. Töös kasutati kolme Kremer Pigmente GmbH & Co. KG pigmenti: naturaalne malahhiit (*Malachit natur, PB 30,77420*) antrakinoonsinine (*Anthrachinon Blau, PB 60,69800*), kroomoksiidroheline (*Chromoxidgrün, PG 17,77288*). Akrüülsideainetena kasutati Tabelis 1 toodud puhtaid dispersioone.

Valmistati järgmised värvid:

1. Naturaalne malahhiit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) + Dispersioon K9
2. Naturaalne malahhiit + Dispersioon K19 matt
3. Naturaalne malahhiit + Dispersioon K52

4. Antrakinoosinine ( $C_{32}H_{30}N_2NaO_8S_2^+$  [28]) + Dispersioon K9
5. Antrakinoosinine + Dispersioon K19 matt
6. Antrakinoosinine + Dispersioon K52
7. Kroomoksiidroheline ( $Cr_2O_3$ ) + Dispersioon K498

Esimesed kuus isetehtud värvi valmistati 2022. aasta märtsis. Värvide tegemisel sideaine ja pigmendi vahekord võeti sarnane Kremeri värviretseptile [29], kuid peamiselt prooviti imiteerida kunstniku värvisegamist, kus olulisem on saadava värvi tekstuur ja õige viskoossus pinnale kandmisel. Värvide tegemisel võeti sideaine ja pigmendi vahekord sarnane Kremeri värviretseptile [29], kuid peamiselt prooviti imiteerida kunstniku värvisegamist, kus olulisem on saadava värvi tekstuur ja õige viskoossus pinnale kandmisel. Nende värvide valmistamisel kaaluti ligikaudu 0,2 g pigmenti ning segati see ligikaudu 0,1 g sideainega. Selleks, et värvi segunemist lihtsustada lisati vajadusel tilgake Milli-Q (Milli-Q<sup>®</sup> Advantage A 10, Millipore) vett. Seejärel kanti värv maalinoa abil õhukese kihina klaasplaadile kuivama (vt Lisa 1, Joonis 1). Seitsmes, kroomoksiidrohelistest ja dispersioonsideainetest kokkusegatud, värv valmistati 2023. aasta jaanuaris ning see tehti täpselt Kremeri retseptis toodud õpetuse järgi. Sellest lähtuvalt kaaluti 0,2 g kroomoksiidrohelist pigmenti, 0,4 g dispersioon K498 sideainet ja 0,2 g vett ning koostisosad segati ühtlaseks. Saadud värv kanti samuti maalinoa abil klaasplaadile kuivama (vt Lisa 1, Joonis 1).

### 3.2 ATR–FT–IR analüüs

ATR-FT-IR analüüs viidi läbi Nicolet 6700 FT-IR spektromeetriga, millele oli paigaldatud teemantkristalliga Smart Orbit ATRmikroanalüsaator. FT-IR spektromeetril on CsI kiirelõhesti, Vectra Aluminum interferomeeter ja DLaTGS detektori. Spektrite registreerimist ja interpreteerimist teostati Thermo Electron's OMNIC 9 programmiga. ATR-FT-IR spektreid registreeriti lainearvude vahemikus  $4000-225\text{ cm}^{-1}$ , 64 skaneeringu ja  $4\text{ cm}^{-1}$  resolutsiooniga. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

Proovide ATR-FT-IR spektrite registreerimiseks puhastati kõigepealt ATR kristall atsetooniga. Vedelate dispersioonsideainete ja tuubevärvide puhul pandi tilgake proovi ATR kristallile ja registreeriti IR spekter (pressiotsikut ei rakendatud). Klaasplaadile vananema pandud ja tahkeks muutunudakrüülsideainete- ja värvide mõõtmiseks lõigati skalpelliga väike tükike proovi (pigmentide puhul võeti spaatliotsaga pulbrit) asetati ATR kristallile, hea kontakti saamiseks pressiotsikuga suruti see vastu kristalli ning registreeriti IR spekter.

Enne reaalse proovide analüüsi valmistati proovitükikesi optilise mikroskoobi 8-56 x suurenduse vahemikus ja skalpelli abil instrumentaalanalüüside jaoks sobivalt ette. ATR-FT-IR proovi ettevalmistusel lähtuti põhimõttest, et kristalliga kokku puutuv pind oleks ainult värviproovi sisaldav ning vaba kiududest, mis maali aluslõuendiga kaasa tulid. Selleks lõigati tükikesest välja osa, millel oli kõige puhtamalt huvipakkuv värv näha, ning eemaldati äärtest üle ulatuvad kiud. Seejärel asetati see ATR kristallile, suruti pressiotsikuga vastu kristalli ja registreeriti IR spekter. Kuna reaalse proovide kübemed olid väga tillukesed, siis parema tulemuse saamiseks registreeriti IR spektrid 256 skaneeringu arvuga. Lisaks viidi läbi ka kordusmõõtmisi. Kokku mõõdeti 279 ATR-FT-IR spektrit.

### 3.3 Py-GC-MS analüüs

Py-GC-MS analüüs teostati üksteise külge ühendatud CDS 6200 Pyroprobe pürolüüseri ning Agilent 6890N GC ja 5973 MS gaasikromatograaf-massispektromeetriga. Lisaks on nimetatud pürolüüserile külge ühendatud 48 avaga proovide automaatsisestaja. Kasutati 30 m pikkust, 0,25 mm sisediaameetri Agilenti HP-5ms GC kolonni. See kapillaarkolonn sisaldab 0,25  $\mu\text{m}$  paksust statsionaarset faasi, mis koosneb (5%-fenüül)-metüülpolüsiloksaanist ning on mõeldud madala polaarsusega ühendite eraldamiseks. Kandegaasina kasutati 6.0 puhtusega heeliumit. Pürolüüseri juhtimiseks kasutati CDS 6000 Pyroprobe programmi ning GC juhtimiseks Agilent MSD Productivity ChemStation programmi.

#### 3.3.1 Metoodika arendus

Py-GC-MS metoodika loomisel lähtuti esmalt Dominique Scalarone et al artiklist [30]. Pürolüüs viidi läbi 600 °C juures 10 sekundit ning ülekandeliin pürolüüseri ja GC vahel oli 320 °C. GC kolonni temperatuuriprogramm oli järgmine: 50 °C peal hoiti 2 min ja seejärel tõsteti temperatuur 10 °C/min 300 °C-ni, kus hoiti 10 min (analüüsi pikkus 37 min). GC sisesti (*injector*) temperatuur oli 280 °C. MS-is tekitati ioonid 70 eV juures, ioonid registreeriti skaneerivas režiimis vahemikus 28–800  $m/z$ . Seejärel katsetati erinevate pürolüüseri temperatuuride ja ajaga ning GC temperatuuriprogrammiga. Katsetusteks kasutati Dispersioon K9-t ja Daler-Rowney pruuni värvi (nii värsket kui vananenud proovi). Jõuti Py-GC-MS metoodikani, kus pürolüüs viidi läbi 550 °C juures 10 sekundit. Pürolüüseri programmile lisati veel pürolüüserikambri puhastusrežiim, kus seda kuumutati 1000 °C juures 15 sekundit. GC kolonni temperatuuriprogramm oli järgmine: 50 °C peal hoiti 3 min ja seejärel tõsteti temperatuur 10 °C/min 300 °C-ni, kus hoiti 5 min (analüüsi pikkus 33 min). GC sisesti temperatuur oli 280 °C. Seejuures GC-1 joajagamine (*split*) oli seatud 100–1, heeliumi

voolukiirus oli 1 mL/min ning massispektrid registreeriti 70 eV elektronionisatsiooni juures, skaneerivas režiimis vahemikus 28–800  $m/z$ . Enne vanandamisseries analüüse veenduti välja töötatud meetodika sobivuses, analüüsides sellega lisaks ka üht isevalmistatud värvi (Dispersioon K9-st ja antrakinoonsinisest kokkusegatud).

### 3.3.2 Proovide analüüsimine Py-GC-MS-iga

Py-GC-MS-iga teostati proovide analüüsid kindlas järjekorras. Enne igat mõõtmisseriesat puhastati süsteem toluen–heksaan (1:1) solventide seguga. Selleks oli tehtud spetsiaalne Py-GC-MS meetodika. Spetsiaalsesse kvartsist pürolüüseri proovikapilaari (PPK) lisati 5  $\mu$ l eelnimetatud solvendisegu ning asetati pürolüüseri automaatsisestajasse. Seejärel viidi pürolüüs läbi 400 °C juures 10 sekundit ning ülekandeliin pürolüüseri ja GC vahel oli 320 °C. GC kolonni temperatuuriprogramm oli järgmine: 50 °C alates tõsteti temperatuur 20 °C/min 300 °C-ni, kus hoiti 5 min (puhastusprogrammi pikkus 18.5 min). GC sisesti temperatuur oli 280 °C. Seejuures GC-l joajagamine (*split*) oli seatud 10–1. Lisaks kuumutati pürolüüsi järel ka pürolüüserikambrit 1000 °C juures 15 sekundit. Süsteemi puhastamise järel saadi pürogramm. Kui sellelt leiti müratasemest kõrgema intensiivsusega lisandite piike, siis korrati süsteemi puhastamist seni, kuni saadud pürogrammidel neid enam ei olnud.

Pürolüüseri proovikapillaare kasutati kokkuhoiu huvides korduvalt, seega puhastati neid korralikult enne iga sisestust. Selleks puhastati PPK-id atsetooni ja vatiga ning järgnevalt kuumutati pürolüüseris 20 sekundit 1000 °C juures. Mitmete kasutuskordade järel purunesid PPK-d pürolüüseris kildudeks, seega enne proovide mõõtmisi kontrolliti PPK-des visuaalselt suuremate mõrade puudumist.

Kui veenduti, et Py-GC-MS süsteem ja selleks kasutatavad vahendid puhtad, siis alustati proovide ettevalmistusega. Väike kogus (ligikaudu 0,1 mg) tahket klaasplaadil kuivanud proovi või nõelaotsatäis vedelat värsket proovi pandi PPK-sse ning see asetati pürolüüseri automaatsisestajasse. Veendumaks, et analüüsivate proovide pürogrammides pole lisandeid, asetati proove sisaldavad PPK-d vaheldumisi tühjade PPK-dega. Seejärel koostati pürolüüseri ja GC-MS-i juhtimisprogrammides väljatöötatud meetodikaga mõõtmisseriesa ning käivitati mõõtmised. Mõõtmistulemuste kinnitamiseks teostati ka kordusmõõtmiseid.

Mõõdetud pürogramme interpreteeriti programmis Agilent MSD ChemStation Data Analysis Application programmi ning massispektreid NIST (National Institute of Standards and Technology) MS Search 2.0 2014. aasta versiooni ja AMDIS (Automated Mass-Spectral

Deconvolution & Identification System) 2.72 versiooni andmebaasidega. Kokku mõõdeti 156 pürogrammi.

### **3.4 Akrüülvärvide ja -sideainete vanandamine**

Antud töös teostati vanandamiskatsed kõigi puhaste dispersioonsideainete, tuubivärvide ja isetehtud värvidega. Klaasplaadile pandud akrüülsideained- ja värvid asetati kuivatuskappi, kus oli temperatuur ligikaudu  $62 \pm 5$  °C ning niiviisi kiirendati nende vananemist. Puhtaid Dispersioone K9, K19 ja K52 ning nendest malahhiidi ja antrakinoosinise pigmentidega segatud värve (isetehtud värvid 1-6) koos Daler-Rowney firma tuubivärvidega vanandati aasta, mis van't Hoffi võrrandi järgi võiks orienteeruvalt 113 aastale vananemisele normaaltingimustel. Dispersioon K498, sellega segatud kroomoksiidroheline värv (isetehtud värv 7) ja Golden Artist Colors'i põletatud umbra vanandamisseries kestis kolm kuud, mis van't Hoffi võrrandi järgi vastab orienteeruvalt 28 aastale. Temperatuur valiti töögrupis varasemalt tehtud vanandamisseriesatest lähtuvalt [8]. Proovide vananemist analüüsiti peamiselt ATR-FT-IR-iga ja tulemusi kinnitati Py-GC-MS-iga.

Proovidest ATR-FT-IR spektreid registreeriti järgnevalt: vedelalt ja tunni kuivanud proovilt (värske, mittevananenud proov), seejärel kolm päeva, nädal, kaks nädalat, kolm nädalat, kuu, kaks kuud, kolm kuud, seitse kuud ja aasta vananenud proovilt. Algul registreeriti ATR-FT-IR spektreid lühema aja tagant seetõttu, et tõenäosus keemilistele muutustele on kuivades ning vahetult kuivanult suurem kui pikalt vananenud proovide puhul.

Py-GC-MS meetodil analüüsiti akrüülsideaineid- ja värve pikemate ajavahemike järel kui ATR-FT-IR-iga. Selline otsus tehti seetõttu, et esimene kuu aega ATR-FT-IR uuringuid näitas, et akrüülsideainetel ei toimunud vananedes erilisi muutuseid. Seega otsustati, et Py-GC-MS mõõtmised teostatakse värsketele ja kaks nädalat, kuu, kolm kuud ja aasta vananenud proovidele.

## 4 TULEMUSED JA ARUTELU

Käesoleva töö eesmärgiks oli põhjalikult uurida erinevate akrüülsideainete- ja värvide keemilist koostist ning kirjeldada nende muutuseid vananemisel kasutades ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS meetodit. Alljärgnevalt on kirjeldatud kogu arendustegevus ning koondatud saadud analüüsitulemused.

### 4.1 ATR-FT-IR tulemused

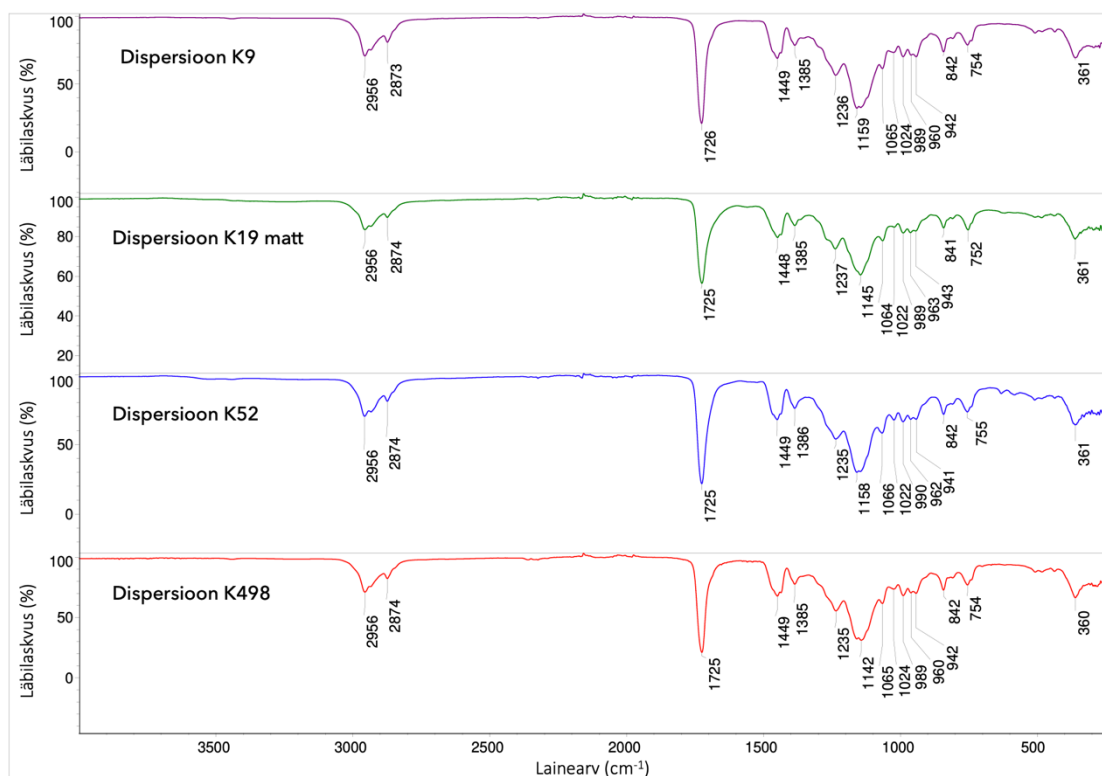
Kõigi värskete akrüülvärvide ja -sideainete iseloomustamiseks kasutati tunni kuivanud proovide ATR-FT-IR spektreid, sest täiesti värskel vedelal proovil tuvastati veele ( $H_2O$ ) iseloomulik lai O-H valentsvõnkumine lainearvude vahemikus  $3400-3000\text{ cm}^{-1}$  ja tõenäoliselt O-H deformatsioonvõnkumine lainearvude vahemikus  $800-300\text{ cm}^{-1}$ , mis kattuvad madalamatel lainearvudel asuvate iseloomulike akrüülvärvide ja -sideainete neeldumismaksimumidega [16]. Eelmainitud neeldumised esinesid kõikidel värsketel vedelatel proovidel, kuid töös on näidatud nende neelduvuste esinemine vaid Dispersioon K9 ja Daler-Rowney pruuni näitel vastavalt Lisas 2, Joonistel 2-3. Edaspidi, värskete akrüülsideainete interpreteeringuid ja vanandamise võrdluseid tehti tunni kuivanud ATR-FT-IR spektritega, millel puuduvad segavad O-H võnkumised.

#### 4.1.1 Puhtad akrüülsideained

Joonisel 3 on toodud kõikide puhaste tunni kuivanud akrüülsideainete (Dispersioonid K9, K19 matt, K52 ning K498) ATR-FT-IR spektrid ja Tabelis 3 nende interpreteeringud.

Kõik akrüülsideainete ATR-FT-IR spektrid (vt Joonist 3) on sarnased ning neil esinevad mitmed akrüülsideainetele iseloomulikud neeldumised (vt Tabel 3). Akrüülsideainete üks kõige intensiivsem ja karakteristlikum neeldumine on  $1725\text{ cm}^{-1}$  juures, mis vastab karbonüülrühma ( $C=O$ ) valentsvõnkumisele. IR spektrites tuvastati veel kolm väga karakteristliku kujuga C-H valentsvõnkumist lainearvude vahemikus  $2956-2874\text{ cm}^{-1}$ , C-H deformatsioonivõnkumised piirkonnas  $1449-1385\text{ cm}^{-1}$  ja lainearvul  $754\text{ cm}^{-1}$  ning C-O, C-O-C valentsvõnkumised lainearvude piirkonnas  $1235-941\text{ cm}^{-1}$ .

Siiski tuvastati ka erinevusi, kusjuures Dispersioon K19 mati neeldumine lainearvude  $1145\text{ cm}^{-1}$  juures ei ole sarnaselt teistega lõhenenud ning neeldumine lainearvu  $942\text{ cm}^{-1}$  juures on teistest veidi madalama intensiivsusega. Seevastu erineb Dispersioon K52 teistest oma pisut intensiivsema neeldumisega lainearvu  $1022\text{ cm}^{-1}$  juures. Kuna aga erinevused on minimaalsed, siis järeldati, et uuritud puhtad akrüülsideainete ATR-FT-IR spektrid on omavahel väga sarnased.



Joonis 3. Värskete akrüülsideainete (1 h kuivanud) IR spektrid.

Tabel 3. Värskete akrüülsideainete ATR-FT-IR spektrite interpretatsioon. [1,16,32,33]

Lainearv (cm <sup>-1</sup> )				Võnkumine
K9	K19 matt	K52	K498	
2956 - 2874	2956-2874	2956-2874	2956-2874	CH <sub>3</sub> -s, CH <sub>2</sub> -s C-H valentsvõnkumised
1726	1725	1725	1725	C=O valentsvõnkumine
1449, 1385	1448, 1385	1449, 1386	1449, 1385	C-H deformatsioonvõnkumised
1236, 1159, 1065, 1024	1237, 1145, 1064, 1022	1235, 1158, 1066, 1022	1235, 1142, 1066, 1024	C-O valentsvõnkumised (võib olla ka erinevaid C-O-C valentsvõnkumisi)
989-942	989-943	990-941	989-942	C-C valentsvõnkumised
842, 754	841, 754	842, 755	842, 754	C-H <i>rocking</i> -tüüpi deformatsioonvõnkumised

#### 4.1.2 Kommertslikud ja isetehtud akrüülvärvid

Kommertslikud tuubivärvid ja isetehtud akrüülvärvid erinevad puhastest akrüülsideainetest peamiselt selle poolest, et nende koostises sisaldub pigменти, mis muudab värvisegu omadusi. Kommertslikel tuubivärvidel on koostises veel lisaks ka erinevaid lisandeid, mis teevad värvi elastsemaks ja ühtlasemaks.

## Kommertslike akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrite interpreteering

Töös uuriti nelja kommertslikku tuubivärvi – Daler-Rowney pruuni, keskmist kollast ja valget ning Golden Artist Colors'i põletatud umbrat. Joonisel 4 on toodud kõikide kommertslike akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrid ja põhjalik interpreteering Lisas 3, Tabelis 1.

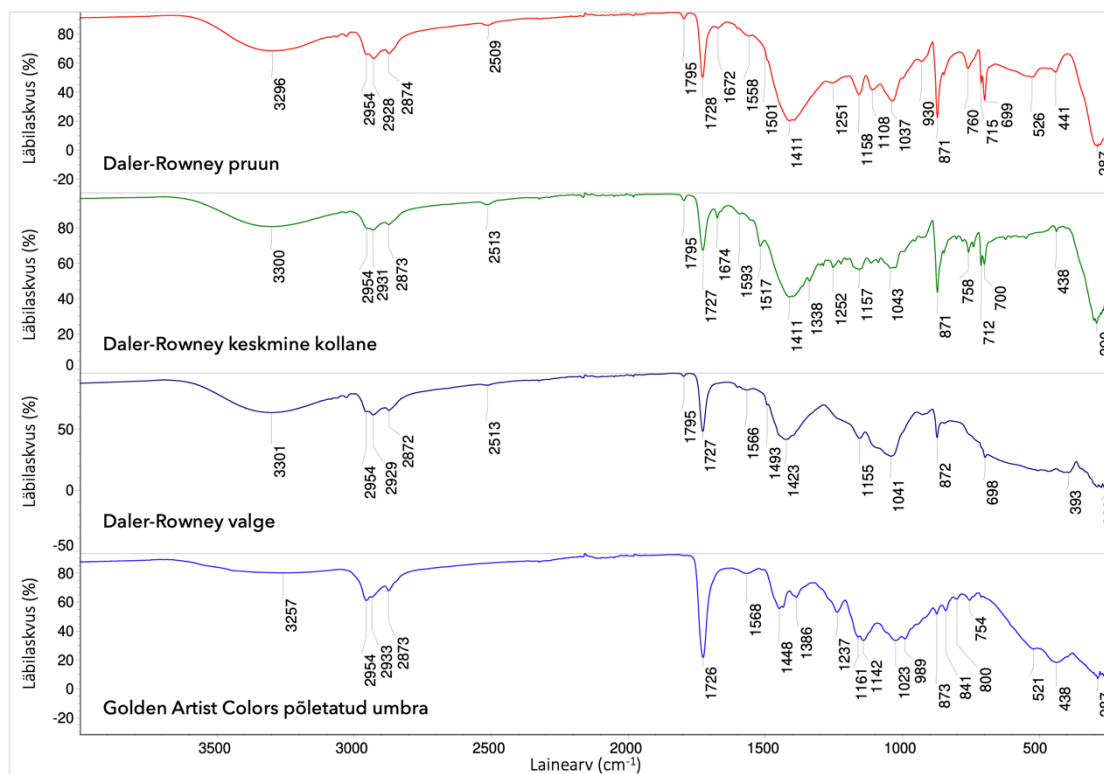
Tunni kuivanud, värskete kommertslike tuubivärvide ATR-FT-IR spektritel tuvastati lainearvude 3301-3257  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus O-H valentsvõnkumised, mille intensiivsus on vedelate proovide IR spektritega võrreldes (vt Lisa 2, Joonis 2) vähenenud, kuid võnkumine on veel selgelt tuvastatav. Põhjus, miks vesi ei ole tuubivärvide puhul tunniga lendunud võib olla selles, et tuubivärvid sisaldavad vett siduvaid lisandeid, mis aeglustavad vee lendumist värvikihist.

Värskete kommertslike tuubivärvide ATR-FT-IR spektrite interpreteerimisel võrreldi tulemusi peamiselt eelnevalt analüüsitud värskete puhaste akrüülsideainete ATR-FT-IR spektritega. Kõige paremini on spektritest tuvastatavad akrüülsideainetele iseloomulikud karbonüülrühma (C=O) valentsvõnkumine lainearvu  $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$  juures ning C-H valentsvõnkumised lainearvude vahemikus 2956-2874  $\text{cm}^{-1}$ . Lainearvude 1672-393  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus esinevad laiemad ja puhastes akrüülsideainete IR spektrites mitte esinevaid neeldumismaksimume, mis võivad kuuluda pigmentidele ja värvis esinevatele lisanditele. IR spektrites oli võimalik tuvastada lisaks akrüülsideaine iseloomulikele neeldumistele veel kõikide värvide täiteained ja ka pigmentidele iseloomulikud või vihjavad neeldumismaksimumid.

Kõikides kommertslike värvide ATR-FT-IR spektrites tuvastati kaltsiumkarbonaati ( $\text{CaCO}_3$ ) sisaldav täiteaine (neeldumised 1795  $\text{cm}^{-1}$ , vahemikus 1411-1423  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 871 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 287 \text{ cm}^{-1}$ ). Golden Artist Colors'i põletatud umbral on kaltsiumkarbonaadi sisaldus väga madal, teistel värvidel on selle sisaldus suurem. Daler-Rowney pruuni ja Golden Artist Colors'i põletatud umbra ATR-FT-IR spektrites tuvastati silikaatidele iseloomulikud neeldumised lainearvudel 1037-1023  $\text{cm}^{-1}$ , 526-438  $\text{cm}^{-1}$ , mis tõenäoliselt kuuluvad põletatud umbrale. Daler-Rowney valge värvi IR spektris on lai neeldumine lainearvude vahemikus 700-260  $\text{cm}^{-1}$ , mis võib kuuluda titaanvalgele ( $\text{TiO}_2$ ). Daler-Rowney keskmise kollase värvi IR spektri põhjal võib oletada, et kollast värvitooni annab orgaaniline pigment (vihjavad neeldumised 1674  $\text{cm}^{-1}$ , 1593  $\text{cm}^{-1}$ , 700  $\text{cm}^{-1}$  ja madala intensiivsusega maksimumid vahemikus 1338-700  $\text{cm}^{-1}$ ).

Kõige paremini on akrüülsideainetele iseloomulikud neeldumised esindatud Golden Artist Colors'i põletatud umbra IR spektril, kus teiste värvis esinevate komponentide neeldumised märkimisväärselt ei sega nende tuvastamist. Samas on kõigi tuubivärvide ATR-FT-IR

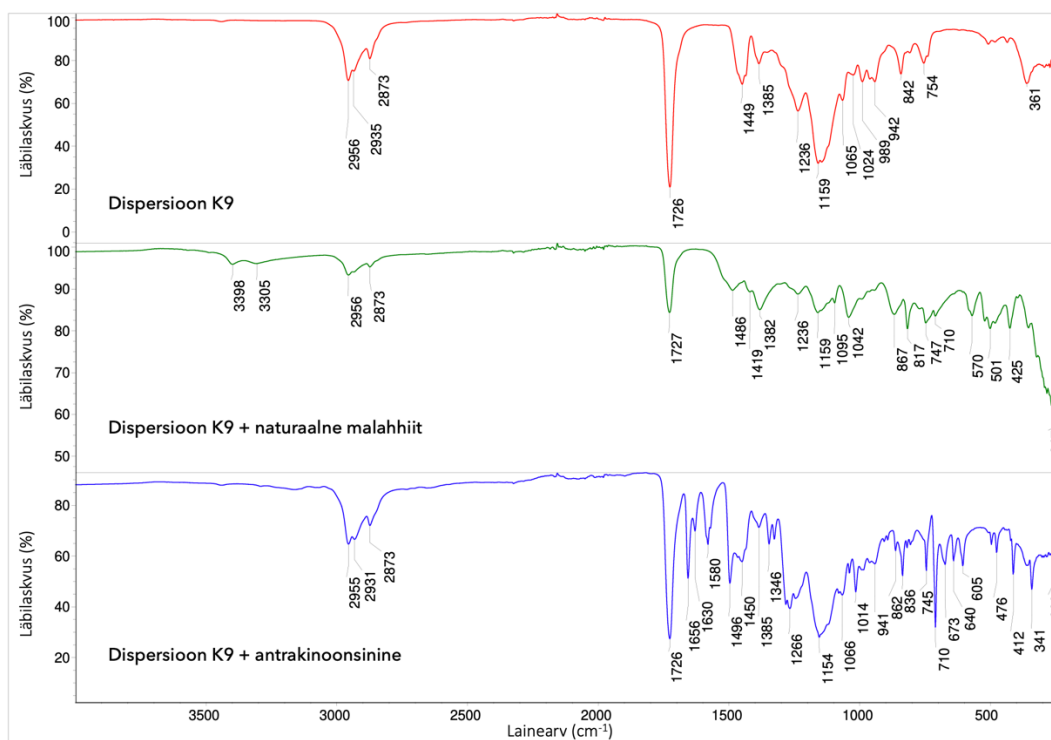
spektritel olemas akrüülsideainele viitavad tunnused, mis on piisavad tuvastamiseks akrüülsideainet nende koostises.



