



KONINKLIJK INSTITUUT VOOR HET KUNSTPATRIMONIUM

INSTITUT ROYAL DU PATRIMOINE ARTISTIQUE

OUDE VERNISSEN, BIND- EN KLEEFMIDDELEN

L. MASSCHELEIN-KLEINER

VERTALING M.-A. DE GELDER-VANDENBERGHE

CONSERVATIECURSUSSEN
COURS DE CONSERVATION

1

BRUSSEL-BRUXELLES 1978

TABEL VAN DE MATERIES

	<u>Bladz.</u>
INLEIDING	5
<u>HOOFDSTUK I : FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE</u> <u>FILMVORMENDE STOFFEN</u>	6
Definities : oplossing, dispersie, emulsie	6
I. <u>OPPERVLAKTE VERSCHIJNSELEN</u>	8
1) Het bevochtigen	8
2) Stabiliseren van de pigmenten	11
3) Rheologische eigenschappen	12
4) Olieopname en kritische concentratie	16
II. <u>FILMVORMING</u>	18
1) Filmvorming langs fysische weg	18
2) Filmvorming door chemische reacties	23
III. <u>OPTISCHE EIGENSCHAPPEN</u>	25
1) Reflectie	25
2) Breking	29
3) Absorptie	30
4) Diffusie	31
IV. <u>MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN</u>	35
1) Hardheid	35
2) Soepelheid	36
3) Kleefvermogen	38
<u>HOOFDSTUK II : BESCHRIJVING VAN DE VOORNAAMSTE NATUURLIJKE</u> <u>FILMVORMENDE SUBSTANTIES</u>	41
I. <u>LIPIDEN OF VETTE STOFFEN</u>	41
A. <u>GLYCERIDEN</u>	43
Dierlijke vetten - talk	44
Plantaardige vetten	45

	<u>Bladz.</u>
Drogende en half-drogende oliën	45
Lijnolie	46
Papaverolie of zwarte papaver	48
Notenolie	48
Eiolie	49
B. <u>CERIDEN</u>	49
Minerale wassen	50
Paraffine en microcristallijnwassen	50
Montanwas	51
Ozokeriet	52
Ceresine	52
Plantaardige wassen	53
Candelliawas	53
Carnaubawas	53
Dierlijke wassen	54
Bijenwas	54
Chinese was	54
Spermacetiwas	55
Lanoline	55
C. <u>STERIDEN</u>	56
Cholesterol	56
Plantaardige sterols	56
Saponinen	57
II. <u>GLUCIDEN OF GESUIKERDE MATERIES</u>	57
A. <u>POLYSACCHARIDE GOMS</u>	60
Arabische gom	60
Dragantgom	61
Gom van fruitbomen	62
B. <u>PLANTENSLIJMEN</u>	62
Zetmeel	62
Dextrinen	64
Alginaten	65

	<u>Bladz.</u>
III. <u>PROTIDEN OF ALBUMINOIDE STOFFEN</u>	67
Gelatine en dierlijke lijm	68
Vislijm	70
Kaseïne	71
Eiwit	72
Eigeel	73
Tempera - Waterverf	74
IV. <u>TERPENEN OF HARSEN</u>	77
A. et B. <u>MONO- en SESQUITERPENEN</u>	80
Terpentijnolie	80
Spijkolie	80
A. B. en C. <u>MONO-, SESQUI- en DITERPENEN</u>	80
Venetiaans terpentijn	80
Strasburg terpentijn	81
Bordeaux terpentijn	81
Jura terpentijn	81
Canadabalsem	81
C. <u>DITERPENEN</u>	81
Colofonium	81
Sandarak	83
Copals	84
D. <u>TRITERPENEN</u>	86
Dammar	86
Mastiek	87
Elemi	88
IVbis. <u>NIET (uitsluitend) TERPEENHARSEN</u>	88
Benzoëhars	88
Perubalsem	89
Tolubalsem	89
Copaïvabalsem	90
Drakenbloed	90
Amber	91

	<u>Bladz.</u>
Lak uit het Verre-Oosten	91
Shellak	93
V. PEKACHTIGE STOFFEN	94
A. TEREN	94
Plantaardige teer - houtteer	94
Dierlijke teer	95
Steenkoolteer	95
B. BITUMEN	96
BIBLIOGRAFIE	97

I N L E I D I N G

De substanties gebruikt als bindmiddel, adhesieven en vernis zijn filmvormende substanties. Het zijn vloeibare plastische materies die wanneer ze in dunne lagen aangebracht worden op verschillende materialen, dragers genoemd, een vaste laag kunnen vormen, die men film of blad noemt (1).

Het gebruik van die filmvormende substanties is zonder twijfel zo oud als de mensheid zelf. De historiek van de ontdekking en van het gebruik van deze stoffen is echter niet goed gekend. Oude technische teksten zijn zeldzaam en bovendien moeilijk te vertalen. De termen die de materialen aanduiden zijn niet altijd juist en veranderen bovendien van betekenis door de tijden heen. In 1969 publiceerde S.M. Alexander (2) een literatuur overzicht waarin al deze oude teksten voorkomen.

De moderne analysemethoden brengen progressief steeds meer informatie over deze oude technieken. Toch blijven er nog een aantal mysteries over ; vermelden we bijvoorbeeld de datering van de olieschilderkunst (3, 4), de samenstelling van het bindmiddel bij de Vlaamse Primitieven (5), de aard van de vernis die gebruikt werd voor muziekinstrumenten, enz.

In de volgende hoofdstukken beschrijven we de fysische en chemische eigenschappen van de filmvormende substanties. Hierdoor kan de restaurateur heel wat verschijnselen begrijpen, die hij in de praktijk ontmoet maar die moeilijk behandeld kunnen worden wanneer men de oorzaak ervan niet kent.

Nadien vermelden we de voornaamste eigenschappen van de natuurlijke filmvormende eigenschappen, die in het verleden gebruikt werden.

HOOFDSTUK I

FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

VAN DE FILMVORMENDE STOFFEN

De verse vernissen, verven en kleefstoffen komen meestal voor onder de vorm van een oplossing, dispersie of emulsie.

1. OPLOSSING

Het is een homogeen mengsel van twee of meer substanties, die gesplitst zijn tot op moleculaire grootte, dwz. waarvan de deeltjes een diameter hebben van 0,001 μ (vb. : vernis, bepaalde kleefstoffen), een micron (μ) bedraagt 1/10.000 van een cm.

2. DISPERSIE

Een dispersie is een suspensie, in een vloeistof die de externe of disperserende fase vormt, van min of meer fijnere deeltjes van een materie die geen duidelijke oplossing- of verbindingaffiniteit hebben met de vloeistof.

Wanneer die deeltjes colloïdale stoffen zijn, variëren de afmetingen van de colloïden tussen 0,001 μ en 0,2 μ diameter.

Die colloïdale dispersies hebben de eigenschap het zichtbare licht te diffuseren, waardoor ze een melkachtig aspect krijgen : dit is het Tyndall-effect.

Dergelijke suspensies worden bekomen door bijvoorbeeld water te vermengen met proteïnen (eiwit, eigeel, kaasstof, gelatine, enz.) of met polysachariden (dragantgom, zetmeel, enz.). Zoals we verder zullen zien, zijn het diezelfde substanties die kunnen dienen als beschermingscolloïden om de pigmenten te stabiliseren.

In dispersies van niet-colloïdale materies, varieert de diameter van de deeltjes tussen 10 μ en 500 μ (pigmenten, stofdeeltjes, enz.).

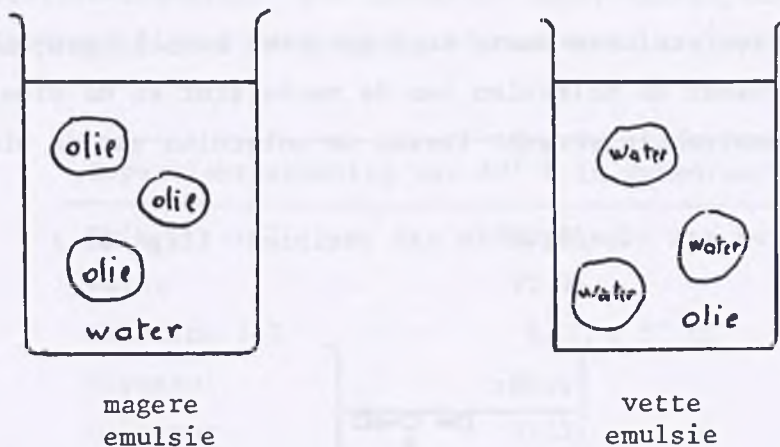
3. EMULSIES

Emulsies zijn dispersies van twee vloeistoffen die niet in elkaar kunnen opgelost worden. Eén van de vloeistoffen vormt de externe fase, of dispenserende, de andere vloeistof wordt gereduceerd tot kleine druppeltjes en vormt de interne fase, of gedisperseerde fase.

Deze emulsies vormen nauwelijks een verschil met de eigenlijke dispersies. Zoals die laatste dispersies, vertonen zij ook het Tyndall-effect.

De externe fase determineert de eigenschappen van het geheel : in een emulsie "olie in water", bepaalt het water de viscositeitswaarde en de eigenschap van de emulsie.

Fig. 1



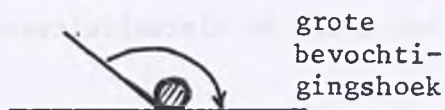
De emulsie "olie in water" is een magere emulsie die dikker wordt wanneer men er olie aan toevoegt (mayonaise) en die vloeibaar wordt wanneer men er water of een waterachtig oplosmiddel aan toevoegt (azijn).

De emulsie "water in olie" is een vette emulsie die verdikt wanneer men er water aan toevoegt en die vloeibaar wordt wanneer men er olie of een oliehoudend oplosmiddel aan toevoegt (fig. 1).

Die emulsies zijn instabiel. Wanneer men geleidelijk water bij olie voegt en nadien het geheel schudt, zullen de waterdruppeltjes steeds dichter bij elkaar gaan liggen en tenslotte, op het kritisch punt, verbinden ze zich. Dit kritisch punt wordt bereikt wanneer er 74,04 % water aanwezig is. Wij zullen zien dat de emulsies gestabiliseerd kunnen worden door grensvlak-actieve stoffen en beschermingskolloïden.

I. OPPERVLAKTE VERSCHIJNSELEN1. Het bevochtigen (7)

Wanneer we pigmenten willen vermengen met een bindmiddel of een plank willen lijmen met een kleefstof, zien we dat één van de voornaamste voorwaarden om een goed resultaat te bekomen is, dat het bindmiddel of de kleefstof de vaste deeltjes of de dragers goed moet bevochtigen. (fig. 2).

Fig. 2 Slechte bevochtigingGoede bevochtiging

Opdat een vloeistof een vaste stof goed zou bevochtigen, moet de aantrekkingskracht tussen de moleculen van de vaste stof en de vloeistof sterker zijn dan de aantrekkingskracht tussen de moleculen van de vloeistof.

Beschouwen we een vloeistof in een recipiënt (fig. 3) :

Fig. 3



Binnenin de vloeistof, verlopen de interacties tussen de moleculen in alle richtingen, waardoor ze elkaar opheffen. Aan de oppervlakte integendeel, dwz. aan het grensvlak vloeistof-lucht, is de aantrekkingskracht naar buiten toe, dwz. naar de moleculen aanwezig in de lucht, minder sterk dan de aantrekkingskracht naar binnen toe, naar de andere moleculen van de vloeistof ; er is een resulterende kracht naar binnen toe gericht. Het oppervlak van een vloeistof kan vergeleken worden met een elastisch membraan, zoals dat van een opgeblazen ballon, die probeert zo min mogelijk te zijn. De waterdruppeltjes zijn een voorbeeld van dit verschijnsel.

Aan het oppervlak van een vloeistof bestaat er dus een kracht die probeert dit oppervlak zo miniem mogelijk te maken, dit is de oppervlaktespanning.

De sterke oppervlaktespanning van water verklaart waarom het moeilijk is een éénvormig vlak te verkrijgen met waterverf behalve wanneer men het te schilderen oppervlak vooraf bevochtigt (10). Daardoor is het ook moeilijk een modelé te schilderen, omdat de verf niet verder gaat dan de grens van de penseeltrek en zich niet laat uitstrijken. De Italiaanse Primitieven hadden dit probleem opgelost door hun schaduwen te schilderen door min of meer dicht bij elkaar liggende arceringen.

Olie daarentegen, heeft de neiging om zich uit te spreiden gezien de lage oppervlaktespanning. Hoe groter de oppervlaktespanning van een vloeistof is, hoe moeilijker deze vloeistof een vaste stof bevochtigt.

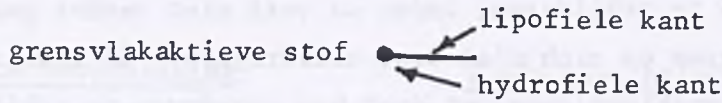
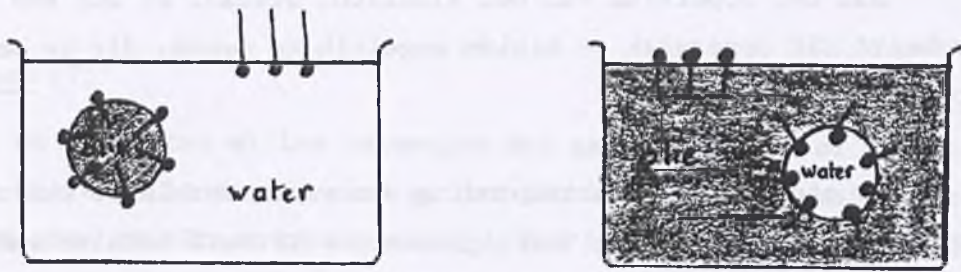
Oppervlaktespanning aan 20° C in dynen/cm (9)	
Kwik	485,0
Water	72,75
Gelatine 1 %	8,3 (5° C)
Glycerol	63,4
Oliezuur	32,5
Ricinolzuur	35,8 (16° C)
Lijnolie	37,5
Terpentijn	31,5
White spirit	tussen 29,0 en 31,5

Bevochtigend middel

Er bestaan verbindingen die de eigenschap hebben, de oppervlaktespanning van de substanties waaraan men ze toevoegt te verminderen : het zijn grensvlakactieve stoffen.

De moleculen van die verbindingen hebben een hydrofiele en een lipofiele kant (fig. 4).

Fig. 4



In een systeem bestaande uit twee fasen (olie - water of bindmiddel - pigment), richten de moleculen van de grensvlakactieve stoffen zich naar de grensvlakten waarbij elk van hun twee zijden zich richt naar het milieu waardoor ze het meest aangetrokken worden. De oppervlaktespanning aan het grensvlak wordt sterk verminderd en betere bevochtiging is mogelijk (11).

Voorbeeld 1. Olie-water-alkalische zeep (fig. 4)

2. Fijn maken van pigmenten : bepaalde pigmenten zoals Pruisisch blauw of de phtalocyanine blauwen kunnen moeilijk met olie ingewreven worden. Ze worden niet vochtig en hebben zelfs de neiging om samen te klonteren.

Zij bevatten inderdaad aan hun oppervlak geadsorbeerd water omdat ze sterk hydrofiel zijn, wat dan verklaart waarom ze met olie niet bevochtigd kunnen worden. Het mechanisch fijnmaken echter, doet gelijke elektrische ladingen ontstaan en tegengestelde ladingen op de tegenover liggende kant van de deeltjes. In het totaal is de lading neutraal maar de deeltjes hebben de neiging om te agglomereren (fig. 5a).

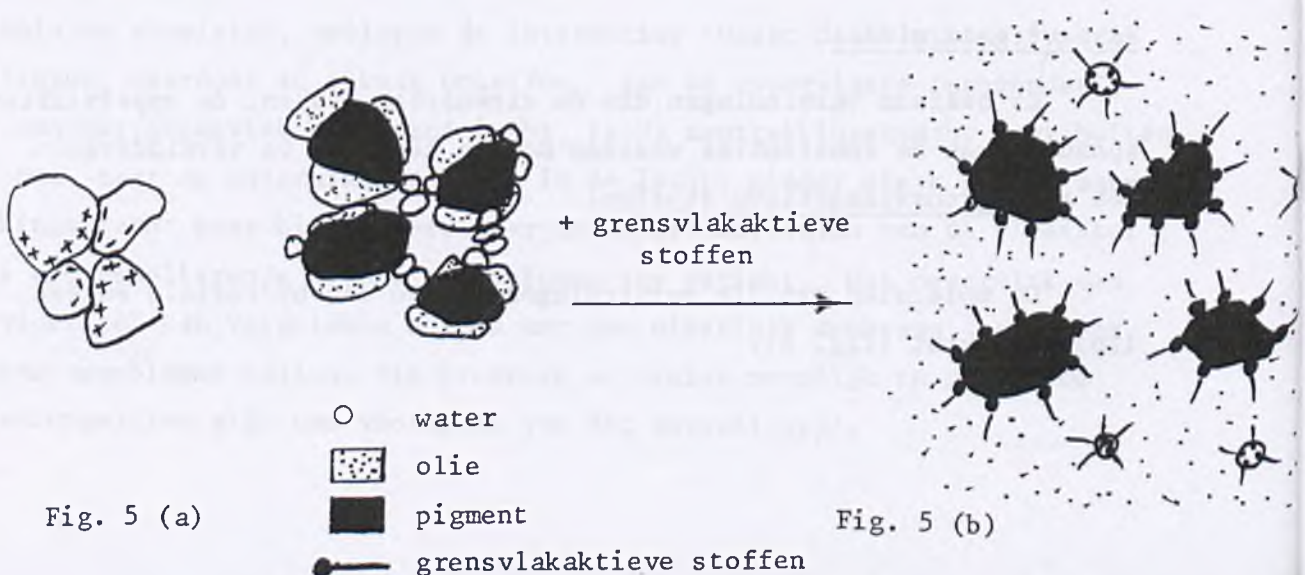


Fig. 5 (a)

Fig. 5 (b)

- water
- ▨ olie
- pigment
- hydrofiele kant
- lipofiele kant
- grensvlakactieve stoffen

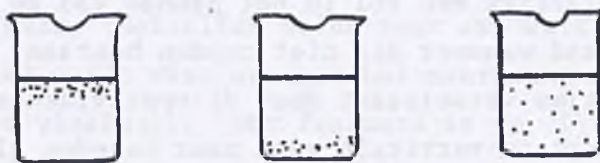
Een laag percentage aan grensvlakactieve stof (0,1 % tot 0,25 %) bijvoorbeeld ossegal, lecithine van eigeel of gewoonweg het gebruik van een zure olie bevordert het bevochtigen. De moleculen van de grensvlakactieve stof vormen een georiënteerde laag aan de oppervlakte van de deeltjes, die daardoor drager worden van een elektrische lading met hetzelfde teken en stoten elkaar dus af (fig. 5b).

Wanneer er een verdunningsvloeistof moet toegevoegd worden, moet deze op het einde van de verrichting toegevoegd worden, omdat het samen met het bindmiddel zal proberen om de deeltjes van het pigment te adsorberen. Het bindmiddel moet dus de tijd hebben om een omhulsel te vormen rond de deeltjes (12).

2. Stabiliseren van de pigmenten

Wanneer de pigmenten goed bevochtigd en vermengd zijn met het bindmiddel, moeten ze op een homogene manier gesuspenderd blijven. Welnu tracht de zwaartekracht volgens hun densiteit, ze naar beneden te halen, of naar boven te trekken (fig. 6).

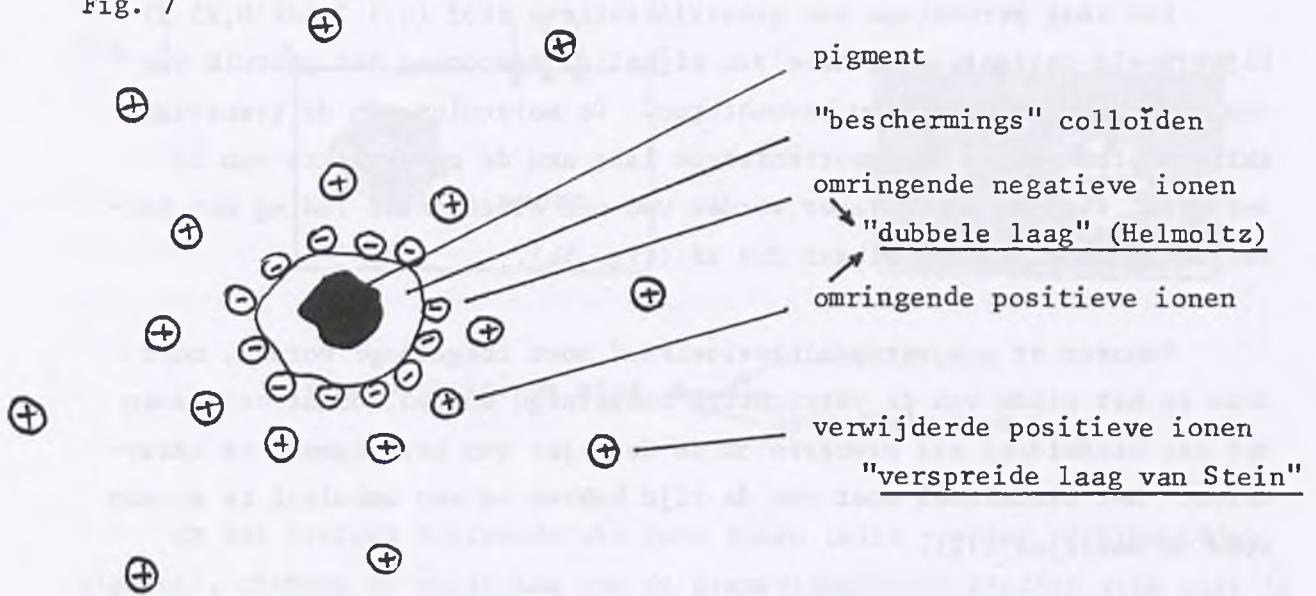
Fig. 6



Bepaalde bindmiddelen (proteïnen, gluciden) hebben de eigenschap dit nadeel op te heffen. Dit zijn de colloïdale moleculen, dwz. moleculen waarvan de afmetingen groter zijn dan die van de andere moleculen : van 0,001 μ en 0,2 μ diameter in plaats van een tiental Angströms. Zij verhogen de viscositeit van het milieu, waardoor de beweging van de deeltjes afgeremd wordt, maar daarnaast ontstaan er ook interacties met die deeltjes.

Men heeft inderdaad gemerkt dat wanneer een colloïdale suspensie onderwerpt aan een elektrische stroom, bepaalde deeltjes zich naar de positieve pool richten en andere naar de negatieve pool. Volgens de algemene aanvaarde theorieën, gebeurt dit allemaal net alsof elk deeltje omgeven was door een laag zogenaamde "beschermings" colloïden. Deze laatsten adsorberen op een selectieve manier bepaalde ionen in de omringende vloeistof, wat een elektrische lading zou veroorzaken.

Fig. 7



Dit zou verklaren dat die deeltjes electricch geladen zijn, dat zij elkaar afstoten en gesuspendeerd blijven in het vloeistofmilieu (7).

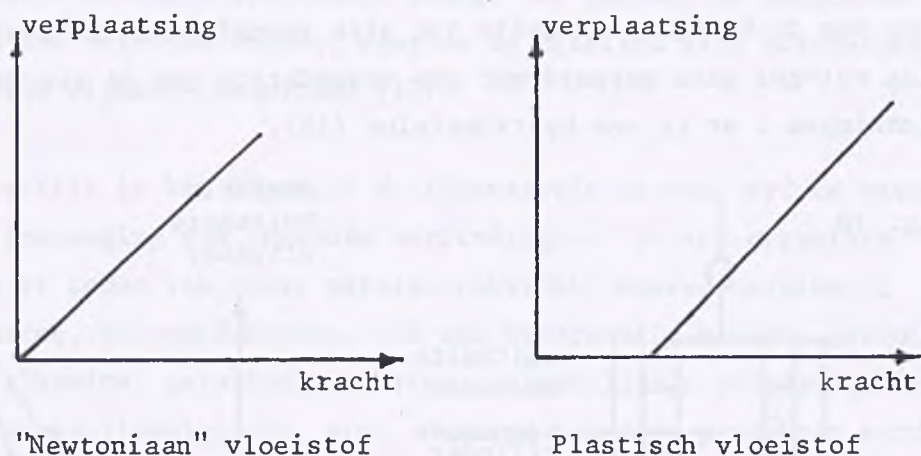
3. Rheologische eigenschappen (13)

Naast de zwaartekracht en de oppervlaktespanning, spelen nog andere fysico-chemische interacties een rol in het behoud van de uitgespreide film op de drager. Inderdaad wanneer die niet zouden bestaan, zou de film zich verzamelen in druppeltjes veroorzaakt door de oppervlaktespanning en die druppeltjes zouden langs de verticale wand naar beneden glijden onder invloed van de zwaartekracht.

De studie van de afvloeiingsverschijnselen en de vervorming van de materie onder invloed van spanningen wordt de rheologie genoemd. Belangrijke eigenschappen van de verf maken hiervan deel uit : graad van aanbrengen met een borstel, de neiging om vervormingen te behouden, de uitspreidbaarheidskwaliteit, neiging tot uitvloeing of tot aflopen, ...

Eén van de meetbare waarden waardoor deze verschijnselen kunnen gekenmerkt worden is de viscositeit, dwz. de weerstand van een vloeistof tegen uitvloeien. Fysisch gezien, kan de viscositeit op de volgende manier aanschouwelijk voorgesteld worden. Nemen we een vloeistof in een recipient, bijvoorbeeld verf in een pot. Hoe groter de viscositeit van de verf, hoe moeilijker om de pot te ledigen. Wanneer de verf eruit loopt wanneer men de pot schuin houdt en wanneer de snelheid evenredig is met de schuinte van de pot, zegt men dat de verf, dus "de vloeistof", "Newtoniaan" is.

