

## Ensayo de polímeros en la adhesión de fallos adhesivos “óleo-preparación comercial” en pintura contemporánea

Mayte Pastor Valls, David Juanes Barber

**Resumen:** Este trabajo aborda el estudio de la efectividad de la cola de esturión, Aquazol® 500, Beva® 371, Plextol® B500, Lascaux® Hydro-Ground y la mezcla cola de esturión-Plextol® B500, en la adhesión de probetas que simulan la separación entre las capas de preparación comercial y la pintura al óleo. Para ello se comparó su comportamiento óptico, químico (pH) y mecánico tras su curado, estimando su capacidad adhesiva mediante tests de pelado (T) y arranque por tracción a 90°. De esta forma, se detectaron algunos riesgos en cuanto a los niveles de pH, así como la pérdida de rigidez y aumento de la capacidad de deformación de la mezcla esturión-Plextol® B500. Y se corroboró la mayor capacidad adhesiva de esta mezcla junto a la del Lascaux® Hydro-Ground.

**Palabras clave:** cola de esturión, Aquazol® 500, Beva® 371, Plextol® B500, Lascaux® Hydro-Ground, adhesión, pintura contemporánea, óleo, preparación comercial

### Testing polymers in the adhesion of specimens with adhesive failures in “oil-commercial ground” contemporary painting

**Abstract:** This paper focuses on the study of sturgeon glue, Aquazol® 500, Beva® 371, Plextol® B500, Lascaux® Hydro-Ground and the sturgeon glue-Plextol® B500 mixture in the adhesion of test specimens simulating the separation between commercial preparation layers and oil paint. For this purpose, their optical, chemical (pH) and mechanical behaviour after curing was compared, estimating their adhesive capacity using peel tests (T) and 90° pull-off tests. The proposed methodology allowed the detection of risks in terms of pH, rigidity loss, and increased deformation capacity of the sturgeon-Plextol® B500 mixture. Some of the results confirmed the more excellent adhesive properties of this mixture and Lascaux® Hydro-Ground.

**Keywords:** sturgeon glue, Aquazol® 500, Beva® 371, Plextol® B500, Lascaux® Hydro-Ground, adhesion, contemporary paint, oil paint, commercial ground

#### Introducción

La separación y pérdida de estratos constituye una tipología de alteración típica y frecuente en pintura contemporánea (Calvo 2002; Young 2008). Este tipo de alteración, causado por la falta de adhesión puede producirse de forma puntual o generalizada y afectar a distintas capas: soporte-preparación, preparación-estratos pictóricos, capa de color sobre color, estrato pictórico-barniz y/o elementos añadidos por el artista (papel, fotografías, objetos).

Este trabajo se centrará en el ensayo de adhesivos aplicado a la unión de los fallos de adhesión producidos entre las pinturas al óleo y las preparaciones de manufactura industrial, mediante el uso de probetas. Algunos rasgos comunes a

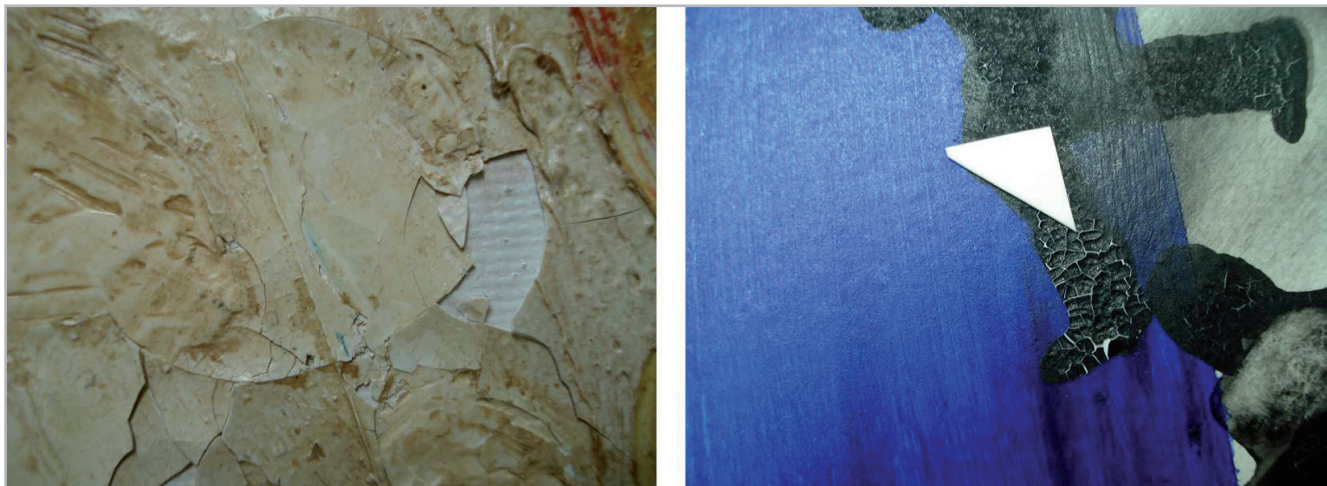
#### Introduction

The separation and loss of layers are typical and frequent alterations in contemporary paintings (Calvo 2002; Young 2008). This type of alteration, caused by a lack of adhesion, can occur in a specific or generalised manner and affect different layers: support-preparation, preparation-painting layers, colour layer on colour layer, painting-varnish layers and/or elements added by the artist (paper, photographs, objects, etc.).

This paper will test adhesives that are applied to the adhesion failures produced between oil paints and industrially manufactured preparations using test tubes. Typical features of this type of damage are the

esta tipología de daño son la separación limpia de estratos en los que se denota un mal agarre entre capas en las cuales pueden diferenciarse preparaciones con distintos niveles de porosidad. Las capas de color con peligro de desprendimiento suelen encontrarse en áreas de tensión, que a su vez pueden presentar una buena cohesión interna y notable rigidez, adoptando distintos grosores, formas cóncavas, convexas y planas, así como acabados que van del mate al brillante (Berger y Russell 1994; Roche 2008) [Figura 1].

clean separation of layers which means poor adhesion between layers, and preparations with different porosity levels. The painting layers at risk of detachment are usually found in areas of stress or tension. Those, at the same time, can show a good internal cohesion and a remarkable rigidity, adopting different thicknesses, concave, convex and flat shapes, as well as finishes ranging from matt to glossy (Berger and Russell 1994; Roche 2008) [Figure 1].



**Figura/Figure 1-** A la izquierda detalle del fallo adhesivo (técnica mixta-preparación alquídica), *Paloma* de Ripollés (80's), Colección particular y a la derecha *Secuencia 41* (1998) de Genovés (pintura vinílica y pigmentos-preparación alquídica), MACVAC. Fotos: Mayte Pastor. / On the left detail of the adhesive failure (mixed technique - alkyd preparation), *Paloma* de Ripollés (80's), private collection and on the right *Sequence 41* (1998) by Genovés (vinyl paint and pigments - alkyd preparation), MACVAC. Photos: Mayte Pastor.

El origen de los problemas de adhesión entre estratos pictóricos se encuentra en la interrelación de los agentes internos y externos de alteración, produciéndose en las zonas más débiles. Respecto a los internos, destacan la mala calidad y composición de los materiales, el tipo de secado, la distribución y el peso, el nivel de experimentación, así como la concepción teórica de la obra, etc. (Caldaro *et al.* 1997; Civil 2001). La separación de estos puede originarse a causa del mal anclaje de la capa pictórica respecto al estrato subyacente debido a un desequilibrio en el nivel de porosidad (en exceso o defecto). Este problema podría explicarse de acuerdo al *modelo mecánico de adhesión* y *modelo de absorción termodinámica* (Henkel Ibérica 2000), según el cual para que se produzca la unión deben existir múltiples zonas de contacto entre la capa pictórica y el sustrato, así como una adecuada mojabilidad. Junto al anterior, el *modelo reológico* y el *de capas débiles de rotura preferente* (Digney-Peer 2004), señala que el origen de la separación se origina en un excesivo o inadecuado tratamiento superficial, en la presencia de contaminantes (polvo, humedad, aire, burbujas), reacciones adversas entre los materiales o a causa de la migración de aditivos o sustancias de bajo peso molecular en la interfase.

The origin of the adhesion problems between pictorial layers can be found in the interrelation of the internal and external agents of alteration, occurring in the weakest areas. About the internal ones, the most important are the poor quality and composition of the materials, the type of drying, the distribution and weight, the level of experimentation, the theoretical conception of the artwork, etc. (Caldaro *et al.* 1997; Civil 2001). The separation of these can be caused by poor anchorage of the paint layer to the underlying layer due to an imbalance in the porosity level (over- or under-porosity). This problem could be explained according to the *mechanical adhesion model* and *thermodynamic absorption model* (Henkel Ibérica 2000). According to this model, for a successful bonding, there must be multiple contact zones between the paint layer and the substrate as well as an adequate wettability. Together with the above, the *rheological model* and the *model of weak layers of preferential breakage* (Digney-Peer 2004) indicate that the origin of the separation is due to excessive or inadequate surface treatment. The presence of contaminants (e.g. dust, humidity, air, bubbles), adverse reactions between the materials, migration of additives or substances of low molecular weight at the interface can influence too.

La mayoría de preparaciones industriales están realizadas con litopón ( $\text{BaO}_5\text{S}_2\text{Zn}_2$ ) y aceite de linaza (indicado únicamente

Most industrial preparations are made with lithopone ( $\text{BaO}_5\text{S}_2\text{Zn}_2$ ) and linseed oil (indicated only for *fat-based*

para técnicas grasas), (Pedrola 1998). Actualmente en el mercado encontramos “preparaciones universales” a base de resinas acrílicas o vinílicas, que según algunos expertos y aunque su publicidad indique lo contrario, solo serían aconsejables para técnicas acuosas (ej. acrílicos) y no para óleos a causa del distinto comportamiento mecánico, y “preparaciones acrílicas” recomendadas para pinturas del mismo tipo, en cuya composición pueden encontrarse resinas estireno-acrílicas o alquídicas, etc<sup>[1]</sup>. Estas últimas también se tornan muy quebradizas debido al envejecimiento de la resina de poliéster modificada con aceite. De ahí que cada fabricante pueda emplear distintos aglutinantes.