Joonis 4. Värskete kommertslike akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrid.

### Isevalmistatud akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrite interpreteering

Töös uuriti seitset isetehtud värvi, mis olid valmistatud nendest akrüülsideainetest, mida uuriti ka puhtal kujul (vt ptk 3.1.1). Kuna puhaste akrüülsideainete arutus selgus, et kõigi analüüsitavaate akrüülsideainete ATR-FT-IR spektrid on sarnased, siis siia arutellu valiti Dispersioon K9-ga valmistatud värvide spektrite võrdlus, mis on toodud Joonisel 5. Kõikide teiste isetehtud värvide IR spektrid on toodud Lisas 4, Joonistel 4-6. Lisaks on Lisas 4, Tabelis 2 toodud Dispersioon K9-st valmistatud värvide põhjalik interpreteering, mis illustreerib ka Dispersioon K19 matist ja K52-st valmistatud värvide ATR-FT-IR tulemusi. Lisas 4, Tabelis 3 on toodud Dispersioon K498-st ja kroomoksiidrohelistest valmistatud värvi põhjalik interpreteering. Lisaks on toodud Lisas 4, Joonisel 7 kõikide uuritud pigmentide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 5. K9 ja sellest segatud akrüülvärvide IR spektrid.

Vaatamata pigmentide neelduvustele on ATR-FT-IR spektritelt (vt Joonis 5 ja Lisa 4, Joonis 7) hästi näha akrüülsideainetele omaseid neeldumisi lainearvudel 2956-2874  $\text{cm}^{-1}$  (C-H valentsvõnkumised), 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C=O valentsvõnkumine) ja 1142-1158  $\text{cm}^{-1}$  (C-O valentsvõnkumised). Naturaalset malahhiiti sisaldava värvi IR spektris ei ole selgelt enam eristuv C-O valentsvõnkumised lainearvudel 1159-1145  $\text{cm}^{-1}$ . Küll aga on see selgelt väljaulatuv antrakinoosinise orgaanilise pigmendiga segatud värvi IR spektris ja kroomoksiidroheline anorgaanilise pigmendiga segatud värvi IR spektris (vt Lisa 4, Joonis 6). Kokkuvõttes ei takista isevalmistatud värvide pigmendid akrüülsideainete määramist värviseigus, sest akrüülsideainetele iseloomulikud neelduvused on selgelt eristatavad.

#### 4.1.3 Vanandamisseerias märgatud muutused

Töös on vanandamisseerias esitatud tunni kuivanud värskete, nädal, kolm kuud ning aasta vananenud proovide ATR-FT-IR spektrid.

#### Puhaste akrüülsideainete vanandamisseeria ATR-FT-IR spektrite interpreteeringud

Puhtaid akrüülsideaineid Dispersioone K9, K19 matti ja K52 vanandati üks aasta ning Dispersioon K498 kolm kuud. Nende vanandamisseeria ATR-FT-IR spektrid on toodud Lisas 5 vastavalt Joonistel 8-11.

Kõigi akrüülsideainete vanandatud ATR-FT-IR spektrid on sarnased värskete proovide spektritega. Seega kogu vanandamise ajavahemiku jooksul ei tuvastatud uuritud akrüülsideainete ATR-FT-IR meetodil muutuseid. Teades, et akrüülpolümeeride vananemisel võivad ahelad ja nende külgrühmad laguneda (vt ptk 2.1.2), siis saadud tulemustest järeldati, et uuritud ajavahemikus lagunemist toimunud ei ole ning akrüülsideained on kuivamise järel stabiilsed materjalid.

#### **Kommertslike tuubivärvide vanandamise ATR-FT-IR spektrite interpreteeringud**

Kommertslikke Daler-Rowney tuubivärve vanandati kokku aasta aega ning Golden Artist Colorsi põletatud umbrat kolm kuud. Nende vanandamise ATR-FT-IR spektrid on toodud Lisas 6 vastavalt Joonistel 12-15.

Tuubivärvide vanandamise ATR-FT-IR spektrilt tuvastati muutuseid vaid värskete ja kaks nädalat vananenud proovide juures. Kahe nädala vananemise järel kaob kõigi tuubivärvide vanandamise IR spektritest O-H valentsvõnkumine lainearvude 3301-3257  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus. Lisaks kaob Daler-Rowney pruuni ja kollase IR spektritest lainearvude 1038-1043  $\text{cm}^{-1}$  vahemikust üks võimalikest C-O valentsvõnkumistest ning Daler-Rowney valge IR spektril nihkub sama võnkumine lainearvult 1040  $\text{cm}^{-1}$  1064  $\text{cm}^{-1}$ -le. Kuna selline muutus on iseloomulik vaid Daler-Rowney tuubivärvide IR spektritele, siis järeldati, et nende koostisele omane lisand laguneb vananemisel. Golden Artist Colorsi põletatud umbra puhul tuvastati värskete ja kaks nädalat vananenud proovide IR spektrites lainearvude 989-991  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus neelduvuse intensiivsuse vähenemine, mis edaspidi vananedes edasi ei vähene. Seega järeldati, et intensiivsuse vähenemine on tingitud Golden Artist Colorsi värviresepti kuuluva lisandi vananemisest. Kokkuvõttes on esimese kahe nädala jooksul tuvastatud muutused minimaalsed, seega järeldati, et kommertslikud tuubivärvid on ajas stabiilsed materjalid.

#### **Isevalmistatud värvide vanandamise ATR-FT-IR spektrite interpreteeringud**

Kõigi isevalmistatud värvide vanandamise ATR-FT-IR spektrid on toodud Lisas 7 vastavalt Joonistel 16-22.

Isevalmistatud värvide ATR-FT-IR spektrite neelduvused muutusid kogu vanandamise löikes. Sagedasemad intensiivsuste muutused ei olnud aga ajas ühtlased. Kõige suurem kõikumine tuvastati Dispersioon K52-st ja antrakinoonsinisest valmistatud värvi vanandamise IR spektrites (vt Lisa 7, Joonis 21), kusjuures lainearvude 1491-1494  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus muutub nii neelduvuse kuju kui ka intensiivsus. Seega järeldati, et kõikumine on põhjustatud mõõdetud proovide ebahomogeensustest.

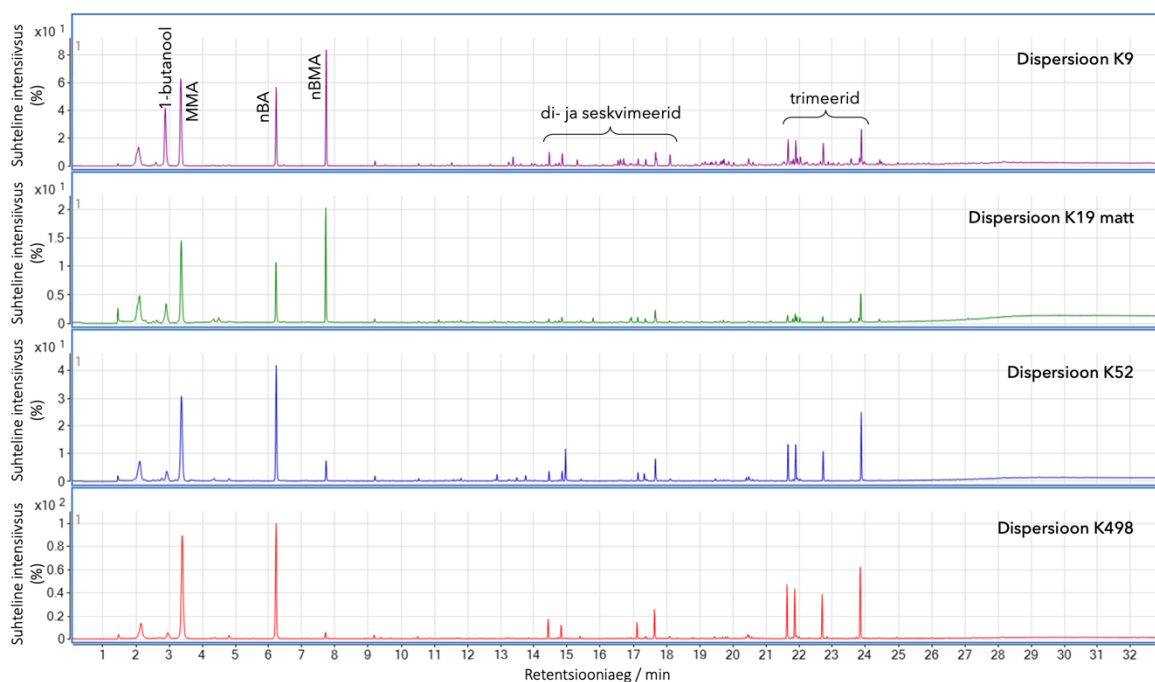
Muutused, mis tuvastati isevalmistatud värvide vanandamisprotsessi ATR-FT-IR spektrites ning olid vanandamisprotsessi lõikes ühtlased, esinesid vaid Dispersioon K19 matist ja antrakinoonsinisest valmistatud värvi IR spektrites (vt Lisa 7, Joonis 5). Värske ja nädal vananenud proovi IR spektris tuvastati C-H deformatsioonvõnkumistele vastav neeldumine lainearvude 1454-1450  $\text{cm}^{-1}$  vahemikus, kuid kolm kuud ning aasta vananenud proovide IR spektrites neelduvust enam ei esine. Seega järeldata, et muutus on tingitud värvi vananemisest. Kokkuvõttes on tuvastatud muutused minimaalsed ning ATR-FT-IR tulemuste kohaselt pigmentide sideainete vananemist ei mõjuta ning isevalmistatud värvid on ajas stabiilsed materjalid.

## 4.2 Py-GC-MS tulemused

Kõigi töös uuritud akrüülsideainete- ja värvide pürogrammidel interpreteeriti vaid üksteisest ning müratasemest selgelt lahutunud piigid. Sellest tulenevalt hinnati usaldusväärseteks vaid korduvaid tulemusi. Pürogrammidel tuvastati ka mitmeid piike, mida ei suudetud NIST-i, AMDIS-e ega kirjanduse abil identifitseerida. Tabelites on nende retentsiooniajad siiski toodud, sest need on osa uuringute tulemustest. Lisades olevates interpreteerimistabelites on proovide pürogrammides esinevad retentsiooniajad keskmistatud.

### 4.2.1 Puhtad akrüülsideained

Joonisel 6 on toodud kõigi akrüülsideainete (Dispersioonid K9, K19 matt, K52 ning K498) pürogrammid ja Lisas 8, Tabelis 4 nende täielikud interpreteeringud.



Joonis 6. Värsketek akrüülsideainete pürogrammide võrdlus.

Joonisel 6 toodud pürogrammidel tuvastati mitmed akrüülsideainetele iseloomulikumat pürolüüsi fragmendid ja komponendid. Kõigil akrüülsideainete pürogrammidel tuvastati põhikomponentidena 2,60 minutil metakrülaat (MA); 3,35 minutil metüülmetakrülaat (MMA); 6,21 minutil n-butüülakrülaat (nBA) ja 7,72 minutil n-butüülmetakrülaat (nBMA). Lisaks tuvastati kõigile akrüülsideainetele 14,45-17,13 minutite vahemikus seskvi- ja dimeeride piirkond ning 21,65-23,86 minutite vahemikus trimeeride piirkond, mis on akrüülsideainetele samuti iseloomulikud. Kõigile akrüülsideainetele iseloomulike pürolüüsi fragmentide ja komponentidena tuvastati veel 1-buteeni, butanaali, 1-butanooli, n-butüülpropionaati, n-butüültiglaati ning dibutüüladipaati.

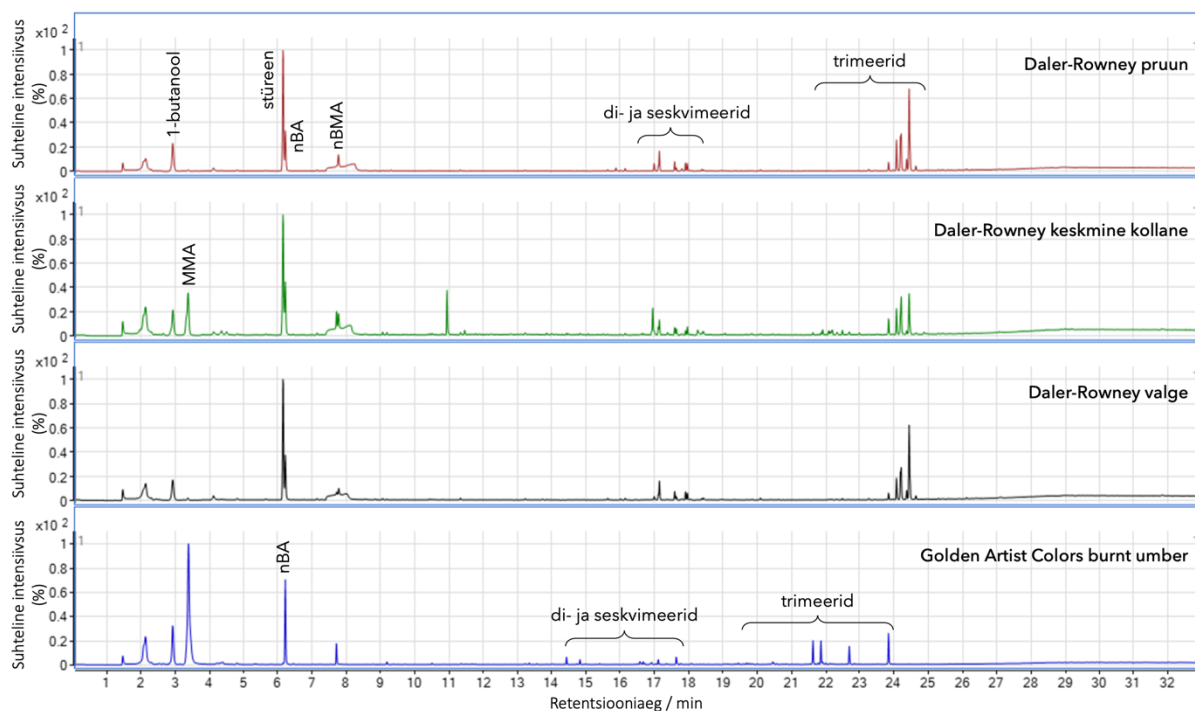
Dispersioonide K9 ja K19 mati pürogrammidele iseloomulikult tuvastati lisaks ka 7,72 minutil (nBMA) intensiivne piik, mis K52 ja K498 pürogrammide puhul on aga madala intensiivsusega. Lisaks erinevad Dispersioonide K52 ja K498 pürogrammid neilt tuvastatud intensiivsemate seskvi-, di- ja trimeeride piikidega 14,45-23,86 minutite vahemikus ning 3,35 minutil oleva MMA piigiga, mis K9 ja K19 mati pürogrammide puhul on madalamate intensiivsustega. Dispersiooni K9 pürogramm on eristatav K19 mati pürogrammist oma 2,89 minutil oleva intensiivsema 1-butanooli piigi ning paljude madalate intensiivsusega piikide abil, mis on vaid Dispersioon K9-le iseloomulik. Dispersioon K52 pürogramm on K498 pürogrammist eristatav oma märgatavalt kõrgemate intensiivsustega 7,72 minutil (nBMA) oleva piigi ning 14,45-23,86 min vahemikus di- ja seskvimeeride piirkonnaga, mis Dispersioon K498 pürogrammi puhul on madalamate intensiivsustega.

Antud uuringud näitavad, et akrüülsideainete pürogrammidel on mitmeid iseloomulikke komponente, mis üksteisest selgelt eristuvad ja neid saab kasutada tundmatutes segudes akrüülsideainete tuvastamiseks.

## **4.2.2 Kommertslikud ja isetehtud akrüülvärvid**

### **Kommertslike akrüülvärvide pürogrammide interpreteering**

Py-GC-MS meetodiga analüüsiti värsked Daler-Rowney tuubivärvid pruun, keskmine kollane ja valge ning Golden Artist Colors'i tuubivärv põletatud umbra. Joonisel 7 on toodud kõigi akrüülsideainete pürogrammid ja Lisas 9, Tabelis 5 nende täielikud interpreteeringud.



Joonis 7. Värsketekommertslike akrüülvärvide pürogrammide võrdlus.

Joonisel 7 on näha, et uuritud kommertslike tuubivärvide pürogrammid on omavahel erinevad, kuid akrüülsideainetele iseloomulikud komponendid on seejuures siiski esindatud.

Daler-Rowney tuubivärvide pürogrammidel intensiivseimad piigid on 6,15 minutil stüreen ning 6,22 minutil nBA, kusjuures keskmisel kollasel on teistega võrreldes intensiivne ka 3,38 minutil MMA. Golden Artist Colorsi põletatud umbra pürogrammil intensiivseimad piigid on 3,38 minutil MMA ja 6,22 minutil nBA. Eelloetletud pürolüüsi fragmendid ja komponendid on küll iseloomulikud akrüülvärvidele ja -sideainetele, kuid niivõrd intensiivset stüreeni piiki üheski puhta sideaine pürogrammis ei esine.

Kõigi tuubivärvide pürogrammidel on sama intensiivsusega 7,71 minutil nBA. Lisaks on kõigil pürogrammidel esindatud seskvi- ja dimeeride piirkonnad ning trimeeride piirkonnad, mis on Daler-Rowney tuubivärvide puhul vastavalt 17,11-17,96 minutite vahemikus ja 21,63-24,64 vahemikus, ning Golden Artist Colorsi põletatud umbra tuubivärvil vastavalt 14,43-17,56 minutite vahemikus ja 19,70-23,84 minutite vahemikus. Daler-Rowney tuubivärvide trimeeride piirkonnad on Golden Artist Colorsi põletatud umbra trimeeride piirkonnast laiemad aga põhjusel, millele viitas juba eelneva lõigu arutelu. Nimelt on nende üheks põhikoostisosaks stüreen, mille erinevate trimeeride piigid just 24,08-24,64 min vahemikus on intensiivselt esindatud.

Lisaks tuvastati veel, et Daler-Rowney akrüülvärvide pürogrammidel on 7,40-8,30 min vahemikus lai glütseriini piik, mida Golden Artist Colorsi põletatud umbral ei ole. Seega

järeldati, et töös uuritud Daler-Rowney tuubivärvidel, mis on ka hinnalt odavamad, sisaldub rohkem lisandeid, kui kallimatel Golden Artist Colorsi tuubivärvidel.

Väiksem erinevus uuritud tuubivärvide pürogrammidel on veel Daler-Rowney keskmise kollase intensiivne piik 10,94 minutil, mis on identifitseerimata, ei kuulu akrüülsideainele ning on arvatavasti sünteetilise pigmendi komponent.

Kokkuvõttes järeldati, et olenemata tuubivärvides esinevatest pigmentidest ja lisanditest, on võimalik Py-GC-MS meetodil tuvastada värvides akrüülsideainet.

### **Isevalmistatud akrüülvärvide pürogrammide interpreteering**

Py-GC-MS meetodiga analüüsiti seitset isevalmistatud akrüülvärvi (vt peatükki 3.1.1). Dispersioonidest K19 matist ja K52-st koos naturaalse malahhiidiga valmistatud värvide pürogrammid on esitatud kaks nädalat vananenud mitte värskete proovide kohta, sest nende värvide värsked pürogrammid on liiga madalate intensiivsustega. See on tingitud värviproovi vähesest kogusest, mida Py-GC-MS-iga analüüsiti. Edasistel analüüsidel suurendati proovikoguseid ning pürogrammide intensiivsused kasvasid. Värskete malahhiidist valmistatud värvide analüüsi ei teostatud aga uuesti, sest sel juhul oleks pidanud ajamahukat vanandamisreeglit uuesti alustama, segades ka uued värvid. Kuna ATR-FT-IR analüüsides järeldati, et esimese kahe nädala jooksul suuri muutuseid värvide koostises ei toimu, otsustati malahhiidist valmistatud värve iseloomustada kaks nädalat vanandatud proovide pürogrammide põhjal. Lisas 10, Joonistel 23-26 on toodud kõigi isevalmistatud akrüülvärvide pürogrammid ning Lisas 10, Tabelites 6-8 on toodud vastavalt malahhiidist, antrakinoonisest ja kroomoksiidrohelistest isevalmistatud akrüülvärvide täisinterpreteeringud. Lisas 10, Joonistel 27-28 on toodud vastavalt malahhiidi ja antrakinoonisinise pigmendi ning sellest valmistatud värvi pürogrammide võrdlused.

Naturaalsest malahhiidist isevalmistatud värvide pürogrammidelt (vt Lisa 10, Joonised 23-25) tuvastati väga intensiivne ja iseloomulik piik 2,08 minutil, mis vastab süsihappegaasile. Naturaalne malahhiit on anorgaaniline pigment, kuid otsustati selguse huvides see sarnaselt värviproovidega Py-GC-MS-iga analüüsida. Tulemused olid ootuspärased ning intensiivsem piik on 2,08 minutil süsihappegaas (vt Lisa 10, Joonis 26). Seega järeldati lähtuvalt malahhiidi keemilisest valemist ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), et pürolüüsi käigus see laguneb ühe saadusena süsihappegaasiks. Seega on kõigil naturaalsest malahhiidist isevalmistatud akrüülvärvide pürogrammidel 2.08 minutil väga intensiivne süsihappegaasile vastav piik.

Naturaalsest malahhiidist isevalmistatud akrüülvärvide pürogrammidel tuvastatud akrüülsideainetele iseloomulikud 3,33 minutil MMA ja 21,72-23,93 minutitel trimeeride piigid

on märgatavalt intensiivsemad ning 7,78 minutil nBMA piik on väga palju vähem intensiivne, võrreldes puhaste akrüülsideainete pürogrammidega (vt Lisa 10, Joonised 23-25). Seega järeldati, et naturaalne malahhiit seob endaga nBMA-st polümeere ning takistab selle fragmenteerumist pürolüüsil. Lisaks tuvastati, et Dispersioonidest K9 ja K52 ning malahhiidist valmistatud värvide pürogrammidel on ka intensiivne 6,26 minutil nBA piik, mis eristuvad Dispersioon K19 matist ja malahhiidist segatud värvi pürogrammist.

Antrakinoonsinisest valmistatud värvide pürogrammidel (vt Lisa 10, Joonised 23-25) tuvastati kõigil akrüülsideainetele iseloomulik ja väga intensiivne 3,42 minutil MMA piik. Dispersioonidest K9 ja K52 ning antrakinoonsinisest valmistatud pürogrammidel on aga K19 matist valmistatud värvi pürogrammiga väga intensiivne ka 6,28 minutil nBA piik. Seevastu Dispersioon K9 ja K19 matist ja antrakinoonsinisest valmistatud värvi pürogrammid erinevad K52-st valmistatud värvi pürogrammist oma intensiivsemate 7,78 minutil nBMA piigiga. Kõikidel antrakinoonsinisest valmistatud värvide pürogrammidel on esindatud seskvi- ja dimeeride ning trimeeride piirkonnad.

Lisaks analüüsiti antrakinoonsinine kui orgaaniline pigment samuti Py-GC-MS-iga ning leiti, et selle pigmendi pürogrammil (vt Lisa 10, Joonis 27) on väga madalate intensiivsustega piigid. Seega järeldati, et antrakinoonsinise piigid ei takista akrüülsideainete tuvastamist.

Kroomoksiidrohelist ja Dispersioonist K498 isevalmistatud akrüülvärvi ja puhta K498 pürogrammidel (vt Lisa 10, Joonis 28) suuremaid erinevusi ei tuvastatud. Seejuures on intensiivsemad piigid 3,41 minutil MMA ja 6,29 minutil nBA ning esindatud on seskvi- ja dimeeride ning trimeeride piirkonnad. Ainuke erinevus, mis kroomoksiidrohelist valmistatud värvi ja kroomoksiidrohelse pigmendi pürogrammide vahel märgati, on vaid veidi madalama intensiivsusega 21,72 minutil nBA-nBA-MMA trimeeri piik.

Kokkuvõttes järeldati, et pigmendid küll mõjutavad akrüülsideaine tuvastamist Py-GC-MS-iga, kuid seda vähesel määral ning puhastele akrüülsideainetele iseloomulikud pürolüüsi fragmendid ja komponendid on seejuures siiski selgelt tuvastatavad.

### **4.2.3 Vanandamisel märgatud muutused**

Töös on vanandamisseerias esitatud vaid tunni kuivanud värsked, kolm kuud vananenud ning aasta vananenud proovide pürogrammid. Malahhiidist isevalmistatud värvide vanandamisseeria pürogrammide võrdluses on lisaks toodud ka kaks nädalat vananenud proovide pürogrammid, sest neid kasutati värvide iseloomustamiseks värskete proovide asemel (vt ptk 4.2.2).

## **Puhaste akrüülsideainete vanandamisreeia pürogrammide interpreteeringud**

Töös vanandati Dispersioone K9, K19 matti ja K52 aasta aega ning Dispersioon K498 kolm kuud. Akrüülsideainete vanandamisreeia pürogrammid on toodud Lisas 11, vastavalt Joonistel 29-32.

Vaatamata pikalt läbi viidud vanandamisele näeme, et kõikide akrüülsideainete pürogrammid on aja jooksul peaaegu muutumatud ning akrüülsideainetele iseloomulikud pürolüüsi fragmendid ja komponendid on tuvastatavad. Siiski tuvastati olenevalt akrüülsideainest mõnede piikide puhul intensiivsuste muutumist.

Dispersioon K9 (vt Lisa 11, Joonis 29) puhul tuvastati 18,10 minutil oleva piigi suhtelise intensiivsuse vähenemist kogu vanandamisreeia vältel. Siiski on piik kõigis – värske, kolm kuud ja aasta vananenud proovide pürogrammides esindatud. Kuna piigile vastavat komponenti töös ei tuvastatud, siis ei ole võimalik täpsemalt arutleda, kas ja millise vananemisprotsessiga võib komponendi sisaldus vähenenud olla.

Dispersioon K19 matt (vt Lisa 11, Joonis 30) proovi puhul ilmub kolm kuud vananenud proovi pürogrammile 24,69 minutilise nBA trimeeri piik, mida värske proovi pürogrammil pole. Kuna aga eelmainitud piiki enam aasta aega vananenud proovi pürogrammil ei esine, siis on piigi intensiivsuse kasv arvatavasti tulenev süsteemi jäänud mustusest. Samas tuvastati, et kolm kuud vananenud proovi pürogrammile on 11,12 minutilise tekkinud 1-dodekeeni piik, mis esineb ka aasta vananenud K19 mati pürogrammil. Seega võiks tegemist olla ühe vähestest akrüülsideaine vananemisproduktidest.

Kolm kuud vananenud Dispersioon K52 pürogrammilt (vt Lisa 11, Joonis 31) on värske proovi pürogrammiga võrreldes kadunud piigid 13,49 minutil ja 13,76 minutil ning need puuduvad ka aasta vananenud proovi pürogrammilt. Kuna aga tegemist on identifitseerimata piikidega, ei ole võimalik teha edasisi järeldusi akrüülsideaines toimunud vananemisprotsesside kohta. Lisaks on suhteline intensiivsus vähenenud kolm kuud vananenud proovi pürogrammil ning aasta aega vananenud proovi pürogrammilt juba kadunud 14,95 minutil piik, mis kuulub 1-dodekeenile, ning aasta vananenud proovi pürogrammilt veel kadunud 17,33 minutil piik, mis kuulub dibutüüladiidipaadile. Mõlemad piigid on varasemates mõõtmistes esinenud ning iseloomulikud Dispersioon K52-le. Kuna aga Dispersioon K52 pürogrammi puhul dodekeeni piik kadus, kuid K19 mati vanandamisreeia pürogrammide puhul tekkis juurde, siis ei ole võimalik öelda, et 1-dodekeen on akrüülsideaine vananemist iseloomustav komponent, vaid see tuleneb seevastu süsteemi jäänud mustustest.

Kolm kuud vananenud Dispersioon K498 pürogrammil (vt Lisa 11, Joonis 32) on toimunud 14,50 minutil ja 21,80 minutil piikide suhtelise intensiivsuse vähenemine võrreldes värske prooviga. Eelmainitud piigid on vastavalt nBA-MMA seskvimeer ja nBA-nBA-MMA trimeer. Nende pürolüüsi komponentide vähenemine värviproovis võib olla seotud vananemisel toimuva polümeeriahelate struktuuri ümberjaotumisega nagu on mainitud ka kirjanduses. Kuna märgatud muutused on aga väga väikesed, siis kokkuvõttes võib järeldada, et akrüülsideained on ajas stabiilsed ning suuri keemilisi muutuseid neis ei esine. Seega sobib Py-GC-MS vananemise uurimiseks ning kui akrüülsideained oleksid ajas muutunud, siis oleks see meetod muutused ka tuvastanud.

### **Kommertslikud tuubivärvid vanandamiseseeria pürogrammide interpreteeringud**

Kommertslikest tuubivärvidest vanandati Daler-Rowney pruuni, keskmist kollast ja valget aasta aega ning Golden Artist Colorsi põletatud umbrat 3 kuud vanandusahjus. Lisas 12, Joonistel 33-36 on toodud vastavalt pruuni, keskmise kollase, valge ning põletatud umbra vanandamiseseeria pürogrammide võrrdlused.