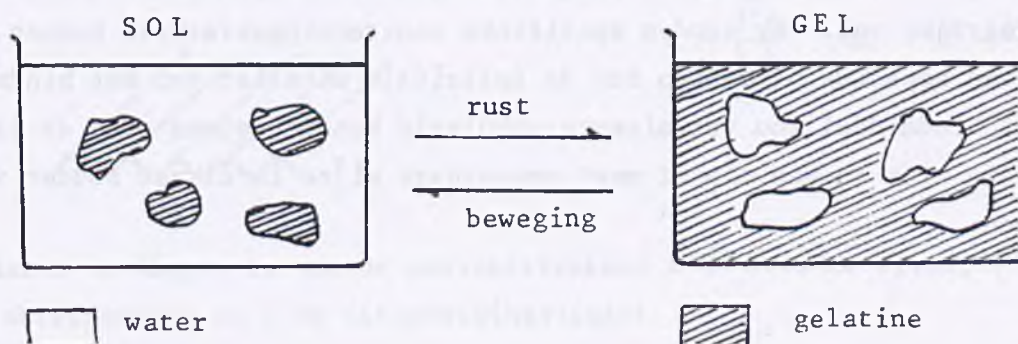
Fig. 8



Heel wat verven hebben een verschillend gedrag. Sommige zijn "plastisch" : in dit geval, moet er een zekere kritieke kracht overschreden worden afvloeiingslimiet genoemd, opdat ze zouden uitvloeien.

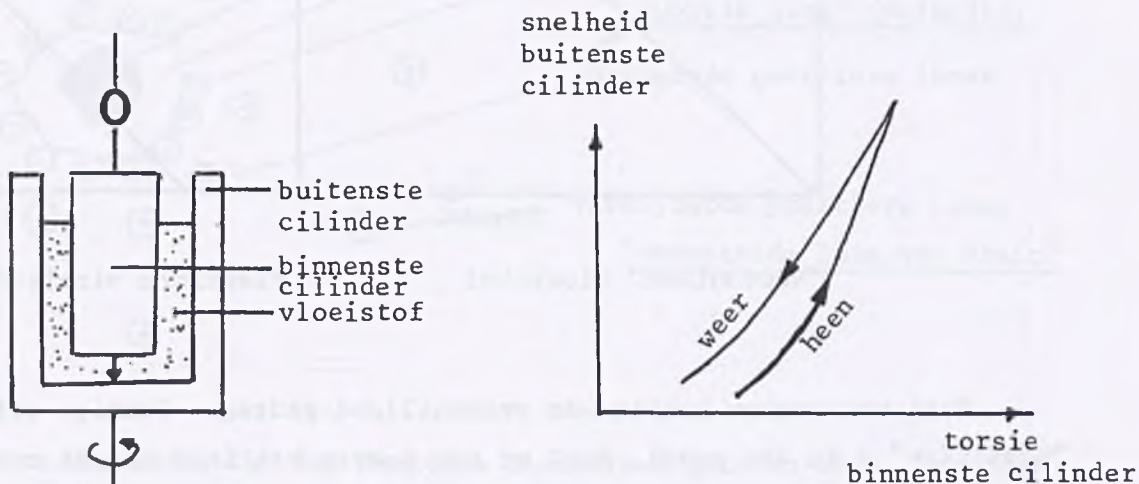
De thixotrope genaamde verven hebben nog een ander gedrag, dat overeenkomt met dat van drijfzand : in de rust, is de zandmassa stijf, maar wanneer een slachtoffer er in terecht komt, wordt de massa door de bewegingen vloeibaar. Hetzelfde geldt voor een waterachtige oplossing van gelatine : het wordt vast wanneer het neergezet wordt, maar op een penseel wordt het vloeibaar. Dit fenomeen is te wijten aan een omkeerbare verandering van de vloeistof, die overgaat van een sol-toestand in een gel-toestand en omgekeerd onder de invloed van beweging en rust. De snelheid van deze verandering is sterk variabel : de gel-structuur herstelt zich min of meer vlug na beweging. Van deze snelheid hangt de doeltreffendheid af van de thixotrope vloeistof om de sedimentatie van pigmenten te verhinderen, om zich te verzetten tegen het aflopen en uitspreiden.

Fig. 9



Bij de thixotrope vloeistoffen is de faktor tijd heel belangrijk. De viscositeit van het stelsel hangt af van de voorafgaande rustperiode, de duur van de beweging en zelfs van alle voorafgaande invloeden. De verandering sol-gel gaat gepaard met een verandering van de viscositeit in beide richtingen : er is een hysteresislus (15).

Fig. 10



Torsie-viscosimeter

Het staat ongeveer vast dat de oude schilders, vanaf de gebroeders Van Eyck tot aan Rubens, empirisch er toe gekomen zijn een thixotrope verf samen te stellen : dit verschijnsel laat inderdaad de superpositie van "verse" lagen toe, zonder dat de opeenvolgende lagen zich vermengen (16,17). Zo heeft Rubens de "Kermis" in 24 uren kunnen schilderen. Bij het onderzoek, konstateren we dat de boven elkaar liggende lagen mooi gescheiden zijn, alhoewel de penseeltrekken zichtbaar zijn op de onderliggende lagen (18). Na Rubens, schijnt de samenstelling van het thixotrop bindmiddel in de vergeethoek geraakt te zijn.

De verklaring van dit gel-vormig verschijnsel zou dus een weloverwogen benadering moeten toelaten van het geheim van de oude meesters. Spijtig genoeg, bevindt deze verklaring zich nog altijd in het stadium van hypothesen. De interacties pigmenten-bindmiddel spelen zeker en vast een belangrijke rol. Er zouden specifieke aantrekkingskrachten kunnen bestaan van bepaalde pigmenten tot de colloïdale micellen van het bindmiddel. Het bindmiddel zou volumineuse omhulsels kunnen vormen rond de pigmenten, die zich op een min of meer omkeerbare wijze in elkaar zouden verstrengelen.

Wanneer de pigmenten met het bindmiddel reageren, is de verklaring veel duidelijker. Het is bijvoorbeeld bekend dat loodwit en zinkoxyde met olie zepen van vetzuren vormen, waarvan de micellen zich adsorberen aan het grensvlak pigment-bindmiddel (19).

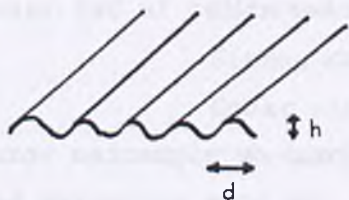
In de praktijk is het mogelijk de thixotropie in een verf te veroorzaken door de toevoeging van bepaalde verbindingen. In een organisch milieu, worden er zepen van zware metalen gebruikt, wassen calcium of magnesiumalginaten, polyamideharsen. In een waterachtig milieu, gebruikt men kaasstof, albumine, gelatine, dextrine, verschillende polysachariden-goms, kalium- en natriumalginaat, enz. Sommige van deze produkten worden ook vermeld in oude recepten. De Mayerne beschrijft de verwarming van ruwe olie met loodmonoxide, beenderpoeder of Venetiaans glas dat rijk is aan lood, wat de vorming van calcium en loodzepen teweegbrengt. Hetzelfde geldt voor het medium van Van Dyck dat, volgens Eastlake (20), samengesteld zou zijn uit notenolie licht verwarmd met loodwit en vermengd met mastik opgelost in terpentijn.

De thixotropie beïnvloedt verschillende eigenschappen van de schilderijen.

De uitstrijkbaarheid of het gemak waarmee een verf kan aangebracht worden, is afhankelijk van de penseeltrekken die men moet geven om een gegeven uitspreiding te verkrijgen. Tijdens de uitvoering, volgens de alternaties van vervorming en rust, wordt de thixotrope structuur voortdurend verbroken en hersteld.

De kwaliteit van de uitspreiding (Flow) is de gemakkelijkheid waarmee de onregelmatigheden van het oppervlak vooral te wijten aan de haartjes van het penseel, verdwijnen door de natuurlijke uitspreiding van de verf. De uitspreidingskwaliteit is afhankelijk van de zwaartekrachten en de oppervlaktespanning volgens de Waring-vergelijking (21) :

Fig. 11



$$h = \frac{d^2 f}{8 \gamma} \quad \text{of} \quad f = \frac{h \times 8 \gamma}{d^2}$$

waar h de diepte is van de penseeltrekken, d de breedte ervan, γ de oppervlaktespanning en f de uitspreidingslimiet.

De uitspreiding is des te gemakkelijker naarmate de uitspreidingslimiet laag is.

De formule toont de invloed van de vorm van het penseel aan en van de dikte van de verflaag.

In een niet-thixotrope verf, is de waargenomen vervorming evenredig met de uitgeoefende druk op het penseel. In een thixotrope verf daarentegen, wordt de gel-struktuur vernietigd bij elke penseeltrek, daarna opnieuw hersteld tijdens de periode tussen twee penseeltrekken.

De uitspreidingskwaliteit speelt een belangrijke rol voor de vernis. Zoals we later zullen zien, is de effenheid van het oppervlak primordiaal voor de glans.

4. Olieopname en kritische concentratie (22)

Wanneer men geleidelijk een bindmiddel aan pigmenten toevoegt, wordt elk deeltje van het pigment langzaam bedekt met een vliesje, dit is het geadsorbeerde bindmiddel. Nadien, werden de leemtes tussen de pigmenten opgevuld : dit is het interstitieel bindmiddel.

De som geadsorbeerd + interstitieel bindmiddel vormt dus de minimum hoeveelheid bindmiddel, voor een gegeven pigment, dat aan de verffilm een normale cohesie verleent. Deze som die elk mengsel van een pigment en een gegeven bindmiddel karakteriseerd wordt de kritische volumetrische concentratie van het pigment genoemd of KVCP. Elke toevoeging van bindmiddel boven deze waarde is in feite overbodig. Het begrip KVCP vervangt tegenwoordig de oudere empirische waarde olieopname, hoeveelheid lijnolie die nodig is om 100 g pigmenten volledig te bevochtigen.

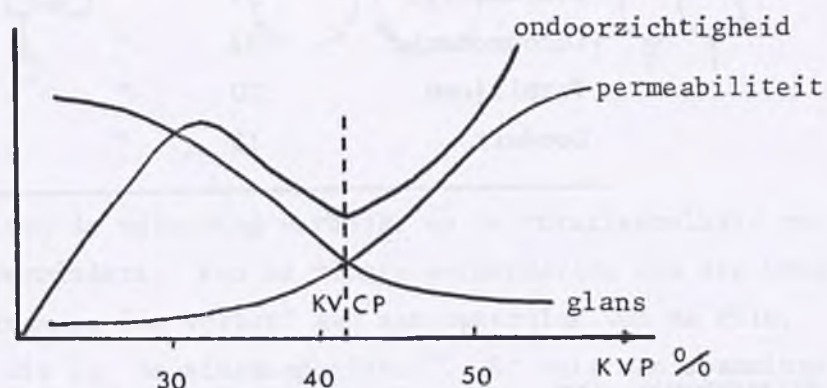
De meting van de olieopname is inderdaad weinig reproduceerbaar. Het mengsel veroorzaakt soms het verbrokkelen van de uitstekende deeltjes van de pigmenten, het bevochtigen kan met sommige bindmiddelen uitvlakking veroorzaken, wat zich niet voordoet met olie en bovendien is het resultaat afhankelijk van de rotatiesnelheid van de menger.

Anderszijds, is het omhulsel dat de olie rond de pigmenten vormt monomoleculair en slechts enkele Angströms dik. De hoge polymeren hebben

echter moleculen die omhulsels vormen van meerdere opeenvolgende lagen waarvan de dikte gemakkelijk 1.000 Angströms kan bedragen.

De KVCP heeft dus bepaalde voordelen en dit begrip komt overeen met een concrete fysische realiteit. Zo merkt men dat wanneer men geleidelijk de hoeveelheid pigmenten in een verffilm verhoogt, de permeabiliteit en de ondoorzichtigheid (23) plotseling verhogen, terwijl de glans vermindert aan een gegeven waarde van de volumetrische concentratie van het pigment (24). Deze waarde, de KVCP, komt dus overeen met een plotse stijging van de poreusheid.

Fig. 12



Spijtig genoeg, verstrekt de technische literatuur niet voldoende gemeten waarden van de KVCP voor de gebruikt pigmenten in de schilderkunst en we moeten voorlopig nog genoegen nemen met de oude olieopname-waarden (25).

Pigment	Olieopname
Zinkoxyde	14 tot 16 % (niet naaldvormig)
	25 % (naaldvormig)
Loodwit	12 %
Chroomgeel	10 tot 20 %
Gele okers	? 30 % of 75 %
Rode okers	? 25 % of 65 %
Sienna aarde	50 tot 60 % (gebrand)
Omber aarde	60 tot 75 %
Ultramarijn	35 %

Pruissisch blauw ? 56 % of 90 %

	kunstverf (26)	gewone verf (26)
Ivoorzwart	110 (niet bepaalde eenheid)	60
Sienna natuurlijk	175 "	82
Sienna gebrand	175 "	45
Cyaanblauw	75 "	50
Omber natuurlijk	100 "	48
Omber gebrand	90 "	47
Gele oker	75 "	28
Ultramarijn	37 "	28
Chroomoranje	32 "	20
Vermiljoen	20 "	14
Loodwit	15 "	10

II. FILMVORMING (27)

De vorming van het blad veronderstelt de overgang van de vloeibare fase waar de filmvormende substantie zich voordoet onder de vorm van een oplossing of emulsie of in gesmolten toestand, naar een hard vast stelsel.

Volgens de aard van de verbindingen wordt deze vastwording veroorzaakt door fysische verschijnselen of chemische reacties, en soms door beide.

1. Filmvorming langs fysische weg

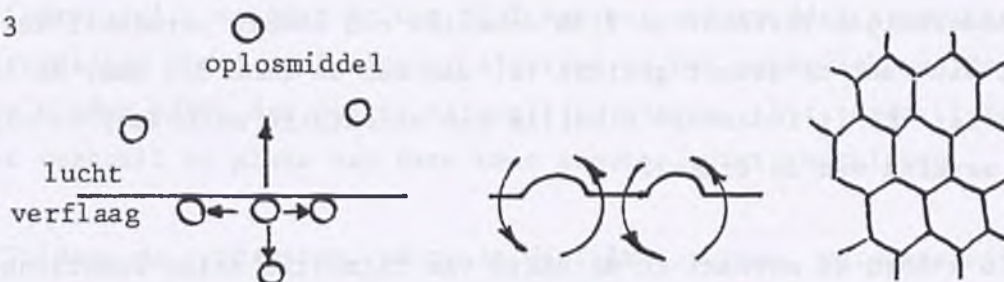
De gepreformeerde macromoleculen worden opgelost, gedisperseerd of gesmolten. De film wordt gevormd door verdamping of vastwording.

Verdamping van het of de oplosmiddel(len) van een oplossing (28)

Dit verschijnsel ligt aan de basis van de filmvorming voor terpeen-harsen (blz. 77), filmvormende substanties die dialyserende oplossingen geven zonder Tyndall-effekt. Zij gedragen zich als grote min of meer spheroïde moleculen.

De verdamping van het oplosmiddel veroorzaakt het verdwijnen van een zekere hoeveelheid moleculen aan het grensvlak oplossing-lucht. Hierdoor ontstaan leemtes die onmiddellijk opgevuld worden door de horizontale en verticale verplaatsingen van de omringende moleculen, vandaar de vorming van kleine wervelbewegingen die zich langzamerhand uitstrekken over de volledige oppervlakte van de vloeistof.

Fig. 13



De viscositeit van de oplossing verhoogt en de rotatiesnelheid van de wervelbewegingen vermindert. Een te vlugge vermindering kan een hexagonaal rooster veroorzaken, "de Vortex" aan het oppervlak van de film. De glans vermindert, dit is "de sinaasappelhuid". Er ontstaan spanningen aan de hoeken van de zeshoeken : zij vormen evenveel toekomstige breukpunten van de film (27).

De dikte van een verflaag overschrijdt zelden 25μ (25.000 nm). De lengte van een eenvoudige koolstof-koolstof verbinding van 0,15 nm, kan er tot 170.000 hebben in die 25.000 nm. Zelfs macromoleculen met een sterke spiraalvorm of laag moleculair gewicht zijn nauwelijks meer dan honderd in aantal over de volledige dikte van de film. De grootte van de pigmenten varieert tussen 30 en 30.000 nm. Er zijn dus ongeveer 8 tot 800 deeltjes op de dikte van de laag (29). De afmeting van de samenstellende delen heeft dus zeker en vast een invloed op de gevormde film. Elke onderbreking of bijzondere orientatie zal een invloed hebben op de structuur van de film. Zo is de keuze en de hoeveelheid oplosmiddel determinerend voor de kwaliteit van de droge film.

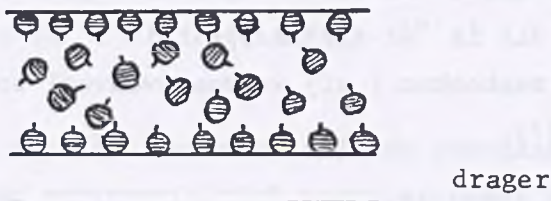
Katz en Munk (30) tonen het belang hiervan aan door de waterdamp permeabiliteit te meten van verschillende films, die bekomen werden in het begin van oplossingen en een reeks solventen.

De films met de hoogste densiteit, dus de minst doorlaatbare, worden bekomen wanneer de moleculen van de filmvormende substanties de kans hebben om zich te oriënteren. Dit kan gebeuren wanneer de verhoging van de viscositeit die gepaard gaat met de verdamping van het oplosmiddel deze moleculen niet te vlug immobiliseert en wanneer er interacties bestaan tussen het bindmiddel-oplosmiddel die de oriëntatie vergemakkelijken.

Anderszijds vertoont de film dikwijls een andere permeabiliteit aan de kant die naar de drager gericht is, dan aan de kant die naar de lucht gericht is. Er is inderdaad dikwijls een oriëntatie merkbaar, te wijten aan de werking van de drager.

Zo kunnen we normaal in de dikte van film drie delen onderscheiden : het onderste deel, waar de moleculen naar de drager of de aangrenzende laag gericht zijn, het centrale deel, zonder bijzondere richting en het bovenste gedeelte, waar de moleculen naar het grensvlak film-lucht gericht zijn of naar het grensvlak met de volgende verflaag.

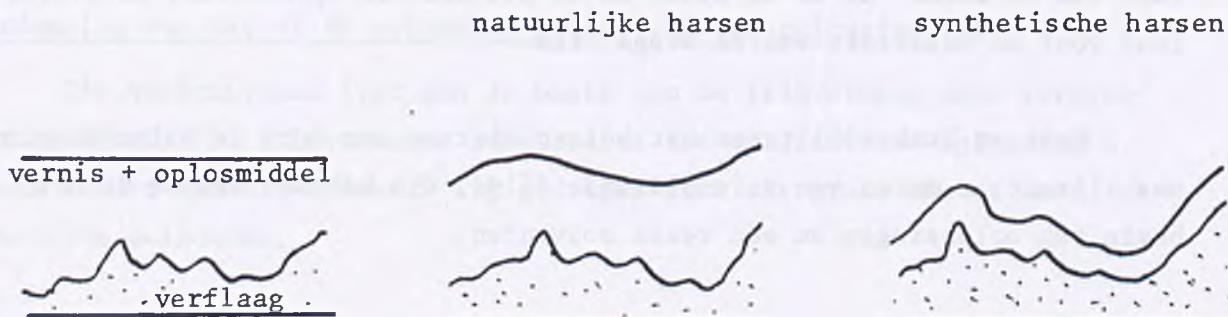
Fig. 14



Die oriëntaties aan de grensvlakken zijn heel belangrijk om een goede bevochtiging te hebben tussen de opeenvolgende lagen.

De snelheid van de viscositeitsverhoging tijdens het drogen heeft eveneens een invloed op de optische eigenschappen van de film. Dit verschijnsel werd heel goed beschreven door Feller (31).

Fig. 15



De natuurlijke harsen blijven heel lang vloeibaar, zelfs wanneer er nog heel weinig oplosmiddel rest (tot 80 % vaste substantie). Als vernis aangebracht wordt op een onregelmatige verflaag, vullen deze harsen tijdens het drogen de gaatjes en spreiden zich in een bijna horizontale laag uit.

De meeste van de synthetische harsen echter, vormen sterk visceuse oplossingen, zelfs wanneer er nog 50 % van het oplosmiddel aanwezig is. De uitspreiding wordt veel vlugger afgeremd en het oppervlak van de droge film is minder effen dan bij de natuurlijke harsen. Dit verschijnsel zou het verschil in glans van deze twee soorten vernis verklaren.

Tijdens de verdamping ondergaat de film tracties, veroorzaakt door een vermindering van het volume dat te wijten is aan een verlies aan oplosmiddel. Deze fase is doorslaggevend voor de zich vormende film.

Keck (32) heeft heel duidelijk de mechanische ongelukken beschreven die kunnen voortvloeien uit een slechte behandeling van de verf : gebruik van te sterke of te weinig vluchtige oplosmiddelen, een overdreven gebruik van oplosmiddelen, slechte kleving van de film aan de drager, een te dikke laag ... Deze fouten veroorzaken tijdens het droogproces een reeks zogenaamde "vroegtijdige" barsten. Deze barsten doorklieven meestal niet de volledige dikte van de verf. Hun vorm is afhankelijk van het bindmiddel. Zij variëren in breedte, zelfs langs één en dezelfde scheur. De ouderdomsbarsten zijn veel nauwer en uniformer.

De volumetrische concentratie van de pigmenten beïnvloedt eveneens de weerstand van de film tegen barstvorming. Hoe lager de concentratie van pigmenten, hoe minder de breukkrachten hindernissen ontmoeten. De donkere en zuivere tinten, zonder toevoeging van wit, zijn dus de meest gevoelige (29).

Droogproces van emulsies (33 - 34)

Emulsies zijn dispersies van twee vloeistoffen die in elkaar niet opgelost kunnen worden. Deze emulsies worden dikwijls gestabiliseerd door toevoeging van een bevochtiger en/of een beschermende colloïde (zie blz. 9, 10 en 11). Het droogproces van emulsies wordt beïnvloed door deze additieven.

Bekijken we eerst twee druppeltjes van een gedisperseerde vloeistof omringd door grensvlakactieve-stoffen. Tijdens het verdampen komen ze langzaam dicht bij elkaar te liggen, tot wanneer ze elkaar raken. Er bestaat een druk op de holronde wand van de druppeltjes, veroorzaakt door de oppervlaktespanning, die verantwoordelijk is voor hun sferische vorm. Op het ogenblik dat ze elkaar raken, verhindert de aanwezige laag van grensvlakactiestof dat ze zich coaliseren. We kunnen echter veronderstellen dat door de opeenhoping, één van de druppeltjes het ander indrukt en vervormt. De holrond en de krachten van de oppervlaktespanning voegen zich samen inplaats van elkaar te verminderen. Zij worden voldoende sterk om de dubbele laag van de emulgator te doorbreken en de twee kringen verenigen zich.

Fig. 16



De uitgestoten grensvlakactieve-stoffen migreren naar het oppervlak of naar de drager waar ze rivaliseren om de adhesie met de filmvormende substantie.

Daar de opeenhoping aan de oppervlakte minder sterk is, is de externe kant van de aldus gevormde droge film minder stevig dan de dieper liggende lagen.

Indien de emulsie gestabiliseerd wordt door de beschermingscolloïden, blijven deze laatsten geadsorbeerd aan de oppervlakte van de druppeltjes gedisperseerde vloeistof. De cohesie van de film is alleen verzekerd door de min of meer grote capaciteit van de colloïden die gebruikt werden om een binding te vormen tussen de korrels. De film is veel minder homogeen dan in het voorgaande geval, wat meestal duidelijk is door een melkachtig aspect en een heel middelmatige transparantie van de droge film.

Opmerking

Het is soms moeilijk te onderscheiden of een substantie opgelost of gedisperseerd is in een vloeistof. Wanneer de aantrekkingskrachten tussen de moleculen van de vaste stof en de vloeistof sterker zijn dan de aantrek-

kingskrachten tussen de moleculen van de vaste stof, wordt er een oplossing gevormd. Maar wanneer de moleculen van de vloeistof slechts een aantrekkingskracht uitoefenen op enkele actieve molecuulengroepen van de vaste stof, ontstaat er slechts een zwelling (35). Zo vormen de lange lineaire moleculen van gelatine, micellen die kristalvormige gedeelten bevatten waarlangs het water kan doordringen en een onbeperkte zwelling kan veroorzaken die tenslotte leidt tot de oplossing. De filmvorming volgt een omgekeerd schema : collasol \rightarrow collagel \rightarrow uitdroging.

Vast worden van een gesmolten substantie

Het aantal filmvormende substanties die in gesmolten toestand kunnen aangebracht worden is relatief beperkt. Voor de natuurlijke produkten kunnen wij was, shellachars en bitumen vermelden.

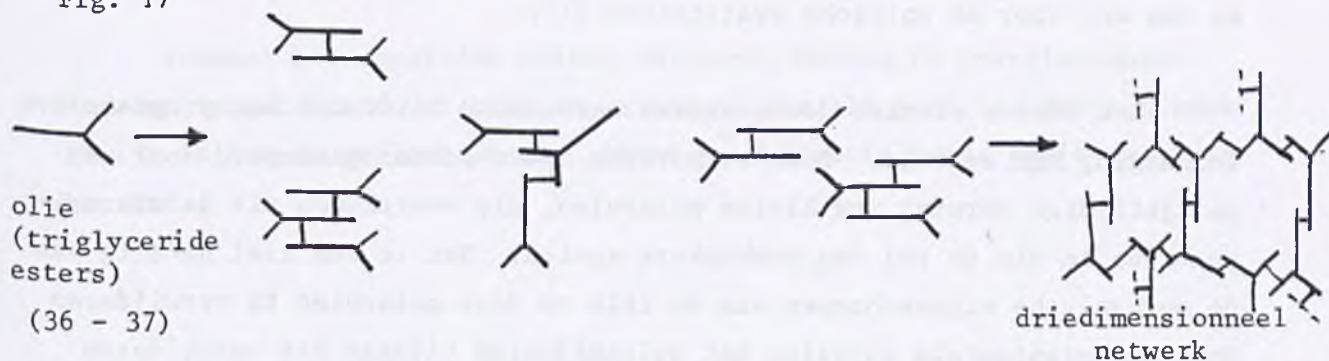
De gevormde films zijn veel compakter dan diegene die door verdamping gevormd worden en de lagen kunnen veel dikker en zonder fouten zijn.