Según Young (Young 2007) y Mecklenburg-Fuster (Mecklenburg y Fuster 2009), y aunque a priori parece no existir una evidente incompatibilidad en la mezcla de técnicas, la delaminación del óleo sobre imprimaciones acrílicas o alquídicas tiene relación con el comportamiento mecánico de estas pinturas y las preparaciones en la fase previa de maduración (la adhesión mejora con el envejecimiento), así como debido a la presencia de pigmentos que forman capas quebradizas como el blanco de zinc y blanco de titanio (anatasa). La separación de estratos puede originarse a causa de otras variables como el estrés inducido por las oscilaciones termo-higrométricas (Mecklenburg 2007), o por las variaciones de temperatura en relación a la temperatura de transición vítrea (Mecklenburg y Fuster 2008; Roche 2008; Hansen y Lowinger 1991), así como debido al peso, la rigidez y la fuerte adhesión de una capa sobre otra. Dicha separación puede acelerarse debido a vibraciones, golpes, presión superficial ejercida, accidentes e intervenciones incorrectas, etc. (Bruquetas 2002). Respecto a estas últimas destacan las fijaciones con colas demasiado fuertes, el tensado excesivo, la aplicación de presión, la acción no controlada de la humedad, o el enrollado de la capa pictórica hacia el interior.

La estabilización de estas obras plantea diversos problemas puesto que frecuentemente se obtienen niveles bajos de adhesión o uniones temporales que precisan de nuevas intervenciones a corto y largo plazo. Aparte de lo anterior, pueden surgir complicaciones como el incremento del brillo de las superficies, el aplastamiento de texturas, la rotura y pérdida de fragmentos, el pegado heterogéneo o el debilitamiento de capas por acción de los disolventes (Pastor y Pérez 2008).

El restaurador suele plantear la selección, concentración y sistema de aplicación del adhesivo según su experiencia, en base a los materiales constitutivos y los daños presentados. Como principales requisitos el tratamiento deberá proporcionar una unión homogénea sin exceder las zonas dañadas (penetración limitada del adhesivo); dar como resultado una unión adhesiva fina, estable y duradera; garantizar la compatibilidad física, química y mecánica con la obra; no alterar la superficie ni modificar el concepto; permitir futuros tratamientos en términos de “retratabilidad”; tener en cuenta las condiciones ambientales de origen y regreso; y garantizar la seguridad e higiene

techniques) (Pedrola 1998). Nowadays, we find “universal preparations” and “acrylic preparations” available in the market. According to some experts, the “universal preparations” are based on acrylic or vinyl resins. Although their advertising indicates otherwise, those would only be advisable as primer layers for water-based techniques (e.g. acrylics) and not for oils because of the different mechanical behaviour. On the other hand, the “acrylic preparations” would be recommended for paints of similar composition, containing styrene-acrylic or alkyd resins, etc<sup>[1]</sup>. These also become very brittle due to the ageing of the oil-modified polyester resin. Hence, different manufacturers may use other binders.

According to Young (Young 2007) and Mecklenburg-Fuster (Mecklenburg and Fuster 2009), there seems to be no apparent incompatibility in the mixture of techniques. They established that the delamination of oil on acrylic or alkyd primers is related to the mechanical behaviour of these paints and the preparations in the early phase of maturation (the adhesion improves with ageing), and due to the presence of pigments that form brittle layers such as zinc white and titanium white (anatase) (Mecklenburg and Fuster 2009). Layer separation can be caused by other variables such as stress-induced by thermo-hygrometric oscillations (Mecklenburg 2007), or by temperature variations concerning the glass transition temperature (Mecklenburg and Fuster 2008; Roche 2008; Hansen and Lowinger 1991), as well as by weight, stiffness and strong adhesion of one layer on another. Separation of layers can increase due to vibrations, shocks, surface pressure exerted, accidents and incorrect interventions, etc. (Bruquetas 2002). About those, it is worth mentioning repairs with adhesives that are too strong, excessive stretching, the application of pressure, the uncontrolled action of humidity, or the rolling of the pictorial layer inwards.

The stabilisation of these artworks offers several problems, as low levels of adhesion or temporary bonds are often obtained, requiring further interventions in the short and long term. Apart from the above, complications can arise such as an increase of the surface gloss, crushing of textures, breakage and loss of fragments, heterogeneous bonding or weakening of layers due to the action of solvents (Pastor and Pérez 2008).

The conservator usually considers the adhesive’s selection, concentration, and application system according to their experience, based on the constituent materials and the damage presented. The main requirements that the treatment should include are: a homogeneous bond without exceeding the damaged areas (limited penetration of the adhesive), result in a good, stable and durable adhesive bond, guarantee physical, chemical and mechanical compatibility with the artwork, not alter the surface or modify the concept, allow future treatments in terms of “re-treatability”, take into account the environmental conditions of origin and return, and

para el restaurador. Muchos de los estudios realizados hasta la fecha se han centrado en los cambios ópticos, no siendo abundantes aquellos que abordan la cuestión de la evaluación del grado de adhesión resultante.

guarantee the safety and hygiene of the conservator. Many of the studies carried out to date have focused on optical changes, with few studies assessing the resulting degree of adhesion.

**Objetivos**

El propósito de esta investigación se centra en comparar el comportamiento óptico, químico (pH) y mecánico de cinco polímeros orgánicos y una de sus mezclas, unido a la evaluación de su viabilidad en la adhesión de pintura al óleo sobre preparaciones comerciales a fin de proporcionar información de utilidad a la comunidad de restauradores a la hora de realizar su selección y constituir una base a futuros estudios.

**Objectives**

The aim of this research is to compare five organic polymers' optical, chemical (pH), and mechanical behaviour and their mixtures. Together with the evaluation of their viability in the adhesion of oil paint on commercial preparations, it provides helpful information to the conservation community in their selection and forms a basis for future studies.

**Metodología y herramientas**

La metodología empleada se basó en la obtención de películas secas de cinco polímeros comúnmente empleados en tratamientos de adhesión de pintura contemporánea, incluyendo alguna de sus mezclas a fin de estudiar sus propiedades tras el curado en cuanto a color, brillo, pH y esfuerzo-deformación. Por otra parte, teniendo en cuenta la dificultad de reproducir el tipo de separación indicada y la complejidad de obtener estratos sueltos de pintura al óleo para las pruebas mecánicas, se elaboraron probetas a partir de una pintura al óleo sobre lino y preparación tradicional (carbonato cálcico y cola de conejo) con un envejecimiento natural de 15 años, y tres telas comerciales de algodón preparadas ("universal" y "acrílica" de la marca Bastidores Caisa S.L, y "acrílico standard") [Tabla 1]. Tras la aplicación y curado de los adhesivos ensayados se estudió su viabilidad en cuanto a nivel adhesivo obtenido<sup>[2]</sup>.

**Methodology and tools**

The methodology employed was based on obtaining dry films of five polymers commonly used in contemporary paint adhesion treatments, including some of their blends, on studying their properties after curing in terms of colour, gloss, pH, and stress-strain. In order to reproduce the separation described and due to the complexity of obtaining loose layers of oil-based paint for the mechanical tests, a series of testing specimens were used. The specimens were prepared using an oil painting on linen with a traditional preparation (calcium carbonate and rabbit glue) naturally aged for 15 years, as well as three commercially prepared cotton fabrics: "universal" and "acrylic" of the brand Bastidores Caisa S.L, and "standard acrylic" [Table 1]. After the application and curing of the adhesives tested, their viability was evaluated in terms of the obtained adhesion<sup>[2]</sup>.

<b>Materiales empleados en la elaboración de probetas / Materials used in the production of specimens</b>			
<b>Pintura al óleo con 15 años de envejecimiento / Oil painting with 15 years of ageing</b>	<b>Telas comerciales preparadas / Pre-primed commercial fabrics</b>	<b>Naturaleza de los polímeros seleccionados / Nature of selected polymers</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tela de lino tafetán / Taffeta linen fabric.</li> <li>• Preparación: cola de conejo y carbonato cálcico / Preparation: rabbit glue and calcium carbonate.</li> <li>• Óleo Titán®: verde esmeralda, blanco de titanio, amarillo indio, amarillo y rojo cadmio, etc. / Titan® oil colours: emerald green, titanium white, Indian yellow, cadmium yellow and red, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tela de algodón preparada "Universal" Bastidores Caisa S.L / Prepared cotton fabric "Universal" Bastidores Caisa S.L</li> <li>• Tela de algodón preparada "Acrílica" Bastidores Caisa S.L / Prepared cotton fabric "Acrylic" Bastidores Caisa S.L</li> <li>• Tela de algodón preparada "Acrílico standard". / Cotton fabric prepared "Acrylic standard"</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cola de esturión. Vejigas desecadas, Productos de Conservación S.A (cola proteica). / Sturgeon tail. Dried bladders, Productos de Conservación S.A. (protein glue).</li> <li>• Aquazol® 500 C.T.S. (Homopolímero de 2-etil-2-oxazolina)./ Aquazol® 500 C.T.S. (2-ethyl-2-oxazoline homopolymer).</li> <li>• Beva® O.F. 371 C.T.S. (copolímero EVA, resina cetónica, ester ftálico del alcohol hidroabiético, parafina en solución de hidrocarburos alifáticos y aromáticos). / Beva® O.F. 371 C.T.S. (EVA copolymer, ketone resin, hydroabietic alcohol phthalic ester, paraffin in aliphatic and aromatic hydrocarbon solution).</li> <li>• Plextol® B-500 C.T.S. (copolímero acrílico de etilacrilato y metilmacrilato). / Plextol® B-500 C.T.S. (acrylic copolymer of ethylacrylate and methylmethacrylate).</li> <li>• Lascaux® Hydro-Ground, dispersión acrílica refinada. Sellador y consolidante. / Lascaux® Hydro-Ground, refined acrylic dispersion. Sealer and consolidant.</li> </ul>	
	<b>Pintura al óleo / Oil painting</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Óleo Titán® verde esmeralda / Titan® emerald green oil.</li> </ul>		

**Tabla/Table 1.-** Materiales empleados en la elaboración de probetas / Materials used in the production of specimens

— *Elaboración de films y probetas:*

Se elaboraron distintos tipos de probetas según el ensayo a realizar [Tabla 1]. Tras una selección basada en entrevistas previas realizadas a restauradores de arte contemporáneo (Pastor y Pérez, 2008), los adhesivos se prepararon según la concentración indicada en la Tabla 2. A pesar de que las mezclas de productos nunca han sido aconsejables a causa del desconocimiento de su comportamiento y evolución, los restauradores las han empleado a fin de incrementar el nivel adhesivo o aumentar la flexibilidad, recurriendo también a productos diseñados con otros fines. Es por ello, que se incluyeron la mezcla de cola de esturión y Plextol® B500, así como el sellador Lascaux® Hydro-Ground<sup>[3]</sup>.

— *Preparation of films and specimens:*

Several specimens were prepared according to the test to be carried out [Table 1]. After a selection based on previous interviews with contemporary art conservators (Pastor and Pérez 2008), the adhesives were prepared according to the concentration indicated in Table 2. Although mixtures of products have never been advisable due to the lack of knowledge of their behaviour and evolution, restorers have used them to increase the adhesive level or increase flexibility, also resorting to products designed for other purposes. Therefore, the mixture of sturgeon glue and Plextol® B500 as well as the sealant Lascaux® Hydro-Ground were included<sup>[3]</sup>.