Daler-Rowney tuubivärvidel tuvastati suurem muutus 7,40-8,30 minutite vahemikus, kus laia glütseriini piiki enam kolm kuud ja aasta vananenud proovide pürogrammidel ei ole. Seega järeldati, et vananemisel glütseriin lagunes ning see ei ole enam vananenud akrüülvärvide pürogrammidelt tuvastatav.

Üldiselt tuvastati kõigi tuubivärvide vanandamiseseeria pürogrammidelt, et uuritud tuubivärvid on ajas veel stabiilsemad kui puhtad akrüülsideained. Muutused, mida tuubivärvide pürogrammide võrdlustes leiti, on minimaalsed mõnede piikide suhtelistes intensiivsustes. Näiteks muutusid Daler-Rowney keskmise kollase 24,44 minuti ja 18,43 minuti piikide intensiivsused, mis on vastavalt nBa-nBA-stüreen trimeer ning identifitseerimata komponent. Suurim vananedes tekkinud muutus tuvastati Golden Artist Colorsi põletatud umbra vanandamiseseeriast, kusjuures värske proovi pürogrammiga võrreldes on kolm kuud vananenud proovi pürogrammil (vt Lisa 12, Joonis 36) vähenenud märgatavalt 6,22 minuti piik. See vastab aga ühele akrüülvärvi põhikomponendile, n-butüülakrülaadile (nBA). Seega võib järeldada, et muutus on seotud värvi vananemisega. Seda põhjustavad keemilised muutused akrüülsideaine, pigmentide ja lisandite vahel, kuid kuna põletatud umbra proovi pürogrammidel ei ole näha teisi muutuseid, siis järeldati, et see on minimaalne muutus ning Golden Artist Colorsi põletatud umbra on siiski ajas stabiilne akrüülvärv.

Kokkuvõttes saab öelda, et kommertslikud tuubivärvid on stabiilsemad kui puhtad akrüülsideained. See võib tuleneda erinevatest lisanditest, mida on kommertslikesse värvidesse lisatud, et värvid püsiksid pikalt stabiilsed.

### **Isevalmistatud värvide vanandamiseseeria pürogrammide interpreteeringud**

Isevalmistatud akrüülvärvidest vanandati kolme naturaalsest malahhiidist ja kolme antrakinoonsinisest valmistatud värvi aasta aega ning üht kroomoksiidrohelist värvi kolm kuud (vt ptk 3.1.1). Lisas 13, Joonistel 37-43 on toodud seitsme erineva isevalmistatud akrüülvärvi vanandamiseseeria pürogrammide võrdlused.

Isevalmistatud värvide proovide vananemist oli Py-GC-MS meetodil keeruline uurida, sest malahhiiti ja antrakinoonsinist sisaldavad akrüülvärvid ei olnud hästi klaasplaatidelt lõigatavad, murenesid kergesti ning olid elektrostaatiliselt. Sellest tulenevalt erinevate mõõtmiste intensiivsused kõiguvad ning vanandamiseseeria pürogrammidel ei saa usaldusväärset jälgida komponentide teket või kadumist ega piikide intensiivsuste muutumist. Lisaks on malahhiidist ja antrakinoonsinisest proovid ebahomogeensed, sest erinevatest mõõtmistest tuvastatud üksikud muutused ei ole vanandamiseseerias püsima jäänud ning nendest ei saa järeldada, kuidas või miks on värv vananenud.

Kokkuvõtteks saab öelda, et Py-GC-MS-iga ei tuvastatud isevalmistatud akrüülvärvides suuri vananemise tunnuseid, mis oli peamiselt põhjustatud väljakutseid valmistava proovide ettevalmistusega. Kuna aga kõikide nende värvide vanandusplaadid on alles, siis saab analüüse edasi viia ning töötada välja parem viis, kuidas ebahomogeenseid ja elektrostaatilisi proove saaks paremini Py-GC-MS-iga analüüsida.

### **4.3 Kultuuriväärtuslike proovide analüüsitulemused**

Väljatöötatud Py-GC-MS mõõtmismetoodikat ja ATR-FT-IR võrdlusspektreid kasutati kahelt kultuuriväärtuslikult objektilt (Erki Kasemetsa maal „Ehitus“ ja „Jumalaema Jeesuslapsega“ ikoon) võetud proovide keemilise koostise uurimiseks. Alljärgnevalt on kirjeldatud saadud analüüsitulemusi.

#### **Erki Kasemetsa maal „Ehitus“ (2010. a)**

Uuringute eesmärgiks oli teha kindlaks, kas analüüsitava kollane värv sisaldab akrüülvärvi. Lisas 14, Joonisel 44 on toodud fotod maalist „Ehitus“ ja Joonisel 45 maalilt võetud proovide mikroskoobipildid. Lisas 14, Joonistel 46-47 on toodud vastavalt analüüsitud proovi ATR-FT-IR spekter ja pürogramm.

Proovitükikestest tehti esmalt Leica optilise stereomikroskoobiga (M165FC) 14,6-40 x suurenduste vahemikus pildid (vt Lisa 14, Joonis 45). Seejärel teostati proovile ATR-FT-IR analüüs. ATR-FT-IR spektrist (vt Lisa 14, Joonis 46) tuvastati akrüülsideainetele vihjavaid neeldumisi lainearvudel 2954-2872  $\text{cm}^{-1}$  (C-H valentsvõnkumised), 1726  $\text{cm}^{-1}$  (C=O valentsvõnkumine) 1255  $\text{cm}^{-1}$ , 1144  $\text{cm}^{-1}$ , 1022  $\text{cm}^{-1}$  (C-O valentsvõnkumised). Tulemuste täpsustamiseks jätkati uuringuid Py-GC-MS-iga.

Enne Py-GC-MS analüüsi, eraldati mikroskoobi all skalpelliga proovitükikeselt pealmine kollane värvikiht ja asetati pürolüüseri proovikapillaari. Proov mõõdeti Py-GC-MS-iga, kasutades töös väljatöötatud meetodikat. Saadud pürogrammilt (vt Lisa 14, Joonis 47) tuvastati akrüülsideainetele iseloomulikud komponendid: MMA (3,38 min), stüreen (6,15 min), nBA (6,22 min), nBMA (7,72 min), 17,11-17,90 minutite vahemikus seskvi- ja dimeeride piirkond ja 24,07-24,64 minutitel trimeeride piirkond.

ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-i meetodite koos kasutamisel suudeti väiksest proovikogusest olenemata tuvastada akrüülvärv. Seega järeldati, et need meetodid sobivad tundmatutest värvisegudest akrüülvärvide ja -sideainete tuvastamiseks.

### **„Jumalaema Jeesuslapsega“ 19. saj II pool**

Uuritud objekt on ikoon nimega „Jumalaema kristuslapsega“, mis on loodud 19. sajandi II poolel ning kuulub Eesti Apostlik-Õigeusu Kirikule (vt Lisa 15, Joonis 48). Ikooni proovitükikesed (vt Lisa 15, Joonis 49), mida töös uuriti, olid eelnevalt analüüsitud Signe Vahuri poolt ATR-FT-IR meetodil eesmärgil tuvastada polüvinüülatsetaati või polüvinüülalkoholi. Kuna aga tuvastati akrüülsideainele vihjavad neeldumised, siis sooviti tulemusi kinnitada Py-GC-MS-iga. Uuritav proov võeti värvitüki pruunikas-läbipaistvalt kattekihilt ning asetatud pürolüüseri proovikapillaari. Selles töös uuriti proovi vaid Py-GC-MS-iga. Lisas 8, Joonisel 3 on toodud analüüsitud proovi pürogramm.

Proov mõõdeti Py-GC-MS-iga, kasutades töös väljatöötatud meetodikat. Vaatamata vähesele proovikogusele ja madala intensiivsusega pürogrammidele (vt Lisa 15, Joonis 50), tuvastati akrüülsideainetele iseloomulikud komponendid: 1-butanool (2,97 min); MMA (3,38 min); stüreen (6,16 min); nBA (6,22 min); 17,11-17,90 minutite vahemikus seskvi- ja dimeeride piirkond ja 24,07-24,64 minutite vahemikus trimeeride piirkond.

Kasutades vaid Py-GC-MS-i järeldati, et veel väiksema proovitüki kui Erki Kasemetsa maalilt saadud proovi abil on võimalik tuvastada akrüülsideainet.

#### 4.4 ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-i eelised ja puudused akrüülvärvide analüüsimisel

Töös kasutatud ATR-FT-IR ja Py-GC-MS meetoditel akrüülvärvide analüüsimisel mitmeid eeliseid ja puuduseid, kuid koos meetodid toetavad ja täiendavad teineteist. Järgnevalt Tabelis 4 on toodud mõlema meetodi eelised ja puudused.

Tabel 4. ATR-FT-IR ja Py-GC-MS-i eelised ja puudused akrüülvärvide analüüsimisel.

Meetod	Eelised	Puudused
ATR-FT-IR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puudub proovi ettevalmistus – IR spektri saab registreerida otse proovi pinnalt.</li> <li>• Analüüsi pikkus on lühike.</li> <li>• Saab analüüsida väikeseid proovitükke.</li> <li>• Ühte proovitükki on võimalik mitu korda analüüsida, meetod ei kahjusta seda pöördumatult.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tuvastada saab vaid ainete klasse.</li> <li>• Kui proovi koostises on vett, siis see segab analüüsi.</li> <li>• Meetod ei anna infot proovis esinevate komponentide kohta.</li> </ul>
Py-GC-MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prooviettevalmistus on lihtne.</li> <li>• Saab analüüsida väikeseid proovitükikesi.</li> <li>• Saab tuvastada proovis esinevaid komponente ja nende fragmente.</li> <li>• Meetod on tundlik ning saab tuvastada erinevusi väga sarnase koostisega proovides.</li> <li>• Proov võib olla polümeer, mis ei lahustu, kuid pürolüüsib.</li> <li>• Akrüülvärve ei pea derivatiseerima.</li> <li>• Saab luua mõõtmismetoodika, mis sobib kindlale ainete klassile (nt akrüülsideained, jt).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analüüs on ajamahukas.</li> <li>• Meetod on kulukas.</li> <li>• Üht proovitükki on võimalik analüüsida vaid ühe korra.</li> <li>• Proov peab olema lenduv.</li> <li>• Py-GC-MS süsteemi võib jääda eelnevatest mõõtmistest lisandid, mis esinevad pürogrammil.</li> <li>• Py-GC-MS süsteem vajab regulaarset puhastust ja hooldust.</li> <li>• Pürogrammid on keerulised ja ilma spetsiaalsete andmebaasideta pole neid võimalik interpreteerida.</li> </ul>

## 5 KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli teostada põhjalik akrüülvärvide analüüs ja töötada välja analüüsivõimekus Py-GC-MS-ile ja ATR-FT-IR-ile nii värskete kui vananenud akrüülvärvide tuvastamiseks keerulistest värvisegudest. Töö kõik eesmärgid said täidetud.

Töös uuriti erinevaid akrüülsideaineid, kommertslikke tuubivärve ning valmistati ise akrüülvärve, et paremini akrüülsideaineid tuvastada ning karakteriseerida. Kõikidele akrüülvärvidele ja -sideainetele töötati välja ühtne Py-GC-MS mõõtmismetoodika ning tuvastati nende karakteristlikud koostiskomponendid. Lisaks registreeriti kõikide analüüsitava akrüülvärvide- ja sideainete ATR-FT-IR spektrid, mida tulevikus saab kasutada võrdlusspektrina tundmatute materjalide koostise tuvastamisel. Registreeritud ATR-FT-IR spektrid lisatakse töögrupis loodud veebipõhisesse ATR-FT-IR võrdlusspektrite andmebaasi (<https://spectra.chem.ut.ee/>).

Lisaks teostati põhjalik akrüülvärvide- ja sideainete vanandamisseeria, kus aasta jooksul jälgiti ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-iga akrüülvärvide vananemisel toimuvaid muutuseid. Uuringute käigus erilisi muutuseid ei tuvastatud ning järeldati, et akrüülvärvid on stabiilsed materjalid.

Lõpuks väljatöötatud Py-GC-MS metoodikat ja registreeritud ATR-FT-IR võrdlusspektreid kasutati kultuuriväärtuslikelt objektidelt pärit proovide uurimisel. Analüüsiti Erki Kasemetsa maalilt „Ehitus“ ning 19. sajandist pärit ikoonilt „Jumalaema Jeesuslapsuga“ proove ning mõlemal juhul tuvastati akrüülsideainele iseloomulikke komponente.

Käesolev töö näitab, et ATR-FT-IR ja Py-GC-MS on sobilikud analüüsimeetodid polümeersete akrüülvärvide uurimiseks. Mõlemad meetodid võimaldavad analüüsida väikeseid proove ilma keerulise proovi ettevalmistuseta. Kasutatud meetodid täiendavad teineteist: ATR-FT-IR-iga on võimalik tuvastada akrüülsideaine esinemine proovis ning Py-GC-MS-iga määrata täpsemalt proovis sisalduvad komponendid.

## 6 SUMMARY

The objectives of this bachelor's thesis were to carry out a thorough analysis of acrylic paints and to develop an analytical capability for Py-GC-MS and ATR-FT-IR for the detection of both fresh and aged acrylic paints from complex paint mixtures. All the objectives of the work were achieved.

Various acrylic binders, commercial tube paints, were studied, and acrylic paints were also prepared in order to better identify and characterize acrylic binders. A unified Py-GC-MS measurement methodology was developed for all acrylic paints and binders, and their characteristic components were identified. Additionally, the ATR-FT-IR spectra of all analyzed acrylic paints and binders were recorded, which can be used as reference spectra for identifying the composition of unknown materials in the future. The recorded ATR-FT-IR spectra will be added to the web-based ATR-FT-IR reference spectra database created by the workgroup (<https://spectra.chem.ut.ee/>).

Furthermore, comprehensive artificial aging of acrylic paints and binders was carried out, where changes occurring in the aging of acrylic paints were monitored over a year using ATR-FT-IR and Py-GC-MS. No significant changes were identified during the research, and it was concluded that acrylic paints are stable materials.

The developed Py-GC-MS methodology and ATR-FT-IR reference spectra of registered materials were used to study samples taken from objects of cultural value. Samples from Erki Kasemets' painting "Ehitus" and the 19th-century icon "Jumalaema Jeesuslapsega" were analyzed, and in both cases, components characteristic of acrylic binders were identified.

This work shows that ATR-FT-IR and Py-GC-MS are suitable analytical methods for studying polymeric acrylic paints. Both methods allow the analysis of small samples without complicated sample preparation. The methods used complement each other: with ATR-FT-IR, it is possible to detect the presence of an acrylic binder in the sample, and with Py-GC-MS, to determine more precisely the components contained in the sample.

## 7 KASUTATUD KIRJANDUS

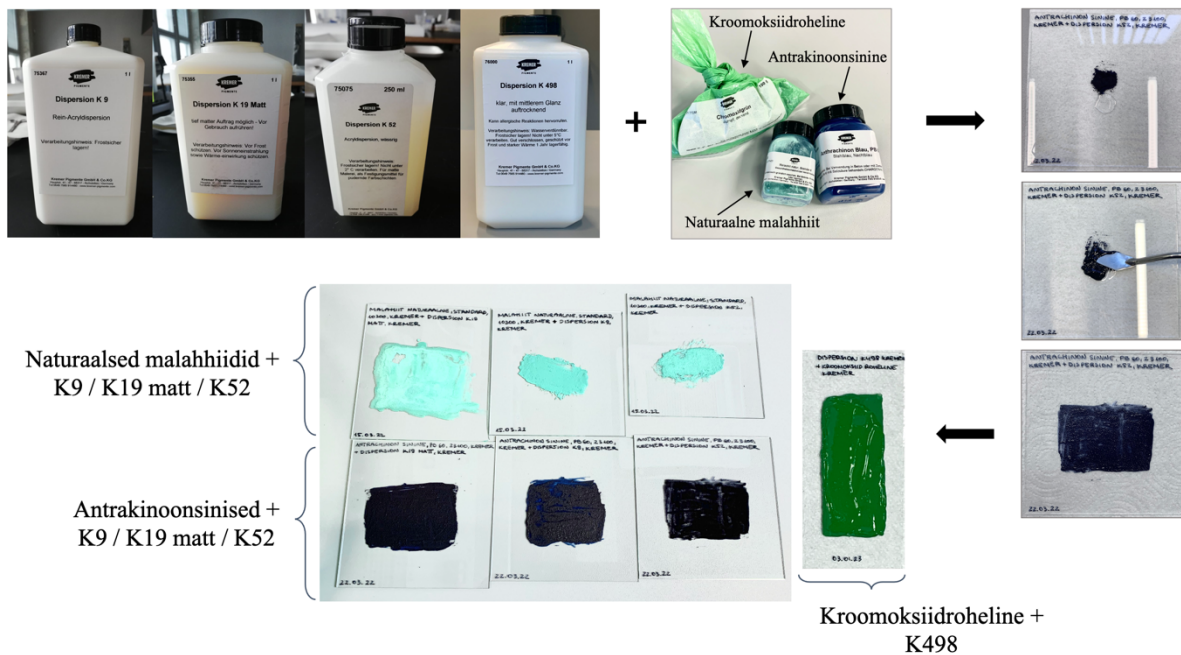
1. T. Learner and Getty Conservation Institute, eds., *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*, Proceedings (Getty Conservation Institute, 2007).
2. M. P. Colombini and F. Modugno, eds., *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* (Wiley, 2009).
3. "About Daler-Rowney," <https://www.daler-rowney.com/about>.
4. J. K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers* (Elsevier Science & Technology Books, 2013).
5. O. Loog, H. Timotheus, J. Järv, T. Tenno, and R. Baumann, *Orgaanilised Polümeerid: Õpik Kõrgkoolidele* (Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012).
6. G. de With, *Polymer Coatings: A Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2018).
7. V. Mittal, *Miniemulsion Polymerization Technology* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2014).
8. E. Tammekivi, S. Vahur, M. Vilbaste, and I. Leito, "Quantitative GC–MS Analysis of Artificially Aged Paints with Variable Pigment and Linseed Oil Ratios," *Molecules* **26**, 2218 (2021).
9. T. Fardi, V. Pintus, E. Kampasakali, E. Pavlidou, K. G. Papaspyropoulos, M. Schreiner, and G. Kyriacou, "A novel methodological approach for the assessment of surface cleaning of acrylic emulsion paints," *Microchem. J.* **141**, 25–39 (2018).
10. "Modern Paints," [https://www.getty.edu/conservation/our\\_projects/science/modpaints/modpaints\\_component2.html](https://www.getty.edu/conservation/our_projects/science/modpaints/modpaints_component2.html). (31.05.2023)
11. K. Sibul, "Traditsiooniline ja kaasaegne materjal polükroomsete puitobjektide konserveerimises, II osa", *Renovatum*, **2006**, 10-15.
12. P. Aguilar-Rodríguez, A. Mejía-González, S. Zetina, A. Colin-Molina, B. Rodríguez-Molina, and N. Esturau-Escofet, "Unexpected behavior of commercial artists' acrylic paints under UVA artificial aging," *Microchem. J.* **160**, 105743 (2021).
13. B. Stuart, *Analytical Techniques in Materials Conservation* (John Wiley & Sons, 2007).
14. P. Schossler, I. Fortes, J. C. D. de F. Júnior, F. Carazza, and L. A. C. Souza, "Acrylic and Vinyl Resins Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: A Study of Cases in Modern Art Conservation," *Anal. Lett.* **46**, 1869–1884 (2013).

15. V. Pintus, R. Ploeger, O. Chiantore, S. Wei, and M. Schreiner, "Thermal analysis of the interaction of inorganic pigments with p(nBA/MMA) acrylic emulsion before and after UV ageing," *J. Therm. Anal. Calorim.* **114**, 33–43 (2013).
16. M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; Getty Conservation Institute: Los Angeles, 1999.
17. S. Vahur, "Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments," Thesis (2010).
18. M. Tasumi, *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2014).
19. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2004).
20. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (CRC Press, 2011).
21. O. J. Rees, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Developments, Techniques and Applications* (Nova Science Publishers, Incorporated, 2010).
22. "Pyroprobe 5200 (HPR) | JSB,"  
[https://www..com/assortiment/chromatography\\_solutions/sample\\_introduction/pyrolysis/cds\\_pyroprobe\\_5200\\_hpr](https://www..com/assortiment/chromatography_solutions/sample_introduction/pyrolysis/cds_pyroprobe_5200_hpr). (1.06.2023)
23. H.-J. Hübschmann and H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2015).
24. G. Chiavari and S. Prati, "Analytical Pyrolysis as Diagnostic Tool in the Investigation of Works of Art," 12 (2003).
25. H. G. M. Edwards and P. Vandenabeele, *Analytical Archaeometry: Selected Topics* (Royal Society of Chemistry, 2012).
26. H. M. McNair, J. M. Miller, and F. A. Settle, *Basic Gas Chromatography* (John Wiley & Sons, Incorporated, 2009).
27. K. Downard, *Mass Spectrometry: A Foundation Course* (Royal Society of Chemistry, 2004).
28. PubChem, "Acid Anthraquinone Brilliant Blue,"  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54610918>. (1.06.2023)
29. K. P. G. & C. KG, "Chrome Oxide Green Pigments," <https://www.kremerpigmente.com/en/shop/pigments/44200-chrome-oxide-green.html>. (1.06.2023)
30. D. Scalarone and O. Chiantore, "Separation techniques for the analysis of artists' acrylic emulsion paints," *J. Sep. Sci.* **27**, 263–274 (2004).

31. E. Tammekivi, "Õlivärvide sideaine määramine GC-MS meetodil Tartu Ülikool (2017).
32. V. Pintus, S. Wei, and M. Schreiner, "Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments," *Microchem. J.* **124**, 949–961 (2016).
33. V. Pintus and M. Schreiner, "Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process," *Anal. Bioanal. Chem.* **399**, 2961–2976 (2011).
34. P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (Elsevier, 2011).
35. R. Penthal, H. Oh, S. H. Park, I. Y. Lee, E. H. Ko, and Y.-A. Son, "Synthesis of novel reactive disperse dyes comprising carbamate and cyanuric chloride groups for dyeing polyamide and cotton fabrics in supercritical carbon dioxide," *Dyes Pigments* **198**, 110003 (2022).
36. A. Roy, ed., *Artists' Pigments, Vol. 2: A Handbook of Their History and Characteristics* (Oxford University Press, 1994).

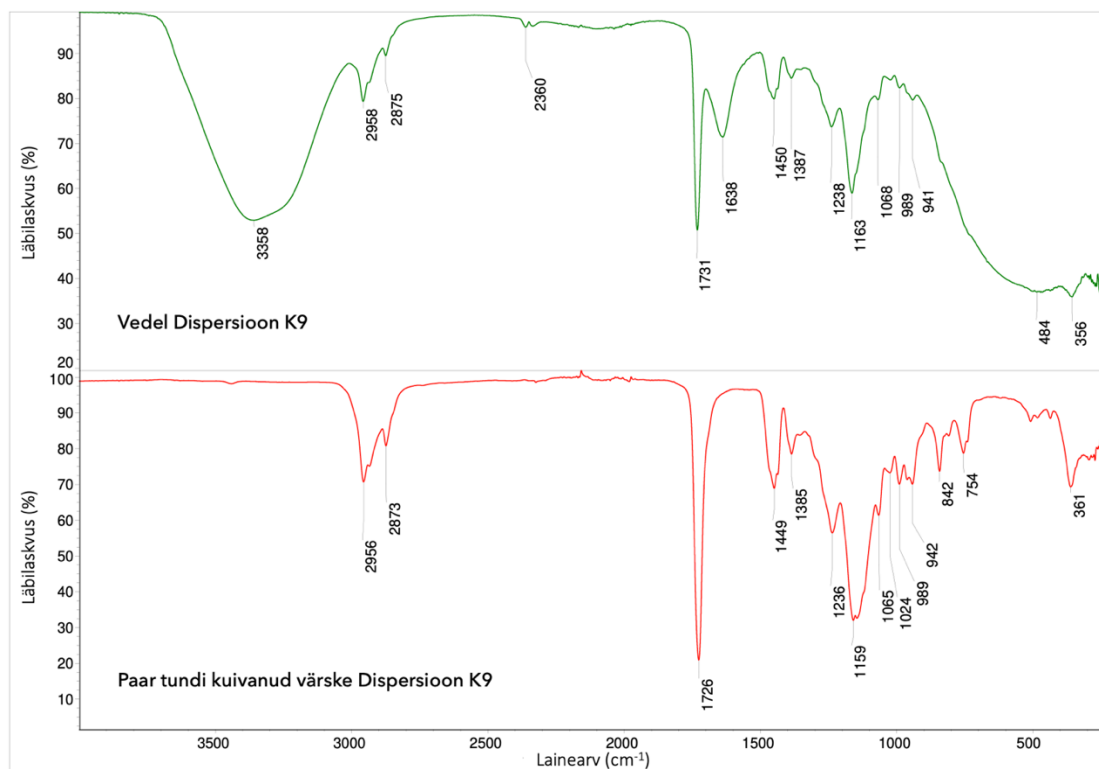
## **8 LISAD**

# Lisa 1

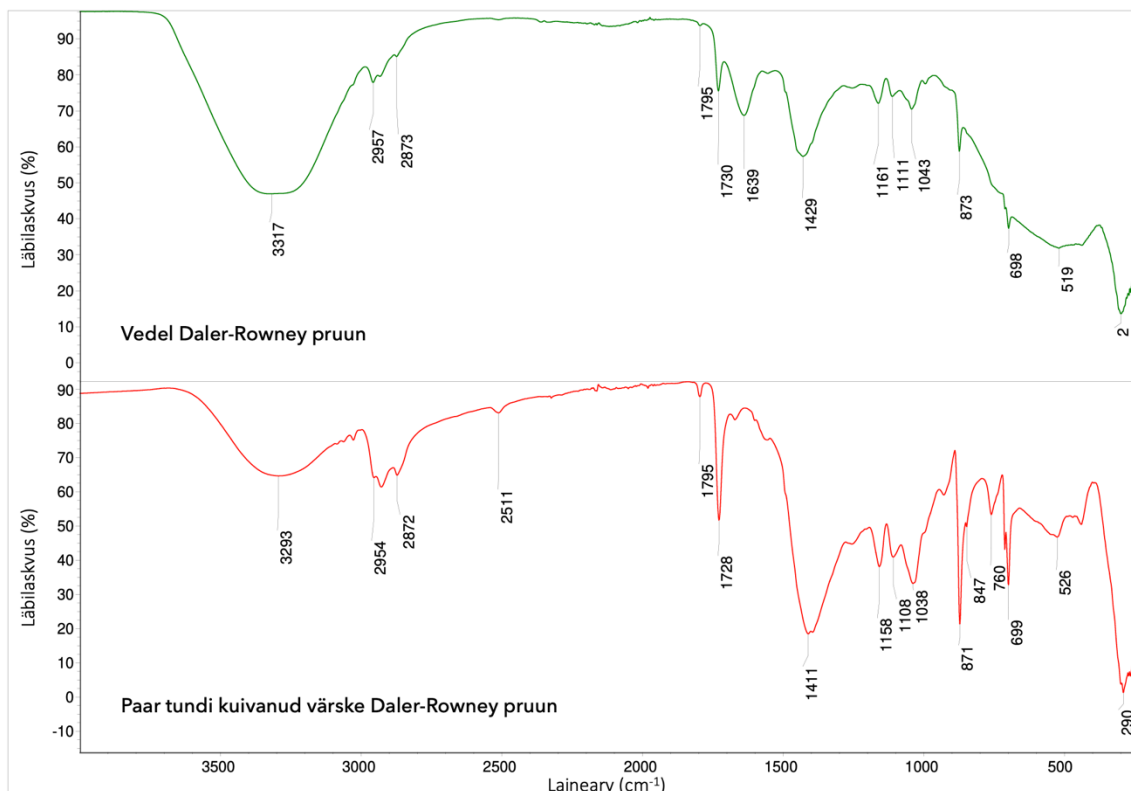


Joonis 1. Akrüülvärvide isevalmistamise etapid.

