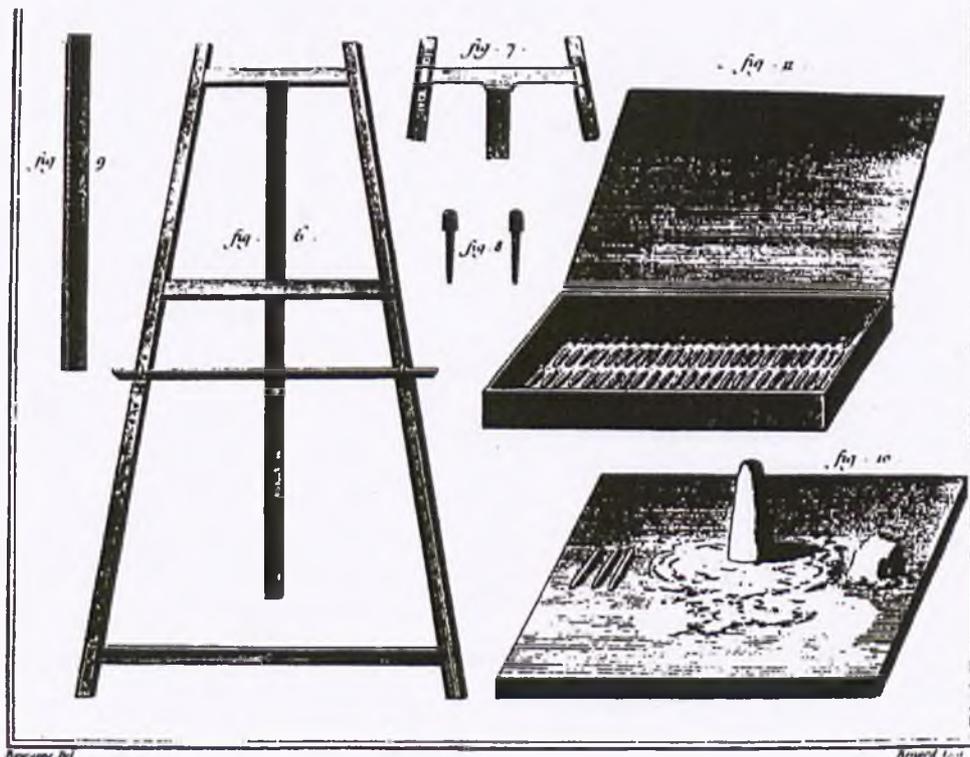


LIANTS, VERNIS ET ADHÉSIFS ANCIENS

LILIANE MASSCHELEIN - KLEINER

3e édition mise à jour



Bruxelles

1992

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	5
<u>CHAPITRE I : PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES SUBSTANCES</u>	
<u>FILMOGENES</u>	6
Définitions : solution, dispersion, émulsion	6
<u>I. ETAT LIQUIDE</u>	
1) Phénomènes superficiels et mouillage	8
2) Stabilisation des pigments	11
3) Propriétés rhéologiques	12
4) Prise d'huile et concentration critique	16
<u>II. ETAT SOLIDE</u>	
1) Formation du feuil	18
1.1. Formation du feuil par processus physique	18
1.2. Formation du feuil par réactions chimiques	23
2) Propriétés optiques	25
2.1. Brillant	25
2.2. Opacité - Pouvoir couvrant	27
2.3. Couleur	32
3) Propriétés mécaniques	35
3.1. Perméabilité - Porosité	36
3.2. Dureté	37
3.3. Souplesse	38
3.4. Adhésivité	40
<u>CHAPITRE II : DESCRIPTION DES PRINCIPALES SUBSTANCES FILMOGENES</u>	
<u>NATURELLES</u>	43
<u>I. LIPIDES OU MATIERES GRASSES</u>	43
<u>A. GLYCERIDES</u>	45
Graisses animales-Suifs	46
Graisses végétales	47

	<u>Pages</u>
Laques d'Extrême-Orient	104
Gomme laque ou shellac	106
V. <u>MATIERES EMPYREUMATIQUES</u>	107
A. <u>GOUDRONS</u>	107
Goudron végétal - goudron de bois	107
Goudron animal	108
Goudron de houille	108
B. <u>BITUMES</u>	109
BIBLIOGRAPHIE	110

I N T R O D U C T I O N

Les substances utilisées comme liants, adhésifs et vernis sont des substances dites filmogènes. Ce sont des matières plastiques fluides qui, appliquées en couches minces sur divers matériaux appelés subjectiles, sont susceptibles de former une pellicule solide appelée film ou feuil (1).

L'utilisation des substances filmogènes est sans doute aussi vieille que l'humanité. Néanmoins, l'historique de la découverte et de l'utilisation de ces matières est mal connu. Les traités techniques anciens sont rares et souvent difficiles à traduire. Les termes désignant les matériaux manquent de précision et changent parfois de signification au cours des temps. Une revue très complète de ces traités a été publiée en 1969 par S.M. Alexander (2).