Adhesivos testados / Tested adhesives		
Nº	Código / Code	% Producto / % Product
1	CE	6% Cola de esturión en agua desionizada / 6% Sturgeon glue in deionised water
2	A5	15% Aquazol® 500 en alcohol absoluto / 15% Aquazol® 500 in ethanol 100%
3	PLEX	50% Plextol® B-500 / 50% Plextol® B-500
4	H	50% Lascaux® Hydro-Ground / 50% Lascaux® Hydro-Ground
5	BE	60% Beva® O.F. 371 en White Spirit / 60% Beva® O.F. 371 in White Spirit
6	PLEX+CE	60% cola de esturión al 6% + 20% Plextol® B500 al uso (mezcla sobre el 80%) / 60% Sturgeon glue 6% + 20% Plextol® B500 pure (mixture around 80%)

**Tabla/Table 2.-** Adhesivos testados / Tested Adhesives

- Elaboración y estudio del comportamiento óptico, mecánico, y variación de pH de films de polímeros

En primer lugar, se prepararon las disoluciones con ayuda de un agitador magnético, siendo vertidas en placas Petrie de vidrio [Tabla 2]. Tras su secado en una cámara climática durante 7 días a  $50 \pm 5\%$  HR,  $23^\circ \pm 2^\circ$  C y ausencia de luz (UNE 11341:2005), fueron cortadas en tiras de 1 cm x 7,5 cm (UNE 1514:2006; UNE 1067: 2006).

- Elaboración de probetas para el estudio de adhesión

Aunque existen multitud de métodos para evaluar la adherencia según las características de recubrimientos y sustratos, y teniendo en cuenta las limitaciones, se optó por realizar un ensayo de pelado en T para comparar el nivel adhesivo alcanzado en términos de resistencia. Además, se realizó un ensayo de adherencia por tracción a  $90^\circ$  como medida de referencia de la unión entre la pintura al óleo sobre preparaciones tradicionales y sintéticas. Así pues, se prepararon dos conjuntos de probetas según el tipo de ensayo [Tabla 1].

- Preparation and study of the optical and mechanical behaviour and pH variation of polymer films

First, the solutions were prepared with the help of a magnetic stirrer and poured into glass Petrie dishes [Table 2]. After drying in a climatic chamber for seven days at  $50 \pm 5\%$  RH,  $23^\circ \pm 2^\circ$  C and absence of light (UNE 11341:2005), they were cut into 1 cm x 7.5 cm strips (UNE 1514:2006; UNE 1067: 2006).

- Production of specimens for adhesion studies

Although there are many methods to assess adhesion according to the characteristics of coatings and substrates, and taking into account the limitations, it was decided to perform a T-peel test to compare the adhesive level achieved in terms of strength. In addition, a  $90^\circ$  tensile adhesion test was carried out as a reference measurement of the bond between the oil paint on traditional and synthetic preparations. Thus, two sets of specimens were prepared according to the type of test [Table 1].

Para el test de arranque por tracción a 90° se prepararon un total de 20 probetas, empleando una pintura al óleo de 15 años sobre lino y preparación tradicional y 3 telas de algodón preparadas comercialmente. Estas últimas fueron pintadas con óleo Titan® verde esmeralda, obteniendo cuatro juegos de probetas compuestos de cinco unidades de unos 3 cm x 3 cm cada una. Estas se curaron durante dos meses en un horno de secado a 30°C. Todos los grupos se almacenaron en la oscuridad en condiciones a 18 - 28 °C y 50 ± 5 %.

Para el test de pelado en T fue necesario partir de una probeta de pintura al óleo que estuviera completamente seca y unida a un soporte flexible, por lo que se optó por utilizar la pintura al óleo Titán® de 15 años sobre lino. Asumiendo las limitaciones de la prueba, los adhesivos a ensayar [Tabla 2], tratarían de unir el estrato pictórico oleico a las tres preparaciones comerciales simulando la separación de capas en una obra real.

Los adhesivos fueron aplicados mediante pincel sobre ambas caras (lado con óleo y lado con preparación) como interfases a unir a lo largo de 5 centímetros dejando los extremos sin adherir. No se utilizaron ni humectantes ni tensioactivos<sup>[4]</sup>. El curado se realizó bajo peso interponiendo Reemay® y papel secante durante dos semanas en condiciones normalizadas. Las tiras se pesaron antes y después de la aplicación y secado del adhesivo con una báscula BEL® Engineering.

Se prepararon cinco tiras de 7 cm x 1 cm, por cada adhesivo a ensayar sobre tres tipos de telas de algodón con preparación comercial: "universal", "acrílica" y "acrílico standard"<sup>[5]</sup>, obteniendo 90 probetas.

#### —Técnicas de análisis y evaluación:

##### • Medida del color y brillo

Debido a que los adhesivos difícilmente podrán ser extraídos completamente tras una intervención, es aconsejable conocer sus características ópticas, teniendo en cuenta la posibilidad de manchado de la superficie o a la permanencia de residuos. Para la medida del color de las probetas *film* secas de los polímeros se utilizó un espectrofotómetro *Konica Minolta CM-700d* y *software Spectra Magic NX*, tomándose 3 lecturas sobre un fondo blanco obteniendo el promedio y la desviación típica de las coordenadas cromáticas CIE L\*a\*b\* (1976), (Hesse *et al.* 1997; Llusar *et al.* 2009)<sup>[6]</sup>.

Las medidas de brillo se realizaron con un brillómetro *Elcometer® 407 Statistical Glossmeter* y *software Novo SoftTM* sobre un vidrio negro calibrado, tomando tres medidas y extrayendo la media y la desviación típica. Se utilizó el ángulo de 60° en una primera clasificación, empleando la de 20° para aquellos mayores a 70 GU (UNE 2808:2000; UNE 2813:1999)<sup>[7]</sup>.

For the 90° tensile tear-off test, a total of 20 test specimens were prepared, using 15-year-old oil paint on linen and traditional preparation and three commercially prepared cotton fabrics. The latter was painted with Titan® emerald green oil paint, obtaining four sets of specimens consisting of five units of about 3 cm x 3 cm each. These were cured for two months in a drying oven at 30°C. All specimen sets were stored in the dark at 18 - 28 °C and 50 ± 5 %.

For the T-peel test, an oil-based paint specimen that was completely dry and attached to flexible support was necessary. Based on that, the 15-year old Titan® oil painting on linen was chosen. Due to the limitations of the test, the adhesives to be tested [Table 2] would attempt to bond the oil paint layer to the three commercial preparations by simulating the separation of layers in an actual artwork.

The adhesives were applied by brush on both sides (oil and preparation) as interfaces to be bonded over a length of 5 centimetres, leaving the ends unbonded. No wetting agents or surfactants were used<sup>[4]</sup>. Curing was carried out underweight by interposing Reemay® and blotting paper for two weeks under standardised conditions. The strips were weighed before and after application and curing of the adhesive with a BEL® Engineering scale.

Five 7 cm x 1 cm strips were prepared for each adhesive to be tested on three types of commercially prepared cotton fabrics: "universal", "acrylic", and "standard acrylic"<sup>[5]</sup>, obtaining 90 test specimens.

#### — Analysis and evaluation techniques:

##### • Colour and gloss measurement

Since it is difficult to remove the adhesives altogether after an intervention, it is advisable to know their optical characteristics, considering the possibility of staining the surface or the permanence of residues. A *Konica Minolta CM-700d* spectrophotometer and *Spectra Magic NX* software were used to measure the colour of the dried polymer film specimens. Three measurements on a white background to obtain the average and the standard deviation of the CIE L\*a\*b\* (1976) chromatic coordinates were acquired (Hesse *et al.* 1997; Llusar *et al.* 2009)<sup>[6]</sup>.

Gloss measurements were performed with an *Elcometer® 407 Statistical Glossmeter* and *Novo SoftTM* software on a calibrated black glass, taking three measures and extracting the mean and standard deviation. The 60° angle was used in the first classification, using the 20° angle for those over 70 GU (UNE 2808:2000; UNE 2813:1999)<sup>[7]</sup>.

- Medida del pH

La medición del pH de las disoluciones de los adhesivos se llevó a cabo utilizando tiras de pH Panreac®, obteniendo valores aproximados y orientativos. La correspondiente a las películas secas de adhesivo se realizó con un pH-metro de contacto Hanna HI 99171 con electrodo plano HI 1414D, realizando tres lecturas para obtener el promedio y la desviación típica<sup>[8]</sup> (UNE 245:1999).

- Ensayos de esfuerzo-deformación

La compatibilidad mecánica de los adhesivos con los estratos a unir en unas condiciones ambientales dadas es un factor exigible. Con motivo de caracterizarlos se utilizaron las probetas film tras su estudio espectrométrico y de brillo. Cinco muestras no envejecidas de cada uno fueron sometidas a ensayos de esfuerzo-deformación tras su marcado y medida del grosor utilizando una torre INSTRON 3345. Así se determinó el Módulo de Young y la carga-deformación en la rotura en condiciones normalizadas de  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5$  %, obteniendo la media y la desviación típica (UNE-EN 1896:2001; UNE 2808:2000; UNE 1896:2001; Mecklenburg y Fuster, 2009). Las condiciones de trabajo fueron: célula de carga 5kN, velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min para los adhesivos rígidos y 50 mm/min para los flexibles, con lecturas cada 100 ms (Down *et al.* 1996).

- Test de pelado en T y ensayo de arranque por tracción a 90°

En el ensayo de pelado en T las muestras se fijaron a las mordazas de la torre de comportamiento mecánico INSTRON 3345 realizando el ensayo en condiciones de velocidad constante de separación de las mordazas (50 mm/min), célula de carga de 500 N y ángulo de 180° (UNE-EN ISO 1895:2002 e 11339:2005). Se midió la resistencia al esfuerzo requerido para romper la unión adhesiva formada entre el óleo adherido a las preparaciones, obteniendo los valores promedio de la carga máxima de pelado (N), de la extensión a máxima carga (mm), media de carga en cinco regiones (N), número de picos con valor medio y de la masa de adhesivo (gr), junto a la desviación típica.

Mediante el ensayo de tracción a 90° se midió la fuerza requerida para romper la unión del recubrimiento-sustrato. Sobre cada muestra se pegó una sufridera de aluminio de 2 cm Ø con Araldit® Rápido, curando bajo peso en condiciones normalizadas (UNE-EN ISO 4624). Tras su cortado perimetral se sujetaron sobre la base circular de la torre de comportamiento mecánico, siendo sujetas con un anillo de fijación y gatos, encajando la sufridera a un dispositivo de aluminio sujeto con la mordaza de la torre. Las condiciones fueron: célula de carga 500 N, velocidad constante de separación de 10 mm/min y aplicación del esfuerzo de tracción perpendicular al plano. En cada muestra se calculó la tensión de rotura ( $\sigma$ ) media en MPa.