## Lisa 2



Joonis 2. Vedela ja tunni kuivanud värskel Dispersioon K9 ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 3. Vedela ja tunni kuivanud värskel Daler-Rowney pruuni ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

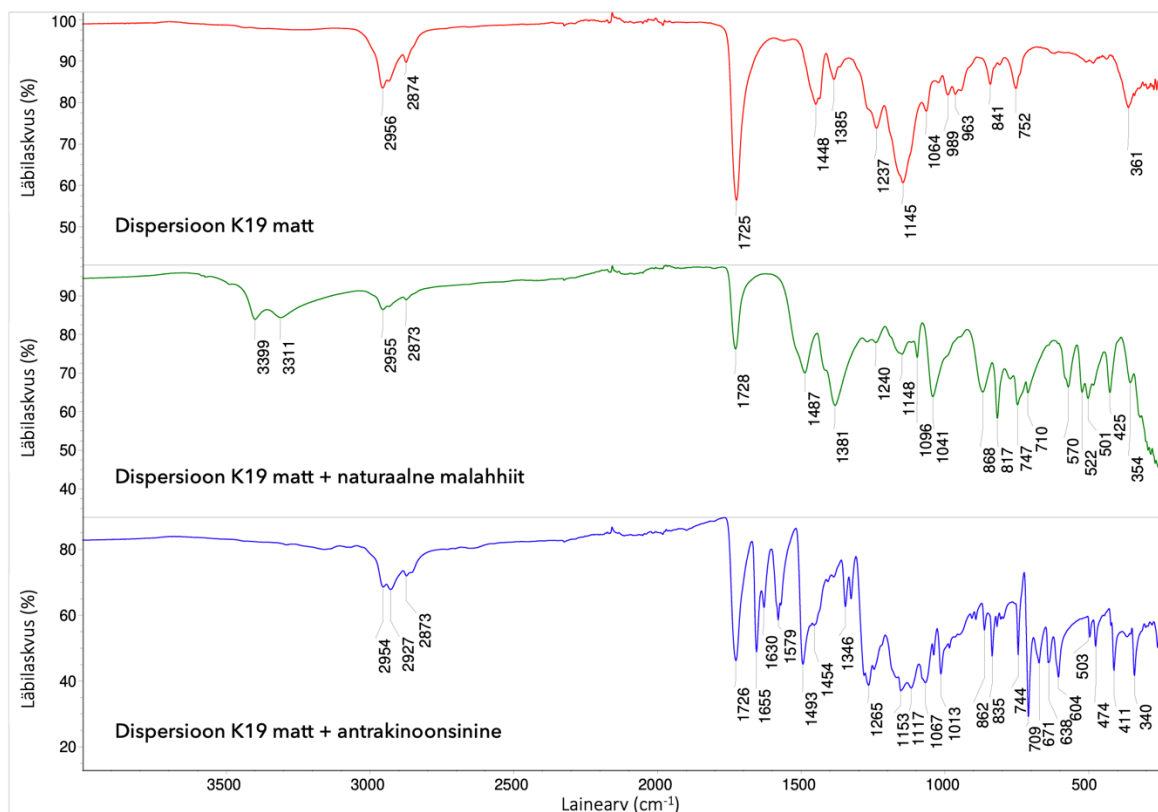
### Lisa 3

Tabel 1. Värskete kommertslike akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrite interpreteering. [1,16,32].

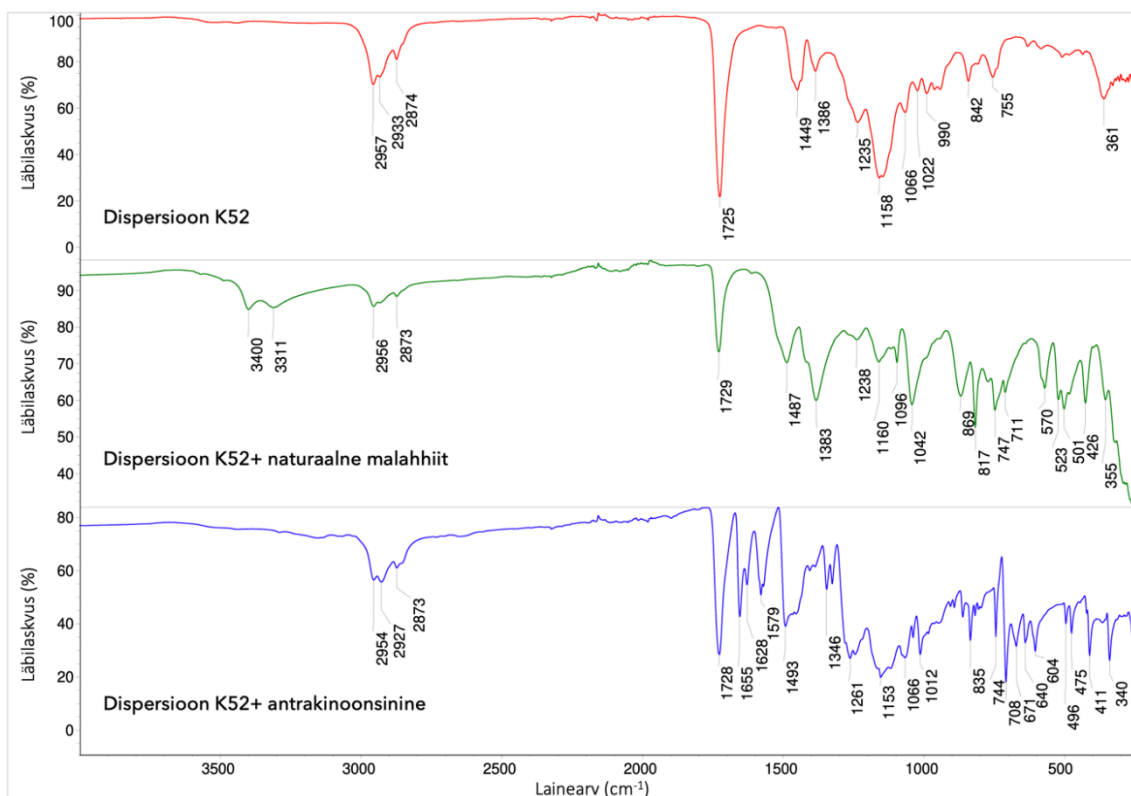
Lühendid: valentsv. – valentsvõnkumine, defv. – deformatsioonvõnkumine.

Lainearvud $\text{cm}^{-1}$				Võnkumine	Interpreteering
Daler-Rowney pruun	Daler-Rowney keskmine kollane	Daler-Rowney valge	Golden Artist Colorsi põletatud umbra		
3296	3300	3301	3257	O-H valentsv.	vesi
2954-2874	2954-2873	2954-2872	2954-2873	CH <sub>3</sub> -s ja CH <sub>2</sub> -s C-H valentsv.	akrüülsideaine
2509, 1795	2513, 1795	2513, 1795			CaCO <sub>3</sub>
1728	1727	1727	1726	C=O valentsv.	akrüülsideaine
1672, 1558, 1501	1674, 1593, 1517	1566, 1517	1568	võib olla aromaatses tuuma võnkumised	kollane värvaine
1411-1423	1411-1423	1411-1423		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O valentsv.	CaCO <sub>3</sub>
			1448, 1386	C-H defv.	akrüülsideaine
1251, 1158, 1108	1252, 1157, 1043	1252, 1157, 1043	1237, 1161, 1142	C-O valents. (võib olla ka erinevaid C-O-C valentsv.)	akrüülsideaine
1037			1023	Si-O valentsv.	silikaadid
930			989	C-C valentsv.	akrüülsideaine
~871	~871	~871		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O <i>out-of-plane</i> defv.	CaCO <sub>3</sub>
760	758	758	841, 754	C-H <i>rocking</i> -tüüpi defv.	akrüülsideaine
715-699	712-700	698		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O <i>in-plane</i> defv.	CaCO <sub>3</sub>
526, 441	438	393	521, 438	.Si-O defv.	silikaadid
~287	~290	~260	~287	võib olla C-O ja Ca-O kombi-neeritud defv.	CaCO <sub>3</sub>

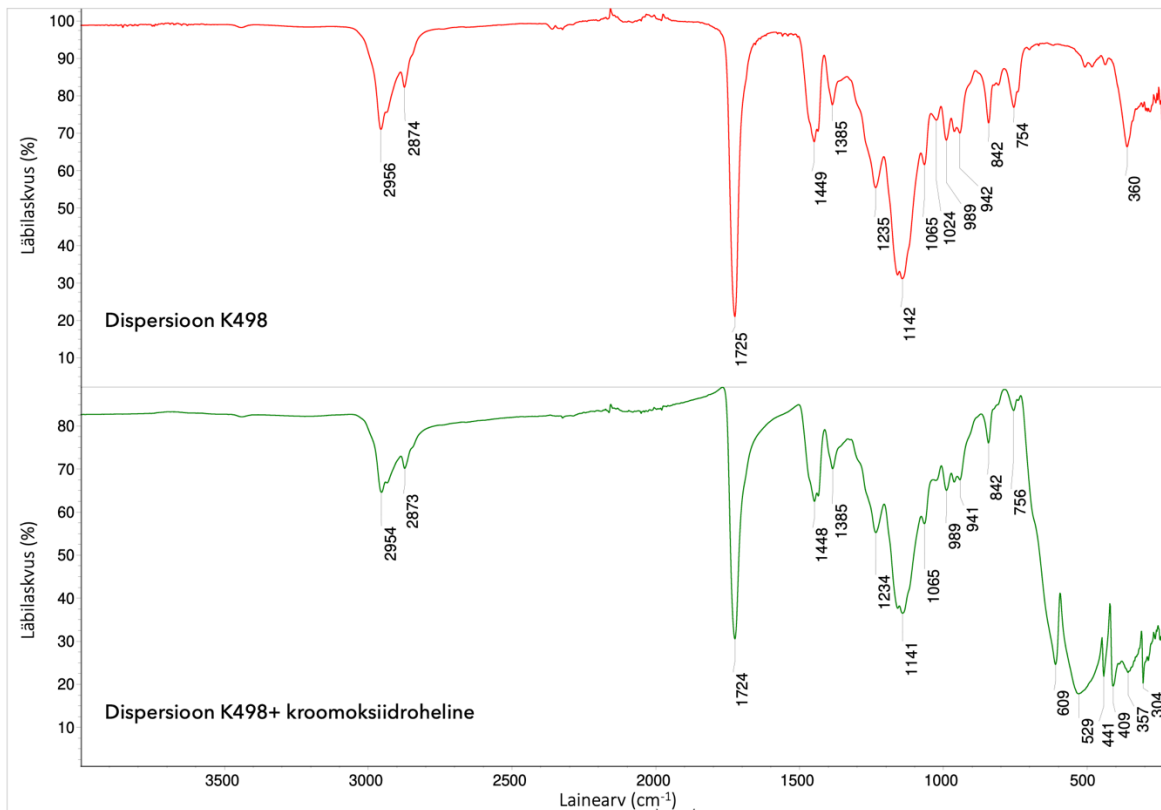
## Lisa 4



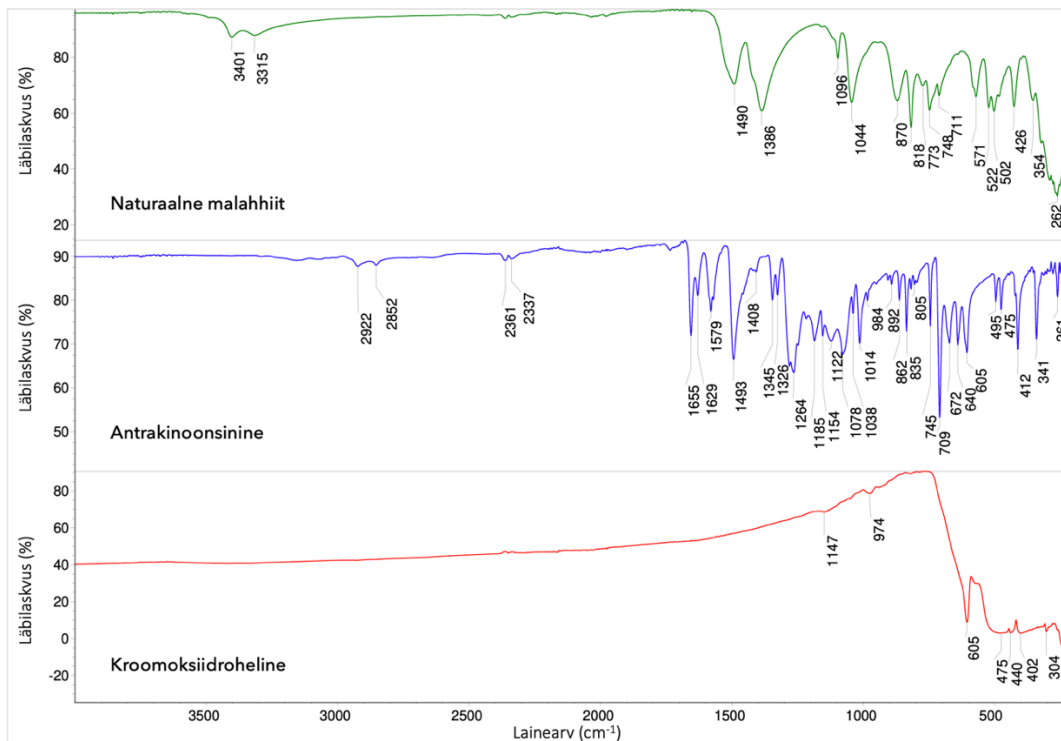
Joonis 4. K19 matt ja sellest segatud akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 5. K52 ja sellest segatud akrüülvärvide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 6. K498 ja sellest segatud akrüülvärvi ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 7. Isevalmistatud värvides kasutatud pigmentide ATR-FT-IR spektrid.

Tabel 2. Dispersioon K9-st isevalmistatud värvide ATR-FT-IR spektrite interpreteering, mis iseloomustab ka Dispersioon K19 matist ja K52-st isevalmistatud värvide ATR-FT-IR tulemusi. [1,16,32,34–36] Halliga on tähistatud akrüülsideainele omased võnkumised.

Lühendid: valentsv. – valentsvõnkumine, defv. – deformatsioonvõnkumine.

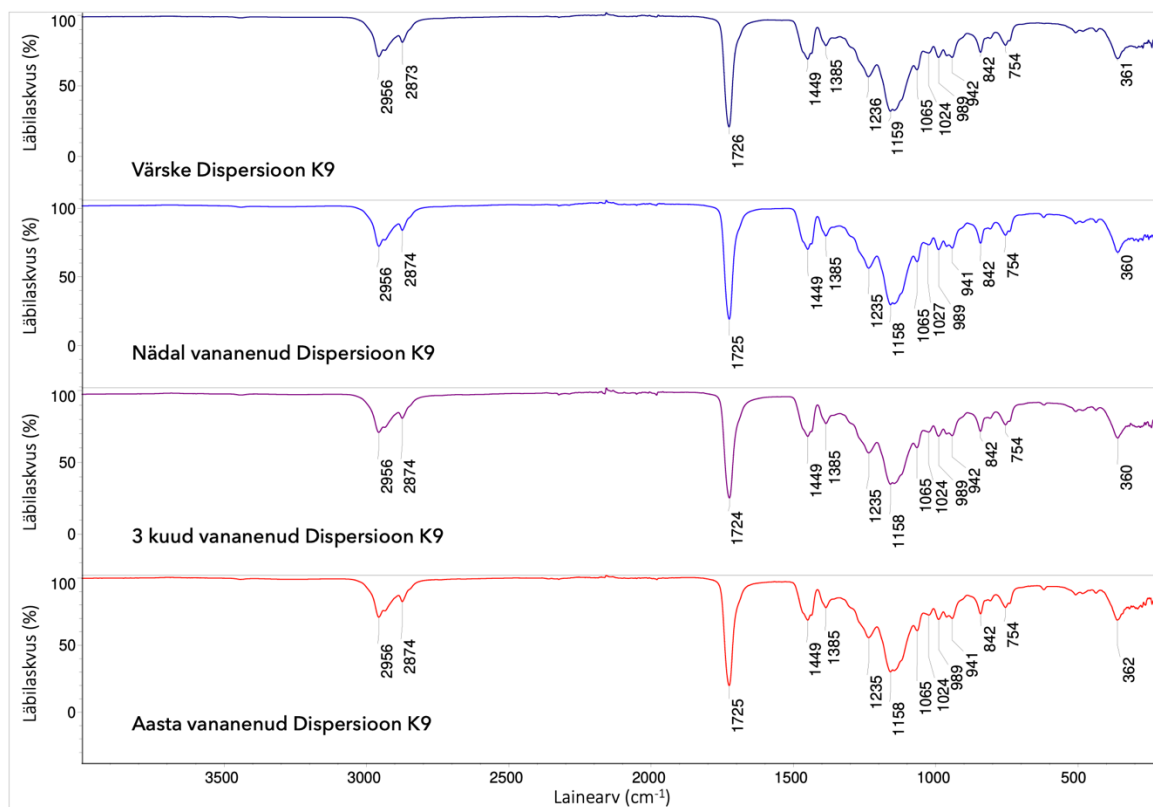
Lainearvud (cm <sup>-1</sup> )			Võnkumine	Interpreteering
K9	K9 + malahhiit	K9 + antrakinoosinine		
	3398-3305		O-H valentsv.	malahhiit
2956- 2874	2956-2873	2955-2873	CH <sub>3</sub> -s, CH <sub>2</sub> -s C-H valentsv.	akrüülsideaine
1725	1727	1726	C=O valentsv.	akrüülsideaine
		1656, 1630, 1580	N-H defv.	antrakinoosinine
	1486		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O valentsv.	malahhiit
		1495		antrakinoosinine
1449, 1385	1419, 1382	1450, 1385	C-H defv.	akrüülsideaine/ malahhiit
		1346	aromaatse tuuma C-H võnkumine	antrakinoosinine
		1266		antrakinoosinine
1235, 1158, 1024, 1065	1236, 1159	1154, 1066	C-O valentsv. (võib olla ka erinevaid C-O-C valentsv.)	akrüülsideaine/ antrakinoosinine
	1095		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O valentsv.	malahhiit
	1042			malahhiit
		1014	aromaatse tuuma C-H võnkumine	antrakinoosinine
989, 941		941	C-C valentsv.	akrüülsideaine
	867	862		malahhiit/ antrakinoosinine
842-754	817-747	836-745	C-H <i>rocking</i> -tüüpi defv.	akrüülsideaine/ antrakinoosinine / malahhiit
	710	710	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -s C-O valentsv.	malahhiit/ antrakinoosinine
		673, 640, 605	aromaatse tuuma C-H võnkumised	antrakinoosinine
	501, 570, 425		Cu-O valentsv.	malahhiit
		476, 412, 341		antrakinoosinine

Tabel 3. Kroomoksiidrohelist isevalmistatud värvi pürogrammi fragmendid ja komponendid. [1,17,33]

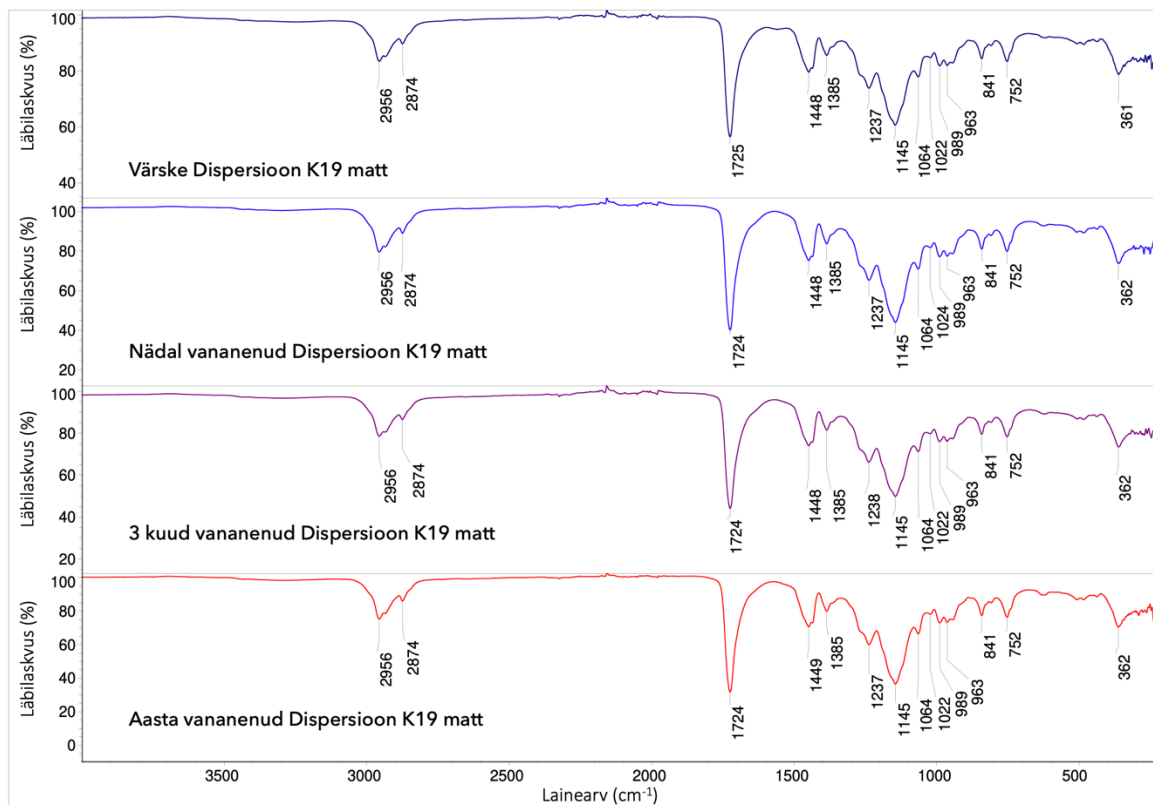
Lühendid: valentsv. – valentsvõnkumine, defv. – deformatsioonvõnkumine.

Lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Võnkumine	Interpreteering
K498	K498 + kroomoksiidroheline		
2956-2874	2954-2873	CH <sub>3</sub> -s, CH <sub>2</sub> -s C-H valentsv.	akrüülsideaine
1725	1724	C=O valentsv.	akrüülsideaine
1449, 1385	1448, 1385	C-H defv.	akrüülsideaine
1235, 1142, 1065, 1024	1234, 1141, 1065	C-O valentsv. (võib olla ka erinevaid C-O-C valentsv.)	akrüülsideaine
989	989-941	C-C valentsv.	akrüülsideaine
842, 754	842, 756	C-H <i>rocking</i> -tüüpi defv.	akrüülsideaine
	609, 529, 441, 409	Cr-O võnkumine	kroomoksiidroheline
360	357		akrüülsideaine/ kroomoksiidroheline

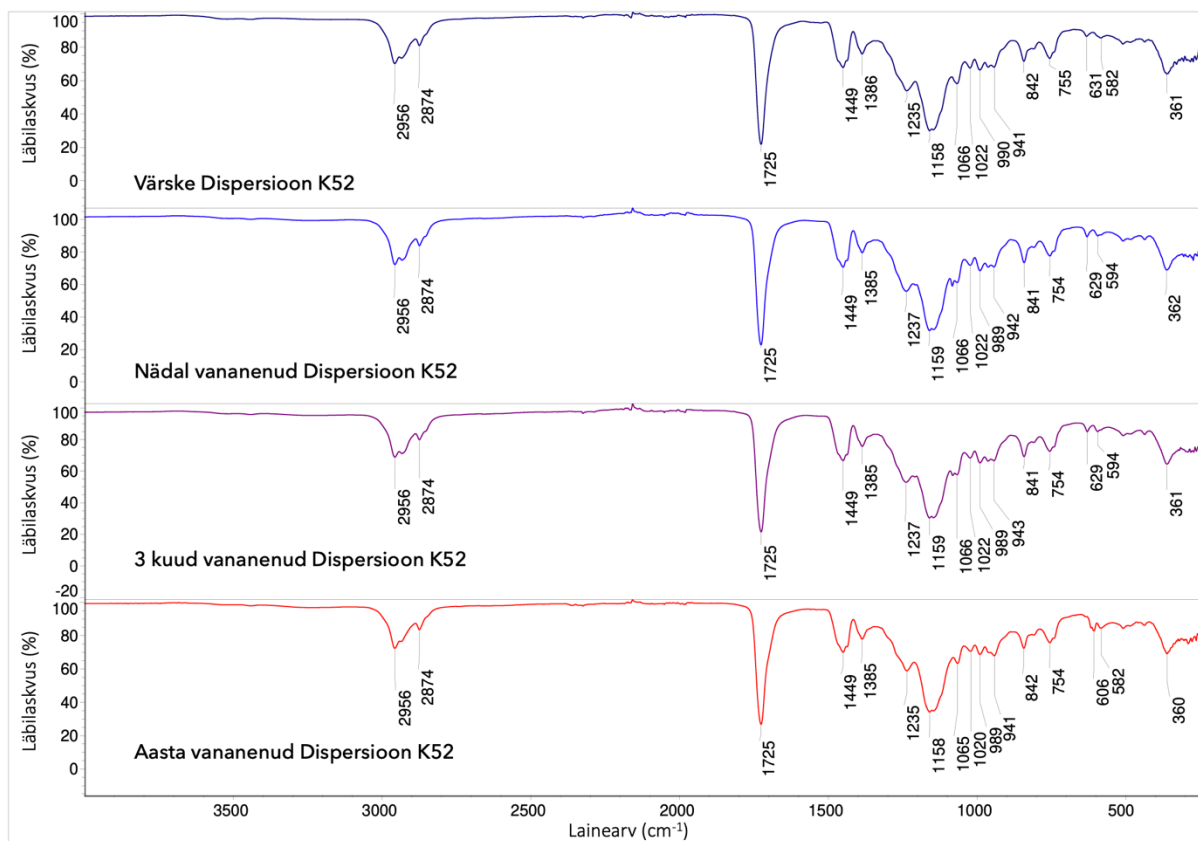
## Lisa 5



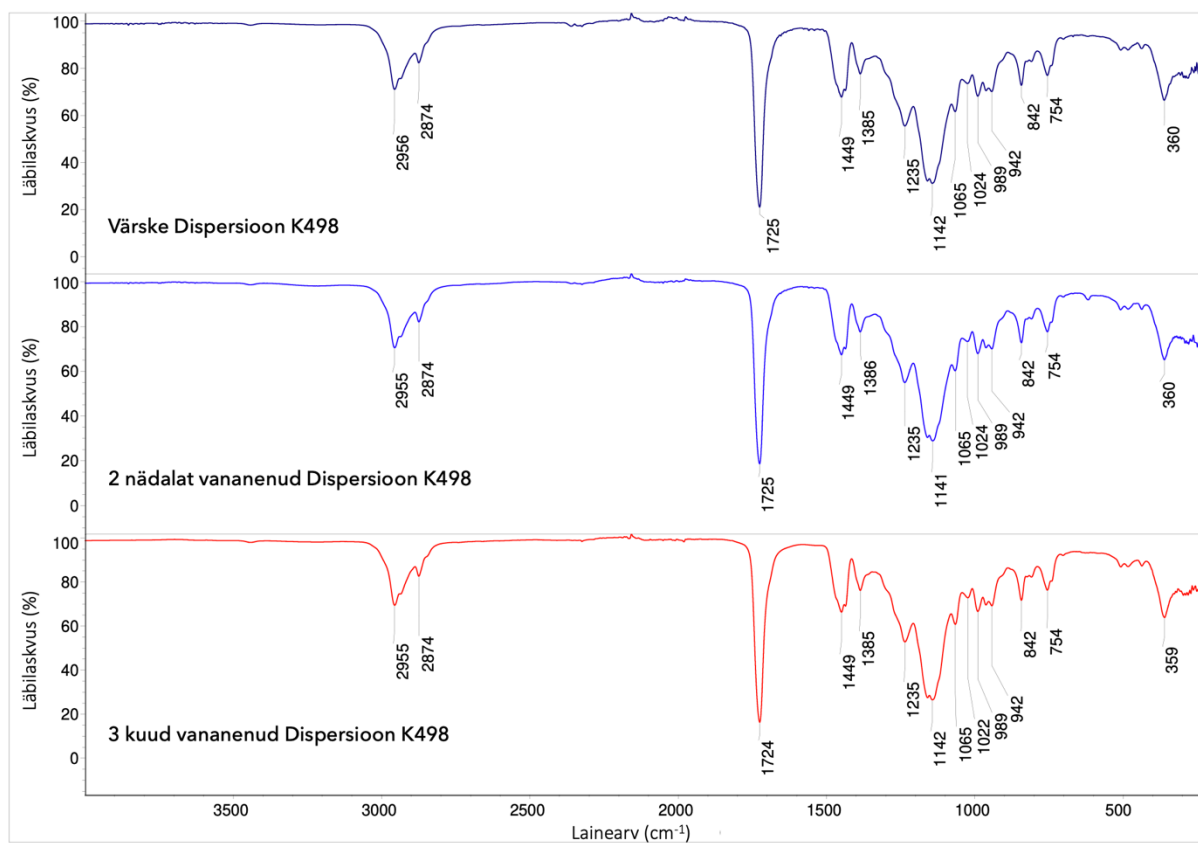
Joonis 8. Dispersioon K9 aastase vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 9. Dispersioon K19 matt aastase vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

