

Diss. ETH No. 15224

Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Paintings

The Aging of Triterpenoid Resins and Varnishes

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH) ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

PATRICK DIETEMANN

Dipl. Chem. ETH
born June 12, 1973
citizen of Suhr (AG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Renato Zenobi, examiner
Dr. Richard Knochenmuss, co-examiner
Prof. Dr. Stefan Wülfert, co-examiner
Prof. Dr. Ernö Pretsch, co-examiner

July 2003

Abstract

Natural triterpenoid resins, dammar and mastic, are widely used as varnishes on paintings. Unfortunately, these varnishes are not stable, but oxidize and yellow with time. The latter is of major importance since yellowing obscures a painting and can considerably change its appearance. As a consequence, varnishes have to be removed and replaced rather often, a harsh treatment that can damage the painting. It is therefore desirable to find ways to improve the performance of varnishes with respect to oxidation and, especially, yellowing. This would reduce the number of varnish replacements necessary, and valuable and unique works of art could be protected. This thesis studies the aging of triterpenoid resins with the aim to improve their stability and performance.

Conventionally, the aging of resin varnishes was described with a model that postulated very different aging pathways in light and darkness. Aging in light meant oxidation proceeding by radical chain reactions. The light was believed to be necessary for the initiation of these reactions, that would stop during dark storage due to recombination of the radicals. Aging in darkness, therefore, was considered to proceed by non-oxidative thermal reactions, such as aldol condensation. Yellowing was regarded as a typical consequence of these dark reactions, since yellowing is more pronounced in darkness.

This thesis, however, shows that commercial resins, usually considered “fresh”, are in an advanced stage of oxidation, and high amounts of radicals are abundant even in darkness. These results were obtained by two analytical methods newly introduced to the field of conservation science: electron paramagnetic resonance spectroscopy, and graphite-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. Consequently, several natural and artificial aging studies were performed to study the aging pathways in light and darkness in more detail. Mastic resin was harvested under protection from sunlight on the island of Chios, Greece. The idea was to suppress the formation of radicals in the fresh resin and obtain a more stable material for varnishes. The factors influencing the resins’ properties and aging behavior are discussed.

In contrast to the conventional view it was found that aging processes in light and darkness are actually very similar. Large amounts of radicals are abundant in triterpenoid resins under all storage conditions. Thus, oxidation proceeds by radical chain reactions also in darkness. Varnishes oxidize very quickly, most of the initial triterpenoids are oxidized after

a few months, not years or decades. A kinetic study revealed that the radical concentrations change considerably within hours after change of illumination conditions. It is concluded that radicals are abundant not because of insufficient termination, but rather strong initiation reactions, also in darkness. This explains the rapid oxidation of varnishes and proves that aging reactions are very dynamic and vigorous.

A consequence of the same aging processes taking place in light and darkness is the occurrence of the same aging products, as identified by GC-MS. No photoreaction products were found in all naturally aged samples, even when aged under harsh conditions (direct sunlight irradiation in a window). Thus, the influence of light on aging mainly consists in the enhanced formation of radicals. Aging then proceeds by the same pathways in both light and darkness, although rates may differ.

Oxidative radical reactions taking place in darkness give a straightforward explanation for yellowing. Allylic oxidation results in formation of unsaturated ketones from double bonds. In addition, formation of ketone and hydroxy functional groups enhance the possibilities for aldol condensation and enlargement of preexisting unsaturated systems by elimination of water. Thus, it is concluded that more compounds responsible for yellowing are formed in light than in darkness, but are bleached simultaneously. In darkness they accumulate, and yellowing seems more pronounced, although it is not a dark reaction.

Protection from any light during harvest was found to dramatically suppress radical formation and prevent polymerization of monoterpenes in fresh mastic. Dark harvested mastic contains no polymer, and yellowed significantly less during aging. However, radical formation and oxidation during aging could not be prevented, and radicals develop even in resins that are protected from any light during harvest, storage and aging. The reason of the reduced yellowing predisposition of dark harvested mastic is not completely clear at that point. It might be connected with the absence of mastic polymer, that is found to act as a natural radical stabilizer, reducing oxidation, but enhancing yellowing. Thus, the aging properties of a varnish can be influenced by the resin composition, which opens up new possibilities for improving the performance of natural resin varnishes.

Zusammenfassung

Dammar und Mastix, zwei Triterpen-Naturharze, sind als Firnisse auf Gemälden weit verbreitet. Diese Materialien sind leider nicht stabil, sondern sie oxidieren und gilben mit zunehmendem Alter. Insbesondere die Gilbung beeinträchtigt die Wirkung des Gemäldes. Stark gegilbte Firnisse werden in der Folge entfernt und ersetzt, was für das Gemälde eine grosse Belastung darstellt. Es ist daher von grossem Interesse, verbesserte Firnismaterialien zu entwickeln, die weniger oder langsamer gilben und entsprechend seltener ersetzt werden müssen. Wertvolle und einzigartige Kunstwerke könnten so besser geschützt und erhalten werden. Diese Dissertation untersucht die Alterungsprozesse in Triterpenharzen mit dem Ziel, ihre Eigenschaften zu verbessern und bessere Firnismaterialien zu entwickeln.