2. Filmvorming door chemische reacties

Deze chemische reacties zijn vooral oxydatie en polymerisatiereacties. Ze zijn verantwoordelijk voor de filmvorming in het geval van drogende oliën en in zekere mate in het geval van terpeenharsen. Bij deze laatsten is er eerst een verdamping van het oplosmiddel.

De manier waarop drogende oliën een film vormen hangt af van het aantal en de relatieve posities van de dubbele koolstof-koolstof verbindingen die aanwezig zijn in de moleculen. De twee soorten reacties, oxydatie en polymerisatie zijn inderdaad gebaseerd op die dubbele verbindingen.

Fig. 17



Zij leiden tot de vorming van een driedimensioneel (36, 37) raster. Zuurstof, licht en de metaalzouten katalyseren deze reacties.

De voornaamste metaalsiccativeen zijn loodzouten, mangaanzouten en cobaltzouten. Vroeger gebruikte men loodlinoleaat bekomen uit de reactie van olie en loodmonoxide. Deze verbindingen lijken voornamelijk dienst te doen als zuurstofvervoerders (38). In aanwezigheid van lucht, gaan ze over tot een hogere oxydatiegraad, daarna keren ze terug naar hun vroegere toestand waarbij ze zuurstof afgeven aan de omringende olie. Dit proces hernieuwt zich tot de volledige oxydatie van de reactieve C=C verbindingen van de olie. Kobalt en mangaan hebben een sterke actie aan de oppervlakte, kobalt is de meest energieke. Lood daarentegen, werkt meer in de diepte, wat dus voordeliger is voor de kwaliteit van de film. Een te snelle oxydatie van de oppervlakte kan inderdaad een plotse verhoging van de afmetingen veroorzaken. Er ontstaan rimpels en de onderliggende lagen verharderen niet meer op een degelijke manier. Soms verliest de bovenste laag, wanneer ze te vlug droogde, ook haar soepelheid. De bewegingen van de nog weke diepere lagen veroorzaken dan barsten.

Het toevoegen van siccativeen in goed gedoseerde hoeveelheden kan echter wel een voordeel bieden. Een film van lijnolie die blootgesteld wordt aan zuiderlicht is droog "bij het aanraken" na twee dagen. De toevoeging van 0,1 % siccatief met cobalt vermindert deze droogperiode tot 7 uren (62). Deze droge toestand "bij het aanraken" betekent dat we met de vinger langs het oppervlak kunnen strijken zonder er te veel aan te hechten, maar komt niet overeen met de droogte van de film in de diepte. De reacties duren nog verder gedurende een aantal jaren. Tijdens de netvorming, doet zich een vernieuwing van de mazen en een uitstoting van de nog liggende lagen voor : dit is de "syneresie". Er wordt een exsudatie gevormd die een belangrijke rol speelt voor de gladheid van de oppervlakte en dus ook voor de optische kwaliteiten (17).

Een steeds sterker doorgedreven netvorming leidt tot een progressieve verharding van de film. Deze verharding wordt echter getemperd door de gelijktijdige vorming van kleine moleculen, die voortkomen uit de afbraakreacties en die de rol van weekmakers spelen. Het is dus heel nadelig van de mechanische eigenschappen van de film om deze moleculen te verwijderen door een misplaatste spoeling met oplosmiddelen tijdens het verwijderen van vernissen (39).

Japane lak (*Rhus vernicifera*) biedt een tamelijk uitzonderlijke filmvorming. Het is een enzymatische oxydatie die het sap uit de plant verandert in een bijna volledig onoplosbare film in aanwezigheid van vochtigheid.

III. OPTISCHE EIGENSCHAPPEN (40)

Wanneer een lichtbundel op een verffilm of vernisfilm valt, wordt een gedeelte teruggekaatst door het grensvlak lucht-film, dit is de reflectie. Hoe meer licht gereflecteerd wordt, hoe meer glans de film vertoont.

De rest van het licht dringt door in de film. Bij de overgang van lucht naar een milieu met een andere brekingsindex, verandert de lichtbundel van richting, dit is de breking.

Een gedeelte van het licht wordt geabsorbeerd door de pigmenten en door het bindmiddel en de lichtbundel ondergaat ook een veelvoudige diffusie op de deeltjes van de pigmenten.

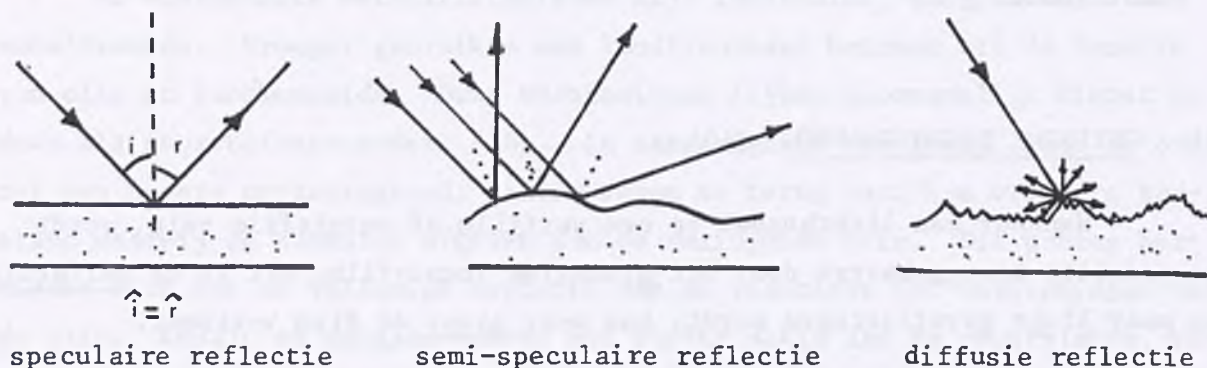
Soms blijft er nog voldoende licht over dat gereflecteerd wordt op de drager, de film doordringt vanuit de andere richting en terug in de lucht terecht komt. De toeschouwer krijgt dan informatie over de grondkleur. Men zegt dat de verf niet dekkend is.

1. Réfectie

Een lichtbundel die op een perfect effen oppervlak valt, wordt door dit oppervlak gereflecteerd in een richting waarbij de invalshoek gelijk is aan de brekingshoek. De reflectie komt overeen met die van een spiegel : zij is speculaire.

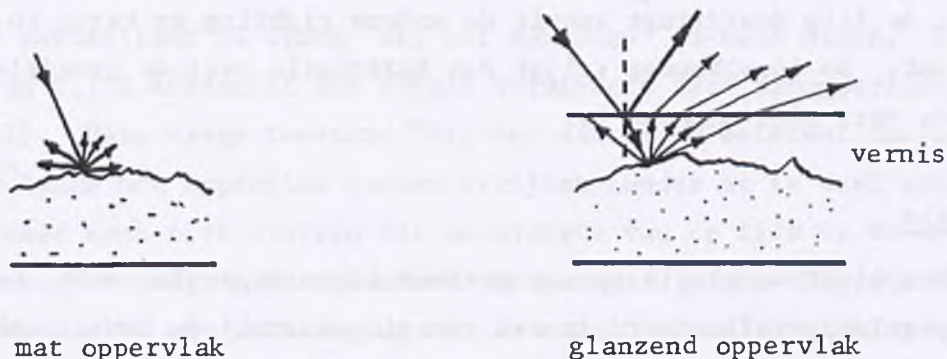
Wanneer het oppervlak bulten vertoont, hebben de gereflecteerde stralen verschillende richtingen, alhoewel aan elk punt de brekingsindex gelijk is aan de reflectiehoek. Dit type reflectie wordt semi-speculair genoemd.

Fig. 18



Wanneer de onregelmatigheden van het oppervlak heel klein zijn, namelijk wanneer hun afmetingen die van de golflengten van het zichtbare licht benaderen ($400 \text{ m}\mu - 700 \text{ m}\mu$), zijn alle reflectierichtingen aanwezig. Men zegt dat er diffuse reflectie is. Het oppervlak weerkaatst veel minder licht naar de waarnemer. Er is een verlies aan glans. De glans van een oppervlak wordt bepaald als zijnde de verhouding tussen de speculair gereflecteerde lichtbundel en de invallende lichtbundel (41, 42, 43).

Fig. 19



Een oppervlak lijkt des te meer glans te hebben wanneer de hoeveelheid speculair en semi-speculair gereflecteerd licht groter is in verhouding tot de hoeveelheid diffuus gereflecteerd licht. Deze voorwaarde wordt beter vervuld wanneer het oppervlak effen is. Men moet niet alleen rekening houden met onregelmatigheden op kleine schaal, maar eveneens op grote schaal. Convexe krommen reflecteren het licht in verschillende richtingen, waarvan sommige verloren gaan voor de waarnemer. Elke onregelmatigheid van het oppervlak, zoals de "sinaasappelhuid" of rimpels, veroorzaakt een mat effect. Dit effect kan opzettelijk veroorzaakt worden, bijvoorbeeld door was toe te

voegen aan de vernis, wat dan een korrelig oppervlak oplevert, zoals Dhr De Witte aangetoond heeft (52).

De glans is afhankelijk van de observatiehoek, maar ook van het type verlichting : een puntverlichting geeft een hoger glanseffect dan een diffuse verlichting.

De brekingsindex (zie definie blz. 30) van de film speelt eveneens een rol : hoe hoger de brekingsindex, hoe hoger de intensiteit van het gereflecteerde licht (40). Door een materiaal te kiezen met een tamelijk lage brekingsindex, is het mogelijk de hoeveelheid gereflecteerd licht aanzienlijk te verminderen : dit is mogelijk door anti-reflectie lagen. Zo kan een fijn laagje waarvan de dikte overeenkomt met $1/4$ van de golflengte van het invallend licht en waarvan de brekingsindex \sqrt{n} bedraagt elke speculaire reflectie op een laag met brekingsindex n opheffen.

Feller (40) heeft het belang aangeduid van de viscositeit en van de brekingsindex voor de glans van natuurlijke en synthetische vernissen. De heer De Witte voert nu op het K.I.K. systematische onderzoeken uit om de aard en de relatieve belangrijkheid van de verschillende factoren die verantwoordelijk zijn voor het optisch aspect van de vernis te bepalen, waardoor een optimale vernis zal kunnen geselecteerd worden.

Een reeks zichtbare fouten aan het oppervlak van schilderijen kunnen verklaard worden door verschijnselen die we beschreven hebben. Dit geldt voor : het blauw uitslaan, schimmel, matheid, enz.

Daar er een zekere verwarring heerst ivm de betekenis van die termen, denken we dat het nuttig zou zijn enkele van deze definities te beschouwen :

Embu : betekent mat worden, dof, omdat de drager (waas) de olie geabsorbeert heeft.

Marijnissen (81) stelt de volgende definitie voor : "Onder "embu" verstaan wij het vroegtijdig en lokaal mat worden van de verflaag van een olieschilderij. Dit verschijnsel kan men verklaren door de versnelde of overdreven absorptie van het bindmiddel door een onderliggende laag ...".

Blauwen of blauw uitslaan : is volgens Marijnissen "... de dikwijls licht blauwachtige waas, die gevormd wordt aan de oppervlakte van een vernislaag en die lijkt op de waas op een vrucht of de wasem op vensters ...".

Schimmel : De "Petit Robert" omschrijft het als mest waarop schimmels zouden gegroeid zijn. Het werkwoord "chancir" beschimmelen betekent : schimmels tonen.

Marijnissen "... wordt in het jargon van schilders en restaurateurs verkeerdelijk gebruikt om een verschijnsel aan te duiden, waarbij het uniform aspect van vernis aangetast wordt, met uitzondering van het blauwen".

We denken echter dat het rationeler is om deze fouten in te delen, indien het mogelijk is, volgens oorzaken.

Vochtigheid, bijvoorbeeld, lijkt een belangrijke factor in het blauw uitslaan. De aanwezigheid van wateropslorpemde groepen in de vernis, zoals ook zure groepen, bevorderen duidelijk het optreden van vlekken. Majewski (50) en Thompson (51) ontdekken ammoniumsulfaat op de blauw uitgeslagen oppervlakken. Hill (49) toont aan dat ammoniumsulfaat zich kan neerzetten op schilderijen wanneer het paneel kouder is dan de omringende lucht, en dat een verschil van 1° C hiervoor voldoende is. Ammoniak en zwaveldioxyde zouden deze verbinding vormen in aanwezigheid van licht.

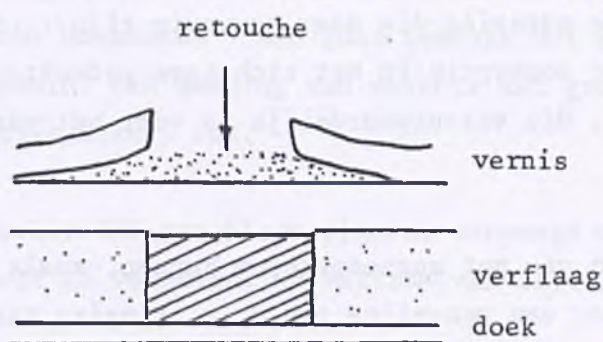
De aanwezigheid van deze heel kleine kristallen aan het oppervlak van de vernis bevordert in ieder geval de diffusie van het licht, wat dan de aanwezigheid van een waas zou kunnen verklaren. Dikwijls kan hieraan verholpen worden door gewoonweg met een zachte doek over het oppervlak te wrijven.

Thompson vermeldt een andere mogelijke verklaring van het blauw uitslaan, namelijk een exsudatie van de vernis, maar deze hypothese werd nog niet bevestigd.

Een derde verklaring is, dat de hydratatie van de filmvormende substanties een zwellling veroorzaakt, een verandering in de brekingsindex, waardoor de diffusie van het licht bevordert wordt. Hier moeten we vermelden dat de natuurlijke harsen die heel gevoelig zijn aan blauw uitslaan, sterk hygroscopisch zijn; bepaalde onder hen kunnen tot 1/5 van hun gewicht in water opslorpen.

De degradatie van het bindmiddel veroorzaakt veel ergere witte vlekken. Colling en Wilkinson (48) veronderstellen een degradatiegradiënt waarbij het oppervlak het ergst beschadigd zou zijn, omdat het meer gevaarlijke stralen krijgt. Het afgebroken bindmiddel wordt gepulveriseerd en valt af, waardoor de pigmenten meer en meer bloot komen. Op het ogenblik dat de hoeveelheid pigmenten in verhouding tot het bindmiddel het KVCP bereikt (zie blz. 16) is er een plotse daling van de glans (45), het onregelmatig bloot oppervlak verstrooit sterk het licht. Feller (46, 47) verklaart zo het bleken van bepaalde bijschilderingen met damar en met zinkwit, die te dicht bij het KVCP zouden gevormd zijn.

Fig. 20



(46 - 47)

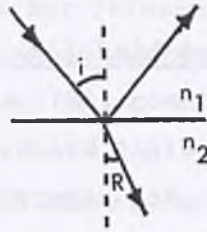
De verarming aan bindmiddel bij het aanslaan van schilderijen leidt tot hetzelfde optisch verschijnsel.

2. Breking

Wanneer een lichtbundel overgaat van een milieu met brekingsindex n_1 naar een milieu met brekingsindex n_2 , wordt de richting van de gebroken lichtstraal aangegeven door de wet van Snell :

Fig. 21

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin i}{\sin R}$$



$$\text{als } n_2 > n_1$$

$$\hat{R} < \hat{i}$$

De brekingsindex is de verhouding tussen de snelheid van het licht en het ijle (300.000 km/sec) en de snelheid van het licht in het beschouwde milieu.

3. Absorptie

Een gedeelte van het licht dat doordringt in de verffilm wordt geabsorbeerd door de materies die daar aanwezig zijn : pigmenten en bindmiddel. Het is de absorptie in het zichtbare gedeelte van het licht, van 400 m μ tot 700 m μ , die verantwoordelijk is voor het visueel aspect van het kleur.

Alle kleuren van het zonnenspectrum kunnen, zoals men weet, gereproduceerd worden door een mengeling van drie primaire kleuren : rood, blauw en groen. Dit verschijnsel kan aanschouwelijk voorgesteld worden door op een scherm de gekleurde lichtstralen van drie afzonderlijke projectors te projecteren.

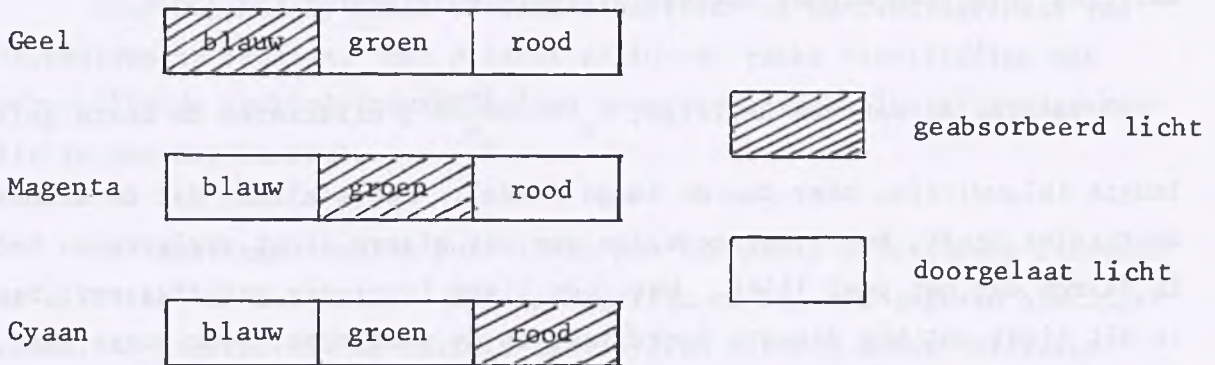
Van verven, resulteren de kleuren die gezien worden door de waarnemer niet uit de additieve samenstelling van de drie primaire kleuren, maar uit de combinatie van de drie secundaire kleuren : geel, magenta en cyaan (54).

Geel absorbeert het blauwe licht en laat de groene en rode kleuren door. Magenta absorbeert het groene licht, maar laat het rode en blauwe licht door. Cyaan absorbeert het rode licht, en laat het blauwe en groene licht door.

Wanneer men het witte licht van een projector opsluit met twee filters in secundaire kleuren, constateren we dat door de toevoeging van geel en magenta, het rode licht doorgelaten wordt door de twee secundaire kleuren.

De toevoeging van geel en cyaan geeft groen, de toevoeging van magenta en cyaan geeft blauw.

Fig. 22



De superpositie van drie secundaire kleuren geeft zwart, omdat er geen licht meer doorgelaten wordt. Om een kleur te verdonkeren, moeten we deze situatie dus benaderen : een rood gemengd met een zekere hoeveelheid cyaan geeft bruin, een menging van magenta met groen verandert in een olijfgroenachtige kleur, enz.

Het is dus zeker dat een blauw pigment vermengd met een bindmiddel dat de neiging heeft te vergelen, na verloop van tijd zal verdonkeren.

Deze wetten hadden de Vlaamse Primitieven blijkbaar goed begrepen. Zij mengden niet alleen blauwe pigmenten zoals lazuursteen met een waterachtig bindmiddel dat niet vergeelde, zij waren echter ook meesters in de juxtapositie van fijne monochromatische verflaagjes om de maximale helderheid te bereiken. Na Rubens, zal de mengeling van pigmenten leiden tot een verdonkering van de schilderijen (55).

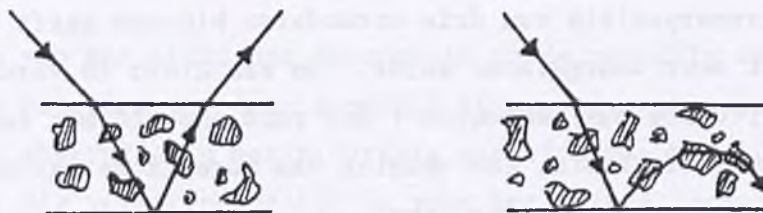
4. Diffusie

Wanneer het licht doordringt in de verffilm, ontmoet het een groot aantal kleine deeltjes, de pigmenten, gesuspendeerd in het bindmiddel. Deze deeltjes veroorzaken de dispersie van de lichtbundel in alle richtingen en verschillende malen : er is veelvuldige diffusie. De deeltjes of de moleculenaggregaten waarvan de afmetingen 1,5 keer kleiner zijn dan de golflengten van het licht.

In het UV-licht en het zichtbare licht, hebben de verstrooiende deeltjes de afmetingen van colloïden (van $0,01 \mu$ tot 1μ). De gediffuseerde intensiteit is symmetrisch in de ruimte voor de deeltjes lager dan $1/10$ of $1/20$ van de golflengte : dit is de diffusie van Rayleigh. De grotere deeltjes geven een minder intense diffusie naar achter toe (56).

Volgens de wet van Rayleigh, $I_o = \frac{I \text{ inc.}}{\lambda^4}$, diffuseren de korte golflengte (blauw) zich meer dan de lange (rode). Het zonlicht dat de atmosfeer doorkruist heeft, heeft een gedeelte van het blauwe licht verloren en het is daarom dat het geel lijkt. Het rode licht is minder gediffuseerd, het is dit licht dat het diepste doordringt in de verflagen, voor zover het niet geabsorbeert wordt (57).

Fig. 23



De hoeveelheid gediffuseerd licht hangt ook af van de brekingsindexen van het bindmiddel en de pigmenten. Wanneer een lichtbundel overgaat van het bindmiddel naar een pigmentkorrel, wijkt hij meer af naargelang het verschil tussen de indexen groot is. Hoe meer hij afwijkt, des te kleiner de kans is dat hij terugkeert naar de waarnemer (fig. 23).

Het is bekend dat olieverven minder dekkend worden bij het verouderen (58). Verse lijnolie heeft als index $n = 1,48$. Oude olie bereikt een waarde van $1,57$, waardoor het de brekingsindex benadert van verschillende pigmenten (59) :

Ultramarijn	1,5-1,6
Pruisisch blauw	1,56
Smalt	1,49-1,52
Malachiet	1,65-1,90
Kaoline	1,56
Gips	1,52-1,59
Beenderzwart	1,65-1,70

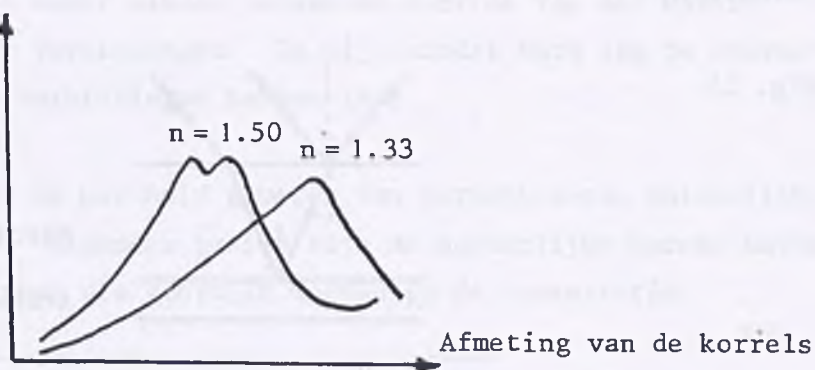
Loodwit	1,94-2,09
Zinkwit	2,02
Silicium	1,55

Deze eigenschap wordt bovendien gebruikt om de brekingsindex van kristallen te bepalen. Men plaatst ze in een reeks vloeistoffen met verschillende brekingsindexen en men observeert van welke er transparantie is met het kristal.

De afmetingen van de korrels en hun dispersie beïnvloeden eveneens de diffusie van het licht. Het is mogelijk om bij een gegeven brekingsindex, de grootte van de korrels te voorzien die het meeste diffusie zullen geven (24, 60).

Fig. 24

Diffusie



De graad van dispersie wordt, zoals we hierboven gezien hebben (blz. 16) uitgedrukt door de volumetrische concentratie van het pigment, CVP. Zoals we vermeld hebben, verandert de opaciteit plotseling op het ogenblik dat de kritische volumetrische concentratie bereikt wordt. Op dat ogenblik is er juist voldoende bindmiddel om de leemten tussen de pigmenten op te vullen. Vanaf het ogenblik dat de hoeveelheid pigmenten verhoogt in verhouding tot de hoeveelheid bindmiddel, vormen er zich leemten tussen de pigmenten en deze leemten worden gevuld met lucht. De brekingsindex van de leemte gaat van een waarde 1,5 voor het bindmiddel, naar een waarde van 1 voor de lucht. Het verschil van de brekingsindexen pigmenten-leemten verhoogt en dus ook de diffusie, wat dan de verhoging van ondoorzichtigheid verklaart (42, 61).

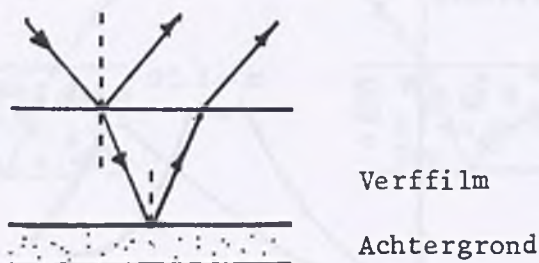
Zo wordt ook de zogenaamde "regeneratie" duidelijk, die bekomen wordt door oude verven of vernissen te doordrenken met oplosmiddeldampen. Daar zijn het ook de leemten die veroorzaakt zijn door de degradatie van

de filmvormende substantie die tijdelijk gevuld worden met oplosmiddel en met bindmiddel dat zwelt. Men begrijpt dat deze verjonging van korte duur is, omdat het verdwijnt met het verdampen van het oplosmiddel (62).

