

Kunst en chemie, veroudering en restauratie van schilderijen

*door Astrid van de Graaf,
wetenschapsjournalist*

Deze Chemische Feitelijheid is geschreven in samenwerking met prof. dr. Jaap J. Boon, Instituut voor Atomaire en Moleculaire Fysica (Amolf), Amsterdam, Kruislaan 407 Amsterdam.
tel (020) 608 12 34, e-mail: boon@amolf.nl

1.	Inleiding	190- 3
2.	Het schilderij	190- 4
2.1	Opbouw	190- 4
2.2	Drogen en uitharden	190- 5
3.	Veroudering	190- 6
3.1	Omgevingsfactoren	190- 6
3.2	Veranderingsprocessen	190- 7
4.	Restauratie	190-10
4.1	Verwijderen van vernis	190-11
4.3	Herstel	190-12
5.	De Mayerne-onderzoeksprogramma	190-13
6.	Literatuur en referenties	190-13

1. Inleiding

Rimpels, barsten, vergeling, verbleking en het verlies aan dekkkracht zijn bekende en onvermijdbare ouderdomsverschijnselen van verf- en vernislagen waar een restaurateur dagelijks mee te maken heeft. Sinds kort is daar een nieuw fenomeen aan toegevoegd. Op de oude meesterwerken van Rembrandt, Hals, Vermeer en Van Gogh zijn uitstulpingen en kraters ontdekt. De werken blijken ook van binnenuit te worden aangetast. „Een tijdbom” noemt de Volkskrant deze chemische reacties die niet meer zijn te stoppen en ons cultureel erfgoed bedreigen. Inmiddels is het duidelijk dat de aantasting zich voordoet bij tenminste één op de duizend schilderijen uit de 17de eeuw. In totaal gaat het om tienduizenden schilderijen die op deze manier zijn aangetast. Het destijds gebruikte loodwit is de hoofdschuldige.

Dit is één van de resultaten van het vijfjarige grootschalige onderzoeksprogramma MOLART (NWO) dat in 2001 afliep. Dit project keek naar de moleculaire aspecten van verouderingsprocessen. De combinatie van steeds gevoeliger analysetechnieken (GCMS of MSMS) maakt het mogelijk om slechts met een klein flintertje verf gegevens te verzamelen over de chemische samenstelling en de opbouw van een verflaag.

Restauratie-ethiek

Natuurlijke chemische processen vormen niet de enige bedreiging die een schilderij in zijn levensloop tegenkomt. Brand en vernieling zijn veel rampzaliger, maar ook onvakkundige restauraties kunnen ernstige schade toebrengen. Het bekendste staaltje van onkunde is de restauratie van „Who’s afraid of red, yellow en blue III” van Barnett Newman, voorheen een topstuk uit de collectie van het Stedelijk Museum. De met een verfröller aangebrachte rode alkydverf hechtte goed op olieverf en kon niet meer worden verwijderd zonder de onderliggende laag te beschadigen. Dit was een schending van de belangrijkste ethische code voor restaurateurs: die van de reversibiliteit. Alles wat een restaurator doet, moet weer ongedaan gemaakt kunnen worden.

Een paar jaar later werd voor de tweede maal een schilderij van Newman moedwillig beschadigd, overigens door dezelfde persoon. Het

190-4 Kunst en chemie,
veroudering en restauratie van schilderijen

monochrome blauwe doek „Cathedra” onderging een geheel andere behandeling. Pas na uitgebreide analyse van de verftechniek, de drager en de opbouw en samenstelling van de verflagen is met de restauratie begonnen. De beschadiging is van dichtbij nog te zien. Maar het is nog steeds een „Newman”.

2. Het schilderij

Om ons de chemische veroudering van een schilderij en de mogelijkheden voor restauratie te kunnen voorstellen is het handig om eerst naar de opbouw te kijken.