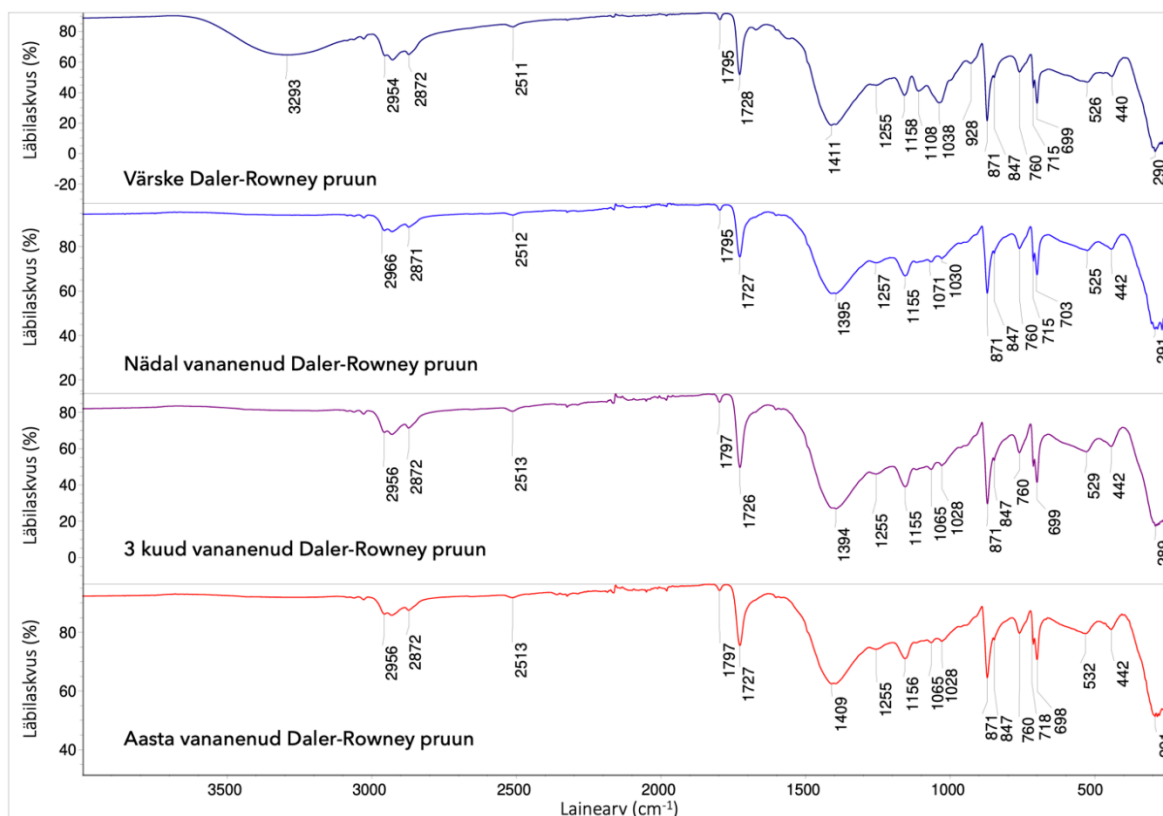


Joonis 10. Dispersioon K52 aastase vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

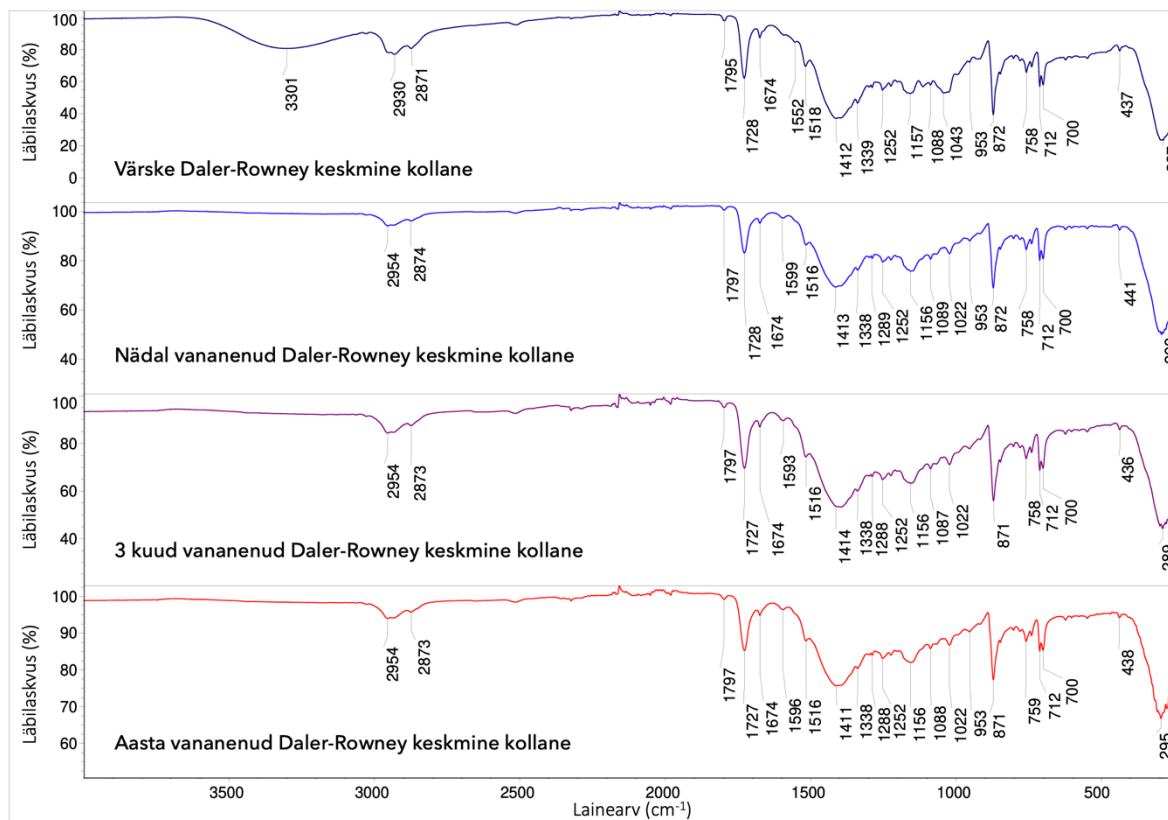


Joonis 11. Dispersioon K498 aastase vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

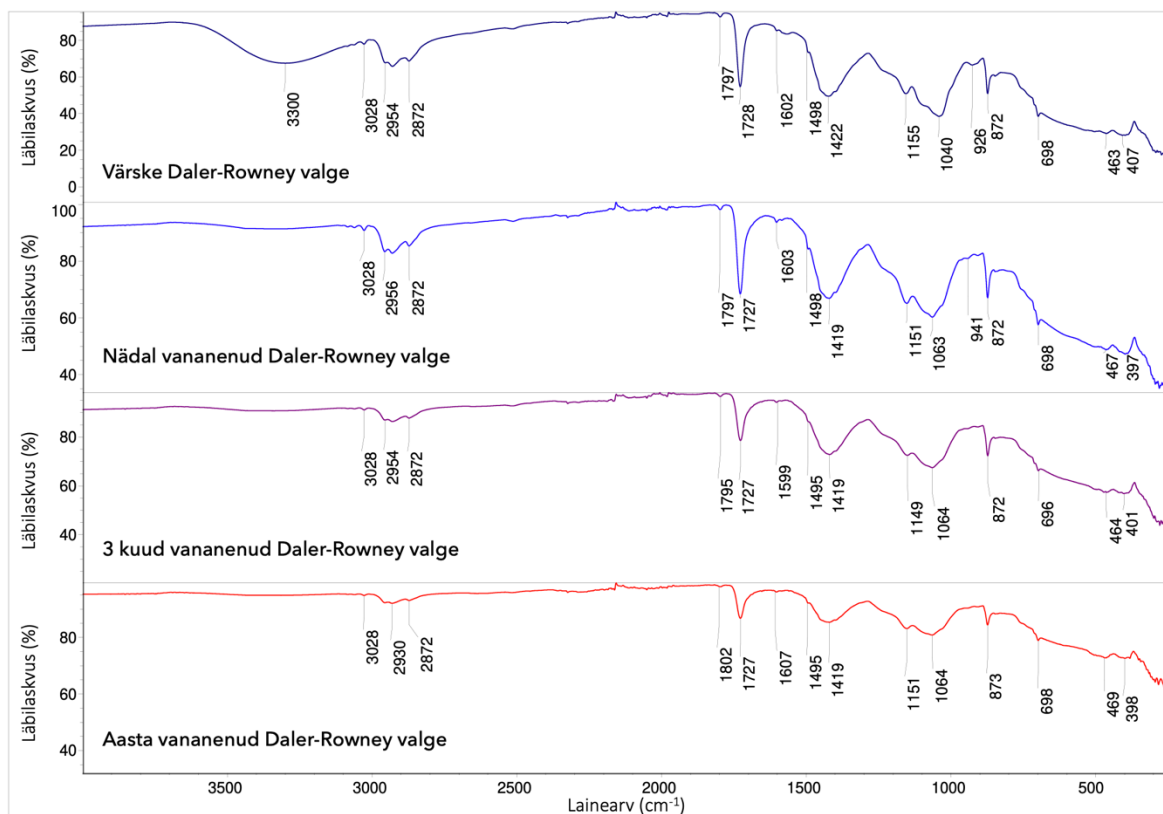
## Lisa 6



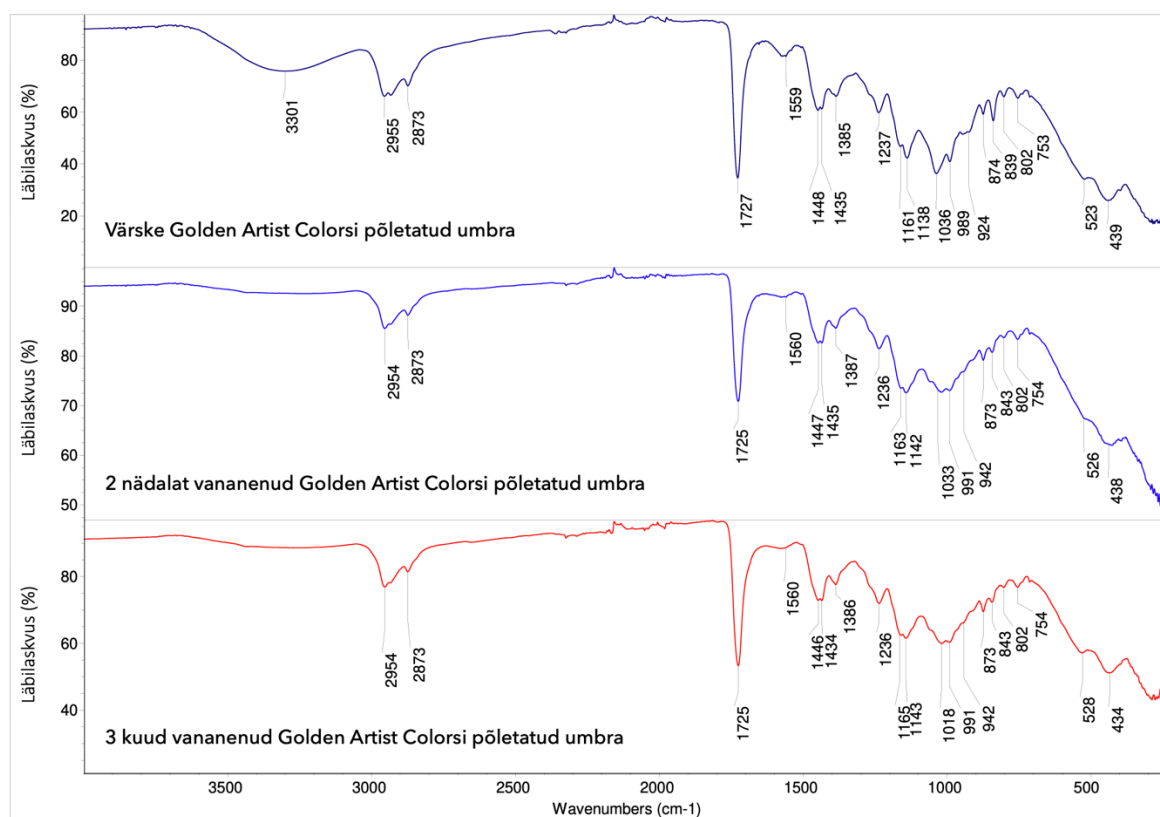
Joonis 12. Daler-Rowney pruuni vanandamisseriesia ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 13. Daler-Rowney keskmise kollase vanandamisseriesia ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

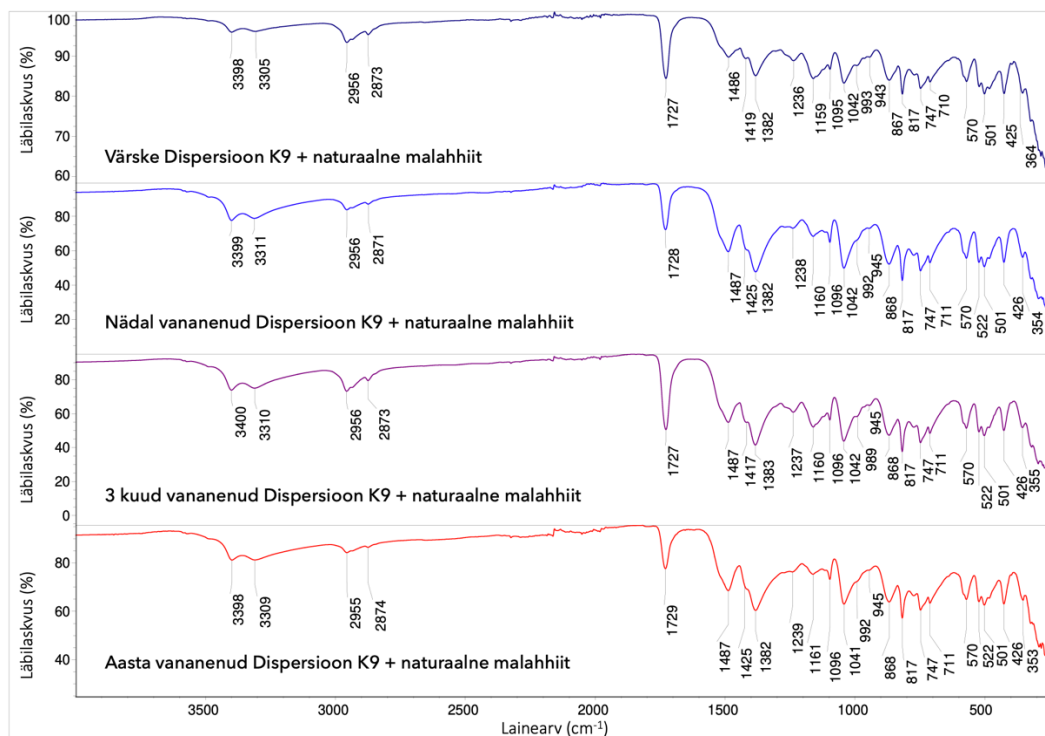


Joonis 14. Daler-Rowney valge vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

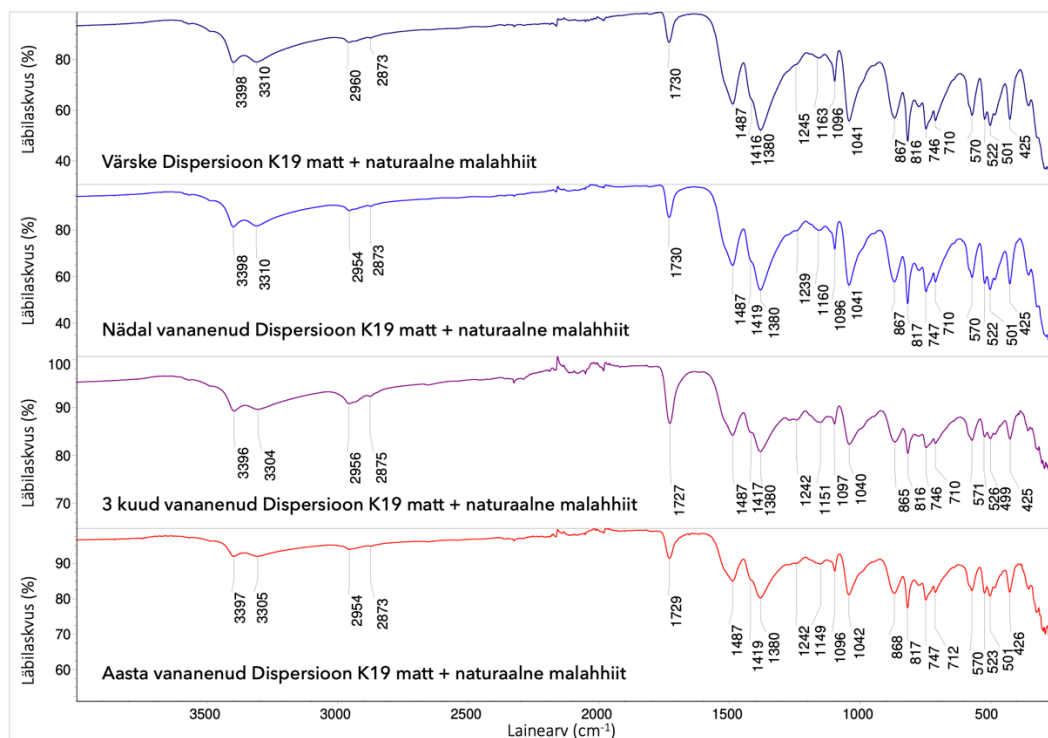


Joonis 15. Golden Artist Colorsi põletatud umbra vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

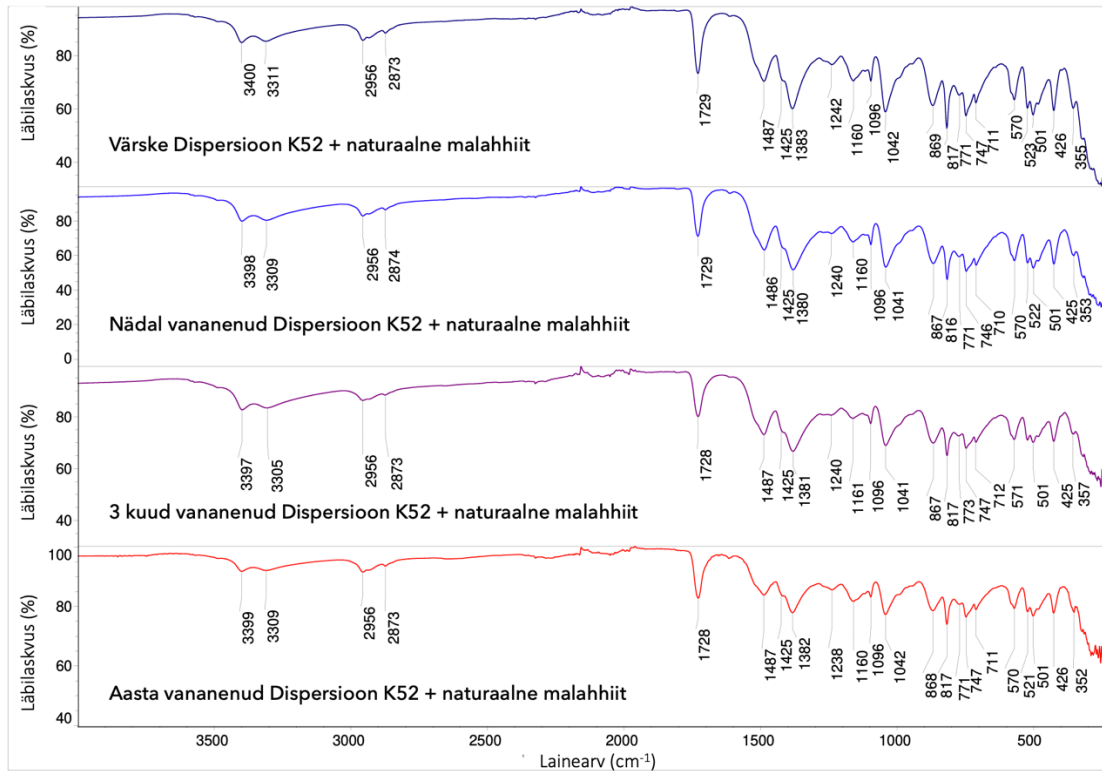
## Lisa 7



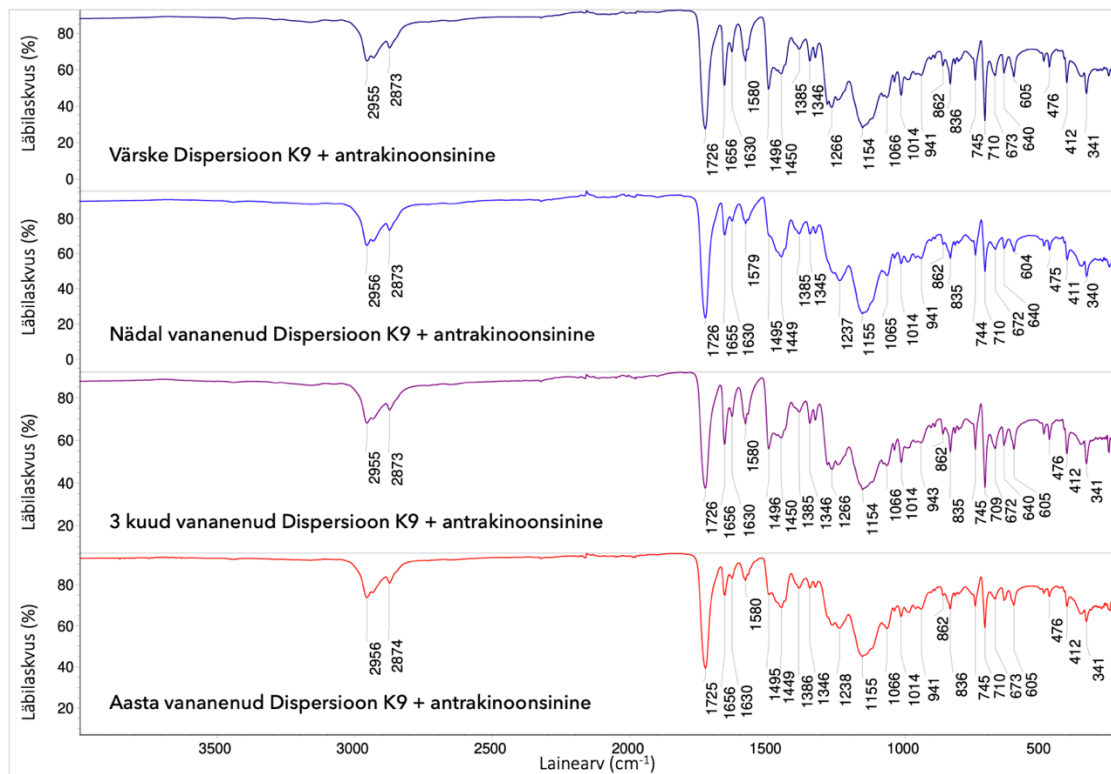
Joonis 16. Dispersion K9-st ja naturaalsest malahhiidist isevalmistatud värvi vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



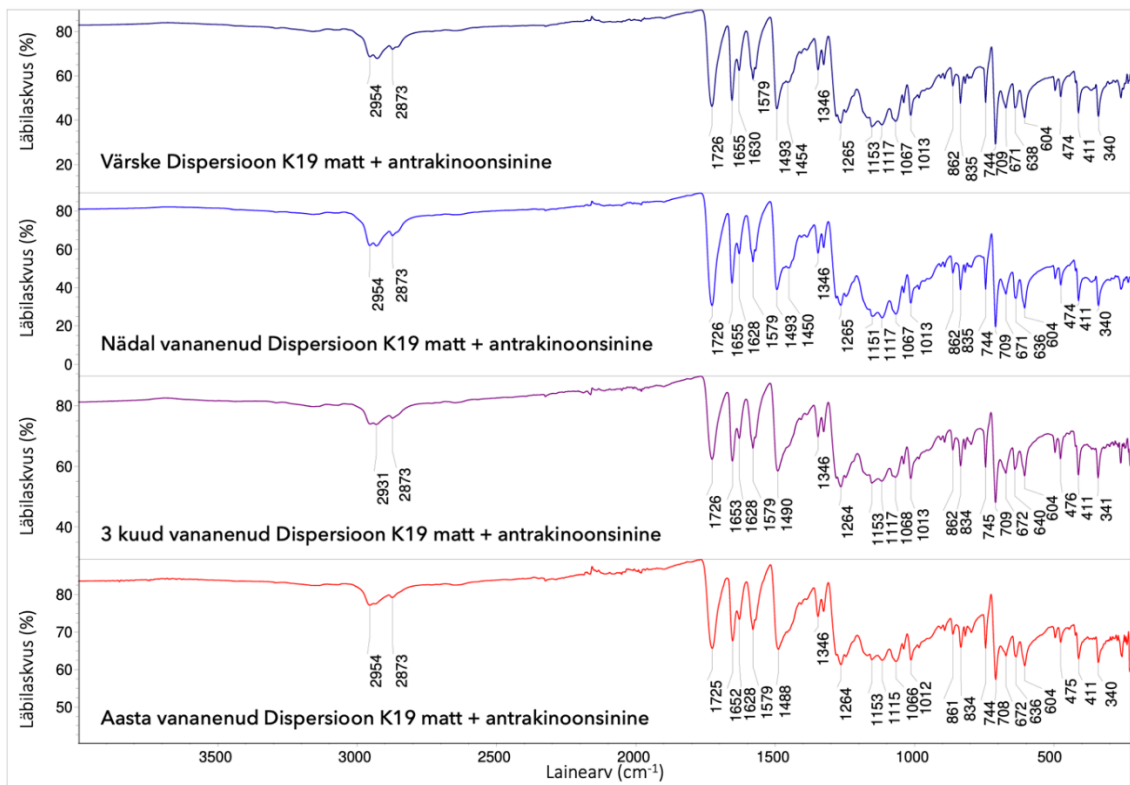
Joonis 17. Dispersion K19 matist ja naturaalsest malahhiidist isevalmistatud värvi vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



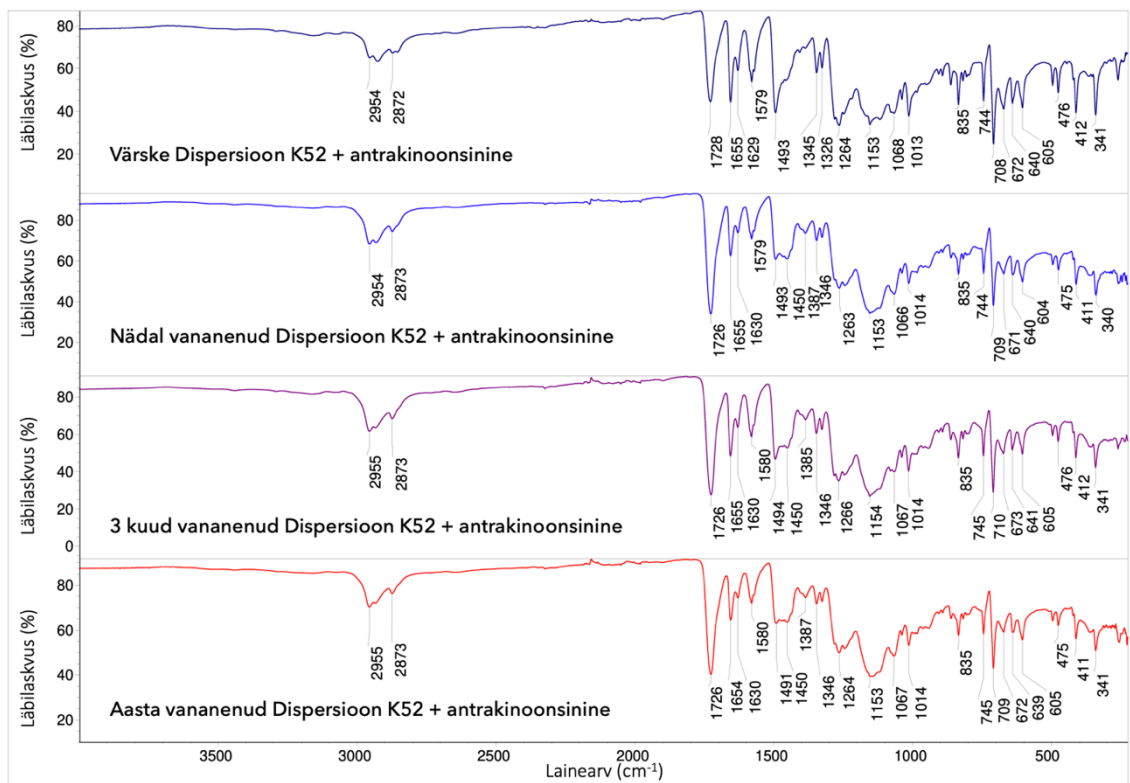
Joonis 18. Dispersioon K52-st ja naturaalsest malahhiidist isevalmistatud värvi vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



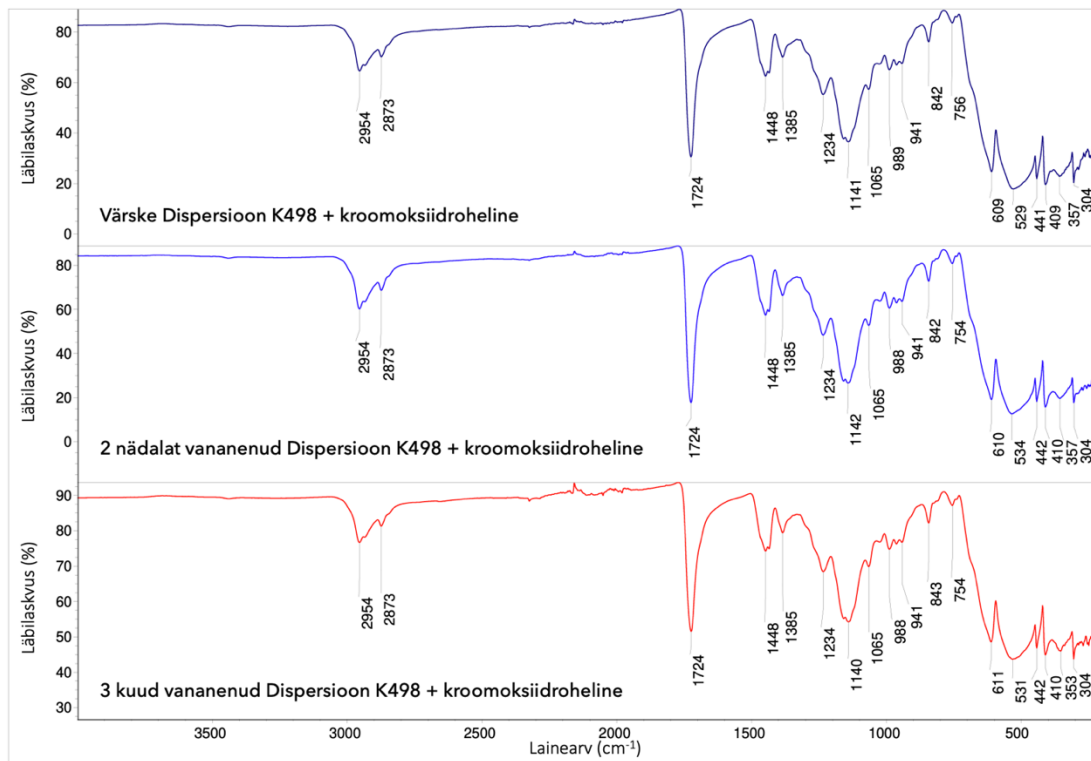
Joonis 19. Dispersioon K9-st ja antrakinoosinisest isevalmistatud värvi vanandamisseriesa ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 20. Dispersioon K19 matist ja antrakinoosinisest isevalmistatud värvi vanandamisseries ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 21. Dispersioon K52-st ja antrakinoosinisest isevalmistatud värvi vanandamisseries ATR-FT-IR spektrite võrdlus.