Les méthodes modernes d'analyse apportent progressivement des informations plus étayées concernant les techniques anciennes (151, 152, 153, 157, 178). Cependant de nombreux mystères subsistent encore ; citons parmi bien d'autres la date d'apparition de la peinture à l'huile (3,4), la composition du fameux liant des Primitifs flamands (5), la nature du vernis utilisé anciennement pour les instruments de musique, etc.

Nous nous proposons de décrire ci-après les propriétés physiques et chimiques des substances filmogènes. Leur connaissance permet d'interpréter bien des phénomènes que le restaurateur rencontre en pratique mais qui sont difficile à maîtriser quand on n'en connaît pas les causes.

Nous donnerons ensuite les principales caractéristiques des substances filmogènes naturelles utilisées dans le passé.

CHAPITRE I

PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

DES SUBSTANCES FILMOGENES

Les vernis, peintures ou adhésifs frais sont d'habitude sous forme de solution, de dispersion ou d'émulsion.

1. SOLUTION

C'est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances qui s'y trouvent divisés jusqu'à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire des particules dont les diamètres sont de l'ordre de 0,001 μ de diamètre (ex. : vernis, certains adhésifs), un micron (μ) étant un dix millième de cm.

2. DISPERSION

Une dispersion est une suspension, dans un liquide constituant la phase externe ou dispersante, de particules de matières plus ou moins fines n'ayant aucune affinité apparente de solution ou de combinaison pour le liquide.

Quand ces particules sont des substances colloïdales, les dimensions des colloïdes varient entre 0,001 μ et 0,2 μ de diamètre.

Ces dispersions colloïdales ont la propriété de diffuser la lumière visible, ce qui leur donne un aspect laiteux : c'est l'effet Tyndall. De telles suspensions sont réalisées par exemple en mélangeant à de l'eau des protéines (blanc d'oeuf, jaune d'oeuf, caséine, gélatine, etc.) ou des polysaccharides (gomme adraganthe, amidon, etc.). Comme nous allons le voir plus loin, ce sont ces mêmes substances qui peuvent servir de colloïdes protecteurs stabilisant les pigments.

Dans les dispersions de matières non colloïdales, le diamètre des particules varie entre 10 μ et 500 μ (pigments, poussières, etc.).

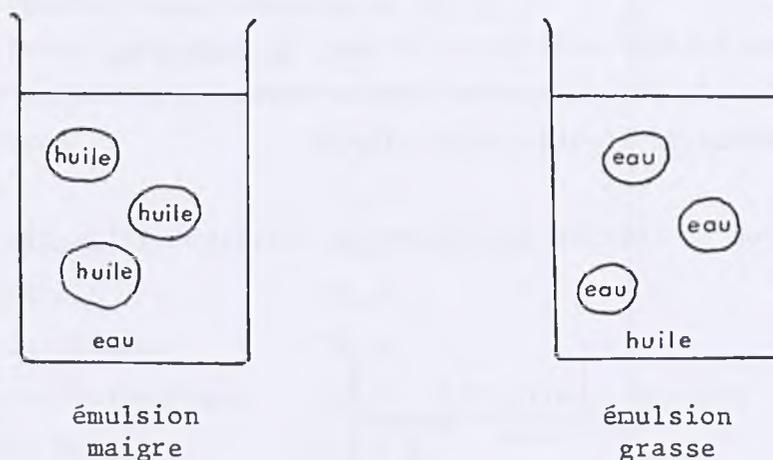
3. EMULSION

Les émulsions sont des dispersions de deux liquides insolubles l'un dans l'autre. L'un des liquides forme la phase externe, ou dispersante, l'autre est réduit à l'état de fines gouttelettes et forme la phase interne, ou dispersée.

Ces émulsions ne présentent guère de différence avec les dispersions proprement dites. Comme ces dernières, elles présentent l'effet Tyndall.

C'est la phase externe qui détermine les propriétés de l'ensemble : ainsi, dans une émulsion "huile dans l'eau", c'est l'eau qui détermine la valeur de la viscosité et le caractère de l'émulsion.

Fig. 1



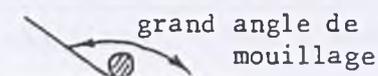
L'émulsion "huile dans l'eau" est une émulsion maigre qui épaisse quand on ajoute de l'huile (mayonnaise) et qui se fluidifie quand on ajoute de l'eau ou un solvant aqueux (vinaigre).

L'émulsion "eau dans l'huile" est une émulsion grasse qui épaisse quand on ajoute de l'eau et qui se fluidifie quand on ajoute de l'huile ou un solvant de l'huile (fig. 1).