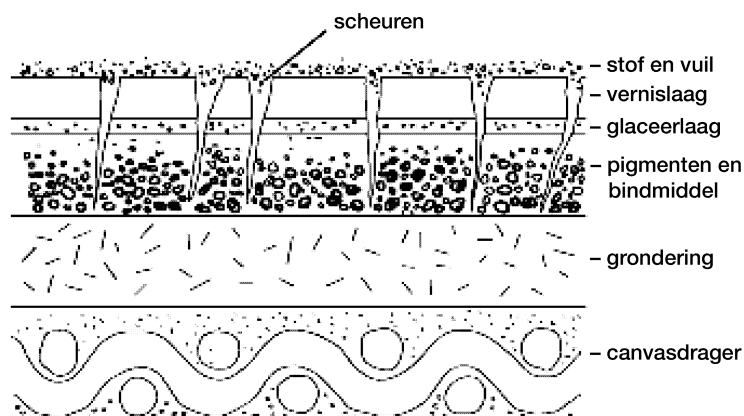
2.1 Opbouw

Vroeger schilderde een kunstenaar op alles wat hij maar voor handen had. Dit kon hout of linnen zijn, maar ook platen van koper of ijzer. Op deze drager bracht de kunstenaar eerst een absorberende grondlaag aan van kalk, gips, loodwit, of bij geldnood zelfs een beetje keukenmeel. Over deze grondering kwamen vervolgens enkele verflagen die in dikte variëren van 10 tot 100 micrometer. Tot slot bracht de kunstenaar een laagje vernis aan om de schildering te laten glanzen en de verflaag te beschermen. Veel gebruikte natuurharsvernis waren mastiek en dammar (na 1850).

Vernis werd meestal pas aangebracht nadat het schilderij gedroogd was.

De verflaag bestaat uit pigment en bindmiddel. Het bindmiddel vormt de uiteindelijke film, die zorgt voor het vasthouden van de pigment deeltjes en levert de hechting aan de ondergrond. Bekende traditionele bindmiddelen zijn eitempera en lijnolie. Naast het bindmiddel werd aan verf ook vulmiddel toegevoegd en additieven, zoals was of hars, om de strijkwerking van de verf te beïnvloeden. Sinds de uitvinding van de tubeverf in de 19^{de} eeuw zijn chemische droogmiddelen een onderdeel van de verf.

Pigmenten zijn kleine, vaste, onoplosbare deeltjes die zijn onder te verdelen in anorganische en organische pigmenten. Een uitgebreide



Figuur 1. Dwarsdoorsnede schilderij.

beschrijving van pigmenten en kleurstoffen is te vinden in twee voorgaande afleveringen van Chemische feitelijkheden: no. 114 Kunstenaarsverf en no. 163 Kleurstoffen.

2.2 Drogen en uitharden

De chemische veranderingsprocessen in een schilderij beginnen al bij het drogen en het harden van de verf en de vernislaag. Het drogen kan op twee manieren plaatsvinden. Bij fysisch drogende lagen verdampt het oplosmiddel en vormt het bindmiddel een mooie gladde film, zoals bij natuurlijke harsen als mastiek dat is opgelost in terpentijn, of bij eiwit opgelost in water. Tijdens het drogen komen de hars- of eiwitmoleculen in een geordende laag te liggen. Bij chemisch drogende lagen verandert de samenstelling door een chemische reactie. Dit kan door polymerisatie waarbij monomeren met elkaar reageren tot lange polymeerketens, of door crosslinking (oxidatieve polymerisatie) waarbij oplosbare polymeermoleculen grotere en meer complexe molecuulnetwerken vormen. Olieverf en olie/harsvernissen zijn hier typische voorbeelden van. Lijnolie bestaat voor ongeveer 50% uit linoleenzuur. De onverzadigde verbindingen van het linoleenzuur reageren met zuurstof uit de lucht,

hebben een schadelijke en met name verzurende uitwerking. Eenmaal in het schilderij doorgedrongen, treden verzuringsreacties op waardoor de structuur uiteenvalt (hydrolysatie). Tijdens de MOLART-studie naar de verouderingssnelheid onder verschillende bewaarcondities bleek, in tegenstelling van wat werd verwacht, dat deze gassen zelfs een veel grotere invloed kunnen hebben dan licht en luchtvochtigheid.