Joonis 22. Dispersioon K498-st ja kroomoksiidrohelist isevalmistatud värvi vanandamisserie ATR-FT-IR spektrite võrdlus.

## Lisa 8

Tabel 4. Värskete akrüülsideainete pürogrammide komponentide võrdlus.

Rohelisega on tähistatud akrüülsideainetele kõige iseloomulikud akrülaadid ja halliga teised karakteristikud komponendid. Tabelis on esitatud kõikides akrüülsideainete pürogrammides esinevad keskmistatud retentsiooniajad ( $t_R$ ). Tabelis on  $m/z$  väärtused toodud vaid pürogrammidel enim esinenud ning NIST-iga tuvastatavate piikide kohta.

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	K9 värske	K19 matt värske	K52 värske	K498 värske
1,45	lämmastik		x	x	x	x
2,02	CO <sub>2</sub>		x	x	x	x
2,08	1-buteen	41, 28, 56	x	x	x	x
2,24	identifitseerimata		x			
2,50	butanaal	44, 72, 41	x	x	x	x
2,60	MA	55, 27, 85	x	x	x	x
2,89	1-butanool	31, 56, 41	x	x	x	x
3,35	MMA	41, 69, 100	x	x	x	x
4,28	metakrüülhape	41, 86, 39	x	x	x	x
4,48	identifitseerimata			x		
4,79	n-butüülatsetaat		x		x	x
6,15	stüreen			x	x	x
6,21	nBA	55, 73, 41	x	x	x	x
6,45	n-butüülpropionaat	57, 29, 27	x	x	x	x
7,72	nBMA	83, 55, 101	x	x	x	x
9,20	n-butüülglaat	83, 55, 101	x	x	x	x
9,42	trans-2-pentenoohape				x	x
10,52	identifitseerimata		x	x	x	x
11,25	undekaan			x		
11,51	MA-MMA seskvi-dimeer 4		x			
11,80	2-hepteen				x	
12,81	dekanaal				x	
12,89	2-propenoohape, 2-metüül, 1,2-etaandiülester				x	
13,25	identifitseerimata		x			
13,37	identifitseerimata		x			
13,49	identifitseerimata				x	
13,74	identifitseerimata				x	
14,45	nBA-MMA seskvimeer		x	x	x	x
14,84	nBA-MMA dimeer		x	x	x	x
14,97	1-dodekeen				x	x
15,31	identifitseerimata		x			
15,39	identifitseerimata					x
15,78	1-tetradkeen			x		
16,54	identifitseerimata		x			
16,62	identifitseerimata		x			

Tabel 4 jätkub

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	K9 värske	K19 matt värske	K52 värske	K498 värske
16,70	identifitseerimata		x			
16,93	identifitseerimata			x		
17,13	nBA seskvimeer 1		x	x	x	x
17,36	dibutüüladifaat		x	x	x	x
17,73	identifitseerimata		x	x	x	x
18,11	identifitseerimata		x		x	x
19,47	MA-MA-EMA trimeer 2				x	x
19,69	MA-MMA trimeer 2					x
19,76	identifitseerimata		x			x
19,84	identifitseerimata					x
20,46	identifitseerimata		x		x	x
21,65	nBA-nBA-MMA trimeer 1		x	x	x	x
21,81	identifitseerimata			x		
21,88	nBA-nBA-MMA trimeer 2		x	x	x	x
21,93	identifitseerimata			x		
22,02	identifitseerimata		x	x		
22,71	nBA-nBA-MMA trimeer 3		x	x	x	x
23,55	identifitseerimata		x	x		
23,86	nBA trimeer		x	x	x	x

## Lisa 9

Tabel 5. Värskete kommertslike akrüülvärvide pürogrammidelt tuvastatud karakteristiklike komponentide võrdlus.

Halliga on tähistatud kõigis tuubivärvides tuvastatud pürolüüsi fragmendid ja komponendid. Kollasega on tähistatud stüreenipõhised pürolüüsi fragmendid ja komponendid. Tabelis on esitatud kõikides proovide pürogrammides esinevad keskmistatud retentsiooniajad ( $t_R$ ). Tabelis on  $m/z$  väärtused toodud vaid pürogrammidel enim esinenud ning NIST-iga tuvastatavate piikide kohta.

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Daler-Rowney pruun	Daler-Rowney keskmine kollane	Daler-Rowney valge	Golden Artist Colors põletatud umbra
1,47	lämmastik		x	x	x	x
2,07	süsihappegaas		x	x	x	x
2,14	1-buteen	41, 28, 56	x	x	x	x
2,43	identifitseerimata		x		x	
2,56	butanaal		x			x
2,65	MA			x		x
2,94	1-butanol	31, 56, 41	x	x	x	x
3,38	MMA			x	x	x
4,12	tolueen		x	x	x	
4,40	2-metüül-2-propenoohape			x		
4,37	metakrüülhape, etüülester ( <i>methacrylic acid, ethyl ester</i> )			x		
4,50	identifitseerimata			x		
4,82	butüülatsetaat		x		x	x
5,66	identifitseerimata				x	
6,15	stüreen	104, 78, 51	x	x	x	x
6,22	nBA	55, 73, 41	x	x	x	x
7,15	identifitseerimata			x	x	
8,43	glütseriin			x		
7,71	nBMA	69, 41, 87	x	x	x	x
7,77	alfa-metüülstüreen		x	x	x	
8,24	glütseriin		x	x	x	
9,06	alfa-etüülstüreen			x	x	
9,18	identifitseerimata			x		x
10,47	1H-Imidasool-4-karboksüülhape					x
10,43	1-metüleenbutüülbenseen				x	
10,80	identifitseerimata			x		
10,94	identifitseerimata			x		
11,35	3-(1-metüületüül)-fenool			x	x	x
11,45	identifitseerimata			x		
13,34	identifitseerimata					x

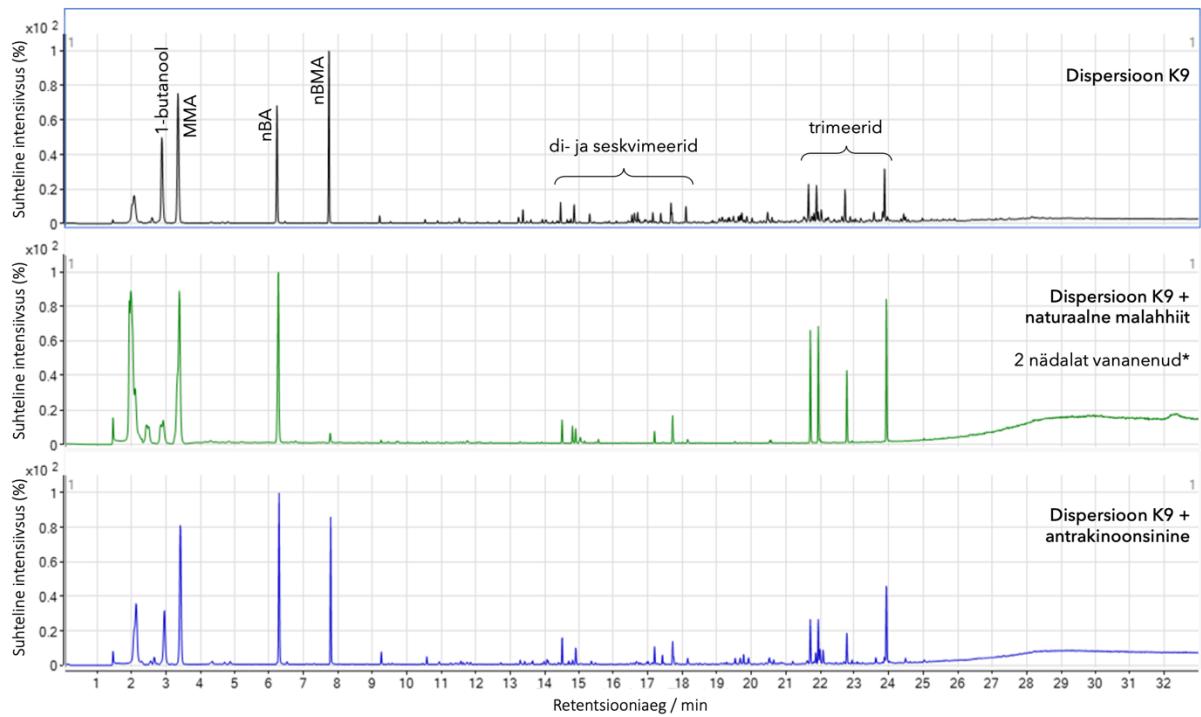
Tabel 5 jätkub

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Daler-Rowney pruun	Daler-Rowney keskmine kollane	Daler-Rowney valge	Golden Artist Colors põletatud umbra
14,00	Pentaandioonhape, dimetüülester ( <i>pentanedioic acid, dimethyl ester</i> )					x
14,43	nBA-MMA seskvimeer					x
14,74	MA-MMA seskvi-dimeer 3					x
14,83	nBA-MMA dimeer					x
15,63	identifitseerimata				x	
15,88	identifitseerimata		x			
16,02	identifitseerimata				x	
16,14	5-heptenüülbenseen		x		x	
16,58	identifitseerimata					x
16,68	identifitseerimata					x
16,93	identifitseerimata			x		x
17,00	identifitseerimata		x		x	
17,11	nBA seskvimeer		x	x	x	x
17,15	nBA-stüreen dimeer		x	x	x	
17,59	nBA-stüreen dimeer 2			x	x	
17,64	identifitseerimata			x	x	x
17,91	stüreen dimeer 2		x	x	x	
17,96	nBA-stüreen dimeer 3		x	x	x	
18,07	identifitseerimata					x
18,26	1,2,3-trimetoksidenseen			x		
18,38	identifitseerimata				x	
18,43	identifitseerimata				x	
19,07	EA trimeer			x		
19,70	MA-MMA trimeer 2					x
20,10	identifitseerimata				x	
20,17	identifitseerimata					x
20,45	identifitseerimata					x
21,63	nBA-nBA-MMA trimeer 1			x		x
21,86	nBa-nBA-MMA trimeer 2					x
21,91	identifitseerimata			x		
22,09	identifitseerimata			x		
22,22	identifitseerimata			x		
22,49	identifitseerimata			x	x	
22,69	nBa-nBA-MMA trimeer 3			x		x
23,25	identifitseerimata				x	
23,84	nBA trimeer		x	x	x	x
24,08	nBa-nBA-stüreen trimeer 1		x	x	x	
24,19	nBa-nBA-stüreen trimeer 2		x		x	

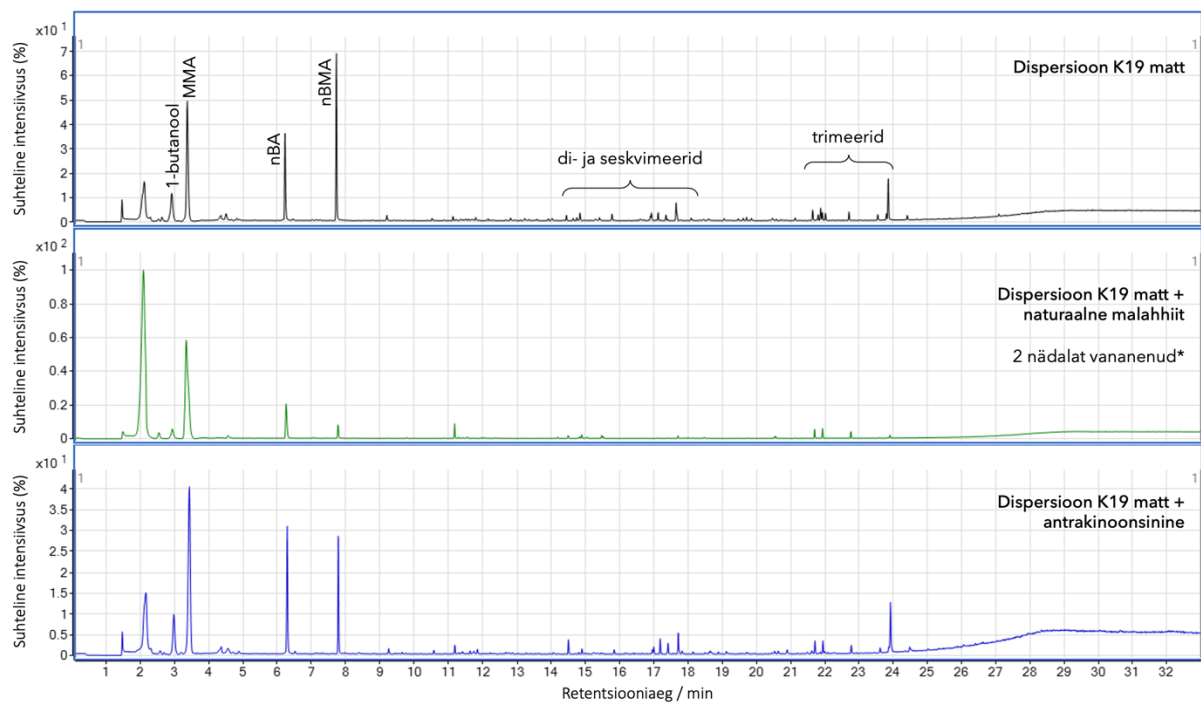
Tabel 5 jätkub

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Daler-Rowney pruun	Daler-Rowney keskmine kollane	Daler-Rowney valge	Golden Artist Colors põletatud umbra
24,21	nBa-nBA-stüreen trimeer 3		x	x	x	
24,37	stüreen-stüreen-nBA trimeer		x	x	x	
24,44	nBa-nBA-stüreen trimeer 4		x	x	x	
24,64	stüreen trimeer		x		x	

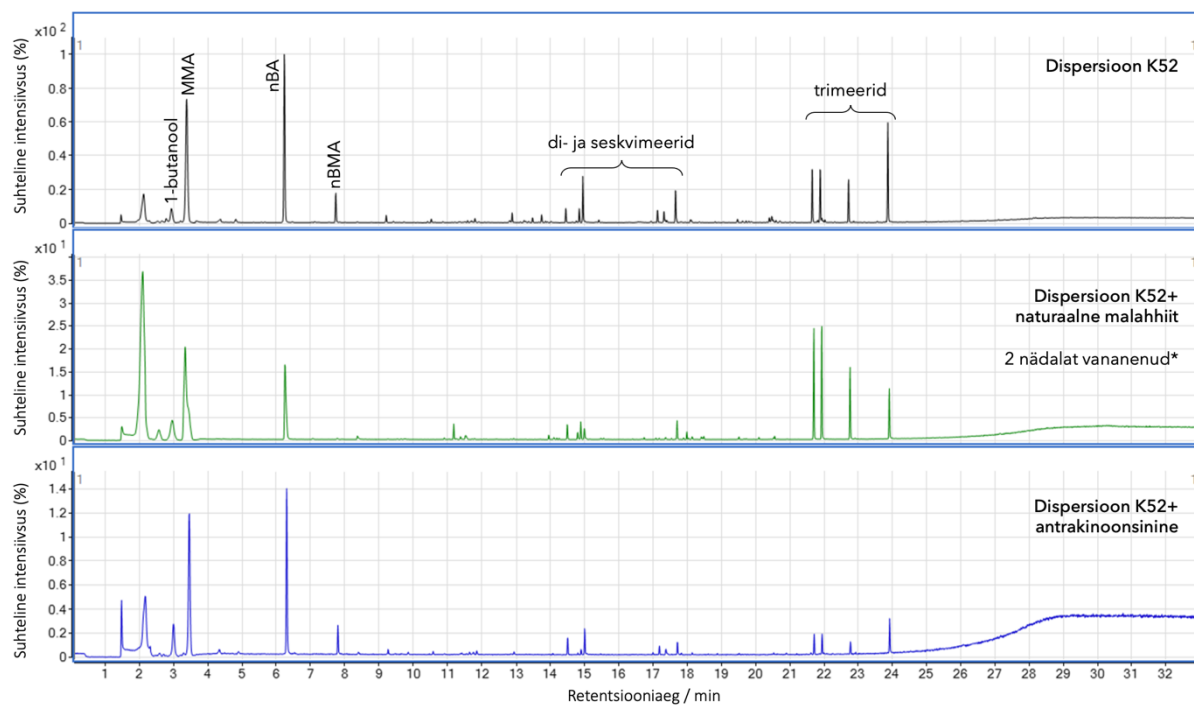
## Lisa 10



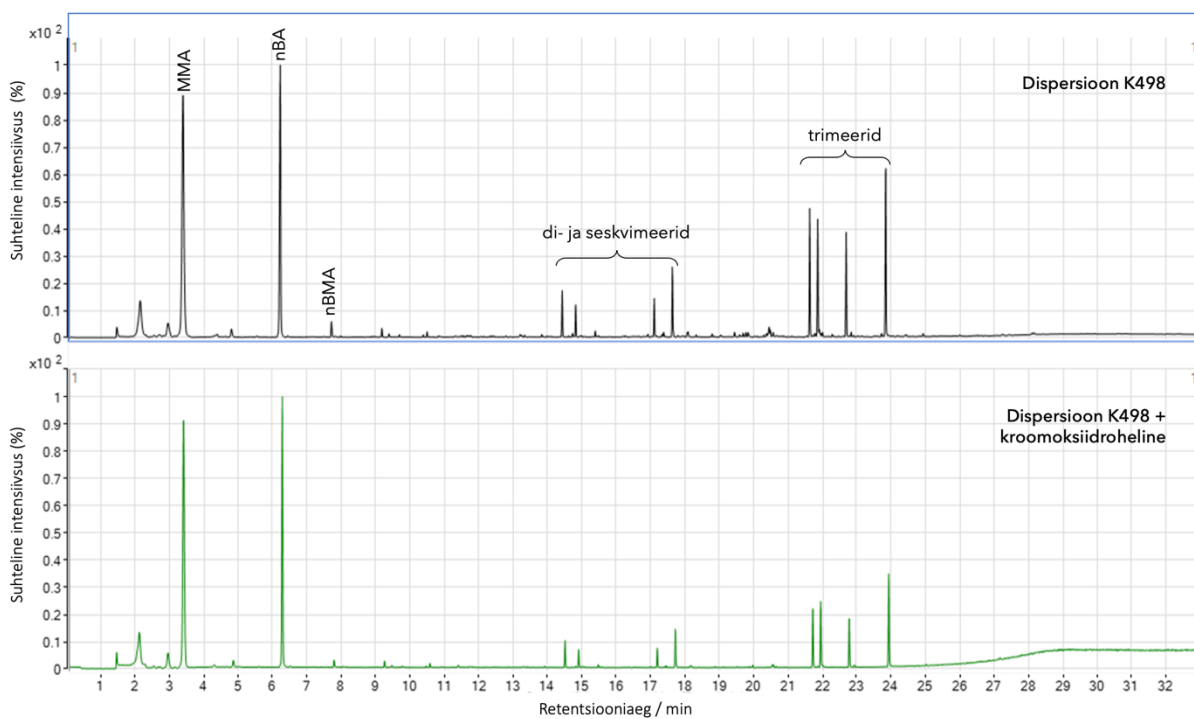
Joonis 23. Värskete dispersioon K9 ja sellest isevalmistatud värvide pürogrammide võrdlus.



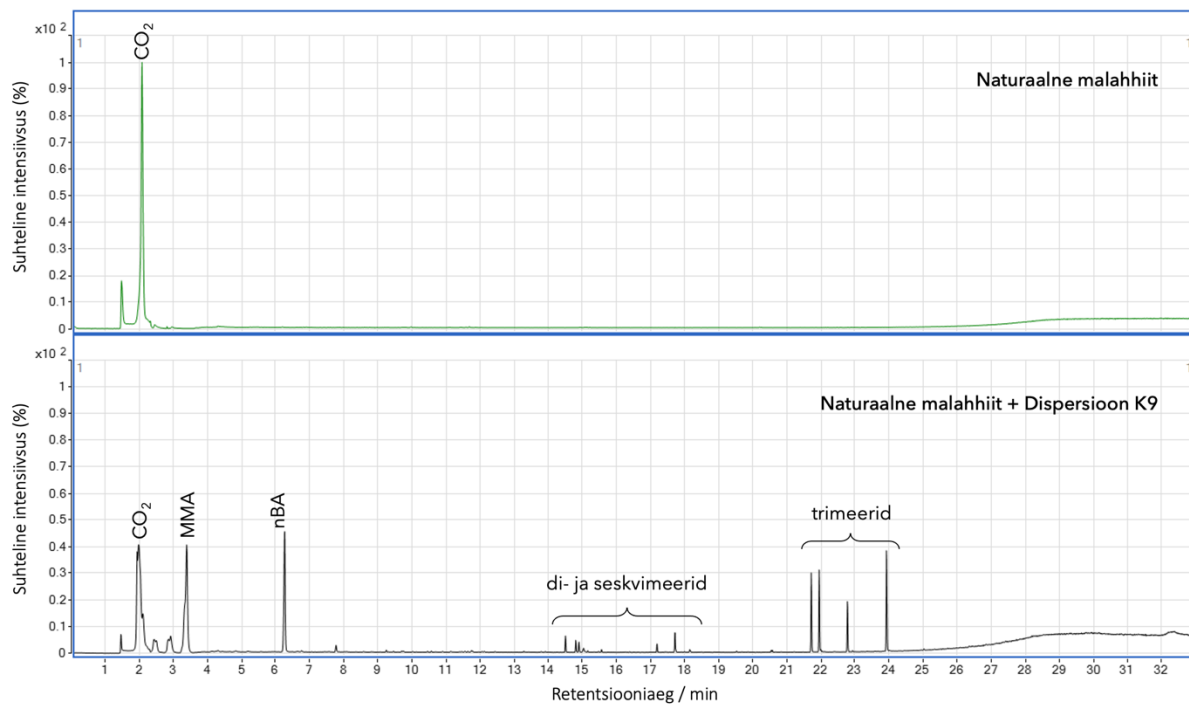
Joonis 24. Värskete dispersioon K19 matt ja sellest isevalmistatud värvide pürogrammide võrdlus.



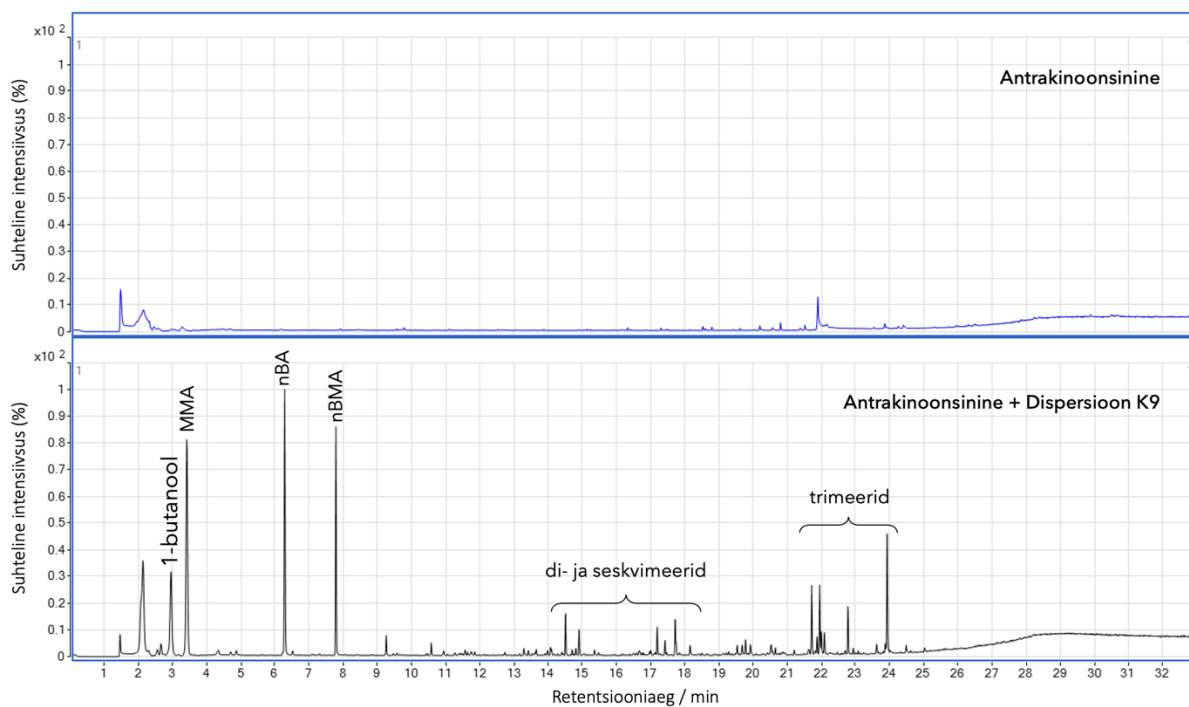
Joonis 25. Värskete dispersioon K52 ja sellest isevalmistatud värvide pürogrammide võrdlus.



Joonis 26. Värskete dispersioon K498 ja sellest isevalmistatud värvide pürogrammide võrdlus.



Joonis 27. Naturaalse malahhiidi ja sellest Dispersioon K9-ga valmistatud värvi pürogrammide võrdlus.



Joonis 28. Antrakinoosinise ja sellest Dispersioon K9-ga valmistatud värvi pürogrammide võrdlus

Tabel 6. Naturaalsest malahhiidist isevalmistatud värvide pürogrammide fragmentide ja komponentide võrdlus.

Halliga on tähistatud kõigis isevalmistatud värvides tuvastatud pürolüüsi fragmentid ja komponendid. Tabelis on esitatud kõikides proovide pürogrammides esinevad keskmistatud retentsiooniajad ( $t_R$ ). Tabelis on  $m/z$  väärtused toodud vaid pürogrammidel enim esinenud ning NIST-iga tuvastatavate piikide kohta.

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Malahhiit +K9	Malahhiit + K19 matt	Malahhiit + K52
1,47	lämmastik		x	x	x
2,08	süsihappegaas		x	x	x
2,57	butanaal	44, 72, 41	x	x	x
2,95	1-butanool		x		x
3,33	MMA	41, 69, 100	x	x	x
4,55	identifitseerimata			x	
6,25	nBA	55, 29, 27	x	x	x
7,78	nBMA	69, 41, 87	x	x	x
8,37	2-hüdroksüetüülmetakrülaad				x
11,18	1-dodekeen			x	x
11,38	trans-2-dodekeen				x
11,53	identifitseerimata				x
13,96	1-undekeen				x
14,11	identifitseerimata				x
14,20	heksadekanaal			x	
14,50	nBA-MMA seskvimeer		x	x	x
14,81	MA-MMA seskvi-dimeer 3		x	x	x
14,84	identifitseerimata			x	
14,89	nBA-MMA dimeer		x	x	x
15,00	1-dekeen		x		x
15,05	(1,2-dimetoksüetüül)-benseen			x	
15,56	identifitseerimata		x	x	
16,75	identifitseerimata				x
17,19	nBA seskvimeer 1		x		
17,37	identifitseerimata				x
17,70	identifitseerimata		x		x
17,72	identifitseerimata			x	
17,90	identifitseerimata			x	
17,99	identifitseerimata			x	x
18,15	identifitseerimata		x		x
18,42	n-dodeküülmetakrülaad				x
18,49	identifitseerimata			x	
19,52	identifitseerimata				x
20,11	identifitseerimata				x
20,56	identifitseerimata			x	x

Tabel 6 jätkub

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Malahhiit +K9	Malahhiit + K19 matt	Malahhiit + K52
21,71	nBA-nBA-MMA trimeer 1		x	x	x
21,94	nBA-nBA-MMA trimeer 2		x	x	x
22,77	nBA-nBA-MMA trimeer 3		x	x	x
23,91	nBA trimeer		x	x	x

Tabel 7. Antrakinoonsinisest isevalmistatud värvide pürogrammide fragmentide ja komponentide võrdlus.