Door het aanbrengen van een vernislaag of het polijsten met olie kan men ook de leemten die verantwoordelijk zijn voor de diffusie opvullen, maar deze praktijken zijn eveneens betwistbaar. Het origineel bindmiddel of de oude vernis blijven even sterk gedegradieerd en zij bevatten chemische substanties die de veroudering van de materialen die aangebracht werden zullen versnellen.

Het verschijnsel van de diffusie bevordert het dekvermogen van een verf, dwz. de eigenschap om het oppervlak waarop ze werd aangebracht te verbergen.

Fig. 25



Opdat de waarnemer dit oppervlak zou zien, moet de verffilm voldoende licht doorgelaten hebben in de twee richtingen. Wanneer de film veel pigmenten bevat die het licht diffuseren, zal een groot gedeelte hiervan verloren gaan voor de toeschouwer. De hoeveelheid doorgelaten licht is uiteraard ook afhankelijk van de dikte van de film en eveneens van de grondkleur. Een zwarte grondkleur absorbeert inderdaad meer licht dan een witte achtergrond. Door een witte achtergrond probeerden de Vlaamse Primitieven hun schilderijen het maximum aan helderheid te geven.

In dezelfde zin moeten we opmerken dat de transparantie, een kwaliteit die tegengesteld is aan het dekvermogen beter bekomen wordt wanneer de film veel licht doorlaat in de twee richtingen. De kwaliteit van het oppervlak speelt dus ook een rol, vandaar het belang van hechtingen, die, zoals A. en P. Philippot opmerken (63), "... de verloren diepte teruggeven aan het schilderij ...".

IV. MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN (64)

De mechanische eigenschappen van verven spelen een primordiale rol in hun gedrag tijdens het verouderingsproces. Een reeks fysische en chemische acties beïnvloeden de hardheid, soepelheid en kleefvermogen van verf.

1. Hardheid

De hardheid van een verfilm is zijn weerstand tegen het indringen van harde voorwerpen.

Het is een complexe grootte die afhankelijk is van heel wat factoren. De inter- en intramoleculaire interacties tussen de moleculen van het bindmiddel veroorzaken een verschil in hardheid. Zo zijn de thermoplastische harsen enkel onder elkaar verbonden door de Van der Waals-verbindingen en polaire verbindingen. Ze zijn minder hard dan de thermohardende die covalente verbindingen hebben (65).

Feller (66) heeft de hardheid gemeten van verschillende natuurlijke en synthetische harsen. Algemeen gezien zijn de natuurlijke harsen harder dan de synthetische harsen die gebruikt worden in de conservatie.

Harsen (66)	Sward-hardheid
damar, mastic	81
PVA	63
n-butylmetacrylaat	30

Deze hardheid is afhankelijk van de moleculaire structuren in de natuurlijke harsen. Het zijn heel harde moleculen die onder elkaar heel sterke polaire aantrekkingskrachten hebben. Volgens de resultaten die bekomen werden door X-stralen diffractie (67) verhoogt de hardheid wanneer de intermoleculaire afstanden verminderen en wanneer de oriëntatie van de moleculen regelmatig wordt. De aanwezigheid van pigmenten of heel harde vulstoffen beïnvloeden eveneens de hardheid van de film. Dit is het geval voor Pruisisch blauw en colcothar (Engels rood).

Men moet eveneens rekening houden met de interacties tussen de pigmenten en bindmiddel. Bepaalde pigmenten zoals minium, loodwit en zinkwit vormen met olie heel harde zepen.

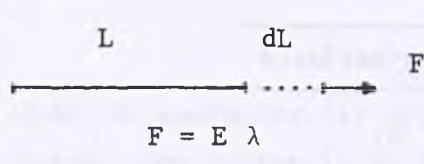
2. Soepelheid

De soepelheid van een film is de maximale uitrekking die hij kan ondergaan zonder te breken, door tractie, buiging of winding (64). De soepelheid is verbonden met de elasticiteit en de kneedbaarheid van de film (68, 69).

De elasticiteit van een film is de rek- en oriëntatie-eigenschap van de macromoleculaire ketens waaruit hij is samengesteld, in de richting van de uitgeoefende kracht.

Elk materiaal heeft een elasticiteitsgrens : zolang de trekkracht lager blijft dan deze grens, ondergaat de film een elastische vervorming. Deze vervorming is ogenblikkelijk, volledig omkeerbaar en in verhouding tot de uitgeoefende kracht. Dit wordt uitgedrukt in de wet van Hooke :

Fig. 26



F = uitgeoefende kracht

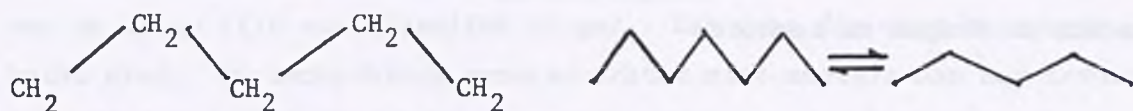
$\lambda = \text{vervorming} = \frac{dL}{L}$

E = module van Young

Wanneer de trekkracht de elasticiteitsgrens overschrijdt, kan de film nog een verdere verlenging ondergaan, maar deze is niet meer omkeerbaar. Dit is de plastische vervorming, die proportioneel is met de tijd waarin de kracht wordt uitgeoefend.

Het verschil tussen deze twee soorten vervorming situeert zich op het gebied van de moleculen van de filmvormende substantie. De meeste van deze substanties bevatten lange ketens van methyleengroepen, CH_2 . Deze groepen plaatsen zich in zig-zagvorm en vormen ketens die gemakkelijk samen plooiën of uitrekken, omdat de koolstofatomen een vrije rotatie hebben rond de eenvoudige verbindingen die hen samenhoudt.

Fig. 27



De elastische vervorming zou voornamelijk in het geval van verffilmen overeenstemmen met het uitrekken van de lineaire ketens. Bij de plastische vervorming daarentegen, zouden de volledige macromoleculen hierdoor over elkaar glijden (68). Zo begrijpt men waarom de veroudering dikwijls een vermindering van soepelheid veroorzaakt. De "cross-linking" en de vorming van een tridimensioneel raster hinderen inderdaad al deze bewegingen.

In de praktijk komen de twee soorten vervormingen meestal voor. Wanneer de uitgeoefende kracht te bruusk is, primeert de elastische vervorming, tenzij die kracht te groot is waardoor er een breuk ontstaat. Wanneer de handeling veel trager is, ondergaat de film eerst een elastische vervorming, die zich progressief verandert in een plastische vervorming. De film kan veel meer uitrekken vooraleer te breken dan wanneer een te bruske kracht uitgeoefend wordt.

Weekmakers

Heel wat natuurlijke filmvormende substanties hebben niet voldoende soepelheid. Sommige, zoals de terpeenarsen zijn samengesteld uit harde moleculen. Andere, zoals de proteïnen of de polysachariden vertonen sterke intermoleculaire aantrekkingskrachten, die het over elkaar glijden van de moleculen tegenwerken.

Het is mogelijk aan dit nadeel te verhelpen door bepaalde substanties "weekmakers" genoemd toe te voegen. Glycerine of honing kunnen hiervoor gebruikt worden voor waterachtige bindmiddelen, elemi kan gebruikt worden voor terpeenarsen.

Deze substanties zijn weinig vluchtige vloeistoffen of zachte vaste stoffen, die blijven bestaan in de droge film. Zij verhogen de leemten tussen de ketens van het bindmiddel, waardoor de intermoleculaire krachten verminderen en de soepelheid dus verbeterd.

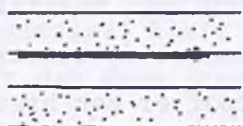
3. Kleefvermogen (64, 70, 71, 72)

Per definitie is het kleefvermogen de geschiktheid van een bekleding om aan de drager te hechten.

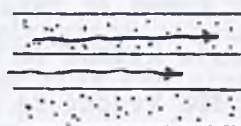
De adhesie is de geschiktheid van een bekleding om aan de drager gehecht te blijven

In een schilderij lijmt het bindmiddel de pigmenten aan elkaar en hecht aan de drager. In een voeg vormt het kleefmiddel een brug tussen twee dragers. De adhesie van een film aan zijn drager wordt meestal gemeten door de macht die uitgeoefend moet worden om de film van zijn drager los te maken. De breuk kan adhesief of cohesief zijn.

Fig. 28



adhesieve breuk



cohesieve breuk

Oorzaken van kleefvermogen

a) Mechanische oorzaken : mechanische aanhechting

De vloeibare film dringt door in de onregelmatigheden van het oppervlak van de drager en blijft er vastzitten na droging. De film moet in het begin dus voldoende vloeibaar zijn en de drager degelijk bevochtigen. Deze moet poreus zijn en tijdens het drogen mag de film niet krimpen.

b) Fysico-chemische oorzaken : specifieke aanhechting

De mechanische oorzaken zijn op zichzelf eigenlijk niet voldoende om het aanhechtingsverschijnsel te verklaren : dit is duidelijk bij het lijmen van twee gladde oppervlakken.

Bij het aanhechten speelt een complex geheel van verschillende krachten een rol (de Van der Waals krachten, polaire verbindingen, elektrovalente bindingen, covalente bindingen, waterstofverbindingen, ...) die elk in verschillende mate tussenkomen volgens de aard van de drager

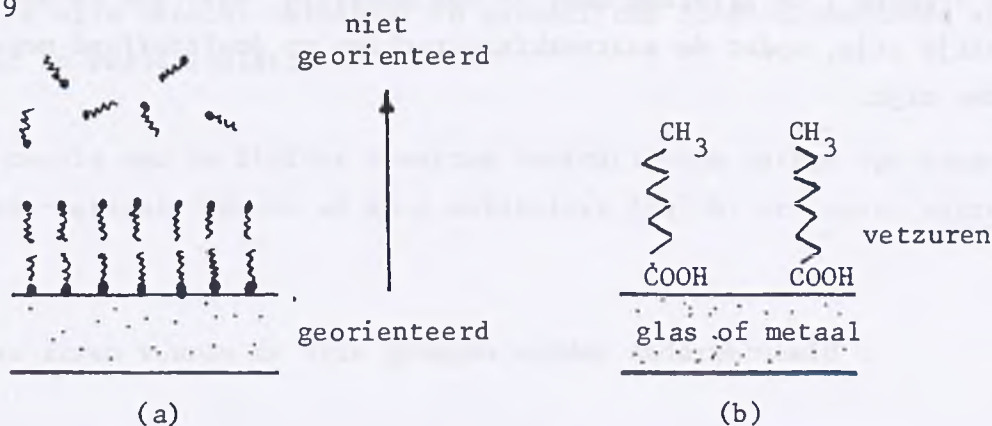
en het kleefmiddel. Het zijn dezelfde krachten die de bevochtiging van de drager verzekeren door een vloeibare film en het kleefvermogen van de droge film aan diezelfde drager. Een laag die niet bevochtigd, hecht niet. De aanhechting vereist echter meet energie dan het bevochtigen : 1 tot 2 kcal meer.

Niet-polaire verbindingen zoals de paraffinewassen zijn heel weinig klevend, omdat slechts de Van der Waals krachten een rol kunnen spelen. Het kleefvermogen van bijenwas is beter, omdat er enkele polaire substanties aanwezig zijn. Om bij het verdoeken het vereiste kleefvermogen te bereiken, is het echter nodig een terpeenars toe te voegen, waarvan de polariteit nog sterker is.

Algemeen constateren we inderdaad dat het hechten van een film aan een polaire drager stijgt met het aantal polaire functies aanwezig in de filmvormende substantie. De lengte van de moleculaire ketens van het kleefmiddel lijkt ook heel belangrijk. De moleculen met lineaire ketens zouden minder klevend zijn dan diegene die laterale ketens hebben, vooral wanneer deze laatste regelmatig gericht zijn. Dit moet zonder twijfel in verband gebracht worden met de structuur van de laag die zetel is van de wisselwerkingen. Deze laag vertoont inderdaad heel bijzondere eigenschappen. De dikte ervan overschrijdt nauwelijks een tiental Angströms, omdat de draagwijdte van aantrekkingskrachten kort is en hun effect vlug afneemt met de afstand.

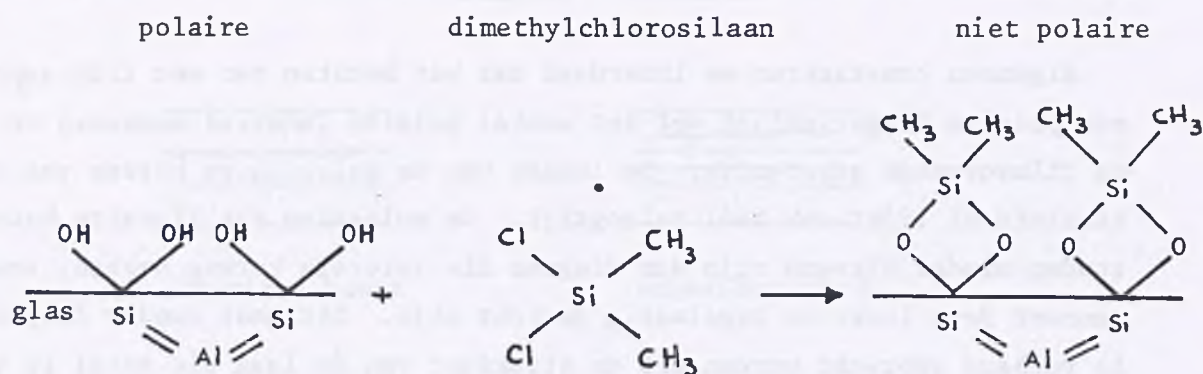
De structuur van de laag die zetel is van de interacties vertoont dikwijls een moleculaire oriëntatie, waardoor de hardheid verhoogt. De macromoleculen van de filmvormende substanties plaatsen zich min of meer loodrecht of schuin ten opzichte van het oppervlak van de drager, volgens de opstelling en het aantal laterale ketens (fig. 29a).

Fig. 29



Het is bewezen dat bepaalde vervuilingen, onder andere de vetzuren, zich aan het oppervlak van het glas of een metaal oriënteren (fig. 29b). De polaire groepen richten zich naar de drager en de niet-polaire methylgroepen richten zich naar buiten toe. Het geheel kan dus niet meer bevochtigd worden door een vloeistof of een polair kleefmiddel. Dit verklaart waarom het oppervlak grondig moet ontvet worden vóór het lijmen. Dezelfde georiënteerde aantrekkingsverschijnselen ontstaan door de interactie van siliconen met glas en papier, waardoor ze door water niet meer bevochtigd kunnen worden.

Fig. 30



De aanwezigheid van weekmakers en solventen kan de vorming van de interaktielaag kleefmiddel-drager verstoren, omdat ze gaan concurreren om een plaats op de drager. Bovendien moeten we vermijden om te grote hoeveelheden van solventen te gebruiken, omdat dit het krimpen tijdens het drogen bevordert. De thixotrope lijmen zoals de dierlijke lijm biedt hier aanzienlijke voordelen. Ze zijn bevochtigers en vloeistoffen wanneer men ze aanbrengt en zij verharden vlug, terwijl het op elkaar plaatsen van de twee dragers gemakkelijk kan gebeuren.

Als besluit, een goede lijming vereist een optimale netheid van de twee dragers ; de lijmlaag moet zo dun mogelijk, maar ook zo doorlopend mogelijk zijn, zodat de aantrekkingskrachten zo doeltreffend mogelijk kunnen zijn.

HOOFDSTUK I I

BESCHRIJVING VAN DE VOORNAAMSTE

NATUURLIJKE FILMVORMENDE SUBSTANTIES

Het aantal natuurlijke filmvormende stoffen is zo talrijk en zo verscheiden, dat het noodzakelijk is om ze in te delen in grote groepen. Wij vermelden hier de klassificatie die voorgesteld wordt door de biochemici (73) :

- I. Lipiden of vette materies
- II. Gluciden of gesuikerde materies
- III. Protiden of albuminoïde materies.

Wij voegen er nog een heel belangrijke groep van plantaardige filmvormende stoffen aan toe :

- IV. Terpenen of harsachtige materies.

Naast de verbindingen die behoren tot de constitutie van dieren en planten, moeten we nog de stoffen afkomstig uit mineralen vermelden (74, 75). Als laatste groep :

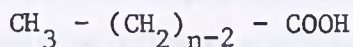
- V. Emphyreumatische materies : teren, bitumen.

I. LIPIDEN of VETTE STOFFEN (76, 77)

Deze vloeibare materies (oliën) of vaste materies (wassen en vetten) kunnen moeilijk in het kort gedefinieerd worden. Eén van hen gemeenschappelijke eigenschappen is dat ze doorzichtige vlekken vormen op papier. Deze vette stoffen zijn onoplosbaar in water en hebben ook een lagere densiteit dan water. Ze zijn meestal oplosbaar in aromatische en chloorhoudende solven-ten, in ether en zwavelkoolstof.

De meeste van de lipiden bevatten verschillende esters van organische zuren met niet-vertakte ketens en hoog moleculair gewicht en worden vetzuren genoemd.

Deze zuren kunnen in drie groepen worden onderverdeeld :

1. Verzadigde zuren met normale keten

Vb. : palmitinezuur, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$; stearinezuur, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$;

cerotinezuur, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$; melicinezuur, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$.

Deze zuren zijn heel stabiel. Alleen hun zwakke zuurfunctie verleent hen een zekere reactiviteit. Hun zouten worden zepen genoemd.

2. Niet-verzadigde vetzuren

Deze zuren bevatten één of meer dubbele koolstof=koolstof verbindingen.

Vb. : oliezuur $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

linolzuur $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

linoleenzuur $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$.

De dubbele C=C verbindingen reageren met de zuurstof in de lucht en deze oxydatie is één van de voornaamste oorzaken van het ransig worden van vetten. Dit complex verschijnsel bevat eveneens degradatiereacties die leiden tot slechtruikende producten (zuren en aldehyden).

De aanwezigheid van verschillende C=C verbindingen (linoleenzuur en linolzuur) verhoogt de reactiviteit van de molecule. Deze verbindingen liggen aan de basis van het drogen van oliën.

3. Hydroxyzuren

Zoals hun naam aanduidt, bevatten deze zuren een hydroxyle functie : OH.

Vb. : ricinoleïnezuur $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$.

Al deze vette zuren zijn meestal aanwezig in lipiden onder de vorm van esters, dwz. in combinatie met alcohol. Door de aard van dit alcohol kunnen we de lipiden in drie kategoriën onderverdelen.

A. GLYCERIDEN

Het alcohol is een glycerol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Deze categorie is veruit de meest verspreide. Zij omvat de meeste van de vette dierlijke en plantaardige stoffen, oliën, boter, talk, enz.

B. CERIDEN

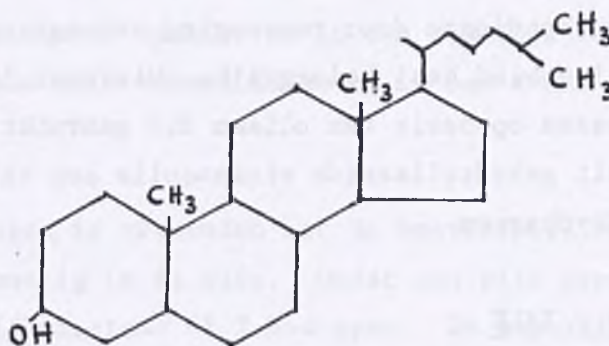
Het alcohol is een lineair alcohol met een hoog moleculair gewicht : myricilalcohol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$; cerilalcohol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$; cetylalcohol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{OH}$, enz.

Deze verbindingen zijn de voornaamste bestanddelen van wassen. De esters zijn meestal samengesteld uit een alcohol en een zuur met hetzelfde aantal koolstofatomen.

C. STERIDEN

Het alcohol is een sterol, dwz. een verbinding met een tetracyclische structuur. Het meest verspreide is het cholesterol (fig. 31).

Fig. 31



Men vindt ze in ossegal, olie van eigeel, galstenen, maar ook in bepaalde planten zoals rogge waaruit men ergosterol trekt.

A. GLYCERIDEN

In verband met de glyceriden vindt men in de literatuur dikwijls termen zoals verzeping, hydrolyse en hydrogenisering. De verklaring hiervoor luidt als volgt.

Verzeeping

Wanneer men een olie of een vet verwarmt met kaliumcarbonaat of natriumcarbonaat, wordt er glycerine en een alkalizout van een vetzuur gevormd : dwz. een zeep. De verzepingsindex is het aantal mg van KOH dat verbruikt wordt per g van het staaltje. Op het eerste gezicht, moet de index kleiner zijn naarmate het moleculair gewicht van de glyceride groot is.

Men moet echter rekening houden met de neutralisatie van de eventueel aanwezige vrije vetzuren.

Hydrolyse

Door de hydrolyse van glyceriden bekomt men glycerine en vetzuren. De hydrolyse door zwavelzuur aan 110° C werd vroeger gebruikt voor de fabricatie van kaarsen uit een mengeling van stearinezuren. Nu kunnen vetzuren bekomen worden door oxydatie van paraffinen uit petroleum.

Hydrogenisering

Hydrogenisering is het veranderen van dubbele C=C verbindingen in verzadigde C-C verbindingen door toevoeging van waterstof. Deze bewerking is op industrieel gebied heel belangrijk. Hierdoor is het mogelijk vaste vetten te fabrikeren op basis van oliën die gebruikt worden voor margarines. Anderszijds speelt gehydrolyseerde ricinusolie een belangrijke rol voor de bereiking van alkydharsen.

DIERLIJKE VETTEN - TALK

De dierlijke vetten zijn meestal afkomstig van de volgende dieren : schapen, runderen, varkens.

Samenstelling

De glyceriden bevatten oliezuur (± 40 %), palmitinezuur (± 25 %), stearinezuur (± 20 %), myristinezuur (± 5 %) en linolzuur (± 2 %). Bovendien is er nog cholesterol en andere vetzuren aanwezig (aardnoot, elaidine, vaccin, enz.).

Eigenschappen

Naast hun voedingswaarde, worden deze vetten ook gebruikt als smeermiddel, namelijk bij de behandeling van leer.

PLANTAARDIGE VETTEN

Vaste vetten zijn eveneens afkomstig van planten.

Vb. : kokosvet, palmvet. Het zijn vooral stoffen met een voedingswaarde.

Zij verschillen van de dierlijke vetten door de aanwezigheid van lage vetzuren, C_6 tot C_{14} , en vooral laurierzuur.

DROGENDE EN HALF-DROGENDE OLIEN (76, 77, 78, 79, 80)

De dierlijke oliën, walvisolie of visolie hebben slechts een voedingswaarde en geen droogvermogen ; daarom behandelen we in dit hoofdstuk alleen de plantaardige oliën. Ze bevinden zich in zaden, pitten, kernen en in vruchten van sommige planten (76).

Een olie is "drogend" wanneer ze in een redelijk korte tijd (enkele dagen) een doorlopende film vormt, nadat ze in een dunne laag werd aangebracht.

Het droogvermogen is verbonden met de hoeveelheid meervoudig onverzadigde vetzuren aanwezig in de olie. Opdat een olie drogend zou zijn moet deze hoeveelheid minstens 65 % bedragen. De aanwezigheid van linoleenzuur is noodzakelijk voor een vlug droog proces.

De oliën bevatten ook heel stabiele verzadigde vetzuren waarvan de hoeveelheid nauwelijks verandert tijdens het verouderingsproces. Mills (79) heeft een analytische methode voorgesteld gebaseerd op de verhouding palmitinezuur/stearinezuur door chromatografie in gastoestand. Deze verhouding, die constant blijft, is kenmerkend voor elke olie (zie tabel op volgende pagina).

	Linolzuur	Linoleen- zuur	% totaal polyonverz.	Verhouding palm./stear.	$n_{25^{\circ}\text{C}}^{(80,9)}$
Vlas	15 %	52 %	67 %	1,4 - 1,9	1,4800
Papaver	76 %	-	76 %	4,2 - 5,0	1,4770
Noten	61 %	12 %	73 %	2,7 - 3,0	1,4770
Soja	54,4 %	7,3 %	61,7 %		1,4813
Saffloer	75,8 %	1,0 %	76,8 %		1,4744
Zonnebloem	63,5 %	-	63,5 %		1,4796

Oliezuur, dat dikwijls in grote hoeveelheid aanwezig is, is ook veel stabielere dan de meervoudig verzagde zuren.

Lijnolie

Lijnolie is afkomstig uit de zaden van de "Linum usitatissimum".

Samenstelling

De samenstelling is afhankelijk van een reeks factoren waaronder de aard van de zaden, het klimaat, de bodem, maar ook de manier waarop het gewonnen en gezuiverd wordt.

Bij de extractie moeten hogere temperaturen vermeden worden, omdat hierdoor gekleurde producten kunnen ontstaan en de samenstelling van de triglyceriden hierdoor ook verandert. De fosfolipiden moeten verwijderd worden, evenals het plantenslijm en alle andere onzuiverheden aanwezig in het extract van de zaden. Het plantenslijm vloeit uit in aanwezigheid van water. De gekleurde substanties worden geadsorbeerd wanneer ze op klei komen.

Eigenschappen

Op bladzijde 23 e.v. hebben we de filmvorming van een drogende olie beschreven. Laten we nu de eigenschappen van de gevormde lijm bekijken (37).

De film van lijnolie die droog is bij het aanraken wordt dikwijls "linoxyne" genoemd. Het poreus net van gedeeltelijk geoxydeerde en gepolymeriseerde glyceridenmoleculen omsluit in de mazen onveranderde glyce-

ridemoleculen. De samentrekkingsverschijnselen die gepaard gaan met de ontwikkeling van het tridimensioneel net kunnen ook het uitdrijven van de vloeibare materies naar de oppervlakte en naar de onderliggende lagen veroorzaken, dit is de syneresie.

Dit verklaart waarom dikwijls een kleverige film verschijnt aan de oppervlakte van een olieschilderij tijdens het drogen.