Zwammen kunnen houten panelen in een paar jaar volledig vernielen. Een houtworm heeft meer tijd nodig voor hetzelfde resultaat. Schimmels en bacteriën kunnen organische materialen en bindmiddelen in doek, verf- en vernislagen afbreken, met het verpoederen en het loslaten van de lagen (desintegratie) als gevolg. Voor de groei is een luchtvochtigheid nodig van 85% of hoger.

3.2 Veranderingsprocessen

a. Vergelijking

Het meest bekende verouderingseffect is het vergelen van de bovenste vernislaag. Linoleenzuur, de hoofdcomponent uit lijnolie, is echter een vergeler in de verf. Dit is vooral een probleem bij witte verf, zodat schilders die verf vaak op basis van het minder vergelende walnootolie prepareerden. De chemische structuur van de vergelende componenten is niet goed bekend. Het zijn sporen van stoffen met een sterke lichtabsorptie in het blauwe gebied van het spectrum. Bij de natuurharsen dammar of mastiek zijn bepaalde triterpenoïden de grote vergelers. MOLART ontdekte dat juist de gecrosslinkte fractie van het vernis in belangrijke mate bijdraagt aan de verdonkering. Na het aanbrengen van de vernislaag liggen de vrij grote vernismoleculen keurig gerangschikt naast en boven elkaar. Onder invloed van licht raken deze ketens in een aangeslagen toestand en ontstaan er reactieve radicalen op plaatsen waar een ongebonden elektron zit. Deze reageren vervolgens met zuurstof, of vormen onderlinge dwarsverbindingen: de cross-links. De ordelijk gerangschikte molecuulketens breken op verschillende plekken, waardoor kleine, vluchtige fragmenten ontstaan die verdampen. Het proces van crosslinking zet zich langzaam maar gestaag voort, totdat er uiteindelijk een complex netwerk van molecuulketens ont-

190-6 Kunst en chemie,
veroudering en restauratie van schilderijen

waardoor een vaste film ontstaat. Omdat dit proces zeer langzaam verloopt, is een verflaag pas na 50 tot 100 jaar volledig uitgehard. Om de lagen makkelijk op te brengen bevatten deze verven en vernissen een verdunner (thinner), die weer snel verdampt. Vanaf 1930 verschijnen alkydverven op basis van esters van polyalcoholen en polyurethaan vernissen, die veel sneller drogen en uitharden door de toevoeging van steeds effectievere katalysatoren.

3. Veroudering

Het aanbrengen van de laatste vernislaag is het begin van het verouderingsproces. Hoe snel dit proces verloopt, en welke veranderingen zich in het schilderij zullen voordoen, is afhankelijk van externe factoren en van de gebruikte materialen.

3.1 Omgevingsfactoren

Licht versnelt kleurverandering in de verflaag en veroudering van het vernis, met name door het ultraviolette licht in combinatie met zuurstof uit de lucht. Sommige schilderijen hangen om die reden in slecht verlichte zalen, of mogen maar enkele keren per jaar door het publiek worden bezichtigd.

Daarnaast wordt de luchtvochtigheid en de omgevingstemperatuur nauwlettend op de aanbevolen waarde van 55% en 20°C gehouden. Hierbij is het vooral van belang dat deze condities constant blijven. Klimatologische schommelingen zijn funest voor verf- en vernislagen. Hout en doek reageren sneller op deze veranderingen door te krimpen of uit te zetten. De verf- en vernislagen kunnen dit niet volgen, waardoor het schilderij gaat „werken” en deze lagen barsten en scheuren (craquelé).