Halliga on tähistatud kõigis isevalmistatud värvides tuvastatud pürolüüsi fragmendid ja komponendid. Tabelis on esitatud kõikides proovide pürogrammides esinevad keskmistatud retentsiooniajad ( $t_R$ ). Tabelis on  $m/z$  väärtused toodud vaid pürogrammidel enim esinenud ning NIST-iga tuvastatavate piikide kohta.

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Antrakinoon-sinine + K9	Antrakinoon-sinine + K19 matt	Antrakinoon-sinine + K52
1,47	lämmastik		x	x	x
2,13	1-buteen	41, 28, 56	x	x	x
2,56	butanaal		x	x	
2,66	MA		x		
2,96	1-butanool	31, 56, 41	x	x	x
3,42	MMA	41, 69, 100	x	x	x
4,35	metakrüülhape	41, 86, 39	x	x	x
4,71	identifitseerimata		x		
4,86	butüülatsetaat	43, 56, 73	x	x	x
6,28	nBA	55, 73, 41	x	x	x
6,52	n-butüülpropionaat		x	x	
7,78	nBMA	69, 41, 87	x	x	x
9,26	identifitseerimata		x	x	x
9,84	nonanaal				x
10,58	identifitseerimata		x	x	x
10,94	MA-MMA seskvi-dimeer 2		x		
11,57	MA-MMA seskvi-dimeer 4		x		
11,19	1-dodekeen			x	
11,85	identifitseerimata			x	x
13,29	identifitseerimata		x		
13,42	identifitseerimata		x		
13,65	identifitseerimata		x		
13,98	identifitseerimata		x		

Tabel 7 jätkub

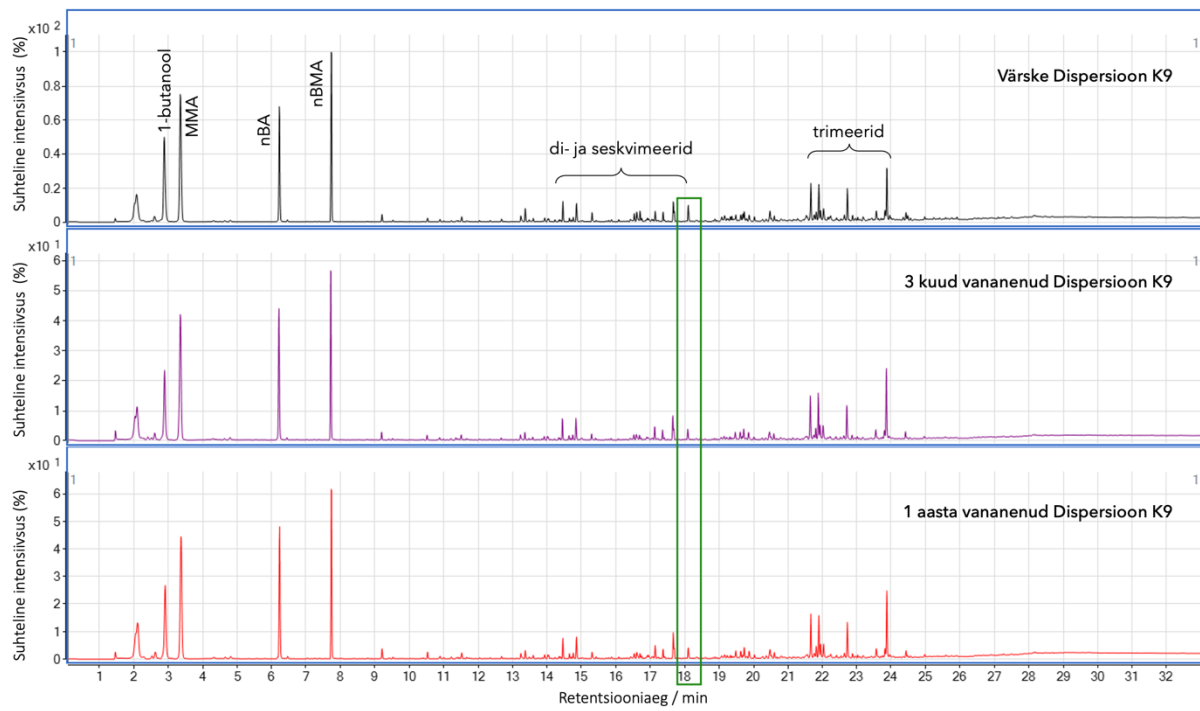
$t_R$ / min	Komponent	$m/z$	Antrakinoon- sinine + K9	Antrakinoon- sinine + K19 matt	Antrakinoon- sinine + K52
13,98	identifitseerimata		x		
14,07	Pentenoanhape, dimetüülester ( <i>pentanedioic acid,</i> <i>dimethyl ester</i> )		x		
14,51	nBA-MMA seskvimeer		x	x	x
14,70	identifitseerimata		x		
14,81	identifitseerimata		x		
14,90	nBA-MMA dimeer		x	x	x
15,00	1-dodekeen				x
15,36	identifitseerimata		x		
15,84	identifitseerimata			x	
16,68	identifitseerimata		x		
17,00	identifitseerimata		x	x	
17,19	nBA seskvimeer 1		x	x	x
17,43	dibutüüladiipaat		x	x	
17,72	identifitseerimata		x	x	x
18,16	identifitseerimata		x		
19,54	MA-MMA trimeer 2		x		
19,68	identifitseerimata		x		
19,78	identifitseerimata		x		
19,92	identifitseerimata		x		
20,54	identifitseerimata		x		
20,66	MA-MMA trimeer 3		x		
21,63	identifitseerimata		x		
21,72	nBA-nBA-MMA trimeer 1		x	x	x
21,87	identifitseerimata		x		
21,95	nBA-nBA-MMA trimeer 2		x	x	x
22,00	identifitseerimata		x		
22,09	identifitseerimata		x		
22,79	nBA-nBA-MMA trimeer 3		x	x	x
23,62	identifitseerimata		x	x	
23,93	nBA trimeer		x	x	x
24,48	identifitseerimata		x		
25,03	identifitseerimata		x		

Tabel 8. Kroomoksiidrohelist isevalmistatud värvi pürogrammi fragmentide ja komponentide täisinterpreteering.

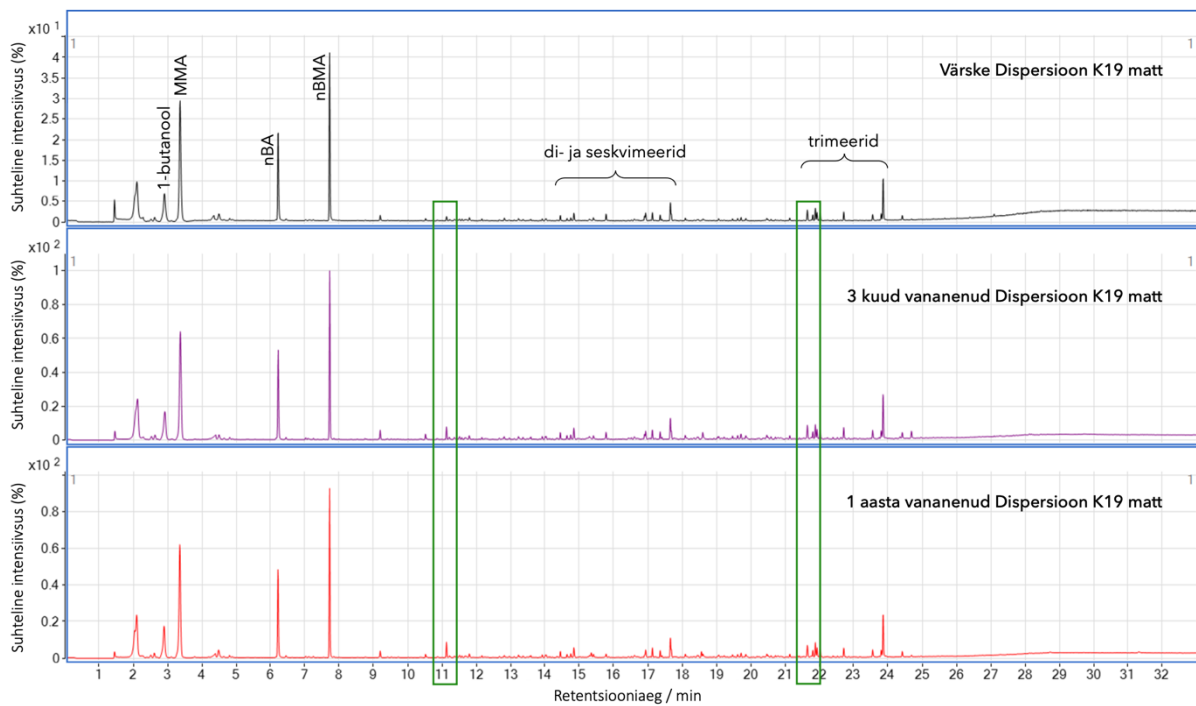
Tabelis on esitatud kõikides proovide pürogrammides esinevad keskmistatud retentsiooniajad ( $t_R$ ). Tabelis on  $m/z$  väärtused toodud vaid pürogrammidel enim esinenud ning NIST-iga tuvastatavate piikide kohta.

$t_R$ / min	Komponent	$m/z$
1,46	lämmastik	
2,07	CO <sub>2</sub>	
2,13	1-buteen	41, 28, 56
2,55	butanaal	44, 72, 41
2,67	MA	55, 27, 85
2,96	1-butanool	31, 56, 41
3,16	Butanoonhape, metüülester ( <i>butanoic acid, methyl ester</i> )	
3,41	MMA	41, 69, 100
4,31	metakrüülhape	41, 86, 39
4,86	butüülatsetaat	
6,23	stüreen	
6,29	nBA	55, 73, 41
7,79	nBMA	69, 41, 87
9,26	butyl tiglate	
9,47	trans-2-pentenoohape	
9,77	Metüleenbutaandioonhape, dimetüülester ( <i>butadioic acid, methylene-, dimethyl ester</i> )	
10,58	MA-MMA seskvi-dimeer 4	
10,92	identifitseerimata	
14,51	nBA-MMA seskvimeer	
14,91	nBA-MMA dimeer	
15,01	1-nonanool	
15,48	identifitseerimata	
17,20	nBA seskvimeer	
17,72	identifitseerimata	
21,72	nBA-nBA-MMA trimeer 1	
21,95	nBA-nBA-MMA trimeer 2	
22,78	nBA-nBA-MMA trimeer 3	
23,93	nBA trimeer	

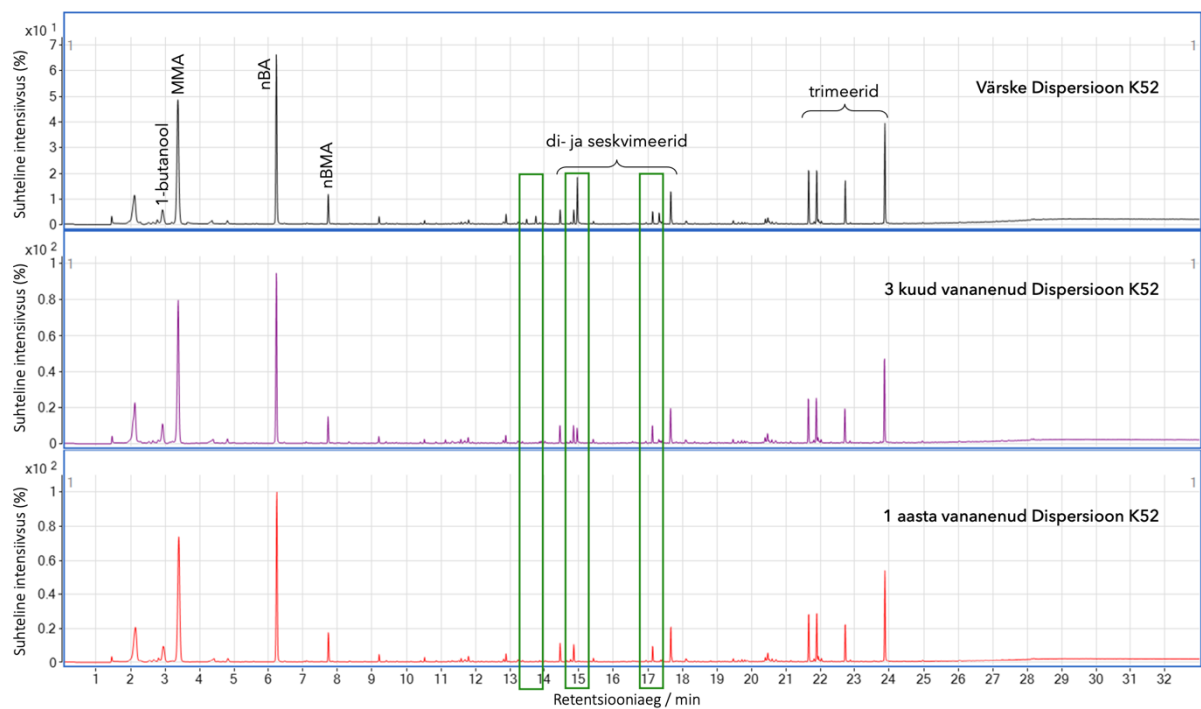
# Lisa 11



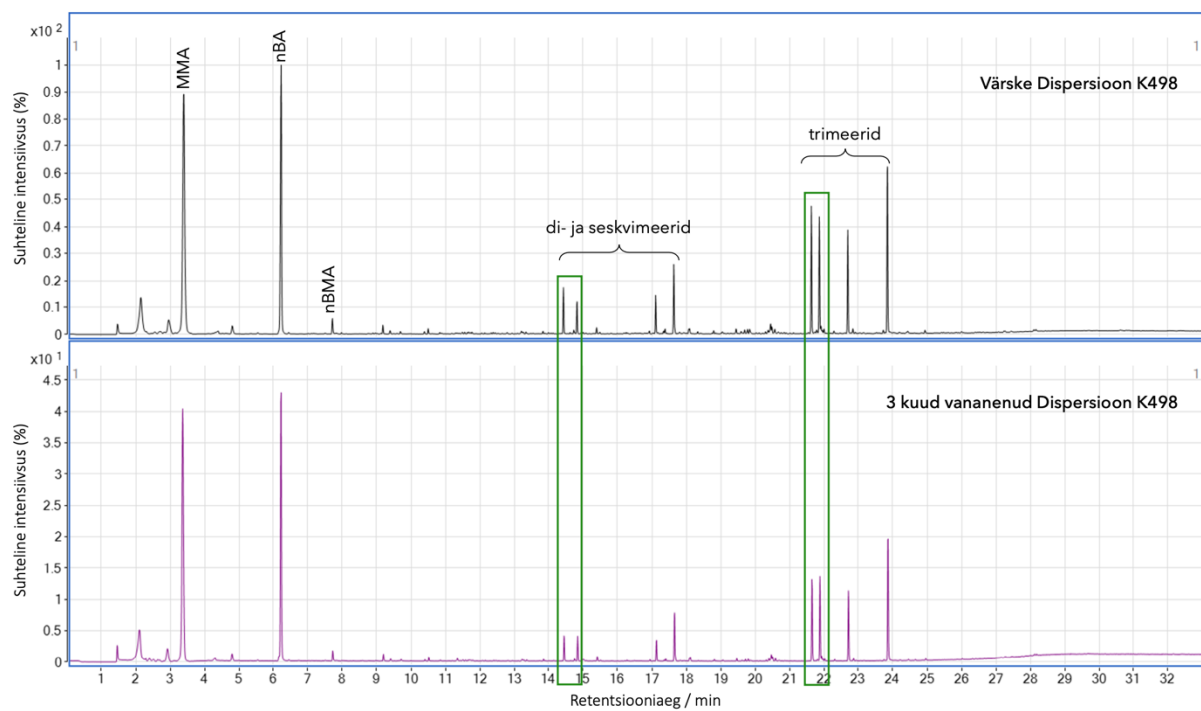
Joonis 29. Dispersioon K9 matt vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.



Joonis 30. Dispersioon K19 matt vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.

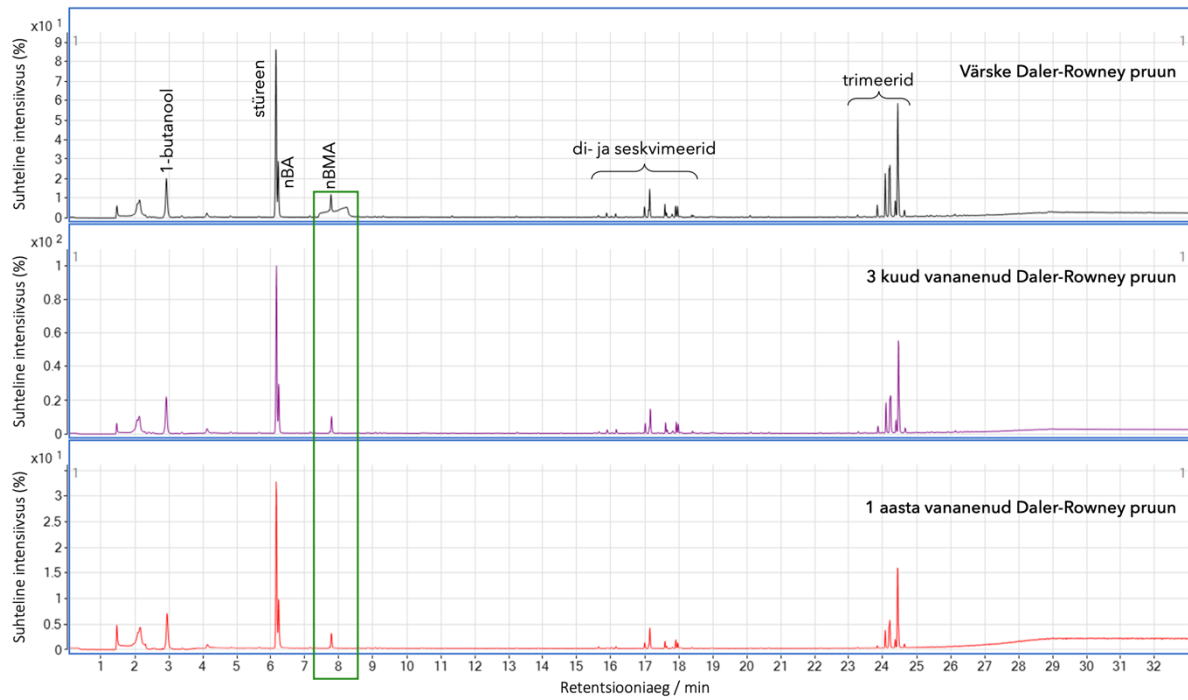


Joonis 31. Dispersioon K52 vanandamisprotsessi pürogrammide võrdlus.

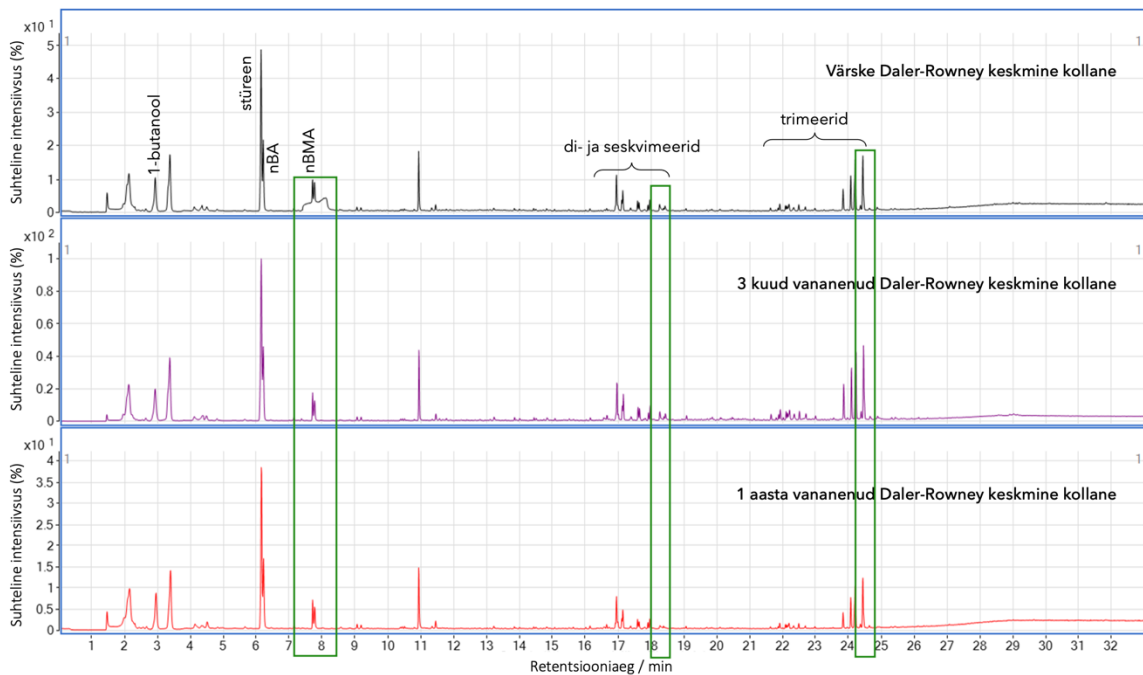


Joonis 32. Dispersioon K498 vanandamisprotsessi pürogrammide võrdlus.

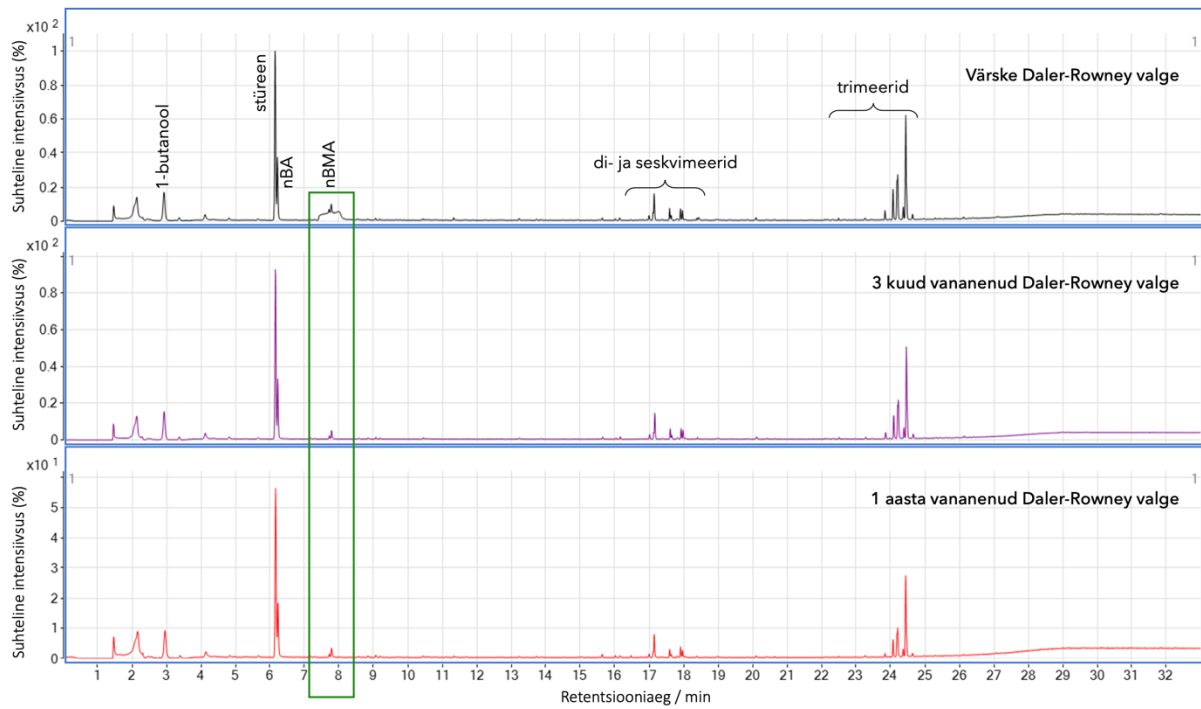
## Lisa 12



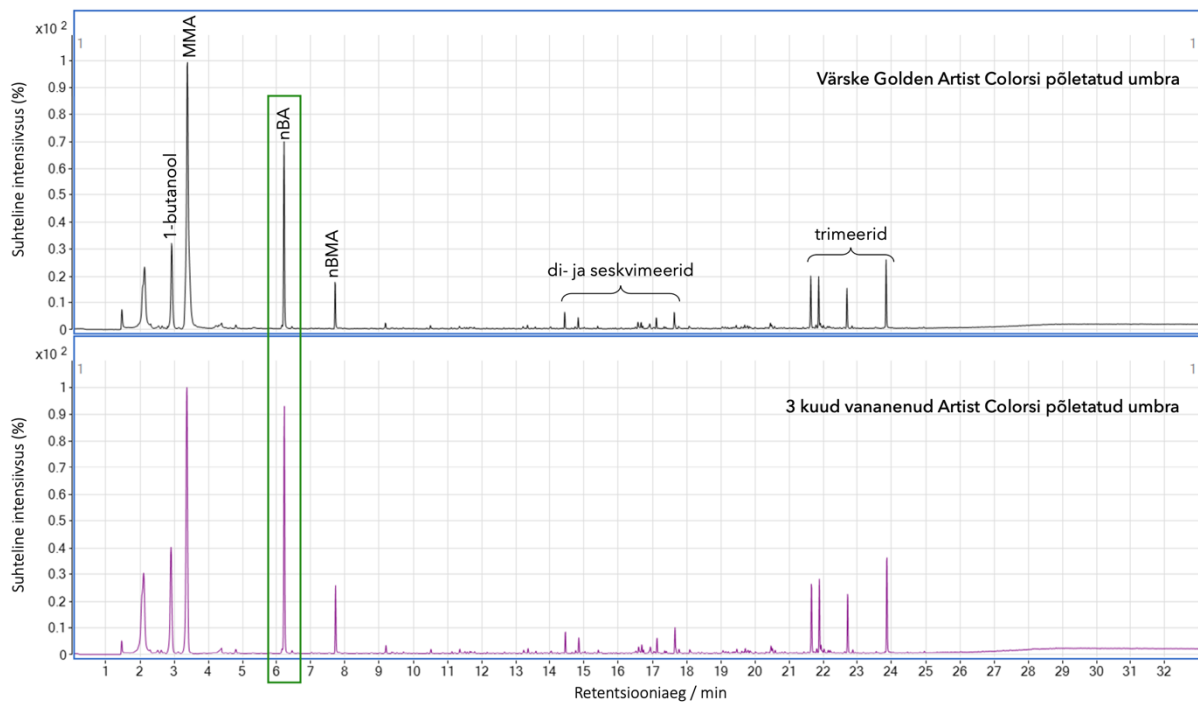
Joonis 33. Daler-Rowney pruuni vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.



Joonis 34. Daler-Rowney keskmise kollase vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.

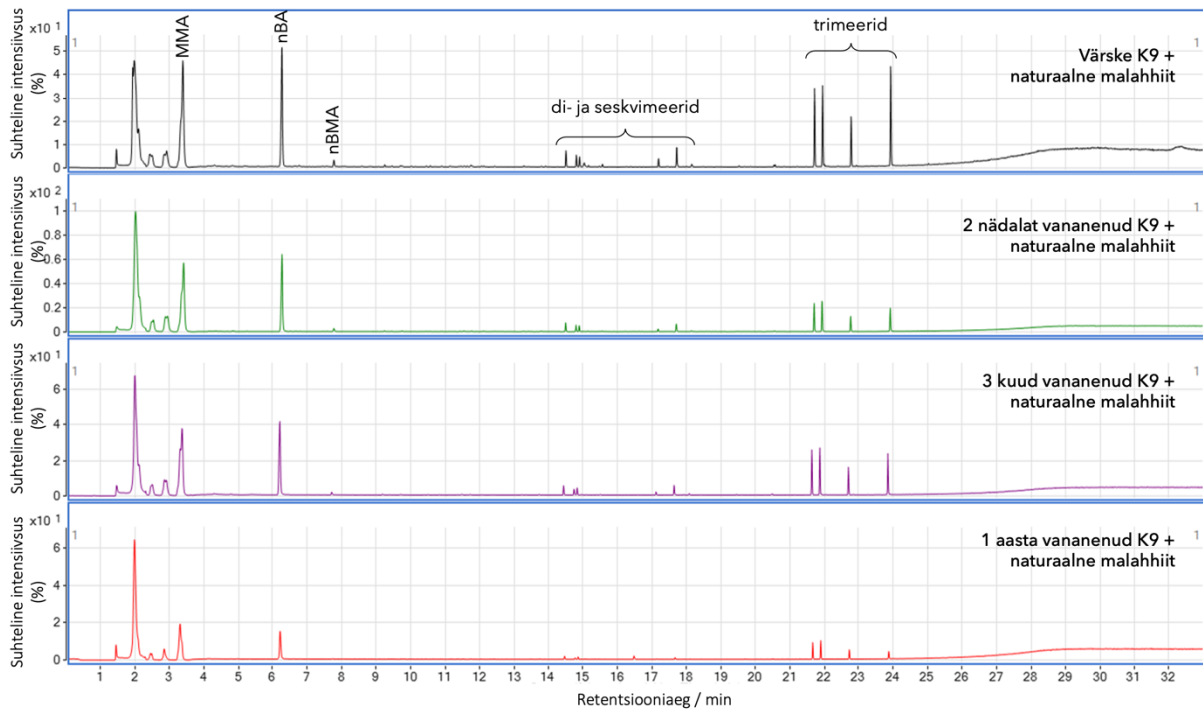


Joonis 35. Daler-Rowney valge vanandamisprotsessi pürogrammide võrdlus.