- pH measurement

The measurement of the pH of the adhesive solutions was carried out using Panreac® pH strips, obtaining approximate and indicative values. The corresponding dry adhesive films were measured with a Hanna HI 99171 contact pH meter with a HI 1414D flat electrode, taking three readings to obtain the average and the standard deviation<sup>[8]</sup> (UNE 245:1999).

- Stress-strain tests

The mechanical compatibility between the bonding-adhesives and specimen-layers under given environmental conditions is a required factor. In order to characterise them, film specimens were used after spectrometric and gloss studies. Five unaged samples were subjected to stress-strain tests after marking and thickness measurement using an INSTRON 3345 tower. Young's modulus and load-deformation at break were determined under standardised conditions of  $23 \pm 2$  °C and  $50 \pm 5$  %, obtaining the mean and standard deviation (UNE-EN 1896:2001; UNE 2808:2000; UNE 1896:2001; Mecklenburg and Fuster, 2009). The working conditions were: load cell 5kN, jaw separation speed of 10 mm/min for rigid adhesives and 50 mm/min for flexible adhesives, with readings every 100 ms (Down *et al.* 1996).

- T-peel test and 90° pull-off test

In the T-peel test, the specimens were fixed to the grips of the INSTRON 3345 mechanical performance tower and tested under conditions of constant jaw separation speed (50 mm/min), a load cell of 500 N and an angle of 180° (UNE-EN ISO 1895:2002 and 11339:2005). Average values of the maximum peeling load (N), the extension at full load (mm), average load in five regions (N), number of peaks with an average value and the mass of adhesive (g), together with the standard deviation were obtained to measure the resistance to the stress required to break the adhesive bond formed between the oil adhered to the preparations.

Using the 90° tensile test, the force required to break the coating-substrate bond was measured. A 2 cm Ø aluminium dolly was glued to each sample with Araldit® Rapid, curing underweight under standardised conditions (UNE-EN ISO 4624). After cutting around the perimeter, they were clamped on the circular base of the mechanical behaviour tower, fastened with a fixing ring and jacks, fitting the dolly to an aluminium device attached with the tower clamp. The conditions were: load cell 500 N, constant separation speed of 10 mm/min and application of the tensile stress perpendicular to the plane. For each specimen, the average breaking strain ( $\sigma$ ) in MPa was calculated.

Ambos ensayos fueron realizados a  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5$  % (AENOR, 2003: 1-16), estudiando posteriormente el tipo y naturaleza de la fractura producida: adhesiva, cohesiva o del adherente (UNE-EN ISO 4624:2003), mediante un análisis informático a partir de fotografías de alta resolución, cálculo de píxeles y porcentajes (Corel Photo-Paint® 12 y/o Adobe® Photoshop CS3).

Both tests were carried out at  $23 \pm 2$  °C and  $50 \pm 5$  % (AENOR, 2003: 1-16), subsequently studying the type and nature of the fracture produced: adhesive, cohesive or adhesive fracture (UNE-EN ISO 4624:2003), using a computer analysis using high-resolution photographs, calculation of pixels and percentages (Corel Photo-Paint® 12 and/or Adobe® Photoshop CS3).

**Resultados y discusión**

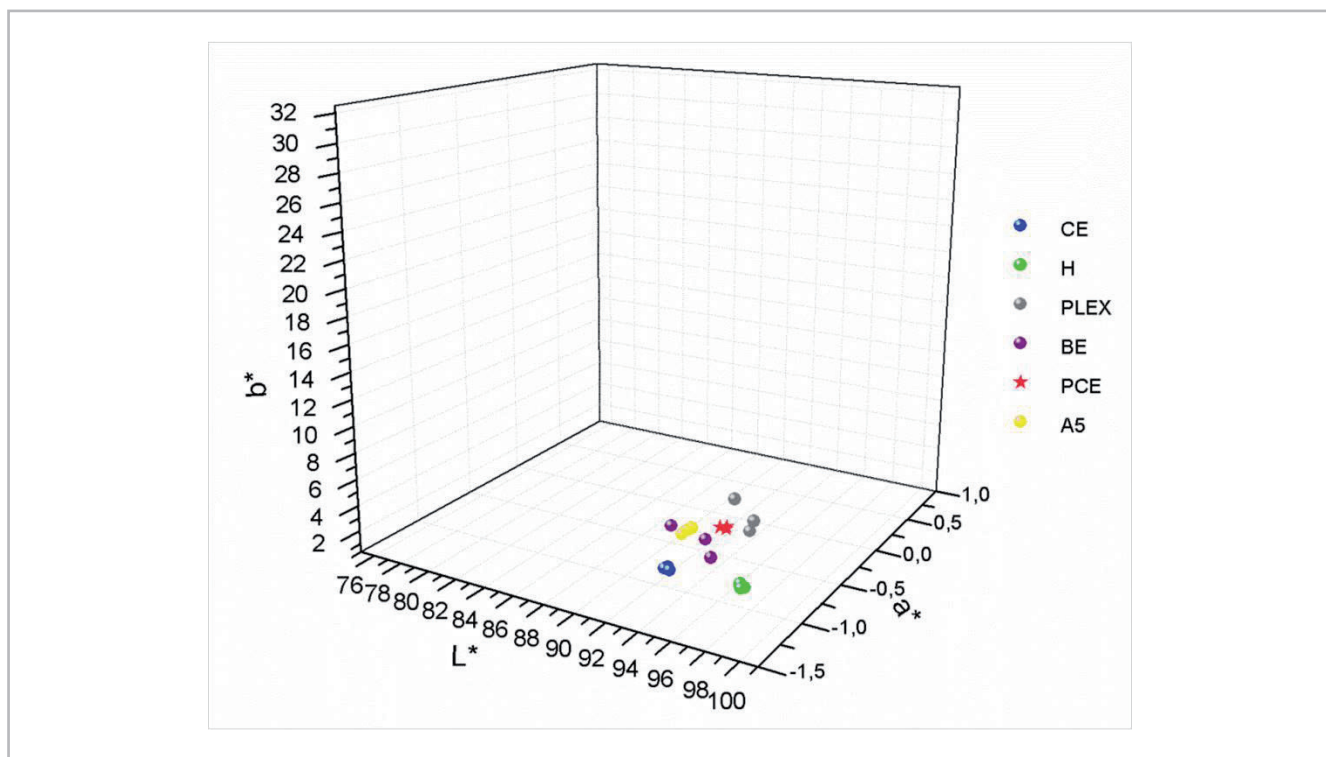
**Results and discussion:**

— *Medida del color y brillo*

— *Measurement of colour and gloss*

Las probetas *film* sin envejecer, exceptuando la mezcla de Plextol® B500-cola de esturión que formaba películas translúcidas lechosas, el resto de materiales presentaban una alta luminosidad (entendida como transparencia), siendo mayor en el Lascaux® Hydro-Grund9. La medida de color mostró en cuanto a las tonalidades, un mayor predominio de leves tonos amarillo verdoso, mientras que el Plextol® B500 tendía hacia el amarillo rojizo [Figura 2].

The unaged film specimens, except for the Plextol® B500-sturgeon tail mixture, which formed milky translucent films, the other materials showed a high brightness (understood as transparency), being higher in the Lascaux® Hydro-Grund9. The colour measurement showed a higher predominance of slight greenish-yellow tones, while Plextol® B500 tended towards reddish-yellow [Figure 2].

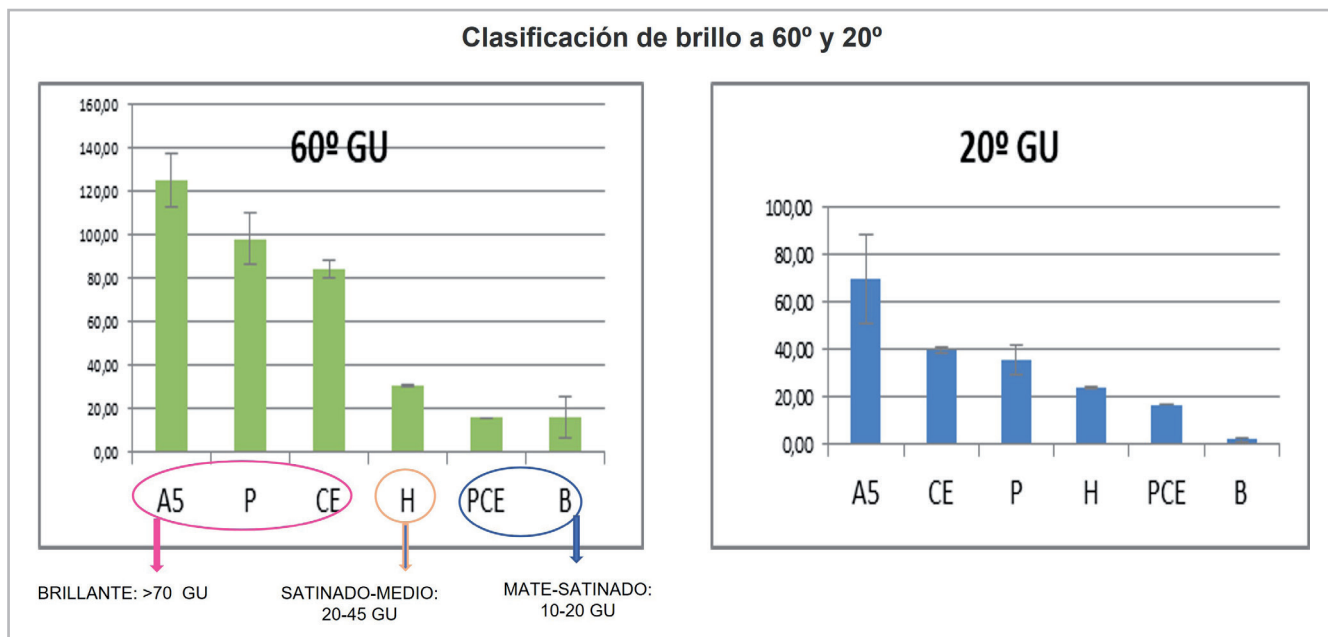


**Figura/Figure 2.-** Coordenadas L\* a\* b\* polímeros en *film* sin envejecer. Gráfico: Mayte Pastor / Coordinates L\* a\* b\* polymers in unaged film. Graphic: Mayte Pastor / Gloss classification (GU) at 60 and 20° of polymers in unaged film. Graphic: Mayte Pastor

Entre los polímeros que producían películas con acabado mate-satinado se encontraban la Beva® 371 y la mezcla de adhesivos. El sellador acrílico de Lascaux® Hydro-Ground proporcionaba un acabado satinado-medio y otros polímeros como el Aquazol® 500, Plextol® B500 y cola de esturión aportaban mayor brillo (clasificación basada en Elias y Sindaco, 2006). Las mediciones realizadas con geometría de 20° para los polímeros brillantes (>70 GU a 60°), revelaron un orden similar a la clasificación a 60° [Figura 3].