In de omgeving van een schilderij zweven water, vet, stof- en rookdeeltjes, die zich op de vernislaag of het verfoppervlak kunnen afzetten. Roetdeeltjes zijn het venijnigst. Deze zijn vrij zuur en kunnen door de vernis of verflaag heen vreten. Niet alleen vuildeeltjes maar ook gassen zoals NH_3 , SO_x en NO_x die via de ventilatie het museum binnenkomen, of vrijkomen uit apparatuur en reinigingsmiddelen,

hebben een schadelijke en met name verzurende uitwerking. Eenmaal in het schilderij doorgedrongen, treden verzuringsreacties op waardoor de structuur uiteenvalt (hydrolysatie). Tijdens de MOLART-studie naar de verouderingssnelheid onder verschillende bewaarcondities bleek, in tegenstelling van wat werd verwacht, dat deze gassen zelfs een veel grotere invloed kunnen hebben dan licht en luchtvochtigheid.

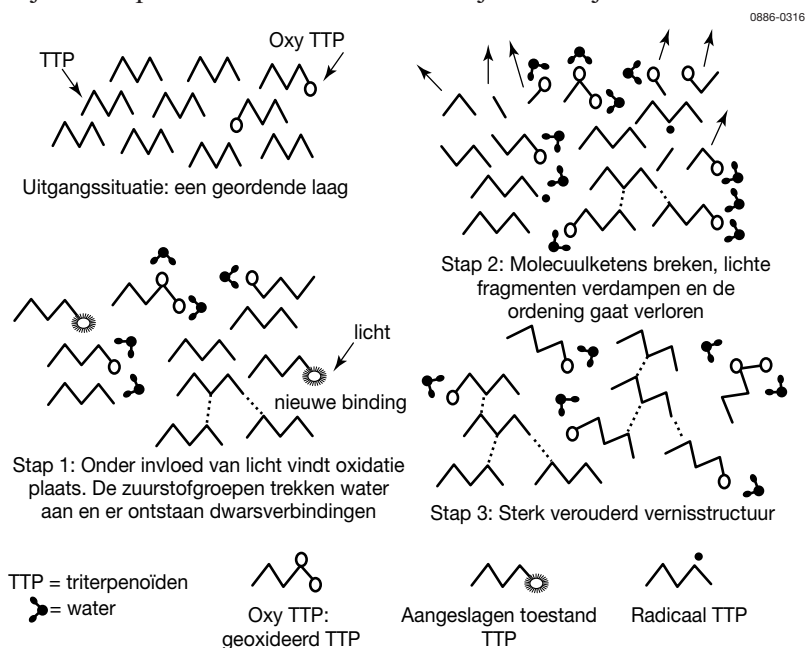
Zwammen kunnen houten panelen in een paar jaar volledig vernielen. Een houtworm heeft meer tijd nodig voor hetzelfde resultaat. Schimmels en bacteriën kunnen organische materialen en bindmiddelen in doek, verf- en vernislagen afbreken, met het verpoederen en het loslaten van de lagen (desintegratie) als gevolg. Voor de groei is een luchtvochtigheid nodig van 85% of hoger.

3.2 Veranderingsprocessen

a. Vergelijking

Het meest bekende verouderingseffect is het vergelen van de bovenste vernislaag. Linoleenzuur, de hoofdcomponent uit lijnolie, is echter een vergeler in de verf. Dit is vooral een probleem bij witte verf, zodat schilders die verf vaak op basis van het minder vergelende walnootolie prepareerden. De chemische structuur van de vergelende componenten is niet goed bekend. Het zijn sporen van stoffen met een sterke lichtabsorptie in het blauwe gebied van het spectrum. Bij de natuurharsen dammar of mastiek zijn bepaalde triterpenoïden de grote vergelers. MOLART ontdekte dat juist de gecrosslinkte fractie van het vernis in belangrijke mate bijdraagt aan de verdonkering. Na het aanbrengen van de vernislaag liggen de vrij grote vernismoleculen keurig gerangschikt naast en boven elkaar. Onder invloed van licht raken deze ketens in een aangeslagen toestand en ontstaan er reactieve radicalen op plaatsen waar een ongebonden elektron zit. Deze reageren vervolgens met zuurstof, of vormen onderlinge dwarsverbindingen: de cross-links. De ordelijk gerangschikte molecuulketens breken op verschillende plekken, waardoor kleine, vluchtige fragmenten ontstaan die verdampen. Het proces van crosslinking zet zich langzaam maar gestaag voort, totdat er uiteindelijk een complex netwerk van molecuulketens ont-

staat. De verouderde vernis laag is keihard, chemisch gezien vrij polair, en, gezien de grote van de netwerkmoleculen, niet meer gemakkelijk met oplosmiddel van het schilderij te verwijderen.