Bij het begin van het droogproces is de oliofilm week en heeft hij wijzig mechanische en chemische weerstand. De sterk poreuse structuur vergemakkelijkt de diffusie van elke vloeistof, bijvoorbeeld de nog niet vast geworden olie van een bovenliggende laag. Deze periode is dus kritiek voor de vorming van een waas (81). Deze lage weerstand kan te wijten zijn aan het feit dat in dit stadium de structuur met hoog moleculair gewicht opgebouwd wordt met behulp van zwakke secundaire verbindingen, zoals de waterstofverbindingen, eerder dan met de covalente verbindingen.

Tijdens het verouderingsproces gaan de oxydatie en polymerisatie reacties verder. De film wordt steeds harder en er worden zuurverbindingen gevormd : propionzuur, azelainezuur, enz. De brekingsindex stijgt en benadert die van bepaalde pigmenten, waardoor de transparantie verhoogt.

Door verschillende behandelingen kan het droog proces van olie versneld worden.

Zo bekomt men door verwarming aan 150-160° C, meestal in aanwezigheid van kleine hoeveelheden, loodzaden, kobaltzout of mangaanzout, gekookte olie. Dit procédé veroorzaakt een begin van oxydatie en polymerisatie. De gevormde materie is visceuser en droogt veel vlugger.

Men bekomt een gelijkaardig resultaat wanneer men lucht blaast doorheen de verwarmde olie : dit is geblazen olie. Al deze beandelingen leiden tot de vorming van onverzadigde ketonen die verantwoordelijk zijn voor de vergeling van olie.

Minder gekleurde produkten kunnen bekomen worden door de polymerisatie in plaats van de oxydatie van de olie te bevorderen : dit is de standolisatie. De verwarming gebeurt afgeschermd van de lucht aan temperature tussen 280 en 310° C. De polymerisatie verhoogt het droogvermogen maar ook de glans en de weerstand van de gevormde film tegen water ; de film is bovendien minder gekleurd (82). In feite, is de inwerking van het licht op lijnolie heel complex. Terwijl er normaal een vergeling optreedt, heeft men al dikwijls opgemerkt dat een schilderij dat in het duister bewaard wordt, sterk verdonkerd, maar dat het de originele kleur aanneemt wanneer het terug blootgesteld wordt aan het licht (77, 83). Dit schijnbaar contradictorisch verschijnsel kan echter verklaard worden door de vorming van niet-verzadigde ketonen in het duister, die beschouwd worden als onstabiel tegen het licht.

Papaverolie of zwarte papaver

De olie wordt gewonnen uit zaden van de "Papaver somniferum".

Samenstelling

Gezien het lager percentage aan sterk reaktieve onverzadigde zuren (geen linoleenzuur), is papaverolie minder drogend dan lijnolie.

Eigenschappen

Papaverolie vergeelt minder dan lijnolie, maar ze droogt veel moeilijker. De films blijven kleverig gedurende bijna 3 maanden en ze hebben de neiging tot syneresie.

Notenolie

De olie wordt gewonnen uit noten van de "Juglans regia".

Samenstelling

Door de aanwezigheid van linoleenzuur (12 %) heeft notenolie een licht sterker droogvermogen dan papaverolie.

Propriétés

Notenolie werd blijkbaar gebruikt in het verleden voor de heldere tinten, tenminste volgens de oude handboeken. Laurie (84) stelt een procédé voor waardoor het droogvermogen verhoogt : de film wordt in een dunne laag uitgespreidt op water en wordt zo blootgesteld aan lucht en licht.

Eiolie

Eigeel bevat tussen 17 à 38 % lipiden, die afgescheiden kunnen worden door een chloor of ether solvent. De glyceride fractie bevat verzadigde vetzuren, palmitine en stearine en niet-verzadigde, oliezuur, linolzuur en clupadonzuur.

Daar deze verbindingen weinig drogend zijn, droogt eiolie heel moeilijk. Wanneer het bij lijnolie gevoegd wordt, kan het het verhar-den ervan bemoeilijken.

Het kan echter de rol van weekmaker spelen, in temperas op basis van ei.

B. CERIDEN

De ceriden of wassen zijn vaste stoffen, die gemakkelijk kunnen gesmolten worden, maar moeilijk verzeepbaar door de alkali en de aanwezigheid van esters van zuren en alkohols met lange keten.

De oorsprong van deze natuurlijke wassen is heel verscheiden : minerale, dierlijke en plantaardige oorsprong.

De volgende tabel vermeldt enkele van hun eigenschappen.

Algemene eigenschappen van natuurlijke wassen (80 - 85)

Wassen	Smeltpunt 0° C	Hardheid	Zuur- index (**)	Jodium- index (***)	Brekingsindex
<u>Mineralen</u>					
Ceresine	54 - 77		0	7-9	1,4415-1,4464 (60°C)
Montan	76 - 92	hard- brekbaar	25	10-16	
Ozokeriet	58 - 100	verander- lijk	0	7-8	1,4415-1,4464 (60°C)
<u>Plantaardige</u>					
Candelilla	65 - 69	hard	16	14-37	1,4555 (71,5°C)
Carnauba	83 - 91	zeer hard breekbaar	4-8	13,5	1,463 (60°C)
<u>Dierlijke</u>					
Bijenwas	62 - 70	minder hard	17-21	8,5-11	1,4398 (75°C)
Chinese	65 - 80	hard	13	1,4-2	1,4566 (40°C) ?
Spermaceti	41 - 49	poeder	0,5-2,8	2,6-3,8	1,440 (60°C)
Lanoline	38 - 42	zacht			1,4781-1,4822 (40°C)

(**) De zuurindex toont de hoeveelheid vrije zuren aan.

Het is het aantal KOH-mg (kaliloog), nodig om de zuren aanwezig in 1 g vette materies te neutraliseren.

(***) De jodiumindex toont de hoeveelheid niet-verzadigde verbindingen aan (C=C). Het is het aantal jodium mg dat 1 g vette materies kan binden.

MINERALE WASSENWassen gewonnen uit petroleum : paraffine en microkristallijnwassen

Deze twee soorten was zijn afkomstig uit petroleum maar de verwerkingsmethode is verschillend.

Paraffine wordt afgescheiden door distillatie, terwijl de microkristallijnwassen niet kunnen gedistilleerd worden zonder splitsing.

Ze worden gewonnen door middel van een complex geheel van solventen.

Samenstelling

De paraffinen zijn vooral samengesteld uit verzadigde koolwaterstoffen met lange ketens, met 26 à 30 koolstofatomen.

De microkristallijne wassen bevatten ook verzadigde koolwaterstoffen met lange ketens, maar in tegenstelling tot de paraffinen hebben ze een grote hoeveelheid koolwaterstoffen met vertakte en cyclische ketens. De moleculen hebben een hoger moleculair gewicht en bevatten tussen 41 en 50 koolstofatomen.

Eigenschappen

Bij het vast worden, vormen de paraffinen grote goed gevormde kristallen, zowel wanneer men vertrekt vanuit een oplossing of een vaste toestand. De microkristallijnwassen echter vormen slechts vormloze kleine kristallen en alleen vanuit de vaste vorm.

Vergelijking van de eigenschappen van paraffinen en microkristallijnwassen

Eigenschappen	Paraffinen	Microkristallijne wassen
Smeltpunt	50°C - 60°C	70°C
Soepelheid	breekbaar	bestand en soepeler
Hardheid	weinig hard	hard
Doorzichtigheid	goed	opalescent
Glans		minder glanzend
Inkrimpig bij het stollen		minder inkrimping
Adhesie		betere

Wassen gewonnen uit steenkool, bruinkool, bitumen en turf

Montanwas

Montanwas wordt gewonnen uit bruinkool, vooral in Duitsland en in het westen van de USA, door een mengsel van solventen (bvb. : benzeen-ethanol, 85/15).

Samenstelling

De samenstelling van de was die nog niet zo goed gekend is, verschilt naargelang de oorsprong. Deze was bevat een mengsel van esters, zuren, alkohols en koolwaterstoffen met lange keten.

Eigenschappen

De Montanwas is bruin tot zwart van kleur, waardoor het gebruik beperkt is. Hij is heel hard : met de nagel kan er moeilijk een kras in getrokken worden. Hij smelt rond 80° C en is oplosbaar in aromatische, chloorhoudende solventen, in methyl-ethyl-keton en dioxaan.

Deze was wordt gebruikt voor de fabricatie van carbonpapier, wassen voor parketvloeren, enz.

Ozokeriet

Ozokeriet is meestal aanwezig in bitumineuse afzettingen daterend uit het Mioceen en dicht bij petroleumbronnen in het oosten van Europa. Het wordt gewonnen door de bitumineuse aarde te smelten in kokend water : de was concentreert zich aan de oppervlakte en kan zo afgescheiden worden.

Samenstelling

Het schijnt dat de was een mengeling van verzadigde en niet verzadigde koolwaterstoffen bevat met een hoog moleculair gewicht, enkele vloeibare koolwaterstoffen en niet geïdentificeerde zuurstofverbindingen.

Eigenschappen

Ozokeriet biedt weerstand tegen zuren en alkali. Het is oplosbaar in aromatische en chloorhoudende koolwaterstoffen, maar niet in alkohols. Het trekt meer samen dan bijenwas bij het vast worden en wordt harder bij het verouderen.

Ceresine

Ceresine is gezuiverd ozokeriet. Tegenwoordig voegt men er parafine (tot 80 %) en zelfs colophonium aan toe, om het als bijenwas te doen lijken.

PLANTAARDIGE WASSENCandelillawas

Deze was is afkomstig van een rietsoort, "Euphorbia cerifera" die nu in Mexico en Texas groeit. De was wordt afgescheiden door de plant onder te dompelen in kokend water vermengd met een beetje zwavelzuur.

Samenstelling

Het voornaamste bestanddeel van de Candelillawas is een koolwaterstof, hentriacontaan. Er is ook onder andere myricilalkohol aanwezig.

Eigenschappen

De Candelillawas is geel tot bruin van kleur. Hij is heel hard en breekbaar. Daarom wordt hij vooral gebruikt om andere wassen te verharden. Hij is oplosbaar in aceton, olie, warme chloorhoudende solventen en terpentijn.

Carnaubawas

Deze was wordt uitgezweet langs de poriën van de bladeren van een Braziliaanse palmboom, "Copernicia prunifera". De was wordt bekomen door op de gedroogde bladeren te kloppen.

Samenstelling

De samenstelling van deze was is niet goed bekend. De interessantste eigenschappen, hardheid en gladheid, zouden te wijten zijn aan niet-verzadigde hydroxylzuren met 12 koolstofatomen.

Eigenschappen

Het is een harde groenachtige vaste stof, die bij het smelten een aangename geur verspreidt rond 82-85°C. Het is resistent en glanzend. Het wordt bij andere wassen gevoegd om hun smeltpunt, hun hardheid, weerstand, glans te verhogen en om de kleverigheid, plasticiteit en de neiging tot kristalliseren te verminderen.

Bij een gewone temperatuur, is deze was moeilijk oplosbaar in solventen van vetten. De oplosbaarheid verbetert rond 45°C.

DIERLIJKE WASSENBijenwas

Bijenwas wordt verkregen door de graten van de bijenkorf bloot te stellen aan warmte. Daarna wordt de was gefilterd en kan hij ontkleurd worden door een oxideerstof zoals permanganaat en kaliumbichromaat. Vroeger werd bijenwas ontkleurd door hem bloot te stellen aan de zon. De oxydeerprodukten moeten altijd zorgvuldig verwijderd worden door spoeling en filtratie.

Samenstelling

Bijenwas bevat vooral esters van zuren en alkohols met lange ketens tussen 21 en 36 koolstofatomen. Er is eveneens een lijm aanwezig, propolis, pigmenten en enkele andere niet-geïdentificeerde substanties.

Eigenschappen

Bijenwas is bijna onoplosbaar in water. De waterdampdoorlaatbaarheid is echter hoger dan bij de paraffinen (14, 86). Bijenwas is oplosbaar in aromatische en chloorhoudende koolwaterstoffen en in warme ethanol.

Chinese was

Het is een was die afgescheiden wordt door insecten "Coccus ceriferes" die op de takken van de es leven in Oost-China.

Samenstelling

Het voornaamste bestanddeel is ceryl cerotaat.

Eigenschappen

Chinese was is witachtig, hard, glanzend en kristallijn, geurloos en zonder smaak. Hij is onoplosbaar in water, sterk oplosbaar in aromatische verbindingen en zwak oplosbaar in alcohol en ether.

Deze was wordt vooral gebruikt voor de fabricatie van kaarsen, boenwassen voor leder en parketvloeren, afwerking van zijde- en katoenstoffen en het satineren van papier.

Spermacetiwas

Het is een was afkomstig van de schedel van potvissen, walvissen, enz.

Samenstelling

De was bevat vooral cetylpalmitaat.

Eigenschappen

Deze was is een witachtige en doorzichtige massa, die echter relatief broos is. Hij is oplosbaar in kokende alcohol, chloroform, koolstofzwavel en oliën.

Deze was wordt veel gebruikt in de cosmeticaïndustrie : men maakt er bijvoorbeeld emulsies van met eigeel en amandelolie. Hij wordt ook gebruikt voor de produktie van kaarsen, zepen, boenwassen en voor het satineren van papier.

Lanoline

Lanoline is afkomstig van schapenvachten. Het wordt gewonnen door de wol te wassen met een detergent. De lanoline wordt afgescheiden door centrifugatie en gezuiverd door een behandeling met gealcaliniseerd water om de vrije zuren en onzuiverheden te verwijderen.

Samenstelling

Lanoline is een complexe mengeling van esters van vetzuren met lange ketens en alkohols met lange ketens. Deze laatste zijn aliphatische alkohols, steroïden of triterpenen ; waardoor de klassificatie van deze materie moeilijk is.

Eigenschappen

Lanoline bevat bij de 30 % water. Het is een vettige witachtige tot geelachtige massa. Het is onoplosbaar in water en oplosbaar in chloorhoudende en aromatische koolwaterstoffen en in warme alcohol. Het kan tot het dubbele van zijn gewicht in water absorberen.

Het wordt in de cosmeticaïndustrie gebruikt, vooral wegens de mogelijkheid om water vast te houden. Sommige gebruiken het om een soepelheid te verlenen aan oude stoffen en wol, maar anderen zijn tegen het gebruik ervan omdat de stofdeeltjes vastgehouden worden.

C. STERIDEN

Steriden zijn esters van vetzuren en een heel bijzonder soort alcohol, de sterols. Deze verbindingen zijn secundaire cyclische alcohols met 27 tot 29 koolstofatomen (87). Ze zijn vast bij gewone temperatuur : hun smeltpunt ligt tussen 100 en 200° C. Vandaar hun naam, sterol, afgeleid van het Griekse woord "stereos" dat "vast" betekent.

De sterols zijn zeer verspreid over het dierenrijk (zoosterols), plantenrijk (phytosterols) en ook bij de schimmels (mycosterols).

Cholesterol

Cholesterol is één van de meest verspreide sterols. De naam is afkomstig van het Griekse woord "Chole", dat gal betekent. Men vindt het inderdaad in de galsecreties, maar ook in de meeste dierlijke weefsels. Een man van 70 kg heeft ongeveer 140 g cholesterol, waarvan 11,3 g in het bloed, 30 g in de spieren, 12,5 g in de huid, 32 g in de hersenen en het zenuwstelsel, enz. (88).

Eigeel bevat ongeveer 2 % cholesterol. Ossegal bevat cholesterol, maar ook een reeks andere componenten waaronder zout van verschillende galzuren, die sterols zijn met 24 koolstofatomen met een carborzuur-functie, COOH, een aminezuur, glycine, derivaten van choline lecithine, die het tensioactieve eigenschappen verleent.

Plantaardige sterols

Plantaardige oliën bevatten ook sterols, die tussen 45 en 80 % van hun niet-verzepingsfractie vormen (zie blz. 44). De voornaamste bestanddelen zijn β -sitosterol, sterk verspreid (50 tot 90 % van de breking in sterols), stigmasterol en campesterol. Alle plantaardige oliën hebben bijna dezelfde kwalitatieve samenstelling in sterols, maar de

relatieve kwantiteit hiervan varieert. Toch is deze methode om oliën zo te differentiëren nogal aanvechtbaar, daar zoals Mills en White (89) het aantonen, de sterols verdwijnen tijdens het verouderingsproces. Hetzelfde geldt voor cholesterol, wat dan het verdwijnen van oude verflagen waarvan het bindmiddel eigeel is, verklaart.

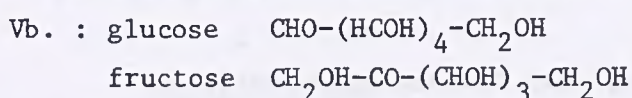
Saponinen

Saponinen zijn plantaardige substanties, die sterols of triterpenen geassocieerd met suikers bevatten (87). Opgelost in water vormen ze schuim. Ze vormen emulsies olie-in-water en reageren als beschermingscolloïden.

Ze zijn echter gevaarlijk, omdat het krachtige hemolytinen zijn wanneer ze in de bloedsomloop geïnjecteerd worden. Wanneer ze langs orale weg in het lichaam van de mens komen, bieden ze echter geen gevaar.

II. GLUCIDEN

De gluciden, ook carbohydraten of koolstofhydraten genoemd, zijn samengesteld uit polyhydroxyaldehyden of polyhydroxyketonen.



De gluciden kunnen gegroepeerd worden in mono-, tri-, di- en polysacchariden.

De monosacchariden zijn pentosen, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ zoals arabinose, xylose, ribose, ...

of hexosen, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zoals glucose, galactose, fructose, enz.

De disacchariden worden gevormd door twee suikers die men kan hydroliseren :

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, zoals sucrose of rietsuiker (glucose + fructose), lactose (glucose + galactose), maltose (glucose + glucose), enz.

De trisacchariden bevatten drie suikers, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$. Dit is het geval voor raffinose (galactose + fructose + glucose).

De polysacchariden worden gevormd door talrijke suikermoleculen.

Vermelden we o.a. polysaccharidengoms, de plantenslijmen, zetmeel, cellulose, enz.

Die substanties zijn hygroscopisch en verschillende zijn oplosbaar in water, tenminste tot aan de trisacchariden. Ze zijn meestal onoplosbaar in organische solventen, uitgenomen pyridine. We zullen vooral spreken over polysacchariden die belangrijke filmvormende substanties vormen.

A. POLYSACCHARIDE GOMS

Deze plantaardige materies hebben de aard van hun moleculen gemeen : suikers en uronzuren.

De polysaccharide goms worden afgescheiden door verschillende planten, vooral als reactie op een kwetsuur. Zij dienen om de wonde op te vullen, zodat de vernietiging en uitdroging van de weefsels tegengehouden wordt. In feite is het vormingsmechanisme van gom slecht bekend. De plaats waar het gevormd wordt is niet bekend : is het net bij de wonde of wordt het geleid naar de exsudatieplaats ?

Sommigen zien er het resultaat in van een infectie door microorganismen, schimmels en bacteries, enz.

Hoe dan ook, men heeft gemerkt dat de gomproduktie verhoogt onder invloed van weinig voordelige externe voorwaarden : hevige warmte, droogte, slechte bodem, enz. (90).

De structuur van de polymeren in de polysaccharide goms is heel complex. Er is een grote variëteit van suikers en talrijke onregelmatig gerichte laterale ketens met verschillende lengte en samenstelling.

B. PLANTENSLIJMEN

Plantenslijmen zijn polysacchariden afkomstig van het normaal metabolisme van bepaalde planten. Het zijn voedselreserves in de schors, wortels, bladeren, granen en bloemen. Zij doen soms dienst als waterretent-

tieagensen, zoals bij aloë en wolfsmelk.

De macromoleculen hebben meestal een eenvoudigere structuur dan de polysacchariden.

Eigenschappen

De structuur van de polysaccharide beïnvloedt de oplosbaarheid en de adhesie-eigenschappen. De suikers en de uronzuren zijn elementen met talrijke hydroxyde OH-functies. Die functies zijn sterk hydrofiel ; daarom zijn de meeste van die substanties min of meer oplosbaar en kunnen ze ook zwellen in water. Sommige vormen een gel in aanwezigheid van water : het zijn diegene die regelmatig gerichte laterale ketens hebben, waardoor de opbouw van een tridimensioneel net dat verantwoordelijk is voor de gel vorming.

Bij andere kan er geen gel gevormd worden omdat de structuur te onregelmatig is : zij vormen echte waterachtige oplossingen.

Het kleefvermogen is vooral belangrijk bij gluciden met waterstofverbindingen. De kracht van de voeg is vooral te wijten aan het groot aantal van deze verbindingen, waarvan de moleculen talrijke OH functies bevatten, eerder dan de kracht van de binding.

De filmvorming gebeurt door gewone verdamping van het water. De zo gevormde films zijn broos, vandaar dat er dikwijls weekmakers of waterretentieagens aan toegevoegd worden, die het te vlug uitdrogen verhinderen : glycerine, sorbitol, ureum, ethyleenglycol.

Tijdens het verouderingsproces worden de macromoleculen gedegeerd in kleinere fragmenten, waardoor ze gevoeliger worden aan water. De films zijn bovendien heel gevoelig aan schimmels en andere micro-organismen.

A. POLYSACCHARIDE GOMS

Arabische gom of acaciagom

Er bestaan meer dan honderd verschillende acaciasoorten die allen een gom voortbrengen. Het is vooral de Verek Acacia of Senegal Acacia die geëxploiteerd wordt. Deze acacia groeit op een uitgestrekt gebied van Senegal naar de Rode Zee in Indië. Men vindt deze boom bijna in alle droge tropische en subtropische streken.

De exsudatie van de gom wordt gestimuleerd door brede incisies van ongeveer 5 tot 10 cm in de schors van de boomstam. De boom moet tussen 6 en 30 jaar oud zijn.

Samenstelling

De arabische gom is het zout van calcium, magnesium of kalium van een organisch zuur, arabisch zuur. De analyse toont aan dat dit zuur samengesteld is uit L-arabinose (30,3 %), de D-galactose (36,8 %), L-rhamnose (11,4 %) en glucuroninezuur (13,8 %). De aanwezigheid van rhamnose lijkt te variëren volgens de acaciasoort.

Eigenschappen

De macromoleculen van arabische gom hebben een moleculair gewicht tussen 250.000 en 300.000. Het zijn bijna spherische moleculen van bijna 100 Å lang en met een diameter van 110 Å. De gom lost geleidelijk maar volledig op in twee delen water. De viscositeit van de waterachtige oplossing van arabische gom is afhankelijk van de pH: zij is maximum met een neutraal pH.

Het schijnt dat de moleculen gemakkelijk van vorm en afmetingen veranderen in de oplossing, wat zou betekenen dat de aantrekkingskrachten tussen de suikers laag zouden zijn. Dit bevestigt de hypothese van een sterk vertakte structuur. Nu denkt men dat de macromolecule zou gevormd zijn door de samenvoeging van D-galactose en D-glucuroninezuur fragmenten met een moleculair gewicht tussen 10.000 en 20.000 en die met elkaar zouden verbonden zijn door labiele residus zoals L-arabopyranose.

Wanneer men de oplossing verwarmt ontstaat er een vermindering van de viscositeit en een begin van degradatie, die aangetoond wordt door vrijkomende suikers. De degradatie van de moleculen kan ook bekomen worden door een reeks andere factoren zoals de aanwezigheid van zuren, zouten, U.V. stralen of gewoonweg de mechanische verbrijzeling.

De arabische gom is een uitstekende beschermingscolloïde ; vandaar dat het dikwijls gebruikt wordt als stabilisator voor emulsies of dispersies en als indikker.

Deze gom wordt in waterachtige oplossingen gebruikt als bindmiddel voor aquarellen en gouaches. Hij wordt eveneens gebruikt als adhesief voor papier en karton. Arabische gom wordt normaal ook gebruikt voor omslagen en postzegels.

Dragantgom

Deze gom is afkomstig van verschillende Astragale-soorten (meer dan 1.600 verschillende soorten) ; het zijn peulgewassen die groeien in Griekenland, Iran, Syrië en in het algemeen in gans Klein-Azië.

De gom is afkomstig van recente wonden op de stengel, maar een groter opbrengst en een betere kwaliteit is mogelijk wanneer men een incisie maakt in de wortel. De gom wordt dan geexsudeerd onder vorm van fijne, bijna bleurloze banden, die drogen in 1 tot 2 dagen. De Astragale heeft een gemiddelde levensduur van 6 jaar en de gomproductie gebeurt slechts tweejaarlijks.

Samenstelling

De gom wordt gevormd door de polymerisatie van L-arabinose, D-xylose, L-fucose en D-galacturoninezuur.

Eigenschappen

De dragantgom biedt de interessante eigenschap om heel visceuse oplossingen te vormen, zelfs aan een lage concentratie.

Het moleculaire gewicht is hoger dan dat van arabische gom :

840.000 en de macromoleculen hebben een langgerekte vorm, 4500 Å

lengte en 19 Å diameter, wat dan de viscositeit verklaart. Deze gom is slechts gedeeltelijk oplosbaar in koud water. Het vormt een gel vanaf een concentratie van 0,5 %. Het kan echter niet verklaard worden dat de oplossingen een maximumviscositeit bereiken na 48 uur aan 40° C. De viscositeit is eveneens afhankelijk van de pH ; zij is optimaal met een pH 8 en lijkt proportioneel met de hoeveelheid methoxygroepen, OCH_3 , die aanwezig zijn in de molecule.

Het is een uitstekende beschermingscolloïde, de dragantgom wordt gebruikt als stabilisator van emulsies en dispersies en als indikmiddel. Deze gom wordt ook gebruikt in de pharmaceutica en cosmetica.

Gom van fruitbomen

Sommige oude recepten vermelden dat deze gom gebruikt werd voor de miniatuur schildering van manuscripten. Het gaat hier waarschijnlijk om de gom van kerselaar, pruimebomen of perzikkenbomen (91). De produktie ervan is onregelmatig, dikwijls weinig en de kleur ervan is bruinachtig en storend.

B. PLANTENSLIJMEN

Zetmeel

Zetmeel is de voornaamste glucidereserve van het plantenrijk. Het komt voor onder de vorm van kleine korreltjes met concentrische lagen en van verschillende grootten en vormen (van 0,005 tot 0,15 mm lengte).