Polymers that produced matt-satin finish films included Beva® 371 and adhesive blends. Lascaux® Hydro-Ground acrylic sealant provided a satin-medium finish, and other polymers such as Aquazol® 500, Plextol® B500 and sturgeon glue provided higher gloss (classification based on Elias and Sindaco, 2006). Measurements at 20° geometry for the gloss polymers (>70 GU at 60°) revealed a similar order to the ranking at 60° [Figure 3].





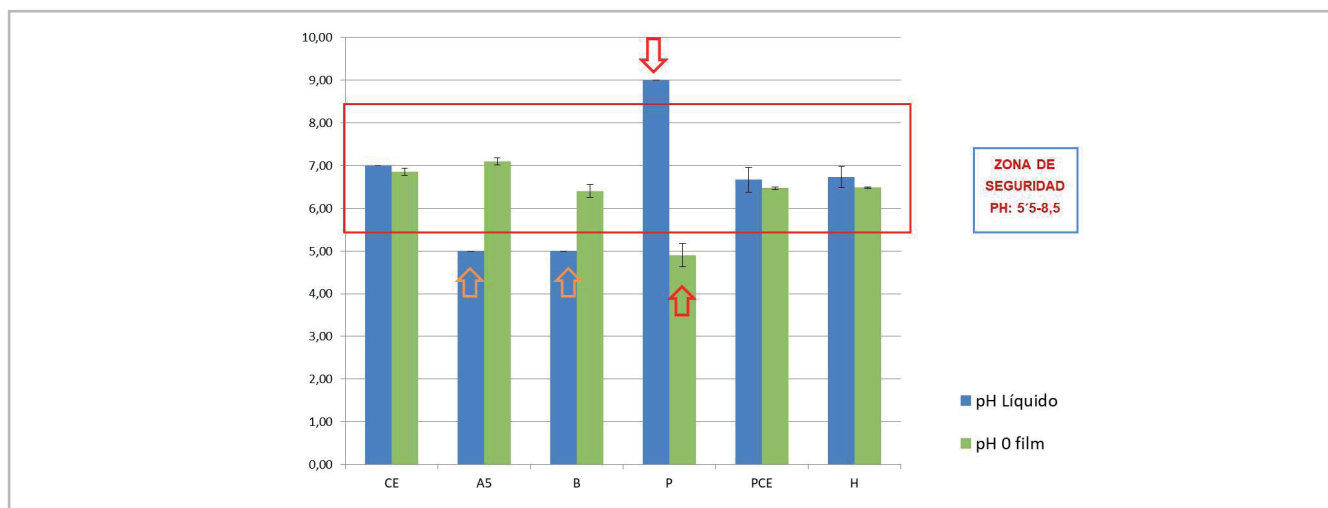
**Figura/Figure 3.-** Clasificación de brillo (GU) a 60 y 20° de polímeros en *film* sin envejecer. Gráfico: Mayte Pastor

— *Medida del pH*

Centrándonos en la afectación de la pintura al óleo, por analogía con las limpiezas con disoluciones acuosas, en la interpretación de los resultados de pH se estableció un rango de seguridad entre 5'5 y 8'5 (Cremonesi 2012; Stavroudis 2020) [Figura 4].

— *pH measurement*

Focusing on the effect on oil paint, by analogy with cleaning with aqueous solutions, a safety range between 5.5 and 8.5 was established in interpreting the pH results (Cremonesi 2012; Stavroudis 2020) [Figure 4].



**Figura/Figure 4.-** pH de los materiales en forma líquida y sólida. Promedio y desviación típica. Gráfico: Mayte Pastor / of materials in liquid and solid form. Average and standard deviation. Graph: Mayte Pastor

La mayoría de productos proporcionaron valores dentro de este margen, aunque estos variaban dependiendo del estado líquido o sólido del material. Así, productos como la cola de esturión, el Lascaux Hydro-Grund® y la mezcla Plextol® B500-esturión mostraron valores seguros en ambas situaciones, sin embargo, el Plextol® B500 alcanzó una alcalinidad elevada debido al amoníaco constitutivo. La Beva® 371 y el Aquazol® 500 se encontraban en el límite de acidez en líquido, mostrando un pH apto en sólido. De igual forma el Plextol® B500 mostró una caída del pH en estado sólido quedando fuera de las cifras recomendables.

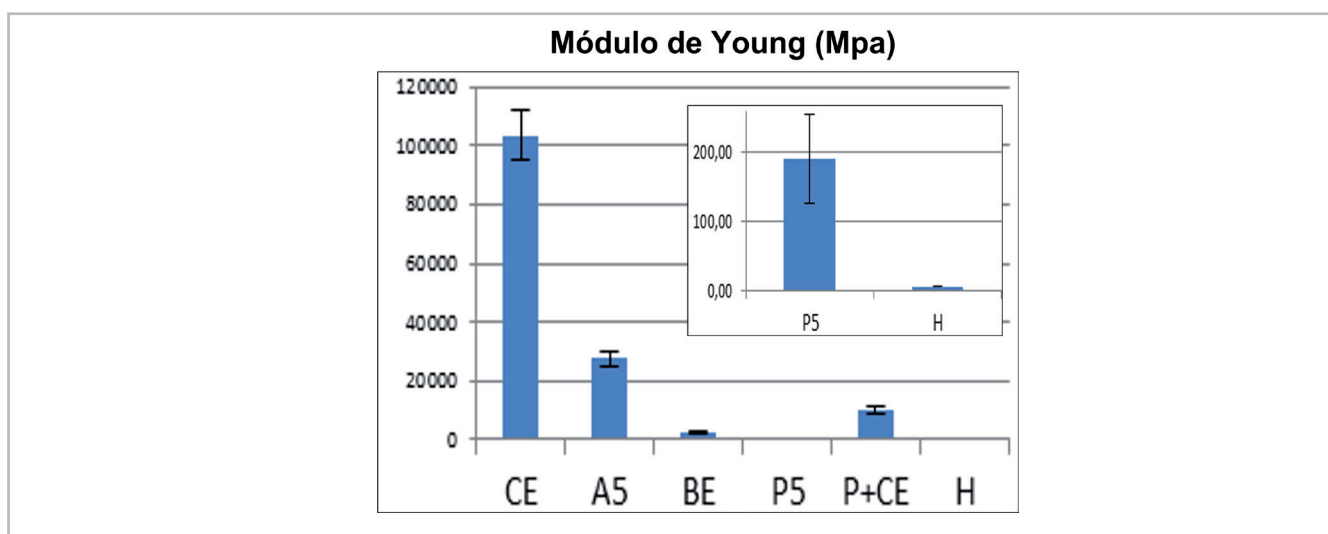
Most products provided values within this range, although these varied depending on the liquid or solid-state of the material. Thus, products such as sturgeon tail, Lascaux Hydro-Grund® and Plextol® B500-sturgeon mixture showed safe values in both situations. However, Plextol® B500 reached high alkalinity due to the constituent ammonia. Beva® 371 and Aquazol® 500 were at the acidity limit in liquid, showing a suitable pH in solid. Similarly, Plextol® B500 showed a drop in pH in the solid-state and was outside the recommended range.

— Ensayos de esfuerzo-deformación

Los resultados correspondientes al módulo de Young evidenciaron [Figura 5] que el material no envejecido más rígido era la cola de esturión con 103.587,76 MPa. Por debajo se situaban el Aquazol® 500 (27.550,92 MPa), la mezcla Plextol® B500-esturión (9.978,75 MPa) y la Beva® 371 (2.684,20 MPa), seguidos las emulsiones Plextol® B500 (190,13 MPa) y Lascaux® Hydro-Grund (6,47 MPa), (Down *et al.* 1996). Además, pudo observarse que la adición de Plextol® B500 reducía la rigidez de la cola proteica y que un probable envejecimiento de la Beva® 371 aportó un módulo menor de lo esperado. A una misma concentración, el Aquazol® 500 en etanol dio una mayor rigidez que la obtenida con agua desionizada en estudios anteriores (Pastor 2016).

— Stress-strain tests

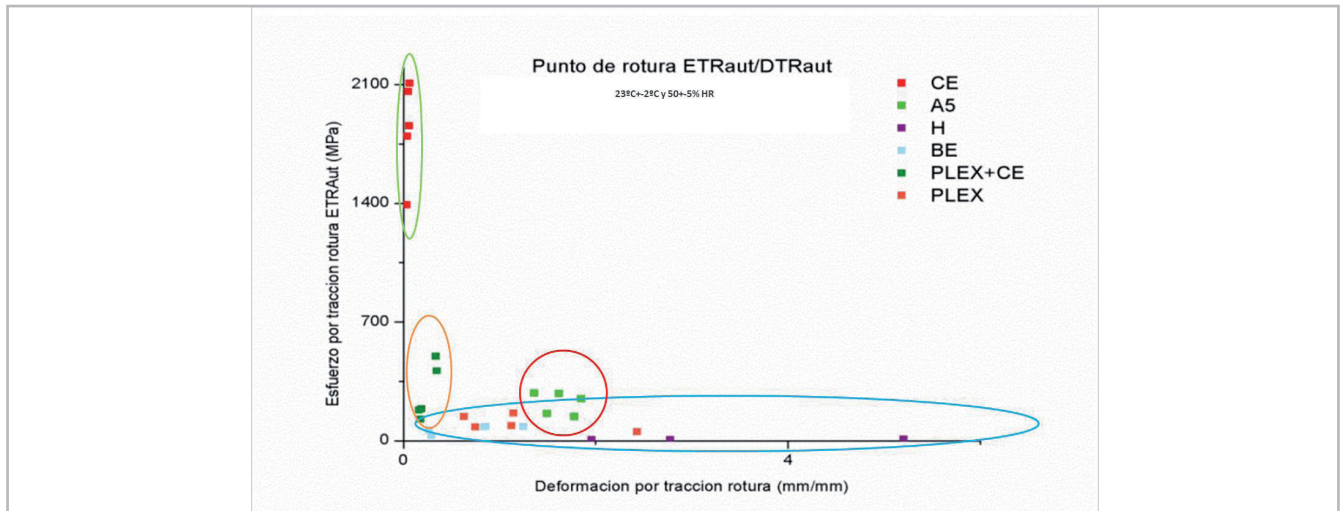
The results for Young's modulus showed [Figure 5] that the stiffest unaged material was sturgeon glue with 103,587.76 MPa. Aquazol® 500 (27,550.92 MPa), Plextol® B500-sturgeon mixture (9,978.75 MPa) and Beva® 371 (2,684.20 MPa), followed by Plextol® B500 (190.13 MPa) and Lascaux® Hydro-Grund (6.47 MPa) emulsions (Down *et al.* 1996). Furthermore, it could be observed that the addition of Plextol® B500 reduced the stiffness of the protein glue and that probable ageing of Beva® 371 gave a lower modulus than expected. At the same concentration, Aquazol® 500 in ethanol gave a higher stiffness than that obtained with deionised water in previous studies (Pastor 2016).