Figuur 2. Schematische voorstelling van het verouderingsproces van vernis met triterpenoïden.

b. Craquelé: krimpscheuren en barsten

Een van de meest in het oogspringende verandering aan een schilderij is het craquelé. Dit fenomeen kan zich vroegtijdig tijdens het drogings- en/of oxidatieproces voordoen. Deze krimpscheuren zijn vaak het gevolg van de schildertechniek, waarbij meerdere langzaam drogende (dikkere) verflagen op elkaar worden aangebracht. Verder is de vorming afhankelijk van de soort en korrelgrootte van de pigmenten, de soort olie en de grondering. Craquelé kan zich ook later manifesteren in de inmiddels droge, doorgeoxideerde en gepolymeriseerde onelastische verf- of vernislaag als gevolg van mechanische belasting (barsten).

Tijdens het MOLART-programma is ontdekt dat de gecrosslinkte triglyceriden, die in de olieverf het bindmiddel vormen, onder invloed van vocht uit de omgeving verzepen. De negatieve lading van de losse vetzuur- en glycerolmoleculen wordt gecompenseerd door de beschikbare positieve metaalcomponenten uit de pigmenten. Een oude harde verf is dus opgebouwd uit een mengsel van metaalzouten die pigmenten en organische componenten in de verf verbindt. Het gevolg is, dat de verflaag van een plastisch vervormbare laag in een harde en brosse laag verandert, waarin zich door krimp en uitzetting craquelépatronen vormen.

c. Ontkleuring, verkleuring en verdonkering

Organisch rood ontkleurt, oranje en paars verbleken, groen wordt bruin, geel wordt donker. Natuurlijke pigmenten als indigo zijn hier zeer gevoelig voor. Onder invloed van licht (UV) en lucht (O₂) verbleken en verkleuren veel pigmenten. Het gele arseensulfide oxideert, bijvoorbeeld, tot het witte arseenoxide (rattengif). Smalt is een blauwe verf die vroeger verkregen werd door zacht kobalthoudend glas te malen en te mengen met olie. De blauwe kleur werd na verloop van tijd groezelig bruin en zelfs doorzichtig. Hiervan werd altijd gedacht dat deze ontkleurde door de omzetting van Co³⁺ naar Co²⁺. MOLART ontdekte recentelijk dat de kleurverandering kan worden toegeschreven aan de verandering van de structuur van het glasdeeltje. Het blauwe zachte glas is basisch en bevat veel kaliumionen. De olieverf trekt het kalium er langzaam uit waardoor de interne structuur (coördinatiesymmetrie) verandert en het glasdeeltje zijn kleur verliest.

d. Uitstulpingen en kraters

De vorming van uitstulpingen en kleine putjes werd in 1998 voor het eerst ontdekt op een schilderij van Rembrandt. MOLART toonde aan dat deze merkwaardige aantasting het gevolg bleek van loodwit (basisch loodcarbonaat 2PbCO₃·Pb(OH)₂) dat vervuild was met onder meer chloride, wat in de 17de eeuw veel als onderlaag voor de schildering werd gebruikt. Vervuild loodwit lost uiteindelijk op en het materiaal wordt transparant. Het loodwit kan zich tijdens het oplossen binden aan organische moleculen in de grondlaag, waardoor klonters loodzeep ontstaan. Deze zeepvlekken trekken mak-

190–10 Kunst en chemie,
veroudering en restauratie van schilderijen

kelijk vocht aan, waardoor de plek opzwellt en de metaalzeep door de bovenste verlaag naar buiten komt (protrusie).

e. Verval van de drager

Als de onderkant van een schilderij gaat lubberen, is dat een teken dat de linnen drager zijn sterkte verloren heeft. Het doek vervalt in de tijd door de inwerking van zuurstof (oxidatie), zuur en vocht (hydrolyse) op de cellulosevezels (polysacchariden). Het bedoeken is ongeveer eens in de 150 jaar nodig. Hierbij plakt de restaurateur een nieuw doek met een mengsel van was en hars op de achterkant van het schilderij.