Men vindt het in korrels, granen, schillen, sap, vruchten, enz.

In de handel wordt hiervoor vooral maïs, tarwe, rijst, aardappel, tapioca, marant (arrowroot), bananen, enz. gebruikt.

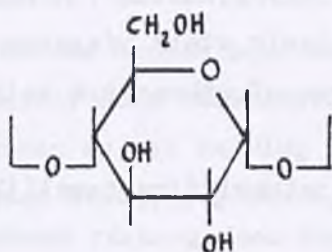
Samenstelling

Zetmeel wordt gevormd door twee polymeren, amylose en amylopectine, waarvan de respektievelijke hoeveelheden sterk verschillen volgens de oorsprong. Zetmeel van rijst bevat weinig amylose (tussen 16 en 17 %),

zetmeel van maïs bevat tussen 22 en 28 % amylose, zetmeel van erwten tussen 34 en 70 % (92).

Amylose is een lineair polymeer van 1,4-anhydroglucose verbonden door α -verbindingen.

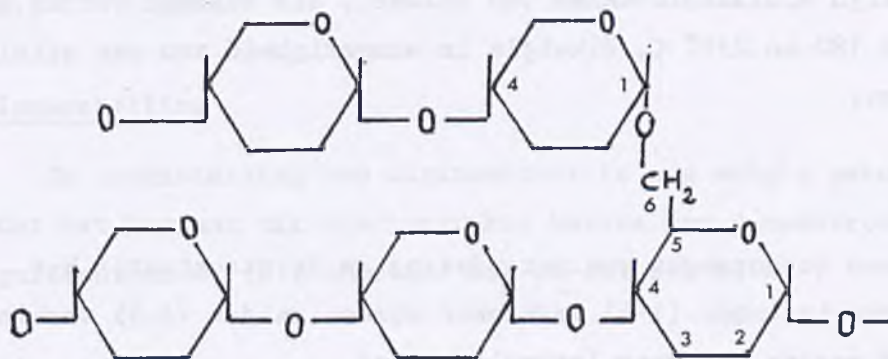
Fig. 32



Het moleculair gewicht varieert tussen 150.000 en 2.400.000.

Amylopectine is een polymeer met talrijke laterale ketens die gevormd worden door lineaire ketens op basis van dezelfde 1,4-anhydroglucose eenheden gebonden aan 1,6- .

Fig. 33



Het moleculair gewicht varieert tussen 1 en 60 miljoen.

Eigenschappen

Amylose en amylopectine hebben verschillende eigenschappen, hun respectievelijke eigenschappen bepalen de eigenschappen van een gegeven zetmeel.

Amylose heeft een structuur in schroefvorm. Het vormt een blauw complex met jodium, waarvan de atomen zich aan de binnenkant van de schroef plaatsen.

Amylopectine of de gedegradeerde vormen van zetmeel vormen met jodium verschillende rode en paarse complexen.

Amylose is weinig stabiel in oplossing, het heeft de neiging om onomkeerbare gels, dit is de "retrogradatie", en heel harde films te vormen. Amylopectine, echter geeft sterk visceuse oplossingen, die stabiel zijn, die niet geleren of omkeerbare gels vormen.

In ieder geval vertonen de zetmeelfilms tamelijk middelmatige mechanische eigenschappen. Ze kunnen week gemaakt worden door ureum, ethanolamine, glycerol of ricinusolie.

Zetmeel wordt gehydrolyseerd in produkten met een lager moleculair gewicht en tenslotte in glucose door zuren en enzymen van het diastase type. Deze hydrolyse doet zich waarschijnlijk voor tijdens het verouderingsproces.

Dextrinen (93)

Dextrinen zijn afbraakprodukten van zetmeel, die bekomen worden door verwarming tussen 180 en 250° C, dikwijls in aanwezigheid van een alkalische of zuurkatalysator.

Samenstelling

Het verwarmen veroorzaakt een verandering in de structuur. Het lijkt dat de verbindingen (1-4) verbroken worden en dat (1-6) verbindingen gevormd worden met meer laterale ketens.

Eigenschappen

De dextrinen bevatten gedeeltelijk nog de eigenschappen van het zetmeel waarvan ze afkomstig zijn.

Ze zijn meestal beter oplosbaar in water dan het oorspronkelijk zetmeel, aangezien het gemiddeld moleculair gewicht lager is en de nieuwe richtingen in de molecule nieuwe groepen atomen loslaten die een rol spelen in de oplosbaarheid.

Bepaalde zetmelen zijn gemakkelijker omzetbaar in dextrinen dan anderen. Zo is aardappelmeel en tapioca gemakkelijker omzetbaar dan tarwe.

De films op basis van tapiocadextrine zijn transparant en glanzend, diegene op basis van graandextrine zijn ondoorzichtiger, waarschijnlijk door een gedeeltelijke retrogradatie.

Om aan het gebrek aan mechanische weerstand van dextrine films te verhelpen, voegt men er soms humectanten aan toe, die de vochtigheid in de lucht weerhouden en het te vlug uitdrogen van de film verhinderen. Hiertoe behoren ureum, D-glucose, sorbitol, glycerol en ethyleenglycol.

Dextrinen zijn vooral papier- en kartonlijmen. Ze worden gebruikt voor het stijven van stoffen.

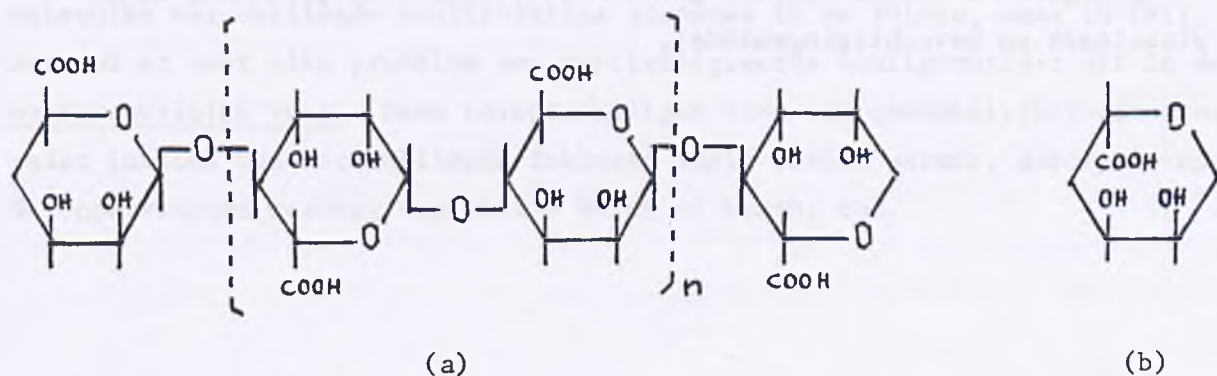
Alginaten

Alginaten zijn substanties die bekomen worden door algen en vooral de reuze varec (*Macrocystis pyrifera*) te behandelen met natriumcarbonaat, volgens de methode van een Engelse scheikundige, E.C.C. Stanford (1837-1896).

Samenstelling

De samenstelling van alginaalzuur is nog weinig gekend. Het schijnt dat het bestaat uit niet-vertakte ketens van D-mannuroninezuur (a) en guluroninezuur (b), ongeveer een 20-tal per keten :

Fig. 34



In de natuur komt alginaatzuur voor onder de vorm van natriumzouten, calcium en magnesiumzouten.

Eigenschappen

De alginaten leveren aan een gelijk moleculair gewicht, visceusere oplossingen dan sommige polymeren, waarschijnlijk ligt de oorzaak in de starheid van hun ketens.

Alginaatzuur is onoplosbaar in water. Het is oplosbaar wanneer er een alkali toegevoegd wordt. Alginaten in oplossing zijn poly-electrolyten met een negatieve lading.

Alginaten van bivalente metalen zijn onoplosbaar in water : men kan ze dus doen neerslaan door toevoeging van de gepaste zouten (loodnitraat) bij alkalische alginaatoplossingen. Tijdens het neerslaan hebben de ketens de neiging om zich parallel te richten.

Het onoplosbaar alginaat kan dus vezels vormen. De calciumalginaat draden worden gebruikt als draden voor tijdelijk gebruik : men kan ze gemakkelijk verwijderen door ze te wassen in een oplossing verdund met natriumcarbonaat.

Wanneer de neerslagvoorwaarden niet toelaten dat de ketens zich parallel gaan richten, wordt een gel gevormd met een hoog watergehalte. Men gebruikt alginaten als indikmiddelen, namelijk als drukpasta voor stoffen. Ze weerhouden de kleurstoffen op de zone die moet bedrukt worden, tot wanneer deze gefixeerd is op de vezel. Zo vermijdt men uitkladding en vage omtrekken. Hiervoor wordt natriumalginaat gebruikt, omdat het gemakkelijk weggewassen kan worden nadat de kleurstof gefixeerd is.

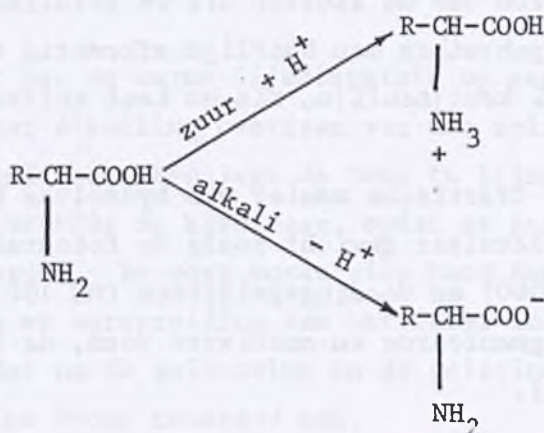
De alginaten dienen ook als gelmiddelen, filmvormingsmiddel, ionenwisselaars en bevochtigingsmiddel.



III. PROTIDEN of ALBUMINOIDE STOFFEN

De proteïnen zijn één van de belangrijkste stoffen in levende cellen. Zij liggen aan de basis van het verschijnsel leven en men vindt ze bijna in alle dierlijke weefsels, slijmvliezen, huid, haar, nagels, maar ook in stoffen zoals hormonen, enzymen en antistoffen, enz.

Ze worden gevormd door aaneenschakeling van aminezuren waarvan de algemene formule de volgende is:



Daar ze zowel een zuurfunctie hebben COOH als een basefunctie NH_2 (amine), noemt men ze amphoteren. Men noemt pH isoelectrisch voor de pH waarvoor er evenveel positieve ladingen (NH_3^+) als negatieve ladingen zijn (COO^-).

Er bestaan 22 verschillende aminezuren in de natuur. Hun positie en aantal in de proteïnemolecule worden genetisch bepaald en de eigenschappen van de proteïne zijn hiervan afhankelijk (95).

De verbinding CO-NH wordt peptidische verbinding genoemd. Het is een starre verbinding, in tegenstelling tot de C-NH en C-CO verbindingen, die kunnen draaien. Dank zijn die rotatiebewegingen, kunnen de proteïnemoleculen verschillende configuraties aannemen in de ruimte, maar in feite bestaat er voor elke proteïne een gepriviligieerde configuratie : dit is de oorspronkelijke vorm. Deze oorspronkelijke bouw kan gemakkelijk veranderen onder invloed van verschillende factoren zoals licht, warmte, adsorptie op de oppervlakken, werking van sterke zuren of basen, enz.

Deze denaturatie gaat gepaard met een vermindering van de oplosbaarheid en ook dikwijls een coagulatie. Het verlies aan oplosbaarheid tijdens het verouderen biedt een garantie qua conservatie voor schilderijen met een proteïnebindmiddel.

Gelatine en dierlijke lijm

Samenstelling

Collageen, de voornaamste proteïne in huid, beenderen en pezen van zoogdieren, is de enige bron van de stoffen die we gelatine en dierlijke lijm noemen. Vroeger gebruikte men huidlijm afkomstig van snippers van perkament en later ook konijnenlijm, die nu heel zeldzaam is.

Volgens de min of meer drastische manier van hydrolyse bekomt men gelatinen met een hoog moleculair gewicht zoals de fotografische gelatinen (MG 150.000 tot 50.000) en voedingsgelatinen (MG 100.000 tot 20.000) of in sterk gefragmenteerde en onzuivere vorm, de dierlijke lijmen (MG 40.000 tot 10.000).

Het verschil berust vooral op een onderscheid in de grootte van de molecule en een verschil in zuiverheid. Analytisch, vindt men precies dezelfde aminezuren en de twee gevallen.

De samenstelling van de gelatine onderscheidt zich door sterke verhouding van glycine, proline en hydroxyproline.

Eigenschappen

De moleculen van gelatine zijn lang en flexibel. In oplossing nemen ze een schroeflijnvormige gedaante aan. Deze vorm van de moleculen is waarschijnlijk verantwoordelijk voor één van de voornaamste eigenschappen van gelatine : het gemakkelijk en omkeerbaar overgaan van een visceuse oplossing, de sol, naar een vaste toestand, de gel, onder invloed van gewone afkoeling.

De gelvorming zou te wijten zijn aan de aantrekkingskrachten van een beperkt aantal weinig gehinderd stellingen, waardoor de kettingen dichter bij elkaar kunnen gaan liggen.

Opdat er voldoende stellingen zouden zijn, moet het moleculair gewicht tenminste 20.000 bereiken.

Gelatine is zwelbaar in koud water. Boven de 30° C, gaat het over in een oplossing. Om een dispersie te bereiden, is het aan te bevelen de vaste lijm te laten zwellen in koud water (15 tot 50 min. voor lijm in poeder, 2 uren voor lijm in parels). Dan verwarmen, bij voorkeur in een warmwaterbad en moet men er op letten de 60° C niet te overschrijden. Elk oppervlak dat met water bevochtigd kan worden, kan men met dierlijke lijm lijmen (96).

Wanneer men de warme lijmdispersie op een oppervlak aanbrengt, zal het door afkoeling overgaan van een sol in gel via een intermediaire kleeffase. Men legt de twee te lijmen oppervlakken op elkaar, bij voorkeur vóór de kleeffase, opdat er geen goede continue film zou gevormd worden. De voeg wordt vlug hard dankzij twee verschijnselen : gelvorming en verspreiding van het water in de dragers. Het drogen duurt verder na de gelvorming en de gelatine neemt tenslotte haar oorspronkelijke droge toestand aan.

De samentrekking van de lijm tijdens het drogen is dus proportioneel met de hoeveelheid water gebruikt in de dispersie.

Het kleefvermogen van gelatine is slechts gedeeltelijk te wijten aan de mechanische bevestiging. De specifieke interacties (zie blz. 38) zijn heel belangrijk en zelfs in een sterk poreus materiaal zoals hout. Men heeft inderdaad aangetoond (97), dat de dierlijke lijm opkroop langs de celwanden en tijdens het drogen holle buisjes vormde en zich aanpaste aan de interne vormen van de poriën.

Het is mogelijk lagen dierlijke lijm te bereiden die lijmend zijn, wanneer men ze herbevochtigd : dit wordt toegepast voor de banden bruin gelijmd papier. Het volstaat de warme oplossing te drogen. We hebben inderdaad gezien dat het koude drogen via een kleeffase verloopt en er een gel gevormd wordt. Wanneer men terug bevochtigd met koud water, wordt de gel opnieuw gevormd zonder de tussenliggende lijmfase, omdat de verbindingen die verantwoordelijk zijn voor de gelstructuur blijven bestaan in de droge film.

Wanneer echter het drogen gebeurd terwijl de oplossing nog warm is, vormt deze een glasachtige film vooraleer de moleculen de tijd hadden om de gel-structuur aan te nemen. Bij het herbevochtigen, wordt er opnieuw een visceuse oplossing gevormd en de normale gelvorming volgt via een lijmfase.

De viscositeit van de dispersies varieert sterk volgens de pH voor eenzelfde concentratie. Dit verschijnsel houdt zeker en vast verband met de ionenafstotingen die wikkelingen of ontwikkelingen van de moleculen kunnen veroorzaken. De minimumviscositeit werd genoteerd bij een isoelectrische pH, pH 4.5 - 5 (zie blz. 67). Deze eigenschap levert een voordeel op bij het hechten van schilderijen waarbij een gemakkelijke doordringing van de lijm onder de schilfers vereist is. Men past de pH aan met behulp van azijnzuur.

Bepaalde toepassingen vereisen een toevoeging van weekmakers (glycerine, sorbitol, honing), beschermingsmiddel (boorzuur, β -naphthol, zinksulfaat), insolubilatiemiddelen (formaldehyde, kaliumbichromaat in aanwezigheid van licht, ...).

Vislijm (99)

Vislijm wordt bekomen door extractie met warm water, dat licht zuur is uit huiden en andere afval van vissen en eveneens uit de graten.

Samenstelling

De bekomen gelatine verschilt licht van die afkomstig van zoogdieren. Men noteert enkele verschillen in de verhouding serine, threonine, methionine en hydroxyproline (100).

Eigenschappen

Wegens het laag moleculair gewicht vormt visgelatine geen gel.

De films zijn gevoelig aan water en weinig sterk.

Kaseïne (101)

Kaseïne wordt bekomen uit de neerslag van afgeroomde melk door toevoeging van een zuur (zwavelzuur, hydrochloorzuur of lactisch zuur). De produkten in de handel bevatten dikwijls een reeks onzuiverheden, boter (0,1 tot 3 %), zuren (0 tot 3 %), lactose (0 tot 4 %). Ze zijn nadelig voor het kleefvermogen.

Samenstelling

Kaseïne is een mengeling van proteïnen (α , β en γ kaseïnen) die fosfor bevatten (0,8 %). Het moleculair gewicht varieert tussen 75.000 en 375.000.

Eigenschappen

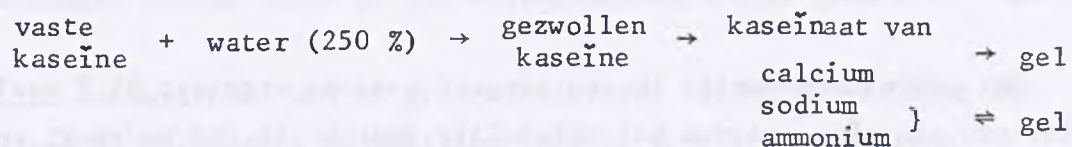
Kaseïne is bijna onoplosbaar aan de isoelektrische pH, 4,6 . Om oplosbaar te worden, wordt een basis met pH 9 tot 13 toegevoegd : om een kaseïnaat te vormen.

Wanneer men ammoniak of NAOH gebruikt, bekomt men een droge substantie die gevoelig is aan water, maar de oplossing blijft bruikbaar gedurende verschillende uren.

Met kalk wordt de weerstand tegen water verbeterd, maar de lijm moet binnen de 2 uren gebruikt worden.

De film wordt eveneens minder gevoelig aan water door toevoeging van formaldehyde of koperchlor.

De filmvorming kan op de volgende manier geschematiseerd worden :



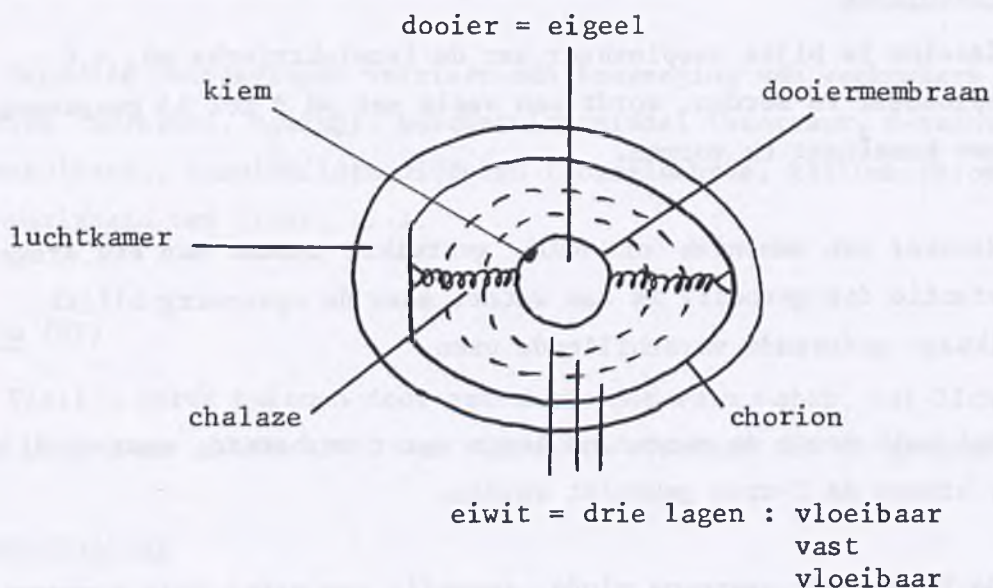
Wanneer het water in dragers verwijderd is door verdamping of diffusie, droogt de gel in een harde en broze film (102). Men kan de soepelheid verbeteren door toevoeging van glycerine, glucose, agar-

agar of dimethyl-glycolphtalaat. De gebruikelijke beschermingsmiddelen zijn natriumphenyl-phenolaat of chloorphenols.

Kaseïne wordt dikwijls gebruikt als beschermingscolloïde (zie blz. 11) in emulsies. Een gebruikelijke formulering is een mengsel van kalkresinaat + drogende olie + een in een alkali oplosbaar gemaakte kaseïne. Deze schilderijen zijn mat en poreus, zij laten de vochtigheid rondgaan. Kaseïne wordt eveneens gebruikt als timmermanslijm en voor het afwerken van fresco's wanneer de mortel te droog is voor het werk.

Eiwit

Fig. 35



Samenstelling

Eiwit bevat bijna 87 % water, een kleine hoeveelheid polysacchariden (ongeveer 2 %) + 12 % proteïnen.

Het proteïnegedeelte is een mengsel waarvan ongeveer 65 % ovalbumine is, een proteïne waarvan het moleculair gewicht 44.000 bedraagt en waarvan de moleculen bijna sferisch zijn (22 Å diameter). De andere proteïnen zijn, mucine (2 %), rijk aan koolhydraten, globuline (6 %), lysosyme (3 %), conalbumine (9 tot 17 %) en ovomucoïde (9 tot 14 %).

Om die proteïnen te verkrijgen, wordt het eiwit geklopt zodat de membranen doorbroken worden. De vloeistof, ontdaan van de vaste residus, wordt gebruikt als filmvormende substantie.

Eigenschappen

De film van eiwit is heel broos en daarom moet er een weekmaker aan toegevoegd worden, zoals bv. glycerine. Het eiwit bevat alle gebruikelijke aminozuren, waardoor het één van de beste voedingswaarden is in proteïnenvoeding. Alleen lactalbumine van kan het op dit punt evenaren.

Eigeel

Samenstelling

Eigeel is een emulsie bestaande uit meer dan 51 % water, 17 tot 38 % lipiden, 15 % proteïnen : livetine en phosvitine, en een phospholipide : lecitine (22 % fosfor), dat opmerkelijke grensvlakactieve eigenschappen bevat.

De gele kleur is te wijten aan carotenoïde kleurstoffen : luteïne en zeaxanthine.

De samenstelling qua aminozuren lijkt sterk op die van eiwit, zodat het moeilijk is om het door analyse te onderscheiden van het proteïnegedeelte.

Eigenschappen

De lipiden in de vitellus zijn niet-siccatief. Zij kunnen dus gebruikt worden als weekmakers, maar ze moeten heel zorgvuldig gedoseerd worden omdat ze het vastworden van oliën stoort.

De aanwezigheid van de grensvlakactieve lecithine verleent aan eigeel de eigenschap om emulsies (mayonaise) te stabiliseren.

TEMPERAS - WATERVERVEN

De termen tempera en waterverf worden dikwijls verward en er heerst bovendien meer en meer verwarring over hun respektievelijke definitie.

M. Havel (103) bedoelt net als Doerner (106) met de term tempera elke emulsie waarin pigmenten gesuspendeerd zijn, onafhankelijk van de samenstelling van de emulsie : de disperserende fase (zie blz. 6) kan zowel ei, kaseïne als polysaccharide gom zijn, ..., de gedisperseerde fase, siccatieve oliën, harsen, wassen, ..., en omgekeerd. Ter herinnering : het is de externe of disperserende fase die de aard van het geheel determineert.

A. P. Laurie (104) geeft de volgende definitie : "When I write of a tempera medium, I mean a medium in which the binding material is mixed with or dissolved in water, such as gum size, and white and yolk of egg".

D. V. Thompson (105) bereidt zijn "tempera" door eigeel te vermengen met 1 tot 2 soeplepels water.

Sommige spreken over waterverf (in het Engels distemper) (106) in verband met verven met een proteïne bindmiddel, dierlijke lijm of ei, maar dit is niet algemeen aanvaard.

Men moet dus met grote omzichtigheid deze termen interpreteren, die volgens de auteurs dikwijls verschillende materialen aanduiden (117).

Talrijke analytische studies zowel op het K.I.K. (107, 108, 109, 110) als in het buitenland (111, 112, 91 ; 113, 114, 115, 79, 89, ...) trachten al sinds jaren de materialen die door de oude meesters gebruikt werden te bepalen.