Bisher wurde die Alterung von Harzfirnissen durch ein Modell beschrieben, welches sehr unterschiedliche Mechanismen postuliert für die Alterung im Licht und Dunkeln. Lichtalterung bedeutet demzufolge Oxidation, welche über radikalische Kettenreaktionen abläuft. Ohne die stetige Bildung neuer Radikale durch das Licht würde die Kettenreaktion durch Rekombination schnell zusammenbrechen. Die Alterung ohne Licht verläuft in diesem Modell daher über nicht-oxidative Reaktionen wie z.B. die Aldolkondensation. Gilbung wurde als typische Dunkelreaktion angesehen, da sie bekanntlich im Dunkeln stärker ausgeprägt ist und mittels der postulierten Reaktionen erklärt werden kann.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die kommerziell erhältlichen Harze nicht frisch sind, wie häufig angenommen, sondern im Gegenteil deutlich oxidiert und gealtert. Sie enthalten grössere Mengen an Radikalen, auch wenn sie jahrelang im Dunkeln aufbewahrt wurden. Mehrere natürliche und künstliche Alterungsreihen wurden durchgeführt, um die Alterungsprozesse im Licht und Dunkeln zu untersuchen. Um die Bildung der Radikale im frischen Harz bereits während der Ernte zu verhindern, wurde Mastix auf der griechischen Insel Chios so geerntet, dass jegliche Bestrahlung durch Sonnenlicht dabei vermieden wurde. Die Idee war, auf diese Weise ein stabileres Firnismaterial zu erhalten. In der Folge werden die Faktoren diskutiert, die die (Alterungs-)Eigenschaften des Harzes beeinflussen.

Es zeigte sich, dass die Alterung im Licht und Dunkeln sehr ähnlich verläuft. Grössere Mengen von Radikalen konnten in allen Harzen nachgewiesen werden, unabhängig von Art und Dauer der Aufbewahrung. Oxidation läuft also auch im Dunkeln über radikalische Kettenreaktionen ab, da genügend Radikale vorhanden sind. Die Harze oxidieren sehr

schnell. Auch im Dunkeln sind schon nach wenigen Monaten die meisten ursprünglichen Triterpene eines Firnisses oxidiert, es sind nicht Jahre oder Jahrzehnte erforderlich. Eine Untersuchung der Kinetik ergab, dass sich die Radikalkonzentrationen innerhalb weniger Stunden stark verändern, wenn ein Firnis nach Lagerung im Dunkeln ins Licht gebracht wird oder umgekehrt. Dies zeigt, dass die im Dunkeln vorliegenden Radikale nicht aufgrund unzureichender Rekombination (d.h. grosser Stabilität) vorhanden sind, sondern aufgrund stetiger Neubildung, auch ohne Licht. Dies erklärt auch die rasche Oxidation der Firnisse und beweist, dass die Alterungsprozesse sehr dynamisch und heftig sind.

Mittels GC-MS wurden dieselben Alterungsprodukte in licht- und dunkel gealterten Proben nachgewiesen, was ein weiterer Hinweis ist, dass unter beiden Bedingungen dieselben Prozesse ablaufen. Auch unter extremen Alterungsbedingungen in einem Fenster, d.h. bei direkter Sonnenbestrahlung, liessen sich keine für die Alterung mit hohem UV-Lichtanteil sonst typischen Norrishprodukte nachweisen. Dies zeigt, dass das Licht unter natürlichen Bedingungen die Alterungsprozesse an sich nicht verändert, sondern nur die Initiationsrate der radikalischen Kettenreaktionen erhöht. Die Alterung verläuft dann unter allen Bedingungen gleich, im Licht ist lediglich die Rate höher.

Mit radikalischer Oxidation im Dunkeln lässt sich die Gilbung sehr einfach erklären. Ungesättigte Ketone können durch allylische Oxidation von Doppelbindungen entstehen. Die oxidative Bildung von Ketonen und Alkoholen fördert Aldolkondensationen und die Vergrösserung von ungesättigten Systemen durch Wasserelimination. Aufgrund dieses Modelles kann angenommen werden, dass im Licht mehr Gilbungsprodukte gebildet werden als im Dunkeln. Da diese aber teilweise sogleich wieder ausbleichen, akkumulieren sie nur im Dunkeln. Die Gilbung ist also keine Dunkelreaktion, obwohl es so aussieht.

Lichtgeschützt geernteter Mastix enthält praktisch keine Radikale, was die (radikalische) Polymerisation von Monoterpenen verhindert. Dieser Mastix enthält deshalb kein Polymer und zeigte eine wesentlich schwächere Gilbungsneigung. Oxidation und Radikalbildung konnte dennoch nicht verhindert werden, auch nicht in Firnissen, die während der Ernte und Alterung nie dem Licht ausgesetzt waren. Die Ursache der geringeren Gilbungsneigung ist im Moment nicht klar, hängt aber wahrscheinlich mit dem Fehlen des Polymers zusammen. Dieses erwies sich als natürlicher Stabilisator; es reduziert die Oxidation, verstärkt aber die Gilbung. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Alterungseigenschaften eines Harzes über seine Zusammensetzung beeinflusst werden können, was vielversprechende Wege der Verbesserung dieser Firnismaterialien eröffnet.