Figura/Figure 5.- Gráfico Módulo de Young y desviación estándar materiales testados. Gráfico: Mayte Pastor / Young's modulus and standard deviation of tested materials. Graph: Mayte Pastor

Según los resultados de esfuerzo y la deformación en rotura [Figura 6] se diferenciaron cuatro tipos de comportamiento. El primero, señalado en verde y formado por la cola de esturión, obtuvo un esfuerzo por tracción medio de 1.842,52 MPa y una deformación inferior a 0,05 mm/mm, denotando un carácter vítreo con resistencia quebradiza intrínseca. El segundo (en naranja) corresponde al adhesivo híbrido formado por la mezcla Plextol® B500-esturión (281,74 MPa y 0,24 mm/mm), donde la adición de la emulsión acrílica disminuyó notablemente la carga soportada incrementando ligeramente la capacidad de deformación. El tercero (en rojo) estaría formado por el Aquazol® 500 diferenciándose del grupo anterior por ser un tanto más extensible, si bien soportó esfuerzos similares a algunas muestras del segundo grupo. A diferencia del anterior, el cuarto grupo (azul claro) formado por Beva® 371, Plextol® B500 e Hydro Ground® dio un esfuerzo por tracción medio de 118,36 a 7,83 MPa y una mayor deformación por tracción entre 0,70 y 3,31 mm/mm aproximadamente. Es decir, polímeros dúctiles que se deforman con un esfuerzo menor (Down *et al.* 1996; Wolbers 2008; Colombo 2009) [Figura 6].

According to the results of stress and strain at break [Figure 6], four different behaviours were identified. The first, marked in green and formed by the sturgeon tail, obtained average tensile stress of 1,842.52 MPa and deformation of less than 0.05 mm/mm, denoting a glassy character with intrinsic brittle strength. The second (in orange) corresponds to the hybrid adhesive formed by the Plextol® B500-sturgeon mixture (281.74 MPa and 0.24 mm/mm), where the addition of the acrylic emulsion significantly decreased the load supported, slightly increasing the deformation capacity. The third group (in red) would be formed by Aquazol® 500, which differs from the previous group in that it is somewhat more extensible, although it withstood stresses similar to some samples of the second group. Unlike the previous one, the fourth group (light blue) formed by Beva® 371, Plextol® B500 and Hydro Ground® gave average tensile stress of 118.36 to 7.83 MPa and a higher tensile strain between 0.70 and 3.31 mm/mm approximately. In other words, flexible polymers deform at lower strain (Down *et al.* 1996; Wolbers 2008; Colombo 2009) [Figure 6].



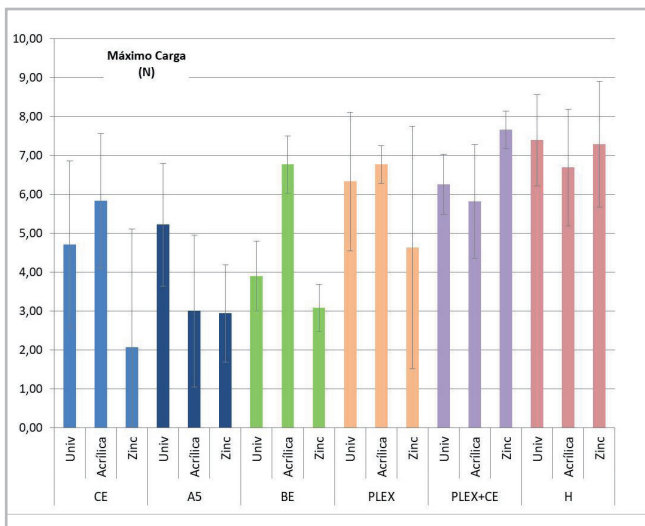
**Figura/Figure 6.-** Deformación y esfuerzo en el punto de rotura de los polímeros testados sin envejecer. Gráfico: Mayte Pastor / Deformation and stress at the breaking point of the polymers tested without ageing. Graph: Mayte Pastor

— *Test de pelado en T y arranque por tracción a 90°*

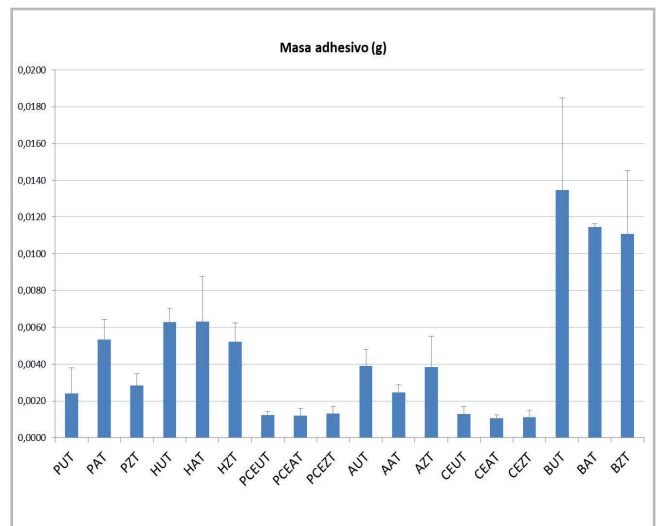
En el test de pelado en T según la carga máxima (N) obtenida para cada uno de los seis adhesivos aplicados sobre los tres tipos de preparación, y teniendo en cuenta los elevados márgenes de error, en general destacaron los altos niveles adhesivos en términos de resistencia a la separación del Lascaux® Hydro Ground y la mezcla Plextol® B500-esturión, lo cual explicaría la preferencia de estos materiales por parte de algunos restauradores junto a la cola de esturión con valores algo más bajos y heterogéneos [Figura 7 y 8].

— *T-peel and 90° tensile peel test*

In the T-peel test according to the maximum load (N) obtained for each of the six adhesives applied on the three types of preparation, considering the high margins of error, the high adhesive levels in terms of resistance to separation of Lascaux® Hydro Ground and the Plextol® B500-sturgeon mixture generally stood out, this might explain the preference of these materials by restorers. These results were followed by the sturgeon glue with somewhat lower and heterogeneous values [Figures 7 and 8].



**Figura/Figure 7.-** Gráfico máximo de carga (N) y error de los adhesivos y preparaciones comerciales ensayadas. Nota: zinc (se refiere a la preparación acrílica standard con litopón). Gráfico: Mayte Pastor.



**Figura/Figure 8.-** Maximum load (N) and error graph of the adhesives and commercial preparations tested. Note: zinc (refers to the standard acrylic preparation with lithopone). Graph: Mayte Pastor

Al poner en relación la cantidad de adhesivo con el máximo de carga (N), pudo observarse que una mayor cantidad de adhesivo no implicaba la obtención de un mayor nivel de adhesión. Esta situación podía apreciarse al comparar los

When relating the amount of adhesive to the maximum load (N), it was observed that a higher amount of adhesive did not result in a higher level of adhesion. This could be seen when comparing the data of Beva®

datos de la Beva® 371 (aplicada en mayor cantidad) y el sellador Lascaux® Hydro-Ground o el adhesivo híbrido Plextol® B500-esturión.

Aunque se dieron variaciones según el tipo de adhesivo y preparación (ej. Plextol® B500-esturión sobre preparación acrílica standard o Aquazol® 500 sobre preparación acrílica Caisa versus Beva® 371), todos los productos testados fueron capaces de unir ambos lados de las muestras, si bien la resistencia aportada varió según los materiales. Al comparar los resultados por separado y los márgenes de error obtenidos, los adhesivos que menor resistencia aportaron en la adhesión del óleo con la preparación universal Caisa fueron la cola de esturión y la Beva® 371, si bien algunas muestras del primero alcanzaron cifras muy superiores. Por el contrario, el Lascaux® Hydro-Ground y la mezcla de emulsión acrílica y cola orgánica, seguida del Plextol® B500, aportaron un mayor nivel adhesivo.

En las muestras con preparación acrílica Caisa, y a diferencia de los anteriores, fue el Aquazol® 500 el que menor resistencia al pelado aportó. La Beva® 371 y el Plextol® B500 son los que mayor resistencia proporcionaron, mientras que el Lascaux® Hydro-Ground, seguido por la cola de esturión y su mezcla con Plextol® B500, los que se situaron en un lugar intermedio.

Los niveles de resistencia obtenidos sobre la preparación acrílica standard fueron en general más bajos, no obstante, el que mayor resistencia al pelado aportó fue la mezcla Plextol® B500-esturión, seguido del Lascaux® Hydro-Ground y del Plextol® B500. La Beva® 371 y el Aquazol® 500 mostraron una menor afinidad.

En líneas generales podría decirse que los materiales que aportaron un mejor comportamiento independientemente del tipo de preparación fueron el sellador Lascaux® Hydro-Ground y la mezcla Plextol® B500-esturión. Las roturas de tipo adhesivo constituyeron la mayoría de las tipologías de rotura observadas. Curiosamente, las muestras tratadas con Beva® 371 mostraban una distribución heterogénea, mientras que el Aquazol® 500 se hallaba acumulado en la parte de la pintura al óleo.

Los datos obtenidos tras la realización del test de arranque por tracción a 90°, apuntaron a que en general la pintura al óleo sobre ambas preparaciones acrílicas estaba mejor unida al soporte textil que las dos restantes (universal y tradicional realizada con cola de conejo y carbonato cálcico). Aparte de los fallos en la heterogeneidad del arranque, la rotura de estas muestras se produjo entre la tela y la preparación, denotando que en todas las muestras la pintura al óleo se hallaba mejor unida a las preparaciones que el conjunto de estratos al soporte. Pese a lo que se pensaba en un inicio, la preparación tradicional no obtuvo la mayor adhesión a la tela que el resto. Es decir, que el óleo fue capaz de adherirse a todas ellas independientemente del tipo tradicional o industrial. Los resultados no pudieron compararse con los del test de arranque a 90° debido a que los fallos adhesivos se produjeron entre la tela y la preparación [Figura 9].

371 (applied in higher quantity) and Lascaux® Hydro-Ground sealant or Plextol® B500-sturgeon hybrid adhesive.