In de litteratuur vinden we talrijke recepten over emulsies (zie blz. 6), in de volgende geven we enkele voorbeelden :

Emulsierecepten

Externe of interne fase	Grensvlak-aktief, beschermings-colloïde	Interne of externe fase	Opmerkingen	Réf.
water + eiwit 1 ℓ 200 g		olie	facultatief : + alum. 2,5 %	(106)
		hars damar-mastic	weinig gemakkelijk	
water + eigeel ($\frac{1}{2}$ schaal) 1		olie ($\frac{1}{2}$ schaal)		(116)
water + eigeel 2 vol 1 vol		olie of vernis mastic 1 vol		(105)
azijn + eigeel 2 vol 1 vol		lijnolie	azijn : gevaarlijk voor sommige pigmenten	(117)
water + eigeel 2 vol 1 vol		Venetiaanse terpentijn	middelmatig	(105)
2 vol 1 vol		was + ter- pentijn	schilderen van bloemen	(105)
water + heel ei 2 vol 1 vol		olie	men voegt eerst olie bij dan water	(106)
		lijnolie + damar ($\frac{1}{3}$ - $\frac{2}{3}$) of ($\frac{3}{4}$ - $\frac{1}{4}$)		(106)
azijn + ei 2 vol 1 vol		lijnolie of papaverolie : 1 vol		(117)
water + ei $\frac{1}{2}$ gew. $\frac{1}{4}$ gew.		vette vernis $\frac{1}{4}$ gew.	+ een weinig was	(116)
azijn + eieren $\frac{1}{2}$ ℓ 50	zwarte zeep 1 schaal + $\frac{1}{2}$ ℓ lauw water	$\frac{3}{8}$ olie + $\frac{1}{8}$ terpentijn		(116)

Externe of interne fase	Grensvlak-aktief, beschermings-colloïde	Interne of externe fase	Opmerkingen	Ref.
water + ei 350 ml 200 ml		drogende olie 100 ml + terpentijn 100 ml	+ 10 ml azijn Men voegt het laatst water bij	(117)
water + ei 2 delen 2 delen		lijnolie : 1 deel copal of mast. 1 deel	water bijvoe- gen voor ge- bruik	(117)
water + dierlijke lijm		gekookte olie (lood) + terpentijn		(118)
water + dierlijke lijm	eigeel	olie		(117)
water + kaseïne $\frac{1}{4}$ 250 ml + 10 g ammonium carbonaat		olie harsen stand oil papaverolie aspic zeep van was	vergeeld	(106)
water + kaseïne 100 g 20 g + 10 ml ammoniak		olieachtige vernis	zeer handel- baar	(119)
water + ara- bische gom 2 delen 1 deel		olie tot 6 delen	matte schijn	(106)
water + dragant- gom (idem)		idem	idem	(106)
water + roggelijm		vette vernis		(118)
water + kerse- boomgom of + ara- bische gom		olie gekookt 1 h aan 240°C + 5 % litharge (lijnolie of notenolie in geringe dosis)	glanzend maar gevoelig aan water	(118)

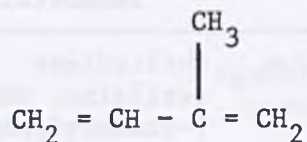
In die recepten is het soms moeilijk te bepalen welke de externe en welke de interne fase is. Een eenvoudig middel is één van de twee fasen toe te voegen, daar men weet dat toevoeging van de interne fase een emulsie verdikt, terwijl de toevoeging van de externe fase ze vloeibaar maakt. Daar het bovendien de externe fase is die de aard van de emulsie bepaalt, zal deze vet of mager zijn naargelang de externe fase olieachtig of waterachtig is.

Altijd al hebben de emulsies de interesse opgewekt van schilders. Het is inderdaad aantrekkelijk om de kwaliteiten van de twee types bindmiddel, olieachtig en waterachtig trachten te associëren. Velen zien hierin zelfs het principe van het beruchte bindmiddel van de Vlaamse Primitieven.

IV. TERPENEN of HARSEN (120, 121, 122)

De terpeenharsen zijn één van de meest verspreide natuurlijke substanties in het plantenrijk.

Alhoewel ze heel verschillende mengsels vormen, harsen, balsems, oliën, kunnen deze substanties beschouwd worden als afkomstig van één eenheid, isopreen :



Volgens het aantal isopreen-eenheden in de moleculen, worden de terpeensubstanties onderverdeeld in :

- A. Monoterpenen : 2 isoprenen (terpentijnolie, lavendelolie, rozenolie, aspicolie, enz.)
- B. Sesquiterpenen : 3 isoprenen (terpentijnolie, vetiver, bergamot, patchouli, citroenolie, shellac, enz.)
- C. Diterpenen : 4 isoprenen (colofonium, sandarak, copal, enz.)
- D. Triterpenen : 6 isoprenen (mastic, damar, elemi, enz.)
- E. Rubber : n isoprenen.

Net als de polysaccharide goms (zie blz. 58), lijken de terpeen-
harsen voornamelijk ook de wonden van bepaalde boomsoorten op de vullen.
De mono- en sesquiterpenen zijn vloeibaar en worden dikwijls als oplosmid-
delen gebruikt voor di- en triterpenen in visceuse mengsels afkomstig van
de wonden.

De samenstelling van de harsachtige substanties is altijd heel
complex. De aard van de bodem, het klimaat, kunnen verschillen veroor-
zaakt eveneens enorme veranderingen. Zoals Mills en White (123) omlangs
geschreven hebben, kan men door de bestendigheid van bepaalde constituan-
ten, kenmerken vastleggen.

Zo werden de twee soorten constituenten van vaste harsen, de di-
en triterpenen tot nu toe nooit samen aangetroffen. De diterpenen zijn
vooral afkomstig van naaldbomen en van de orde van de peulgewassen, de
Caesalpinia.

De triterpenen zijn vooral afkomstig van de Angiospermen.

In onderstaande tabel geven wij een overzicht van de samenstel-
lingen, die Mills en White aangetoond hebben :

Kernschetsing van de harsen volgens Mills en White (123)

Orde-klasse	Familie	Soort	Samenstellingen
Coniferen	Pinaceae	Pinus Haploxyton (Den)	Abiëtadiene zuren (abiëtine, dehydroabiët. 7-oxodehydroabiëtine)
			pimaradiene zuren (weinig)
			thunbergeen
		Pinus Diploxyton	abiëtadiene zuren en pimaradiene zuren (minder)
		Picea Abies (epicea)	Waarschijnlijk gelijkend op de dennen

Orde-klasse	Familie	Soort	Samenstellingen
		Abies (spar)	abiëtadiene zuren pimaradiene zuren abiënol : drogend
		Larix (lork)	abiëtadiene zuren pimaradiene zuren manool larixyl acetaat : 30 % in Venetiaanse terpentijn
		Pseudotsuga (Douglas)	abiëtadiene zuren pimaradiene zuren thunbergeen thunbergol (onstabiel)
	Cupres- saceae	(Cypres- jeneverboom)	± geen abiëtadiene zuren pimaradiene zuren (sandara- copimarine zuur)
			labdaan : communine zuur totarol - ferruginol = phenols
	Arauca- riaceae	Agathis dammar (Manilla copal)	sandaracopimarine zuur gepolymeriseerd communine zuur agathine zuur
		Agathis (Kauri copal)	sandaracopimarine zuur gepolymeriseerd communine zuur communine zuur + gecopoly- meriseerd communol abiëtine zuur
		Agathis australis	sandaracopimarine zuur gepolymeriseerd communine zuur agathine zuur abiëtine zuur neoabiëtine zuur
		Araucaria	labdaan
Leguminosen (Angio- spermen)	Cesalpi- niaceae	Copaifera (copaïers)	labdanen geen abiëtaat noch pimaraat ozine zuur
		Hymenaea (copaliers)	

Orde-klasse	Familie	Soort	Samenstellingen
(Angiospermen) Guttiferalen	Diptero- carpaceae	Dipterocarpus (damar)	damaraat soms oleaan en ursaan
Terebinthalen	Anacar- diaceae	Pistacia lentis- cus (mastiek)	euphaan oleanine zuur)
	Burse- raceae	Commiphora (myrrha)	
		Boswellia (wierrook)	
		Canarium luzoni- cum (elemi)	α en β amyrine euphaan

A. en B. MONO- en SESQUITERPENEN

Terpentijnolie

Wordt bekomen door het wegdrijven met stoom van de secreties van de Pinus. Het soortelijk gewicht varieert tussen 0,860 en 0,875 ; de brekingsindex tussen 1,465 en 1,483. Het kookpunt ligt tussen 150 en 180° C. Het lost de meeste terpeenarsen op, de oliën, zelfs de gepolymeriseerde en de metaalzepen die gebruikt worden als siccatieven (124).

Spijkolie (125)

Wordt getrokken uit de bloemen van de grote lavendel (*Lavendula latifolia* of *spica*). Zoals terpentijn lost het de terpeenarsen en oliën op.

A. B. en C. MONO-, SESQUI- en DITERPENEN

Venetiaanse terpentijn

Is afkomstig van een lork (*Larix decidua*), die groeit in het gebergte van Centraal Europa.

Het hars bevindt zich in het hart van de boomstam en niet aan de buitenkant : men moet dus heel diep boren om het af te tappen. De opening wordt afgesloten aan de oppervlakte en men laat het hars samenkomen

gedurende de zomermaanden en afgeschut tegen de lucht.

Dit hars werd in de 18de en 19de eeuw veelvuldig gebruikt.

Strasburg terpentijn

Is afkomstig van dennebomen (*Abies excelsa* of *pectinata*). De harskanaaltjes liggen aan de oppervlakte, waardoor het hars onmiddellijk afgetapt kan worden.

Vermelden we nog Bordeaux terpentijn, getrokken uit de *Pinus maritima* en waarvan de Bourgognepek het min of meer gepyrolyseerd residu is ; de Juraterpentijn, afkomstig van de *Picea Vulgaris* of rode pijnboom ; de Canadabalsem gewonnen uit een Canadeese den, *Abies balsamea* Mill. De stam is bedekt met blazen waarin het hars zit.

Eigenschappen

Al deze oliën en oliehoudende harsen bevatten naast vluchtige bestanddelen die vlug verdwijnen tijdens de filmvorming ook een reeks substanties die min of meer visceus zijn en waarvan de verharding bekomen worden met diegene die een rol spelen bij het drogen van lijnolie (zie blz. 23). Dit procédé verloopt langzaam ; daardoor blijft de film lang kleverig.

Bovendien ontstaan er door de oxydatiereakties gekleurde producten en daardoor verbruinen deze materies sterk tijdens het verouderingsproces.

C. DITERPENEN

Colofonium

Colofonium is meestal afkomstig van dennesecreties. Maar ook andere plantensoorten leveren colofonium : de sparren, epiceas, en lorken, dus d.w.z. de meeste van de Pinaceën (zie tabel).

Volgens de extractiemethode, worden er 3 soorten colofonium onderscheiden : harsdruppelcolofonium, houtcolofonium en tall oil-colofonium.

Harsdruppelcolofonium

Harsdruppel is een secretie van de den om een wonde te vullen. De componenten lijmen de houtvezels en bevatten bacteriënwerende eigenschappen (ferruginol, podocarpisch zuur, ...) (126).

Harsdruppel is een mengsel van colofonium (68 tot 72 %), terpentijn (22 tot 24 %) en water (5 tot 10 %). Nadat men het aantal keer gedecanteerd en gefilterd heeft om de minerale en plantaardige onzuiverheden te verwijderen, gaat men over tot stoomdestillatie of vacuümdestillatie in recipiënten in roestvrij staal, om het colofonium af te scheiden van de terpentijn. Elke oververhitting moet vermeden worden omdat die produkten gemakkelijk oxyderen en polymeriseren, wat dan leidt tot sterk gekleurde harsen.

Houtcolofonium

Deze techniek werd vooral ontwikkeld door de Amerikanen. De stronken van de dennen worden behandeld met een benzeenhoudend oplosmiddel. Daar dit op grote schaal toegepast wordt, is de prijs veel lager dan die van harsdruppelcolofonium.

Tall oilcolofonium

Tall oil is een bijprodukt van de cellulose fabricatie op basis van dennehout. Het bevat ongeveer 54 % harszuren, maar ook onverzadigde vetzuren (50 %) die afgescheiden moeten worden.

Samenstelling

Hiervoor geldt ook de tabel op blz. 78. Verder zullen we alleen enkele opmerkingen vermelden.

Vers colofonium bevat bijna 95 % harszuren, die volgens hun oxydatiegevoeligheid in drie groepen kunnen onderverdeeld worden :

- a) De zuren die dubbele geconjugeerde bindingen bevatten, die heel gevoelig zijn aan oxydatie, de abiëtdinezuren (abiëtienzuur, neoabiëtienzuur, levopimarine en palustrine), 60 %.
- b) De zuren die dubbele niet geconjugeerde bindingen bevatten, die minder gevoelig zijn aan oxydatie, de pimaradiene zuren (dextropimarinezuren en isodextropimarinezuren), 20 tot 25 %.

c) Een groep zuren die weinig gevoelig zijn aan oxydatie, dehydroabiëtinezuren, dihydroabiëtine en tetrahydroabiëtine, 5 tot 10 %.

De posities van de dubbele geconjugeerde bindingen zijn interconverteibel. Onder invloed van warmte, wordt er een mengsel gevormd waarin het stabielere abiëtinezuur domineert en het levopimarinezuur bijna volledig ontbreekt.

Het dehydroabiëtinezuur probeert te stijgen tijdens het verouderingsproces wegens de deshydrogeneringen die deel uitmaken van de oxydatiereakties. Het wordt dan geoxydeerd in 7-oxodehydroabiëtinezuur. Deze twee verbindingen overheersen dus in oude harsen.

Eigenschappen

Colofonium vertoont een reeks fouten, waardoor het gebruik ervan voor de fabricatie van tijdelijk en goedkope vernissen beperkt wordt.

Het heeft een laag smeltpunt, waardoor het kleverig wordt bij gewone zonnewarmte.

Door de grote gevoeligheid aan oxydatie verbruint het vlug en verkrijt het.

Door de hoge zuurtegraad is het gevaarlijk voor de basische pigmenten en voor de cellulosevezels.

Doordat het solventen vasthoudt, wordt het drogen van films hierdoor bemoeilijkt en blijven ze lang kleverig.

Sandarak

Het sandarakhars is afkomstig van kleine naaldbomen van de orde van de Cupressaci (zie tabel) die in Noord-Afrika groeien (*Tetraclinis articulata*), langs de Middellandse Zee (*Juniperus communis*, *J. Phoenica*, *J. thurifera*) en in Australië (*Callitris quadrivalvis*, *Q. columellaris*) dus cypressen en ceders.

Het hars bevindt zich op de boomstam onder de vorm van kleine transparente druppeltjes. De harsstroom wordt verhoogt door inciesies te maken in de stam. De materie die men op die manier bekomt vormt langwerpige, glanzende en zachtgele druppels.

Een minderwaardige kwaliteit wordt gevormd door de harsdruppels die zich opstapelen aan de voet van de boom. Deze kwaliteit die heel wat onzuiverheden bevat, heeft een veel donkere kleur.

Samenstelling

Zie tabel. Noteer de afwezigheid van abiëtadiene zuren. Onder de pimaradiene zuren is het het sandaracopimarinezuur dat de overvloedigste stof blijft na veroudering.

Eigenschappen

Het hars vertoont ongeveer dezelfde fouten als het colofonium, maar heeft minder de neiging om bruin te worden.

Het wordt dikwijls vermengd met Venitiaans terpentijn om het krijten te vermijden. De films met sandarak zijn hard en glanzend. Vroeger werd het dikwijls gebruikt op metalen.

Copals

De term duidt een reeks harsen aan van verschillende oorsprong, en waarvan de hardste de fossielharsen zijn, die soms afkomstig zijn van nu verdwenen plantensoorten. De grootste hoeveelheden komen van de Araucaria (naaldbomen) en Cesalpinia (peulgewassen).

De term copal is waarschijnlijk van Mexicaanse oorsprong, maar het wordt geogst in verschillende werelddelen : in Zuid-Amerika (Copal Demerara, Para, Locust gum, Braziliaanse copal), in Oost-Afrika (Copals Zanzibar, Lindi, Tanganika, Madagascar, Inhambane), in West-Afrika (Congo Copal, Sierra Leone, Benin, Accra, Angola, Loango, Benguela, Gabon, Cameroun), in Nieuw-Zeeland (Copal Kauri), in Oost-Indië (Copal

Malaya, Pontianak, Filippijnen, Sumatra, Borneo) en in Manilla (Copal Manilla).

Samenstelling

Zie tabel.

Eigenschappen

De meeste copals hebben een hoog smeltpunt. Ze zijn onoplosbaar in heel wat solventen en oliën. Ze moeten een pyrolyse ondergaan (smeltpunt aan $\pm 320^{\circ}$ C) om oplosbaar te worden. Het hars verliest dan ongeveer 20 % van zijn gewicht en ondergaat een decarboxylering, waardoor het minder zuur maar sterker gekleurd wordt. Dan is het oplosbaar in oliën en in terpentijn.

We vermelden nu enkele formules voor olievernissen, die vroeger werden gebruikt (127) :

a) Magere vernis, 0,75 tot 2 keer vet (H/R = 0,75 tot 2)

Congo Copal	33
Lijnstand oil	24
Loodresinaat	0,75
Cobalt	0,25
Terpentijnolie	42

Deze vernis werd gebruikt als stopvernissen, droog in 3 uren, hard in 5 uren.

b) Olievernissen, 1,5 tot 3 keer vet

Madagascar Copal	25
Lijnolie	27
Loodlinoleaat	0,5
Cobaltlinoleaat	0,2
Terpentijnolie	39,5

Eindvernissen, droog in 4 uren, hard in 8 uren.

De Zanzibar en de Madagascar copals geven heer harde, sterk glanzende en duurzame films, die grote hoeveelheden olie kunnen opnemen. Ze werden veel gebruikt als buitenvernissen en voor boten.

De Congo copal, die een heel harde variëteit is, verving dikwijls de twee vorige, omdat hij goedkoper was en toch nog een vernis van goede kwaliteit opleverde. Zijn sterke zuurgraad veroorzaakt echter een storende verdikking met de basische pigmenten.

De varieëteit Congo copal, half-hard, werd gebruikt als binnenvernis : voor plankenvloeren, meubels, speelgoed, enz.

De Manillagom levert, na verhitting een substantie op die in tegenstelling tot de vorige variëteiten oplosbaar is in alcohol. Er kunnen slechts kleine hoeveelheden olie aan toegevoegd worden, waardoor hij alleen binnenshuis kan gebruikt worden in alcoholvernissen.

De Manilla- en de Pontianakharsen leveren produkten op die heel goed oplosbaar zijn in alcohol. Ze zijn interessant wegens de soepelheid van de gevormde films.

D. TRITERPENEN

Damars of dammars

Deze harsen zijn afkomstig van bomen van de familie van de Dipterocarpaceën (Angiospermes) (zie tabel), die groeien van Nieuw-Zeeland tot de Filippijnen, maar vooral op de Indonesische eilanden.

Sommige harsen zijn versteend en heel hard. De meest gebruikte variëteiten worden bekomen door incisies in de boomstam, maar de oogst is dikwijls heel moeilijk. Men moet inderdaad soms 50 jaren wachten vooraleer de boom voldoende produceert ; bovendien wordt hij steeds meer gevoeliger voor aantasting door insecten en moet hij opgezocht worden tussen de andere bomen.

Het hars komt voor onder de vorm van afgeronde massa's met een bleek gele kleur. Volgens de grootte van de stukken wordt het onderverdeeld in kwaliteit A, B, C, D, E en F. De A kwaliteit vertoont stukken die zo groot zijn als een duivenei, E kleine korreltjes en F stofdeeltjes.

Samenstelling

Zie tabel.

Eigenschappen

Zoals de meeste triterpeenharsen, leveren de dammars goede vernissen op, die gebruikt werden voor schilderijen wegens hun goede oplosbaarheid in organische solventen en omdat ze minder vergelen dan de andere diterpeenharsen.

Dammarharsen zijn oplosbaar in white spirit, in aromatische solventen en in terpentijn. Het is wenselijk om deze harsen op te lossen in lauwe oplosmiddelen, omdat de aldus bekomen vernis transparanter is dan in koude solventen : dit zijn de kristalvernissen.

Door toevoeging van een alcohol veroorzaakt men het neerslaan van een wasachtig residu, 15 tot 20 % .

Dammar is heel interessant wegens zijn uitstekende adhesiviteit. Daarom wordt het dikwijls vermengd met was, om er het kleefvermogen van te verbeteren.

In verhouding tot de andere natuurlijke harsen, heeft dammar ook een lage zuurheidsgraad. Het levert dus geen gevaar op voor de basische pigmenten en voor lijndoeken ; dit is dus nog een bijkomende reden om dit hars te gebruiken in de bereiding van harswas mengsels voor het herdoeken.

Dammar geeft echter zachte films, die weinig weerstand bieden en die licht de neiging hebben tot kleven. Tijdens het verouderingsproces vergeeld de film en wordt hij minder oplosbaar.

Mastik

Het mastikhars is afkomstig van een andere familie van de angiospermen (bedektzadigde planten), de Anacardiaceën, voornamelijk de Pistacia lentiscus (mastikboom) die groeit langs de Middellandse zee.

De voornaamste produkten is het eiland Chios, waar men het al sedert de Oudheid gebruikt.

Samenstelling

Nog weinig gekend (zie table).

Eigenschappen

Het mastikhars is oplosbaar in aromatische koolwaterstoffen. Net zoals bij dammar, veroorzaakt een toegevoegd alcohol het neerslaan van wassen, ongeveer 15 tot 20 %.

De films zijn glanzend en soepel, maar ze zijn niet voldoende hard.

Elemi

Een derde groep angiospermen, de Burseraceën, leveren een reeks balsems en een aantal geurende zachte harsen op ; vooral de elemi afkomstig van verschillende *Canarium* (*commune*, *luzonicum*, ...) verspreid over verschillende gebieden in Afrika, Mexico, Brazilië, Manilla, enz.

Samenstelling

Naast triterpeenderivaten (zie tabel) vindt men in elemi meer vluchtige derivaten, die verantwoordelijk zijn voor de geur, sesquiterpenen zoals elemol en elemicine.

Eigenschappen

Elemi is oplosbaar in aromatische koolwaterstoffen en in alcohol. Het wordt gebruikt als weekmaker en het verleent aan films een goed hechtvermogen en glans.

IVbis. NIET (uitsluitend) TERPEENHARSEN

In dit hoofdstuk behandelen we een diverse reeks zachte en harde harsen, die niet altijd terpenen bevatten.

Benzoëhars

Het is een balsem afkomstig van de Benzoëstorax (familie : Styra-

ceën, orde : ebenales, onderverdeling : Angiospermen). Men vindt die boomsoorten op de Indonesische eilandengroep, op Cambodja en Thailand.

Samenstelling

De balsem bevat derivaten van benzoëzuren en cinnaminezuren, tot 39 % vanilline, verantwoordelijk voor de kenmerkende geur, harsen, enz.

Eigenschappen

De goede benzoëharsen zijn oplosbaar in alcohol. Het wordt gebruikt als weekmaker van vernissen met alcohol en in de pharmaceutica van dermatologische zalven.

Perubalsem

Getrokken uit de Toluifera pereira, een peulgewas in de bossen dichtbij de Atlantische Oceaan in Centraal-Amerika.

Samenstelling

Het bevat derivaten van cinnamine en benzoëzuur, vanilline en niet-geïdentificeerde harsen.

Eigenschappen

De visceuse vloeistof is onoplosbaar in water, oplosbaar in alcohol, chloorhoudende solventen en azijnzuur. Het wordt gebruikt als weekmaker voor alcoholvernissen, in de pharmaceutica en in de reukwarenindustrie. Het werd gebruikt door de Inca's voor het balsemen, net zoals de Tolubalsem.

Tolubalsem

Afkomstig van de Toluifera balsamum, een peulgewas afkomstig uit Zuid-Amerika en dat vooral in het gebergte groeit.

De samenstelling en eigenschappen zijn vergelijkbaar met die van Perubalsem.

Copaïvabalsem

Is afkomstig van een peulgewas, *Caopaïfera Landsdorfii*, in Zuid-Amerika.

Samenstelling

Het is een mengsel van harsen en min of meer vluchtige oliën.

Eigenschappen

Onoplosbaar in water, oplosbaar in chloorhoudende solventen, aromatische en verzadigde solventen en vooral in alcohol 95 %.

Von Pettenhofer (128) heeft het ingevoerd in Duitsland om oude vernissen zacht te maken en zelfs om te hechtte verflagen te impregneren, wat eigenlijk gevaarlijk lijkt gezien de langdurende weekmakende inwerking van deze balsem.

Drakenbloed

Het is een harsachtige secretie ofwel van vruchten van verschillende *Daemenorops*-soorten, palmbomen die groeien in Indië en op de Indonesische eilanden, of van de *Dracaena draco* (Drakebloemboom), een grote lelieachtige die verschillende meters hoog wordt en groeit op de Canarische eilanden en West-Azië, namelijk op het eiland Socrota.

Het wordt soms verward met de Kinogom, een rood hars afkomstig van de *Pterocarpus*, een peulgewas dat groeit in West-Afrika, Indië, Frans-Guinea en Australië.

Samenstelling

De secreties bevatten ongeveer 55 % rood hars waarvan men 15 % van een gele amorfe verbinding afgescheiden heeft, dracorenese, en 3 % van een witachtige verbinding, *Dracoalbaan*, waarvan de aard nog niet bepaald is.

Eigenschappen

Het is oplosbaar in alcohol en het werd gebruikt om de vernis van muziekinstrumenten te kleuren en als beschermvernis van zink tijdens de bereiding van etsvloeistoffen.

Amber

Amber is een fossiel hars dat gevonden wordt in afzettingen daterend uit het middel-cretaceicum tot het Preistoceen (60 tot 70 miljoenen jaren).

Het is waarschijnlijk afkomstig van een nu verdwenen pijnboom Pinites Succinifera (Goepp.) die groeide langs de Baltische zee, maar ook op Birma (129).

Samenstelling

Mills en White (89) vermelden de nu gekende gegevens. Volgens de oorsprong lijkt amber twee samenstellingen te hebben. Voor de enen, zou het gaan om derivaten van gedimeriseerd abiëtzinezuur, voor de anderen gaat het om co-polymeren van communol en communine-zuur, die vergeleken kunnen worden met diegene die men in Kauricopal vindt.

Eigenschappen

Volgens de Mayerne, zou amber frekvent gebruikt zijn in het vervaardigen van vernis. Toch moeten we vermelden dat er enige verwarring heerst over de betekenis van termen zoals succinumbarnsteen, carabé en glossa, die vroeger gebruikt werden om het hars aan te duiden. Het is niet uitgesloten dat die termen vroeger soms een ander hard hars aanduiden, bijvoorbeeld copal.