4. Restauratie

De materialen in het schilderij, en de omstandigheden waaraan het gedurende de vele jaren is blootgesteld, bepalen de chemische en fysische veranderingen die zich erin hebben afgespeeld. Elk schilderij is uniek. Een schilderij verschilt nauwelijks van een patiënt met onbekende kwaal, waar een deskundig arts aan de hand van onderzoek eerst een diagnose moet stellen, om vervolgens de meest geschikte behandeling voor te schrijven. Ook een restaurateur gaat op deze manier te werk. Aan de hand van beeldmateriaal, beschrijvingen en chemische analyse van de opbouw en samenstelling, stelt hij een restauratieaanpak voor.

Uit kunsthistorisch perspectief is het interessant om het schilderij met de beschikbare niet-destructieve technieken te onderzoeken. Zo maakt ultraviolet licht overschilderingen zichtbaar en infrarood toont de schets met houtskool onder de verlaag. Het oplossen van loodwit in de grondering kan worden opgespoord met röntgenstraling. Is het loodwit eenmaal opgelost dan valt de straling makkelijker door de verlaag heen. In 2001 is in Nederland de nieuwste methode om een schilderij te bekijken bij het nucleaire onderzoeksbureau NRG in Petten gedemonstreerd. Een schilderij wordt hierbij tijdelijk radioactief gemaakt door het in de kernreactor te bestralen. Door het verschil in halfwaardetijd van de radioactieve metaalpigmenten worden de verschillende kleuren en lagen zichtbaar.

4.1 Verwijderen van vernis

a. *Krabben en oplossen*

Om het vuil, het vergeelde vernis, of overschilderingen te verwijderen, maken restaurateurs gebruik van scalpels, harszepen, enzymgels, oplosmiddelen en in een enkel geval van zuur of loog. Dit is het ware monnikenwerk. Met een wattenstaafje gedrenkt in oplosmiddel verwijderd de restaurateur heel voorzichtig de bovenste vernislaag van het schilderij. Om de afbeelding niet te beschadigen, wordt niet de hele vernislaag verwijderd (af dunnen), een dun laagje blijft achter.

Bij de keuze van het geschikte oplosmiddel, of mengsel van oplosmiddelen, gaat de restaurateur uit van de stelregel: gelijke stoffen lossen gelijke stoffen op. Om de keuze te vergemakkelijken bestaat een oplosmiddelendriehoek voor restaurateurs. De driehoek gaat uit van drie verschillende aantrekkingskrachten tussen vernis- of oplosmiddelmoleculen: waterstofbruggen, polaire dipoolkrachten en niet-polaire disperseerkrachten.

Hoe sterker het oplosmiddel dat nodig is hoe groter de kans dat de verflaag er onder beschadigd wordt. Door absorptie van het oplosmiddel kan de verflaag gaan zwellen (sterkte verlies) en kunnen de oplosbare organische moleculen (weekmakers) uit de laag getrokken worden (uitlogen), waardoor de verflaag sneller verbrost.

b. *Lasers*

Als er te lang is gewacht met het vervangen van de vernislaag kan deze laag zo hard zijn dat een oplosmiddel niet meer werkt. Een nieuwe ontwikkeling bestaat uit het verwijderen van deze vernislaag met een ultravioletlaser: een kryptonfluoride laser die lichtpulsen van een golflengte van 248 nanometer produceert. Restauratoren zijn nog terughoudend om deze techniek toe te passen omdat het lange-termijneffect van de behandeling onbekend is. Een belangrijke tegenwerping is dat UV-licht het schilderij blijvend zou kunnen beschadigen. Pigmenten verliezen hun kleur en er kunnen radicalen ontstaan die tot afbraak van de verflaag leiden. Door ook hier een dun laagje vernis achter te laten, vermindert dit risico. Voor meer extreme situaties, zoals door brand beschadigde schilderijen, biedt de laser een welkome oplossing.