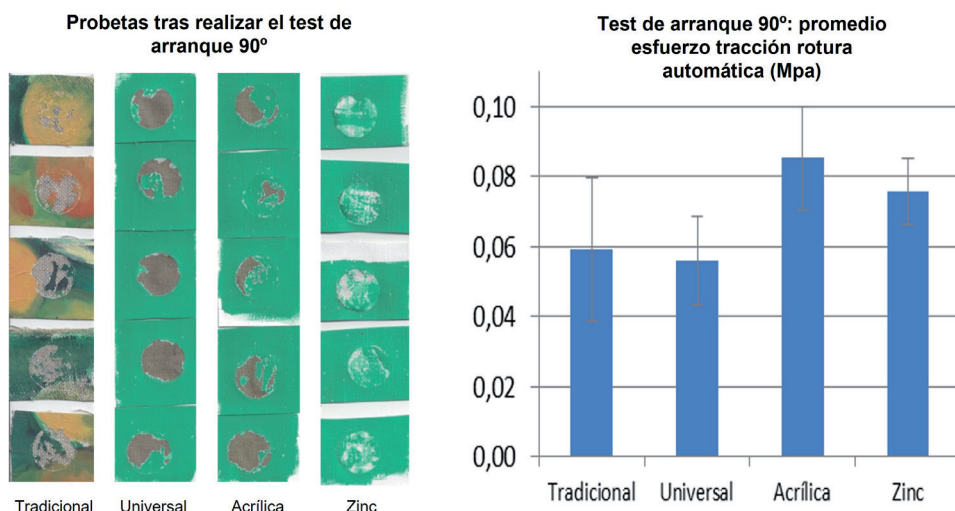
Although there were variations according to the type of adhesive and preparation (e.g. Plextol® B500-sturgeon on standard acrylic preparation or Aquazol® 500 on Caisa acrylic preparation versus Beva® 371), all tested products were able to bond both sides of the samples, although the strength provided varied according to the materials. When comparing the individual results and the margins of error obtained, the adhesives that provided the least resistance in the adhesion of the oil with the Caisa universal preparation were sturgeon glue and Beva® 371. However, some samples of the former reached much higher figures. In contrast, Lascaux® Hydro-Ground and the mixture of acrylic emulsion and organic glue, followed by Plextol® B500, provided a higher level of adhesion.

In contrast to the samples with Caisa acrylic preparation, Aquazol® 500 provided the lowest peel strength. Beva® 371 and Plextol® B500 provided the highest resistance, followed by Lascaux® Hydro-Ground, and lastly sturgeon glue and its mixture with Plextol® B500.

The resistance levels obtained on the standard acrylic preparation were generally lower, although the highest peel strength was provided by the Plextol® B500-sturgeon mixture, followed by Lascaux® Hydro-Ground and Plextol® B500. Beva® 371 and Aquazol® 500 showed a lower affinity.

Overall, it could be said that the best performing materials, regardless of the type of preparation, were Lascaux® Hydro-Ground sealant and Plextol® B500-sturgeon mixture. Adhesive-type breaks constituted the majority of the breakage typologies observed. Interestingly, the samples treated with Beva® 371 showed a heterogeneous distribution, while Aquazol® 500 was accumulated in the oil painting part.

The data obtained after the 90° pull-off test showed that, in general, the oil paint on both acrylic preparations was better bonded to the textile substrate than the other two (universal and traditional with rabbit glue and calcium carbonate). In addition to the faults in the heterogeneity of the starting material, the breakage in these samples occurred between the fabric and the preparation layer. This indicates that the oil paint layer was better bonded to the preparation layer than the whole support in all samples. Despite what was initially thought, the traditional preparation did not have the best adhesion to the canvas. In other words, the oil was able to adhere to all of them regardless of the conventional or industrial type. The results could not be compared with those of the 90° tear-off test because the adhesive failures occurred between the canvas and the preparation [Figure 9].



**Figura/Figure 9.-** Imagen de las probetas tras realizar el test de arranque a 90°: tradicional, acrílica y universal Caisa S.L y acrílica standard (zinc), Gráfico del promedio y error del esfuerzo en el ensayo de arranque por tracción a 90°. Gráfico y foto: Mayte Pastor / Image of the specimens after the 90° pull-out test: traditional, acrylic and universal Caisa S.L and standard acrylic (zinc), Graph of the average and error of the stress in the 90° tensile pull-out test. Graph and photo: Mayte Pastor

## Conclusiones

Las propiedades de color y brillo de los polímeros testados sin envejecer deberían tenerse presentes en función del acabado y porosidad de las obras y a la posible permanencia de residuos.

El pH de los adhesivos puede variar según su estado constituyendo un factor de riesgo para los materiales constitutivos. En general, antes de envejecer y teniendo en cuenta los valores establecidos en el estudio, la cola de esturión, el Lascaux® Hydro-Ground y la mezcla Plextol® B500-esturión se encontrarían dentro de un rango de seguridad, sin embargo, el Plextol® B500 podría constituir un material de riesgo. Además, habría que vigilar la evolución de materiales como la Beva® 371, Aquazol® 500 y Lascaux® Medium for Consolidation tras el curado.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los adhesivos, la cola de esturión destacó por la mayor rigidez, al contrario que el Plextol® B500 y Lascaux® Hydro-Ground. El Aquazol® 500 podría variar su módulo E en función del solvente. El estudio corroboró que la mezcla Plextol® B500-cola de esturión mostraba una menor rigidez que la cola por separado, así como un ligero aumento de la capacidad de deformación y un descenso notable de la carga soportada.

Mediante el test de arranque por tracción a 90° pudo observarse la buena unión del óleo respecto a las preparaciones ensayadas independientemente de su factura. Los valores obtenidos podrían tenerse en cuenta como nivel teórico a alcanzar en futuras intervenciones de adhesión.

Todos los polímeros aportaron un nivel adhesivo determinado con considerables márgenes de error, observando que no parece existir una relación entre la

## Conclusions

The colour and gloss properties of the polymers tested without ageing should be taken into account since depending on the finish and porosity of the artwork might influence the possible permanence of residues.

The pH of the adhesives can vary according to their condition and is a risk factor for the constituent materials. In general, before ageing and considering the values established in the study, sturgeon glue, Lascaux® Hydro-Ground, and the Plextol® B500-sturgeon mixture would be within a safe range. At the same time, Plextol® B500 could constitute a risk material. Furthermore, the evolution of materials such as Beva® 371, Aquazol® 500 and Lascaux® Medium for Consolidation after curing should be monitored.

Regarding the mechanical properties of the adhesives, sturgeon glue stood out for its higher stiffness, in contrast to Plextol® B500 and Lascaux® Hydro-Ground. Aquazol® 500 could vary its E-modulus depending on the solvent. The study confirmed that the Plextol® B500-sturgeon glue mixture showed a lower stiffness than the glue alone, as well as a slight increase in deformation capacity and a significant decrease in load-bearing capacity.

The 90° tensile pull-out test showed that the oil was well bonded to the tested preparations, irrespective of their construction. The values obtained could be considered as a theoretical level to be achieved in future adhesion interventions.

All the polymers provided a given adhesive level with considerable margins of error, noting that there does not seem to be a relationship between the quantity and

cantidad y el nivel adhesivo obtenido. No obstante, destacaron los altos niveles adhesivos aportados por el Lascaux® Hydro Grund y la mezcla Plextol® B500-esturión, los cuales explicarían su preferencia por parte de algunos restauradores junto a la cola proteica. En líneas generales el sellador Lascaux® y la mezcla cola de esturión-Plextol® B500 dieron la mejor respuesta en todas las situaciones. Futuros estudios podrían ayudar a explicar las diversas afinidades mostradas.

Para concluir, señalar la necesidad de evaluar la viabilidad de los polímeros testados tras el envejecimiento según las condiciones ambientales de regreso tras intervenir las obras, incluyendo diversas mezclas reportadas.

## Notas

[1] Fuente: Darius Tudela, técnico del laboratorio de la empresa Lienzos Levante S.L. Consulta telefónica marzo de 2007.

[2] Todos los ensayos se realizaron en el IVCR+i en el contexto del Máster Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.

[3] Fuente: Nicolas Lemmes, Lemmes Art Conservation, Bruselas (Pastor y Pérez 2008).

[4] Se tuvieron en cuenta las propiedades de los adhesivos en fase líquida realizando mediciones de los ángulos de contacto, las cuales no se incluyen en este artículo.

[5] Análisis SEM-EDX realizado por David Juanes (IVCR+i): identificación preparación standard (blanco litopón, calcita, titanio y magnesio); preparaciones Bastidores Caixa S.L.: blanco de titanio, calcita, sílice, magnesio y aluminio. Análisis de FTIR (SENSOR II Bruker con ATR) realizado por Yolanda Falcó (prácticas IVCR+i): preparaciones Caixa (emulsión acrílica).

[6] Rango espectral 400 nm-700 nm, intervalo de medida 10 nm, iluminante D65, observador estándar 10°, esfera integradora de luz difusa d/8, área de medida 3 mm, componente especular excluido y espacio de color CIEL\*a\*b\*.

[7] La geometría de 60° es aplicable a todas las películas sirviendo para su clasificación.

[8] Tras la calibración del pH-metro, se colocó el electrodo sobre una gota de solución HI 70960 aplicada sobre la película.

[9] Un valor alto en la coordenada L\* indica que el film es más transparente y deja pasar la luminosidad del fondo blanco de referencia.

the adhesive level obtained. However, the high adhesive levels provided by Lascaux® Hydro Grund and the Plextol® B500-sturgeon mixture stood out, which would explain their preference by some restorers in addition to the protein glue. Overall, the Lascaux® sealer and the sturgeon glue-Plextol® B500 mixture gave the best response in all situations. Future studies could help to explain the different affinities shown.

To conclude, it is necessary to evaluate the viability of the polymers tested after ageing according to the environmental conditions of return after intervention on-site, including the various mixtures reported.

## Notes

[1] Source: Darius Tudela, laboratory technician of the company Lienzos Levante S.L. Telephone consultation March 2007.

[2] All the tests were carried out at the IVCR+i in the context of the Master's Degree in the Diagnosis of the State of Conservation of Historical Heritage at the Pablo de Olavide University in Seville.

[3] Source: Nicolas Lemmes, Lemmes Art Conservation, Brussels (Pastor and Pérez 2008).

[4] Liquid-phase adhesive properties were taken into account by measuring contact angles, which are not included in this article.

[5] SEM-EDX analysis by David Juanes (IVCR+i): identification of standard preparation (lithopone white, calcite, titanium and magnesium); Bastidores Caixa S.L. preparations: titanium white, calcite, silica, magnesium and aluminium. FTIR analysis (SENSOR II Bruker with ATR) carried out by Yolanda Falcó (IVCR+i practices): Caixa preparations (acrylic emulsion).

[6] Spectral range 400 nm-700 nm, measuring range 10 nm, illuminant D65, standard observer 10°, scattered light integrating sphere d/8, measuring area 3 mm, specular component excluded and CIEL\*a\*b\* colour space.

[7] The 60° geometry is applicable to all films and is used for classification.

[8] After calibration of the pH meter, the electrode was placed on a drop of HI 70960 solution applied to the film.

[9] A high value in the L\* coordinate indicates that the film is more transparent and allows the brightness of the white reference background to pass through.

## Referencias / references

AENOR (2006). *Adhesivos. Evaluación y preparación de muestras para ensayo*. UNE-EN ISO 1067. Madrid: AENOR, marzo.