Zoals deze laatsten moet ook barnsteen eerst verhit worden vooraleer het met olie kan vermengd worden. De Mayerne beschrijft een interessant procédé, waarbij amber opgelost wordt door toevoeging van barnsteenolie, d.w.z. een terpeenfractie die men bekomt door destruktieve distillatie. Door dit procédé zou het verbruinen niet zo sterk zijn als bij verhitting.

Lak uit het Verre-Oosten of echte lak

De echte lak is een gommo-harsachtige latex bekomen door insnijding in de lakboom, de bekendste is de Japanse lakboom, Rhus vernicifera. Andere soorten leveren lak op in China, Indochina, Cambodja, enz. (130).

Verse lak wordt gefilterd en opgevangen in niet-metalen recipienten die zorgvuldig afgedekt worden met zwart ondoordringbaar papier.

Beschut tegen vochtigheid kan de lak lang bewaard worden. Hij wordt gewoonlijk 3 tot 4 jaren in het donker bewaard, in absolute rust. Er doet zich een decantering voor en het zijn de bovenste lagen die de beste zijn. De polymerisatie vereist de aanwezigheid van een enzym en vochtigheid (zie blz. 25). Ze duurt 5 tot 8 uren tussen 15 en 20° C en met een relatieve vochtigheid van 75 tot 90 %.

Het aanbrenge van de lak is heel moeilijk, want elk voorwerp moet een groot aantal lagen krijgen (tot 60 lagen).

Deze lak was bekend in China vanaf de Tchéouperiode, 1000 jaren voor onze tijdrekening ; hij werd gebruikt in Japan rond de VIde eeuw en nadien in de andere landen van het Verre-Oosten.

In 1760, openbaart Père d'Incarville het geheim van de vervaardiging aan Europa. De Coromandellakken hebben een groot succes bij de hoge Europese kringen van de 18de eeuw. De naam Coromandel komt van de naam van de oostkust van Indië waar de boten van de Indische Compagnie die belast waren met het transport aanmeerden. Deze lakwerken waren vooral paravents van grote afmeting, bestaande uit 12 panelen overeenkomstig de 12 maanden van het jaar.

In de 18de eeuw stelden de gebroeders Martin een vernis op punt, die de Chinese lak imiteerde en gebruikten hem voor het decoreren van meubels. Deze vernis "Martin" zou overeenkomen met het volgende recept (132) :

"In open vuur 3 kg hard copal laten smelten, die homogeen en van eerste keuze is. Goed schudden om een volmaakte mengeling te bekomen en aan de gesmolten massa 1,5 kg gekookte lijnolie toevoegen. Verdunnen met 4,5 kg terpentijnolie".

Samenstelling

Het voornaamste bestanddeel is een fenolinezuur, urushiol $(2,3(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31})$ (131).

Eigenschappen

Wanneer de Chinese lak gepolymeriseerd is, wordt hij volledig onoplosbaar en is hij bestand tegen chemische elementen, namelijk : zuren, alkali, ozon, enz.

Shellak

Shellak is afkomstig van een insekt, Laccifer lacca, Coccus lacca of Tachardia lacca van de familie van de coccides, zoals het cochenille. Zoals dit diertje levert het insekt een rode kleurstof, die bekend is in Europa sinds de 10de eeuw (133).

Het insekt leeft vooral op een boom uit Indië, de Butea frondosa. Het vrouwtje secreteert het grootste deel van het hars, 150 mg per insekt, tijdens de drachtperiode.

Alhoewel de levenscyclus 6 maanden bedraagt, wordt de lak slechts een maal per jaar geoogst. De ruwe "sticklac" wordt gewassen en gesorteerd ("seedlac"), dan gesmolten, gefilterd en gestold in druppels, "button lac" of in bladen, "shellac". Volgens Heaton (134), wordt de shellak in Europa gebruikt vanaf het einde van de 16de eeuw. Volgens sommigen zou deze lak gebruikt zijn voor het vernissen van de beroemde violen Stradivarius en Guarnerius.

Samenstelling

Shellak is samengesteld uit een complexe mengeling van esters van hydroxyle vetzuren en sesquiterpeenzuren met een cedreenskelet (135). Er is ook 3 tot 5 % van een was aanwezig, waarvan het smeltpunt tussen 78 en 82° C ligt. Het werd vroeger gebruikt als vervangingsproduct van Carnaubawas.

Shellak wordt dikwijls vermengd met colofonium (tot 10 %).

Eigenschappen

Shellak vertoont oplossingsanomaliën. Volgens het gedrag van die oplossingen, situeert shellak zich tussen een colloïdale dispersie en een moleculaire dispersoïde. Om een shellakoplossing te bereiden, is het wenselijk het hars eerst te laten zwellen in een kleine hoeveelheid oplosmiddel en dan geleidelijk de rest van het oplosmiddel toe te voegen om zo de permutoïde maximaal te doen zwellen, wat dan leidt tot oplossing.

B. BITUMEN

Deze algemene term duidt het geheel van natuurlijke brandbare substanties aan, die rijk zijn aan koolstof en waterstof. Ze branden gemakkelijk met een vlam en verspreiden een dikke rook.

Verschillende open afzettingen waren bekend sinds de Oudheid. Forbes (139) vermeldt een gedetailleerde studie.

Samenstelling

De voornaamste bestanddelen van bitumen zijn koolwaterstoffen met een hoog moleculair gewicht (ongeveer 1000), vooral verzadigde en olefinen.

Eigenschappen

Bitumen zijn zwarte vaste stoffen, waarvan vele zacht worden vanaf 50° C. Ze zijn goed oplosbaar in de meeste organische solventen. Hun densiteit ligt dicht bij 1.

Bitumen worden volgens Forbes (139) sinds de Oudheid voor diverse toepassing gebruikt : waterdicht maken, kit, verlichting, verwarming, geneeskunde, landbouw, mummificeren en pigmenten. Deze laatste toepassing bleek katastrofaal, wanneer sommige schilders zoals Géricault het gebruikten in olieverven. Men heeft inderdaad geconstateerd dat de schilderijen volledig zwart werden. Bitumen worden zelfs vloeibaar bij een zwakke verwarming (140) en tasten zo alle verflagen aan. Deze migratie-eigenschap is nog niet definitief verklaard. Misschien is het het resultaat van bijzondere grensvlakactieve eigenschappen.

In onze streken werden verschillende soorten gebruikt, namelijk Judeabitumen getrokken uit Asphattite lak.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) P. GRANDOU et P. PASTOUR, "Peintures et vernis". (1966) Hermann, Paris.
- (2) S.M. ALEXANDER, "Toward a history of art materials". IIC Art and Archaeology technical abstracts, 7 n° 3 (1969) 123-161 ;
idem, 7 n° 4 (1969) 201-216 ;
idem, 8 n° 1 (1970-1971) 155-174.
- (3) C. DALBON, "Les origines de la peinture à l'huile". (1904) Perrin - Paris.
- (4) R. SNEYERS et N. VERONEE-VERHAEGEN, "Le Jugement dernier de Diest". Bull. IRPA/KIK, X (1967-1968) 99-120.
- (5) P. COREMANS, R.J. GETTENS et J. THISSEN, "La technique des Primitifs flamands". Studies in Conserv., I (1952) 3-29.
- (6) G. CHAMPETIER et H. RABATE, "Physique des peintures, vernis et pigments". (1962) Dunod - Paris.
- (7) G. GENIN, "Emulsions et suspensions, phénomènes superficiels, mouillage". Cf. (6), chapitre VI, vol. 2, 1-33.
- (8) C.R. MARTENS, "Emulsions and water-soluble paints and coatings". (1964) Reinhold Corp. - N.Y. and London.
- (9) H.A. GARDNER et G.G. SWARD, "Physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers and colors". (1947) 280, Gardner Labor. - Maryland.
- (10) M. HAVEL, "La technique du tableau". (1974) 36 ; Dessain et Tolra - Paris.
- (11) H.F. PAYNE, "Organic coating technology". (1960) Tome II, 740. J. Wiley - N.Y. and London.
- (12) A.C.B. MATHEWS, "Grinding". J. Oil Col. Chem. Assoc., 50 (1967) 407-424.
- (13) B. PERSOZ, "Introduction à l'étude de la rhéologie". (1960) Dunod - Paris.
- (14) R.L. FELLER, N. STOLOW et E.H. JONES, "On picture varnishes and their solvents". (1971) The Press of Case Western Reserve Univ. - Cleveland.

- (15) K.M. OESTERLE, "The rheological shear-rate-limit method as an aid in paint production". J. Oil Col. Chem. Assoc., 51 (1968) 1007-1026.
- (16) A. et P. PHILIPPOT, "Réflexions sur quelques problèmes esthétiques et techniques de la retouche". Bull. IRPA/KIK, III (1960) 170.
- (17) A. et P. PHILIPPOT, "La Descente de croix de Rubens. Technique picturale et traitement". Bull. IRPA/KIK, VI (1963) 7-51.
- (18) M. HAVEL, cf. (10) 42.
- (19) G. GENIN, cf. (7) 27.
- (20) C.L. EASTLAKE, "Methods and materials of painting of the great schools and masters". (1960) Dover Publ. N.Y.
- (21) G. GENIN, cf. (7) 30.
- (22) A. FLAMM, "Prise d'huile et concentration critique". Peintures, pigments, vernis, 49 (1973) 129-138.
- (23) C. GRENET-DELISLE, "Gonflement, perméabilité, résistance à l'eau et aux agents chimiques" dans G. CHAMPETIER et H. RABATE, *ibidem* (3) chap. IX, 309.
- (24) J.G. HOOGERBEETS, "The efficient use of titanium dioxide pigments in organic coatings". J. Oil and Col. Chem. Assoc. 54 n° 12 (1971) 1162-1171.
- (25) P. GRANDOU et P. PASTOUR, *ibidem* (1) "Pigments" 741-803.
- (26) MARGIVAL. Peintures, pigments, vernis, 41 (1965) 256.
- (27) A.V. BLOM, "Organic coatings in theory and practice". (1949) Elsevier.
- (28) P. GRANDOU et P. PASTOUR, *ibidem* (1) 653.
- (29) A.R.H. TAWN, "Physicochemical principles of film formation". J. Oil Col. Chem. Ass. 52 (1969) 814-829.
- (30) R. KATZ et B.F. MUNK, "The influence of the solvent and of the substrate on the water vapour permeability of films". J. Oil Col. Chem. Ass. 52 (1969) 418-432.
- (31) R.L. FELLER, *ibidem* (14), Part III, "Resins and the Properties of Varnishes", 140.

- (32) S. KECK, "Mechanical alteration of the paint film". Studies in Conservation 14 (1969) 9-30.
- (33) C. BONDY et M.M. COLEMAN, "Film formation and film properties obtained with acrylic, styrene/acrylic and vinyl acetate.VeoVa copolymer emulsions". J. Oil Chem. Assoc. 53 (1970) 555-577.
- (34) P. GRANDOU et P. PASTOUR, *ibidem* (1) 654.
- (35) A.V. BLOM, *ibidem*, 237.
- (36) G.H. HUTCHINSON, "Molecular models from pipe-Cleaners". J. Oil Col. Chem. Assoc. 52 (1969) 743-749.
- (37) G.H. HUTCHINSON, "Some aspects of drying oil technology". J. Oil Col. Chem. Assoc. 56 (1973) 44-53.
- (38) P. GRANDOU et P. PASTOUR, *ibidem*, 885.
- (39) N. STOLOW in (14) Part II, "Solvent Action", 54.
- (40) B. PERSOZ, *ibidem* (6) Chapitre V, "Aspect optique des peintures et vernis". 201-408.
- (41) J.H. COLLING, W.E. CRAKER et J. DUNDERDALE, "An investigation into the relationship between the nature of surface defects and gloss". J. Oil Col. Chem. Assoc. 51 (1966) 521-546.
- (42) W.E. CRACKER and F.D. ROBINSON, "The effect of pigment volume concentration and film thickness on the optical properties of surface coatings". J. Oil Col. Chem. Assoc. 50 (1967) 111-133.
- (43) M. CAMINA, "Measurements of the fading of pigments in relation to the loss of opacity". J. Oil Col. Chem. Assoc. 51 (1968) 14-26.
- (44) R.L. FELLER, "Factors affecting the appearance of picture varnish". Science, 125 (1957) 1143-1144.
- (45) R.L. FELLER et J.L. KOSTICH, "Critical pigment volume concentration and chalking". Bulletin IIC American Group, 5 n° 1 (1964) 25-26.
- (46) R.M. JOHNSTON et R.L. FELLER, "Optics of paint films : glazes and chalking", dans "Applications of science in examination of works of art". (1965) 86-95. Museum of Fine Arts-Boston.
- (47) R.L. FELLER, "Problems in retouching : chalking of intermediate layers". Bull. IIC Amer. Group, 7 n°1 (1966) 32-34.

- (48) J.H. COLLING et T.M. WILKINSON, "Implications of the paint film contraction theory for comparisons of accelerated and natural weathering results". J. Oil Col. Chem. Assoc., 58 (1975) 377-388.
- (49) G.V. GHILL, "The mechanism of the formation of crystalline bloom on paint films". J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (1974) 342-344.
- (50) L.J. MAJEWSKI, "Note on salt crystals found in a water color". Bull. IIC. Amer. Group, 10, n° 1 (1969) 20.
- (51) G. THOMPSON, "Some pictures varnishes". Studies in Cons., III (1957) 64-79.
- (52) E. DE WITTE, "The influence of light on the gloss of matt varnishes". ICOM Committee for Conserv. (1975) Venise - 75/22/6.
- (53) R.H. MARIJNISSEN, "Dégradation, conservation et restauration de l'oeuvre d'art". (1967) 124, 149. Arcade - Bruxelles.
- (54) C.H. GILES, "A laboratory course in dyeing". (1971) 18-20, The Soc. of Dyers and Col. - Bradford - G.B.
- (55) P. COREMANS et J. THISSEN, "La Descente de croix de Rubens. Composition et structure des couches originales". Bull. IRPA/KIK, V (1962) 119-127.
- (56) H.A. STROBEL, "Les méthodes physiques en chimie". (1962) 203. Masson - Paris.
- (57) P. COREMANS, "Les rayons infrarouges". Bull. des Musées Royaux d'Art et d'Histoire, 4 (1938) 87-91.
- (58) A.P. LAURIE, "The refractive index of a solid film of linseed oil : Rise in refractive index with age". Proceeding of the Royal Soc. London, A 159 (1937) 123-133.
- (59) S.R. JONES, "Physics and painting". Bull. Inst. Physics (1960) 157-165.
- (60) B.E. HULME, "Some aspects of the pigmentation on U.V. curable systems". J. Oil Col. Chem. Assoc. 59 (1976) 245-252.
- (61) W. CARR, "Optical properties of films". J. Oil Col. Chem. Assoc. 59 (1876) 443-452.
- (62) R.H. MARIJNISSEN, cf. (53) 76.
- (63) A. et P. PHILIPPOT, cf. (17) 22.

- (64) G. NEDEY, cf. (6) Tome II, chapitre VIII, "Propriétés mécaniques des films de vernis et peintures". (1956) 75-292.
- (65) G. GUINIER et R. GUIMBAL, "Chimie" - Guides pratiques Bordas (1965) 64-70. Paris.
- (66) R.L. FELLER, "Hardness and flexibility of natural and synthetic varnishes". The Museum News (1952) 107-108.
- (67) G.F. BEAL, H.V. ANDERSON et J.S. LONG, "X-ray study of some natural and synthetic varnish resins". Ind. Eng. Chem., 24 (1932) 1068-1072.
- (68) A.C. ELM, "Some mechanical properties of paint films". Official Digest (1953) 751-774.
- (69) H.W. CHATFIELD, "The science of surface coatings". (1962). E. Benn Ltd London, 447.
- (70) N.A. DE BRUYNE et R. HOUWINK, "Adhesion and adhesives". (1951). Elsevier, Amsterdam.
- (71) P.T. BROWN et E.W. GARNISH, "Adhesion as a factor in the performance of surface coatings". J. Oil Col. Chem. Assoc. 50 (1967) 331-354.
- (72) R. HOUWINK et G. SALOMON, "Adhesion and adhesives". (1965). Elsevier, Amsterdam.
- (73) H. PARISELLE, "Chimie organique spéciale et industrielle". (1955). Masson, Paris.
- (74) The Merck Index. (1968), 8th edition. Rahway. USA.
- (75) G.D. HISCOX, H.E. EIGENSON et T. O'CONNOR SLOANE, adapté par J. JOUSSET, "3000 procédés et formules". Dunod, Paris (1959).
- (76) E. ANDRE, "Les corps gras". Collection Que sais-je ? (1950) Presses Universitaires de France. Paris.
- (77) Sociétés Talens en Zoon, "Le secret des Maîtres anciens". (1928) Apeldoorn, Pays-Bas.
- (78) C. LITCHFIELD, "Analysis of triglycerides". (1972) Academic Press N.Y. and London.
- (79) J.S. MILLS, "The gas chromatographic examination of paint media. Part I. Fatty acid composition and identification of paint films". Studies in cons. 11 (1966) 92-107.

- (80) F.D. SNELL et F.M. BIFFEN, "Commercial methods of analysis". (1944) Mc Graw Hill, London, 338-366.
- (81) R.H. MARIJNISSEN, cf. (53), Tome I, 149.
- (82) J.G. VIBERT, "La science de la peinture". (Sans date) Albin Michel, Paris.
- (83) R.H. MARIJNISSEN, cf. (53), Tome I, 142.
- (84) A.P. LAURIE, "The painters, methods and material". (1967). Dover Public., New York, 133.
- (85) H. BENNETT, "Industrial waxes". (1965). Chemical Publishing Cy. N.Y. London.
- (86) E. DE WITTE. Etude non publiée.
- (87) L.F. FIESER et M. FIESER, "Steroids". (1959). Reinhold Publishing Corp. N.Y. London.
- (88) R.P. COOK, "Cholesterol". (1958). Academic Press, London.
- (89) J.S. MILLS and R. WHITE, "The identification of paint media from the analysis of their sterol composition". *Studies in Conservation*, 20 (1975) 176-182.
- (90) F. SMITH et R. MONTGOMERY, "The chemistry of plant gums and mucilages". (1959), Reinhold Publ. Corp., N.Y., London.
- (91) F. FLIEDER, "Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrit". *Studies in Conserv.*, 13 (1968) 49-86.
- (92) R.L. WHISTLER et E.F. PASCHALL, "Starch, chemistry and technology". (1965). Academic Press, N.Y.
- (93) R. HOUWINK et G. SALOMON, cf. (72) 171.
- (94) R.H. Mc DOWELL, K.A. HILTON et C.T. BLOOD, "Les alginates", *Cahiers CIBA*, 1 (1969) 1-46.
- (95) S.W. FOX et J.F. FOSTER, "Introduction to protein chemistry". (1957). J. Wiley and sons, N.Y.
- (96) A.M. KRACH et J. WOOTTON, "Animal glue and related protein adhesives", dans "Adhesion and adhesives", par R. HOUWINK et G. SALOMON (1965), Elsevier - Amsterdam.

- (97) T.R. TRUAX, "The glueing of wood", dans "Adhesion and adhesives", par N.A. DEBRUYNE and R. HOUWINK. (1951) 149, Elsevier - Amsterdam.
- (98) W.J. ROFF et J.R. SCOTT, "Fibres, films and rubbers". (1971) Butterworth - London.
- (99) R. HOUWINK et G. SALOMON, cf. (72) 164.
- (100) R.E. NEUMAN, Arch. Biochem., 24 (1949) 289 dans H. NEURATH et K. BAILEY, "The proteins". Vol. I. A (1954) 222, Acad. Press - N.Y.
- (101) R. HOUWINK et G. SALOMON, cf. (72) 162.
- (102) A.V. BLOM, cf. (27) 78.
- (103) M. HAVEL, cf. (10) 57.
- (104) A.P. LAURIE, "The technique of the great painters". (1949) 19. Carroll and Nicholson - London.
- (105) D.V. THOMPSON, "The practice of tempera painting". (1962). Dover Public. N.Y.
- (106) M. DOERNER, "The materials of the artists". (1949) G. Harrap and Co. - London.
- (107) L. MASSCHELEIN-KLEINER, J. HEYLEN et F. TRICOT-MARCKX, "Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens". Studies in Cons., 13 (1968) 105-121 et réf. y citées.
- (108) L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Contribution to the study of aged proteinaceous media", dans N. BROMMELLE et P. SMITH, "Conservation and restoration of pictorial art". (1976) Butterworth - London, Boston.
- (109) L. MASSCHELEIN-KLEINER, "An improved method for the thin-layer chromatography of media in tempera paintings". Studies in Conserv. 19 (1974) 207-211.
- (110) L. KOCKAERT, "Note sur les émulsions des Primitifs flamands". Bull.IRPA/KIK, XIV (1973-1974) 133-139.
- (111) S. KECK et T. PETERS, "Identification of protein - containing paint media by quantitative aminoacid analysis". Studies in Conserv. 14 (1969) 75-82.

- (112) M. JOHNSON et E. PACKARD, "Methods used for the identification of binding media in Italian paintings of the 15th and the 16th centuries". *Studies in Conserv.* 16 (1971) 145-164.
- (113) M.C. GAY, "Essais d'identification et de localisation des liants picturaux par des colorations spécifiques sur coupes minces". *Annales du laboratoire de recherches des Musées de France* (1970) 8-24.
- (114) E. MARTIN, "Some improvements in techniques of analysis of paint media". *Studies in Conserv.* 22 (1977) 63-67.
- (115) N. STOLOW, "The application of gas chromatography in the investigation of works of art", dans "Application of science in examination of works of art". (1965) 172-183, Museum of Fine Arts Boston - Mass.
- (116) M. HAVEL, cf. (10) 59.
- (117) F. MARGIVAL, "Le jaune d'oeuf et les peintures à la tempera". *Peintures, Pigments, Vernis*, 43, n° 1 (1967) 48-53.
- (118) M. HAVEL, cf. (10) 61.
- (119) M. HAVEL, cf. (10) 60.
- (120) C.I. MANTELL, C.W. KOPF, J.L. CURTIS et E.M. ROGERS, "The technology of natural resins". (1942) J. Wiley and sons - N.Y.
- (121) T.H. BARRY, "Natural resins". E. Benn Ltd. London (1932).
- (122) J. SIMONSEN, "The terpenes". (1961) Cambridge Univ. Press.
- (123) J.S. MILLS et R. WHITE, "Natural resins of art and archaeology, Their sources, chemistry and identification". *Studies in Conserv.* 22 (1977) 12-31.
- (124) J.S. REMINGTON, "Drying oils, thinners and varnishes". (1950). Abacus - London.
- (125) V. KUBELKA, J. MITERA et P. ZACHAR, "Analysis of spike oil by Gas chromatography and mass spectrometry". *J. Chrom.*, 74 (1972) 195-199.
- (126) A.A. NEWMAN, "Chemistry of terpenes and terpenoids". (1972) 193. Academic Press, London, N.Y.
- (127) P. GRANDOU et P. PASTOUR, cf. (1) 216.

- (128) R.H. MARIJNISSEN, cf. (53) II, 367 ; I, 78.
- (129) J.H. LANGENHEIM et C.W. BECK, "Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber". *Science*, 149 (1965) 52-55.
- (130) ANONYME, "Les laques liants". Fiche technique n° 3, Peintures, Pigments, Vernis, 41, (1965) 377-378.
- (131) S.V. SUNTHANKAR et C.R. DAWSON, "The structural identification of the olefinic components of Japanese lac urushiol". *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5070-5074.
- (132) ANONYME, "Les frères Martin". Peintures, Pigments, Vernis, 41 (1963) 374-376.
- (133) M. BRUN-THARAUD, "Les laques d'Extrême-Orient". Peintures, Pigments, Vernis, 41 (1965) 543-552.
- (134) N. HEATON, "Outlines of paint technology". (1947) Ch. Griffin and Co., Ltd - London. 300.
- (135) V.S. CHAUMAN, N. SRIRAM et G.B.V. SUBRAMANIAN, "Chromatographic separation of the alkaline hydrolysis products of shellac". *J. Chromatography*, 84 (1973) 51-58.
- (136) W.J. ROFF et J.R. SCOTT, cf. (98) 237.
- (137) H. PARISELLE, cf. (73) 4.
- (138) I. ELSKENS, "L'enduit au goudron de bois", dans "La descente de croix de P.P. Rubens". *Bulletin KIK*, V (1962) 154-161.
- (139) R.J. FORBES, "Studies in ancient technology". Vol. I (1955) 1-120.
- (140) R.J. GETTENS et G.L. STOUT, "Painting Materials". (1966) 94. Dover Publ. N.Y.

- (17) ...
- (18) ...
- (19) ...
- (20) ...
- (21) ...
- (22) ...
- (23) ...
- (24) ...
- (25) ...
- (26) ...
- (27) ...
- (28) ...
- (29) ...
- (30) ...
- (31) ...
- (32) ...
- (33) ...
- (34) ...
- (35) ...
- (36) ...
- (37) ...
- (38) ...
- (39) ...
- (40) ...
- (41) ...
- (42) ...
- (43) ...
- (44) ...
- (45) ...
- (46) ...
- (47) ...
- (48) ...
- (49) ...
- (50) ...
- (51) ...
- (52) ...
- (53) ...
- (54) ...
- (55) ...
- (56) ...
- (57) ...
- (58) ...
- (59) ...
- (60) ...
- (61) ...
- (62) ...
- (63) ...
- (64) ...
- (65) ...
- (66) ...
- (67) ...
- (68) ...
- (69) ...
- (70) ...
- (71) ...
- (72) ...
- (73) ...
- (74) ...
- (75) ...
- (76) ...
- (77) ...
- (78) ...
- (79) ...
- (80) ...
- (81) ...
- (82) ...
- (83) ...
- (84) ...
- (85) ...
- (86) ...
- (87) ...
- (88) ...
- (89) ...
- (90) ...
- (91) ...
- (92) ...
- (93) ...
- (94) ...
- (95) ...
- (96) ...
- (97) ...
- (98) ...
- (99) ...
- (100) ...

D/1982/0613-1