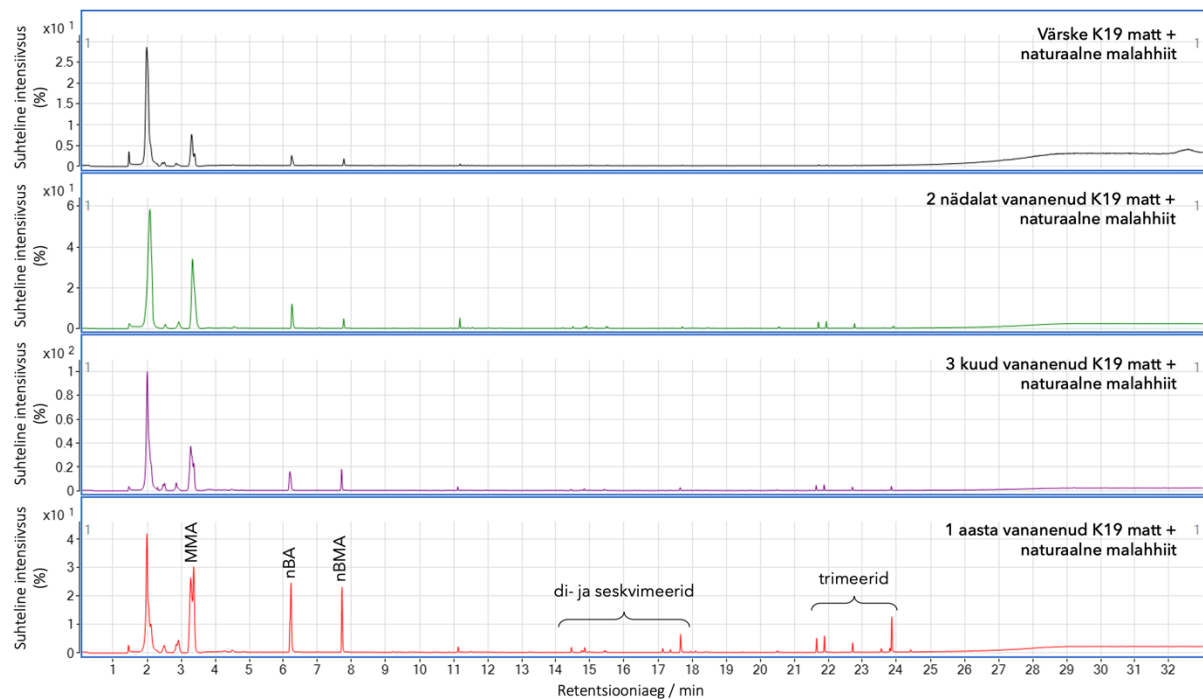


Joonis 36. Golden Artist Colorsi põletatud umbra vanandamisprotsessi pürogrammide võrdlus.

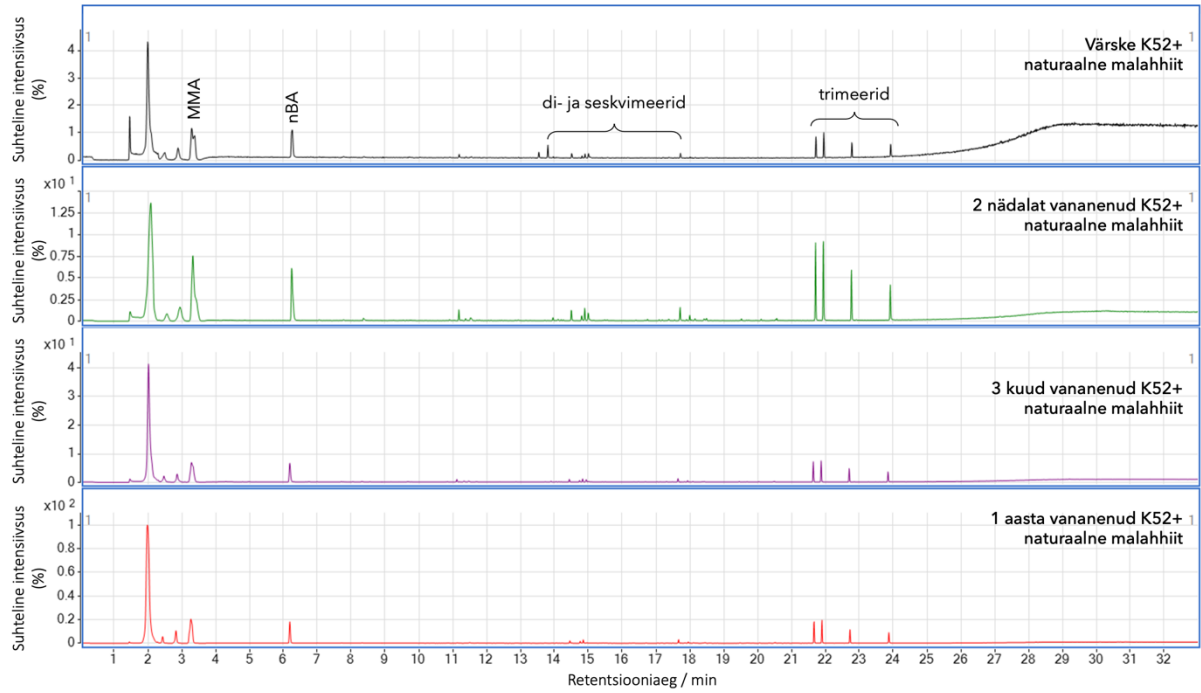
## Lisa 13



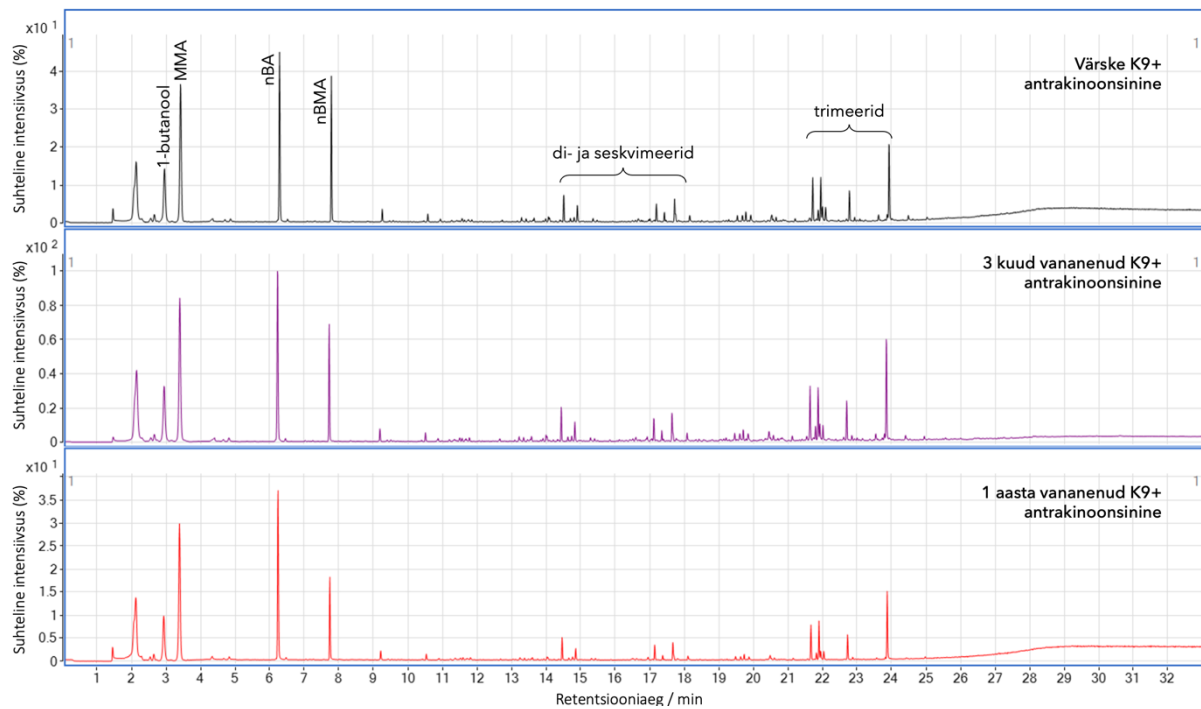
Joonis 37. Dispersioon K9 ja naturaalsest malahhiidist isetehtud värvi vanandamisseriesia pürogrammide võrdlus.



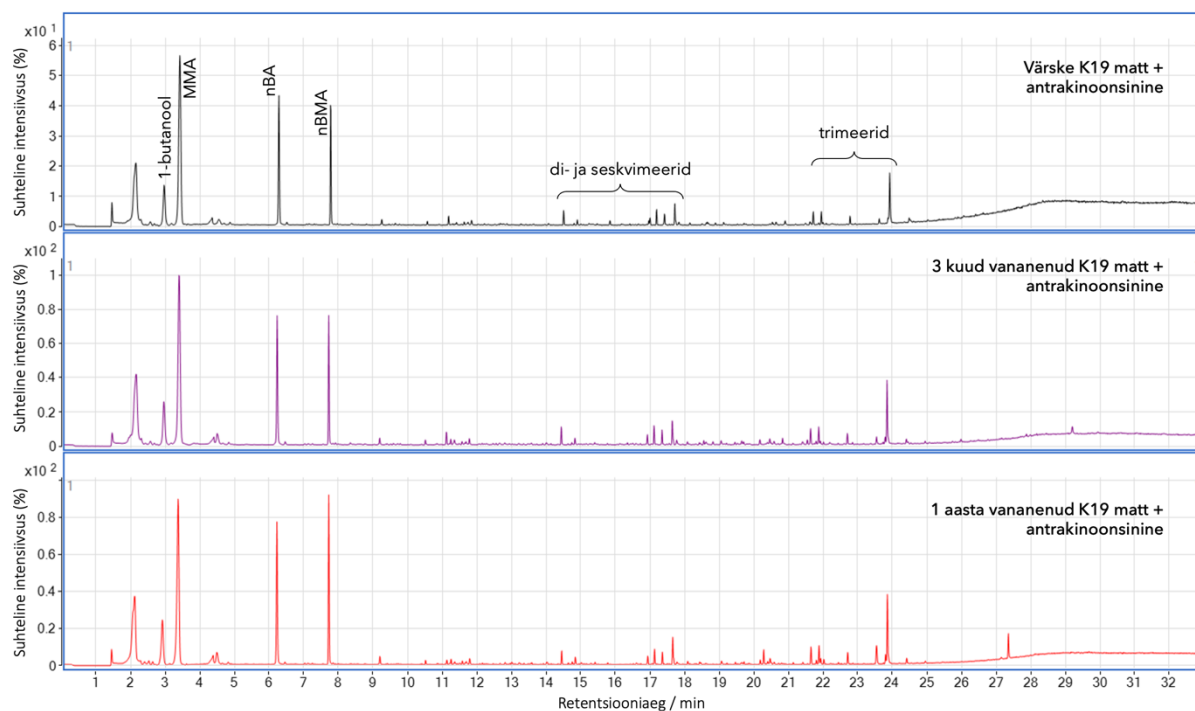
Joonis 38. Dispersioon K19 matist ja naturaalsest malahhiidist isetehtud värvi vanandamisseriesia pürogrammide võrdlus.



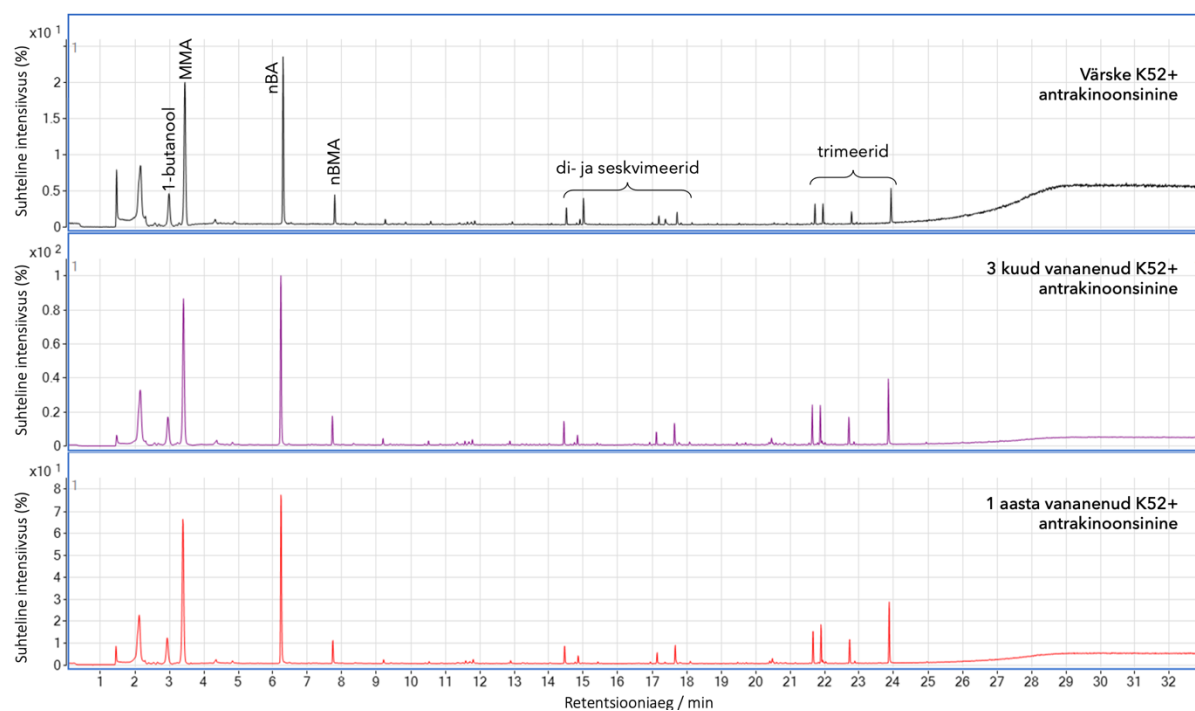
Joonis 39. Dispersioon K52 ja naturaalsest malahhiidist isetehtud värvi vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.



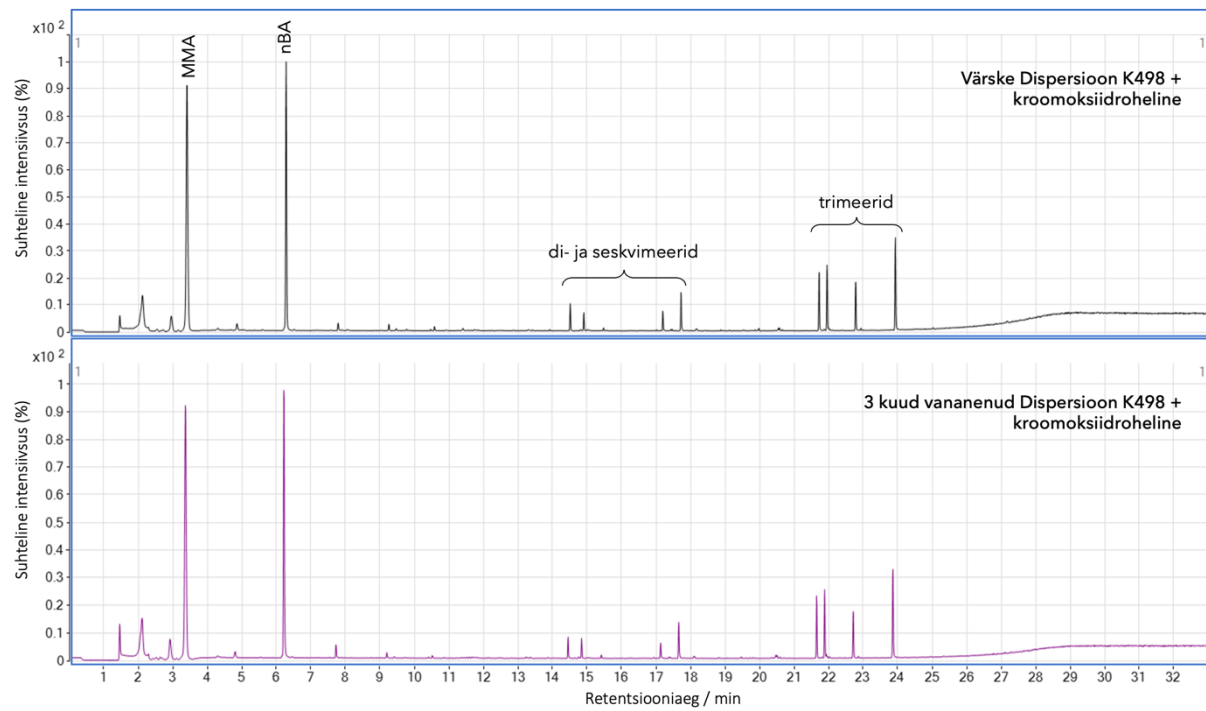
Joonis 40. Dispersioon K9 ja antrakinoonsinisest isetehtud värvi vanandamisseriesa pürogrammide võrdlus.



Joonis 41. Dispersioon K19 matist ja antrakinoosinisest isetehtud värvi vanandamisseeeria pürogrammide võrdlus.

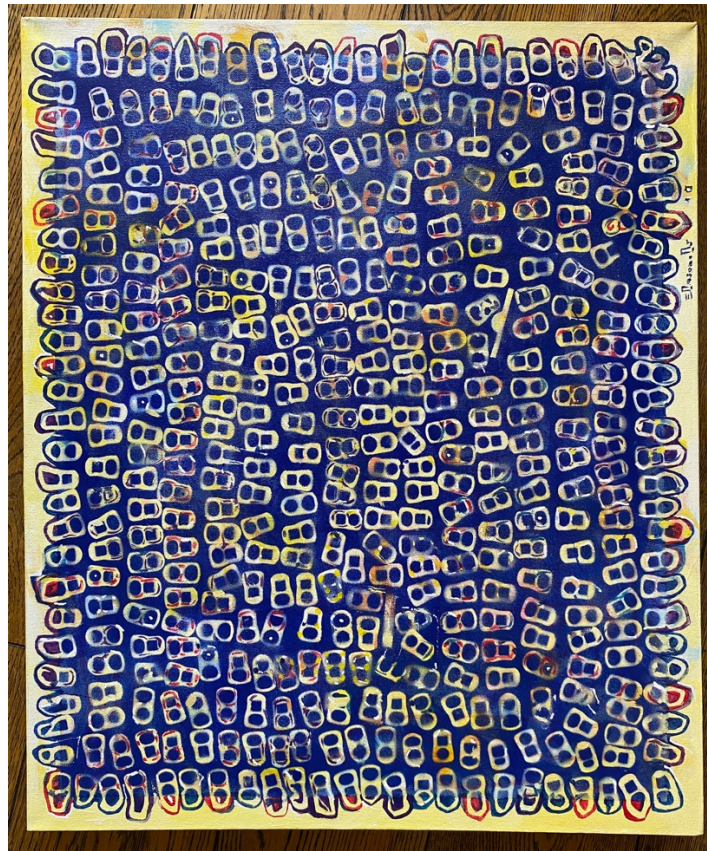


Joonis 42. Dispersioon K52 ja antrakinoosinisest isetehtud värvi vanandamisseeeria pürogrammide võrdlus.

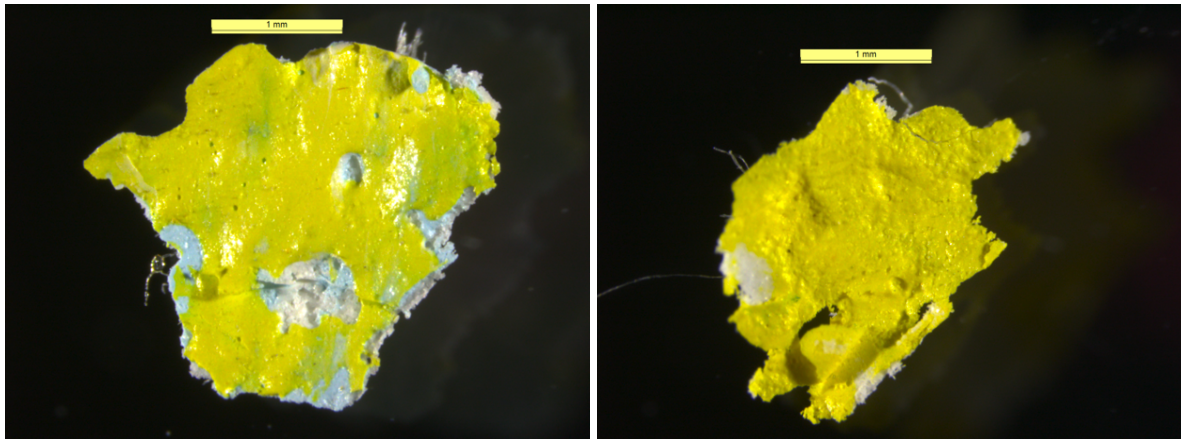


Joonis 43. Dispersioon K498 ja kroomoksiidrohelist isetehtud värvi vanandamisseriesia pürogrammide võrdlus.

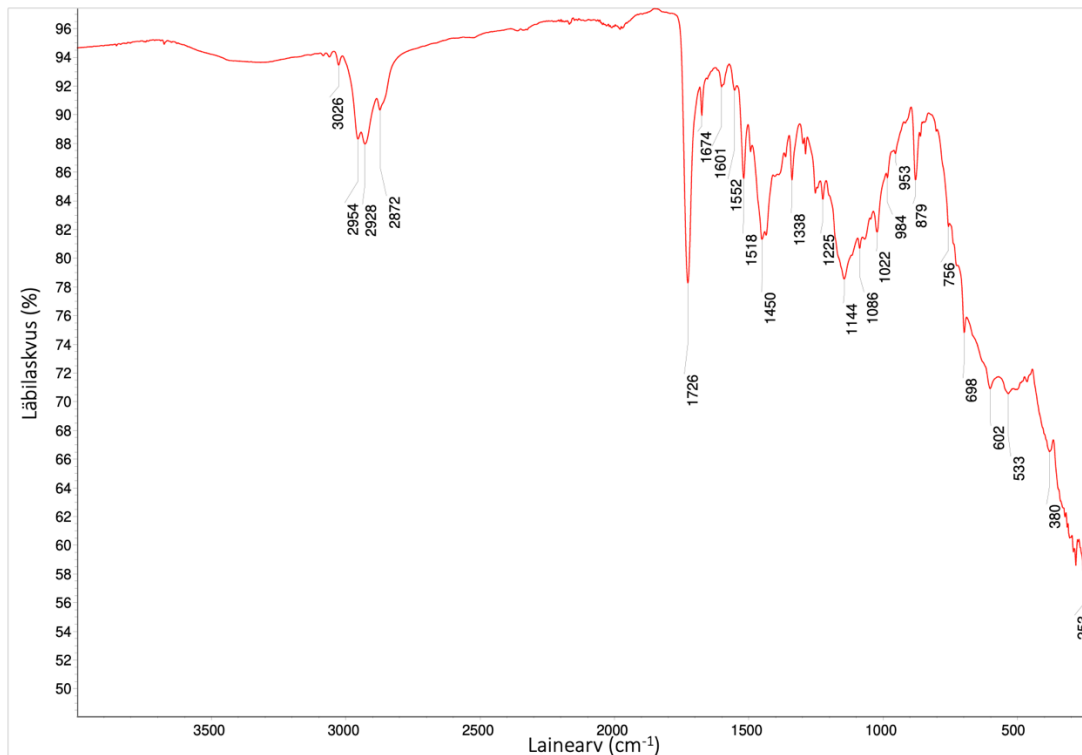
## Lisa 14



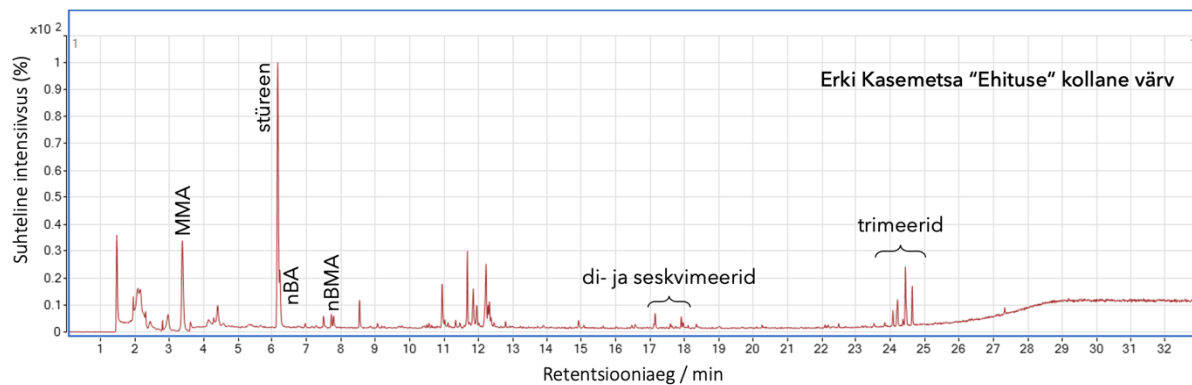
Joonis 44. Erki Kasemetsa maal „Ehitus“, 2010.



Joonis 45. Erki Kasemetsa „Ehituselt“ võetud värviproovide mikroskoobipildid.



Joonis 46. Kihilisest värviproovist eraldatud kollase värvikihi ATR-FT-IR spekter.



Joonis 47. Kihilisest värviproovist eraldatud kollase värvi pürogramm.

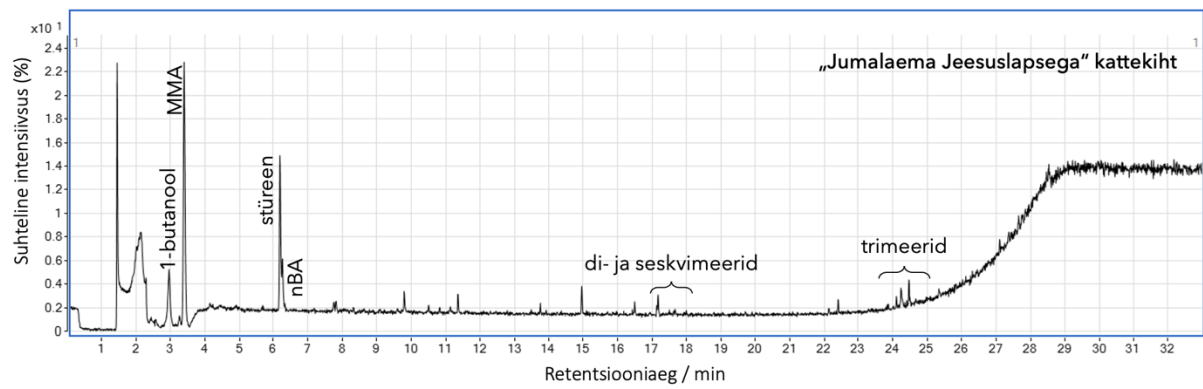
## Lisa 15



Joonis 48. Icoon „Jumalaema Jeesuslapsesega“ (19 sajandi II pool, Eesti Apostlik-Õigeusu Kirik).



Joonis 49. Icoonilt „Jumalaema Jeesuslapsesega“ võetud kattekihi proovi mikroskoobipilt.



Joonis 50. Ikooni proovilt eraldatud kattekihi proovi pürogramm.

## **INFOLEHT**

### **Kaasaegsete akrüülvärvide ja -sideainete uuringud ATR-FT-IR-i ja Py-GC-MS-iga**

Käesolevas bakalaureusetöös töötati välja akrüülvärvide analüüsimiseks sobiv Py-GC-MS-i mõõtmismetoodika ning loodi akrüülvärvide ja -sideainete ATR-FT-IR võrdlusspektrite kogumik. Uuringute käigus iseloomustati nelja akrüülsideaine, nelja kommertsliku tuubivärvi ning seitsme isevalmistatud akrüülvärvi keemilist koostist. Seejuures teostati kõigile värvidele ja -sideainetele ka vanandamisprotseduuri, mis kestis maksimaalselt aasta.

Märksõnad: ATR-FT-IR, Py-GC-MS, akrüülvärvid, vanandamine

### **Modern acrylic paint and binder studies with ATR-FT-IR and Py-GC-MS**

In this bachelor's thesis, a Py-GC-MS methodology was developed for the study of acrylic paints and binders, and a collection of ATR-FT-IR reference spectra for acrylic paints and binders was created. During the studies, the chemical composition of four acrylic binders, four commercial tube paints, and seven homemade acrylic paints was characterized. Furthermore, artificial aging was performed on all paints and binders, which lasted up to a year.

Keywords: ATR-FT-IR, Py-GC-MS, acrylic paint, artificial aging

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical chemistry

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Selene Margaret Pruuden

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose "Kaasaegsete akrüülvärvide uuringud ATR–FT–IR-i ja Py–GC–MS-iga", mille juhendajad on kaasprof. Signe Vahur, PhD; prof. Hilikka Hiiop, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **8.06.2025** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Selene Margaret Pruuden*

**02.06.2023**