AENOR (1999). *Pinturas y Barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20°, 60° y 85°*. UNE-EN ISO 2813.

Madrid: AENOR, noviembre, 1-35.

AENOR (2000). *Pinturas y Barnices. Determinación del espesor de película*. UNE-EN ISO 2808. Madrid: AENOR, mayo, 1-35.

AENOR (1999). *Adhesivos. Determinación del pH*. UNE-EN ISO 1245. Madrid: AENOR, junio, 1-11.

AENOR (2003). *Pinturas y Barnices. Ensayo de adherencia por tracción*. UNE-EN ISO 4624. Madrid: AENOR, diciembre, 1-4.

AENOR (2002). *Adhesivos para papel y cartón, embalajes y productos sanitarios desechables*. Ensayo de pelado en "T" a 180° para una unión encolada de adherente flexible sobre flexible. UNE-EN ISO 1895. Madrid: AENOR, abril, 6-7.

AENOR (2005). *Adhesivos. Ensayo de pelado en T para uniones encoladas flexible sobre flexible*. UNE-EN ISO 11339. Madrid: AENOR, junio, 1-12.

BARROS, A., BONE, L., CLARRICOATES, R., GENT, A. (2012). *Adhesives and Consolidants in Painting Conservation*. London: Archetype Publications.

BERGER, G., Y RUSSELL, W. (1994). "Interaction between canvas and paint films in response to environmental changes". *Studies in Conservation*, 39 (2).

BORGIOLO, L., CREMONESI, P. (2005). *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*. Saonara: Il Prato, 48-57.

CALDARO, N., ROCKWELL, T. Y ROSENTHAL, A. (1997). "Conservation of a Heavy Weight: The Rose by Jay Defeo". *AIC Paintings Specialty Group postprints*, San Diego, California, Washington: AIC, 68-78.

CAGNA, M. Y RIGGIARDI, D. (2008). "I consolidanti nel sistema dipinto". *L'Attenzione alle superfici pittoriche. Materiali e Metodi per il Consolidamento e Metodi Scientifici per Valutarne l'efficacia*. Atti Congresso CESMAR7. Padova: Il Prato, 99.

CARANZA, B. (Ed.) (2020). *Supporto e l'Immagine. Problematiche di consolidamento e di conservazione dei supporti nei dipinti contemporanei*. Atti congresso CESMAR7. Saonara: Il Prato.

COLOMBO, A., MINOTTI, D., MECKLENBURG, P., CREMONESI, P. Y DORIA, M. (2009). "Studio delle proprietà meccaniche di consolidanti utilizzati per il restauro di beni policromi mobili". *L'Attenzione alle superfici pittoriche*. Atti congresso CESMAR7. Padova: Il Prato, 39-48.

CIVIL, I. (2001). *The matter paintings of Antonio Tàpies: a study of some mechanical properties of contemporary alkyd paint layers with high pigment volume concentration*. [Tesis]. Kingston: Queen's University, 13-34.

DAHLQUIST, C. (2006). "The Theory of Adhesion". *Coatings Technology Handbook*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1-9.

DIGNEY-PEER, S. *et al.* (2004). "The migration of surfactants in acrylic emulsion paint films". *Modern Art*, New Museums. Bilbao: IIC, 202-207.

DOWN, J. (2015). *Adhesive Compendium for Conservation*. Ottawa: CCI.

DOWN, J., MCDONALD, M., TÉTREAULT, J. Y WILLIAMS, R. (1996). "Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute-An evaluation of selected Poly(vinyl acetate) and Acrylic Adhesives". *Studies in Conservation*. 41 (1): 19-44.

ELIAS, M. Y SINDACO, C. (2006). "Le refixage et la consolidation des peintures non vernies. Une collaboration entre scientifique et restaurateur". *Support/Tracé*, n° 6. Paris: ARSAG.

HENKEL IBÉRICA (2000). *Tecnología de la Adhesión*. [www.loctite.com/int\\_henkel/loctite\\_es/binarydata/pdf/TecnologiaAdhesion.PDF](http://www.loctite.com/int_henkel/loctite_es/binarydata/pdf/TecnologiaAdhesion.PDF)

HORIE, V. (2010). *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*. New York: Routledge.

MADRID, M. (2005). "Teoría de la adhesión", *Tecnología adhesivos*, 18-21. [www.alfa-editores.com](http://www.alfa-editores.com). [Consulta: 24/05/19].

MARTÍN, J., (2001). *Adhesivos* Vol. I. Alicante: Universidad de Alicante, 141-154.

MECKLENBURG, M., (2007). *Failure mechanisms in canvas supported paintings: approaches for developing consolidation protocols*. Padova:

Il Prato, 40, 116, 119, 124-155.

MECKLENBURG, M., (2007). *Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento. Failure mechanisms in canvas supported paintings: approaches for developing consolidation protocols*. Padova: Il Prato.

MECKLENBURG, M., Y LÓPEZ, L. (2008). "Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento". *Materiali e Metodi per il Consolidamento e Metodi Scientifici per Valutarne l'efficacia*. Atti congresso CESMAR7. Padova: Il Prato, 86.

MICHALSKI, S., (2008). "Un modello fisico del processo di consolidamento, applicato principalmente ai dipinti". *L'attenzione alle superfici pittoriche*. Atti CESMAR7. Saonara: Il Prato, 27.

PASTOR, M<sup>a</sup> T., (2016). "Estudio del comportamiento frente al envejecimiento acelerado de diversos polímeros". *16ª Jornada conservación arte contemporáneo*. Madrid: MNCARS-GEIC, 116-128.

PASTOR, M<sup>a</sup> T. Y PÉREZ, C. (2008). "Intervenciones de adhesión y consolidación de capas pictóricas no protegidas en pintura contemporánea. Resultados del cuestionario". *Conservación de Arte Contemporáneo*. 9ª Jornada. Madrid: MNCARS-GEIC, 125-145.

PEDROLA, A., (1998). *Materiales, procedimientos y técnicas pictóricas*. Barcelona: Ariel, 52-53.

ROBLES, A., MARTÍN, S., CASTELL, M., GUEROLA, V., (2014). "Evaluación de métodos de consolidación de estratos pictóricos afectados por procesos exotérmicos extremos: estudio comparativo y testado de materiales". *pH Investigación* 02: 97-110.

ROCHE, A., (2008). "Per una nuova lettura del concetto di adesione e decoesione: aspetti fisico-chimici e meccanici". *L'attenzione alle superfici pittoriche*. Atti Congresso CESMAR7. Saonara: Il Prato, 61-72.

ROSSI, M., (2008). "Fenomeni di deterioramento su dipinti su tela: come costruire un approccio più meditato nei problemi di consolidamento". *L'attenzione alle superfici pittoriche*. Atti Congresso CESMAR7. Saonara: Il Prato, 18-19.

SOUSA, M., DOMÉNECH, M<sup>a</sup>T., MARTÍN, S., FUSTER, L. Y MARTÍNEZ, M<sup>a</sup> L., (2006). "Evaluation of mechanical and optical properties of consolidants used in the treatment of a PVAC contemporary painting". *Preprints 16th International Meeting on Heritage Conservation*. Valencia: Editorial UPV, 423-435.

YOUNG, C., (2008). "Sviluppo di test meccanici per valutare i consolidanti usati per i dipinti su tela". *L'Attenzione alle superfici pittoriche*. Atti CESMAR7. Padova: Il Prato, 73-80.

YOUNG, C., (2007). "Interfacial Interactions of Modern Paint Layers". *Modern Paints Uncovered*. Los Ángeles: GCI, 255.

ZORLL, U., (2006). "Adhesion Testing". *Coatings Technology Handbook*. Third Edition. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1.

## Autor/es



**Mayte Pastor Valls**

[maytepastorv@gmail.com](mailto:maytepastorv@gmail.com)

Servicio de Restauración de la Diputación de Castellón

<https://orcid.org/0000-0001-5915-0378>

Doctora por la Universidad Politécnica de Valencia, con la tesis Estudio de sistemas y tratamientos de estabilización en pintura contemporánea. Criterios y metodologías de intervención (calificada Cum Laude en 2013, premio extraordinario UPV 2016). Licenciada en Humanidades por la Universitat Jaume I, Diplomada y Título superior en Conservación y Restauración de Bienes Culturales en la Especialidad de Pintura por la Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya y

Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico por la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. Actualmente desarrolla su trabajo como técnico superior en conservación restauración de arte contemporáneo en el Servicio de Restauración de la Diputación de Castellón. Dentro de esta especialidad ha trabajado como contratada y *freelance* para el Museu d'Art Contemporani de Vilafamés Vicente Aguilera Cerni (MACVAC), Instituto Valenciano de Conservación Restauración e Investigación (IVCR+i) y Colección Martínez Guerricabeitia-Universitat de València, junto a diversas colecciones privadas, etc. En 2015 obtuvo la beca postdoctoral *Mellon Foundation* Programa Catedral de Santiago, realizando una investigación sobre la estabilidad y viabilidad de polímeros consolidantes y adhesivos aplicados a las policromías del Pórtico de la Gloria y colaborando posteriormente y de forma puntual con el proyecto *PNIC2015-05: Protocolo de evaluación del riesgo para la intervención en conjuntos escultóricos de piedra policromada*. Participó en el proyecto



"Investigación, producción y comercialización de la vejiga de esturión producida en Riofrío (Granada) de la Universidad de Sevilla y bajo la dirección del IVCR+i, formó parte del equipo que realizó los estudios previos de limpieza y consolidación de la portada policromada de la Iglesia Arciprestal de Santa María la Mayor de Morella (Castellón) s. XIV.

**David Juanes Barber**[juanes\\_dav@gva.es](mailto:juanes_dav@gva.es)

Institut Valencià de Conservació, Restauració i Investigació

<https://orcid.org/0000-0002-5673-5853>

Técnico Superior de Estudios Físicos desde 2007 cuando se incorpora en el actual Institut Valencià de Conservació, Restauració i Investigació donde da soporte técnico y científico a los diferentes departamentos conservación y restauración y asesora en temas de innovación y aplicación de tecnología al campo de la conservación y restauración de bienes culturales. Ha participado en proyectos I+D relacionados con la conservación y restauración del patrimonio histórico. Es autor de publicaciones científicas centradas en las tecnologías aplicadas en el estudio y conservación del patrimonio histórico principalmente mediante el uso de técnicas no invasivas. Ha impartido numerosa actividad docente impartiendo cursos y jornadas sobre estudios científicos aplicados a la conservación del patrimonio. Ha dirigido 6 tesis doctorales y 7 proyectos fin de máster, todos ellos con una importante parte de estudios científicos.

Artículo enviado el 08/11/2021  
Artículo aceptado el 01/12/2021



<https://doi.org/10.37558/gec.v20i.1076>