190–12 Kunst en chemie,
veroudering en restauratie van schilderijen

De verwijdering van een laagje vernis met laserlicht (ablatie) is het gevolg van een combinatie van chemische, thermisch en mechanische processen. De laser schiet lichtpulsen op de bovenlaag af. Door de absorptie van de energie (laserfotonen) breken de chemische bindingen in de lange organische vernismoleculen. De kleinere brokstukken verdampen van het oppervlak. Dit wordt bevorderd, doordat het materiaal ter plaatste opwarmt. Als de opwarming heel snel gebeurt, kunnen door de thermische expansie stukjes van de laag afvliegen. Bij hoge laservermogens speelt ook mechanische verwijdering een rol doordat het een schokgolfje door de verflaag veroorzaakt. Welke moleculen vrijkomen kan worden gevolgd met spectroscopie.

4.2 Herstellen

Veel voorkomende restauraties zijn het bedoeken en vervangen van de vernislaag. De beslissing om überhaupt te restaureren, en de keuze van de materialen die daarvoor gebruikt kunnen worden, is ook een kwestie van cultuur. Zo is men in Amerika meer geneigd om kunstharsen te gebruiken, terwijl in Europa de voorkeur voor natuurlijke materialen en minimale interventie overheerst.

Materiaalkennis is vanwege het reversibiliteitsprincipe erg belangrijk. Zo mag een olieverfschilderij niet hersteld worden met olieverf omdat de nieuwe laag dan niet meer te verwijderen is, zonder de oorspronkelijke verflaag te beschadigen. Een nieuwe laag olieverf hecht zeer goed omdat het oplosmiddel de oude laag een beetje laat opzwellen of gedeeltelijk oplost. Verven op waterbasis zoals acrylaatverf of polyvinylacetaat kunnen wel gebruikt worden. Acrylaatverf bestaat uit kleine bolletjes acrylaatpolymeer die na verdamping van het water, vervloeien tot een homogene film. De hechting van acrylaat op olieverf is „slecht” en daardoor bij een volgende restauratie goed te verwijderen. Voor het overschilderen van een afbeelding kan ook eerst een laagje vernis op de plek worden aangebracht, waarover vervolgens de verf komt.

5. De Mayerne-onderzoeksprogramma

Restauratie- en kunstonderzoek behelst een nauw samenspel tussen wetenschappers, kunsthistorici en restaurateurs. In het volgende landelijke onderzoeksprogramma – het „De Mayerne-programma” (2001-2005) – werken de verschillende disciplines weer samen om de verfsamenstelling en de moleculaire veranderingen in de verschillende lagen van grote meesters te onderzoeken. Ditmaal vormt de receptuur het vertrekpunt van het onderzoek. Het programma is daarom vernoemd naar De Mayerne, een zeventiende-eeuwse Franse arts, die het eerste standaardwerk voor schilders schreef met uitgebreide aandacht voor de verfreceptuur.

6. Literatuur en referenties

- K. Nicolaus, Handboek voor het restaureren van schilderijen, Könemann Verlagsgesellschaft mbH, Keulen, 1998; ISBN 3-89508-924-9.
- R. Teule, *Kunstlicht, schilderijen schoonmaken met laser*, Natuur & Techniek 67, 11 (1999), p. 25-33.
- R. Hofman-Caris, *Sommige verven bijten elkaar*, Het geheim van een goede sneeuwbal, Ten Hagen & Stam uitgevers, Rijswijk, 1994, p. 30-31.
- M. Zijlmans, *De tijdbom van de oude meesters*, Volkskrant, 16 februari 2002.
- B. Scholtens, *Een heilige in de reactor*, Volkskrant, 22 december 2001.
- M. Koenen, *Waarom Van Gogh meteen vergeelt*, het Parool, 25 maart 1999.
- Instituut Collectie Nederland (ICN), het nationale kennisinstituut voor het materiële behoud en beheer van het roerende culturele erfgoed, www.icn.nl.