Ces émulsions sont instables. Ainsi, quand on ajoute progressivement de l'eau dans l'huile en agitant, les gouttelettes d'eau se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre et finalement, à un point critique, coalescent. Ce point critique est atteint quand il y a 74,04 % d'eau. Nous verrons que les émulsions peuvent être stabilisées par des surfactants et des colloïdes protecteurs.

I. ETAT LIQUIDE1. Phénomènes superficiels et mouillage (7)

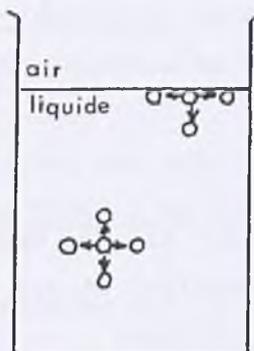
Quand on veut mélanger des pigments dans un liant ou coller une planche à l'aide d'un adhésif, on se rend compte qu'une des conditions essentielles du succès c'est que le liant ou l'adhésif mouille convenablement les particules solides ou les subjectiles (fig. 2).

Fig. 2 Mauvais mouillageBon mouillage

Pour qu'un liquide mouille un solide, il faut que les attractions entre les molécules du solide et du liquide soient plus fortes que les attractions des molécules de liquide entre elles.

Considérons un liquide placé dans un récipient (fig. 3) :

Fig. 3



A l'intérieur de la masse liquide, les interactions entre les molécules sont dirigées dans toutes les directions et au total s'annulent. A la surface, c'est-à-dire à l'interface liquide-air, par contre, les attractions dirigées vers l'extérieur, c'est-à-dire vers les molécules présentes dans l'air, sont moins fortes que les attractions dirigées vers l'intérieur, vers les autres molécules du liquide ; il y a une résultante des forces dirigées vers l'intérieur. La surface du liquide peut être comparée à une membrane élastique, comme celle d'un ballon de baudruche, qui tend à être minimum. Les gouttes d'eau sont une manifestation de ce phénomène.

Il existe donc une force à la surface du liquide qui tend à rendre cette surface minimum, c'est la tension superficielle.

La forte tension superficielle de l'eau explique pourquoi il est difficile d'obtenir une plage unie en aquarelle à moins de mouiller au préalable la surface à peindre (10). C'est pourquoi aussi il est difficile de réaliser un modelé, car la couleur s'arrête à la limite du coup de pinceau et ne s'étale pas. Les Primitifs avaient résolu les problèmes en peignant leurs ombres par des hachures plus ou moins rapprochées.

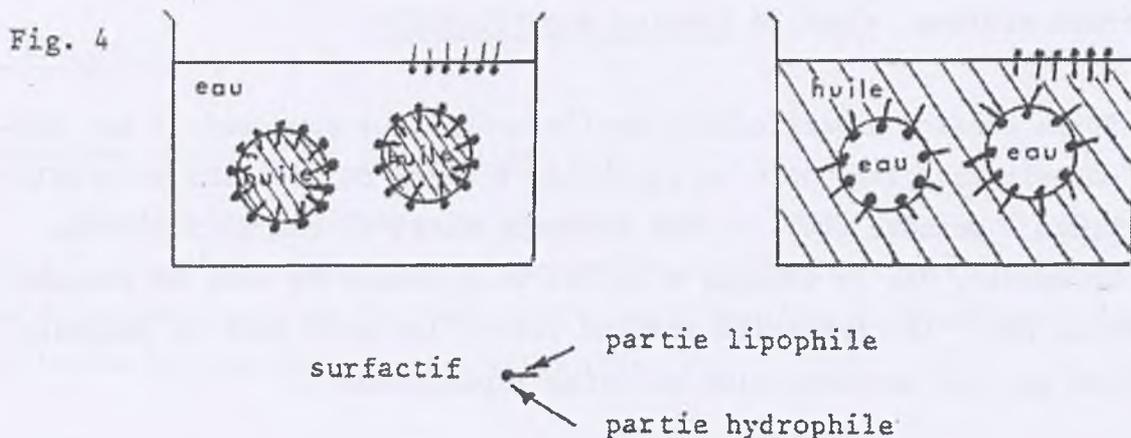
L'huile, par contre, tend à s'étendre vu sa faible tension superficielle. Plus la tension superficielle d'un liquide est grande, plus ce liquide mouille difficilement un solide.

Tension superficielle à 20° C en dynes/cm (9)	
Mercure	485,0
Eau	72,75
Gélatine 1 %	8,3 (5° C)
Glycérol	63,4
Acide oléique	32,5
Acide ricinoléique	35,8 (16° C)
Huile de lin	37,5
Térébenthine	31,5
White spirit	entre 29,0 et 31,5

Agents mouillants

Il existe des composés qui ont la propriété de diminuer la tension superficielle des substances auxquelles on les additionne : ce sont les surfactifs.

Ces composés comportent en même temps dans leurs molécules une partie hydrophile et une partie lipophile (fig. 4).

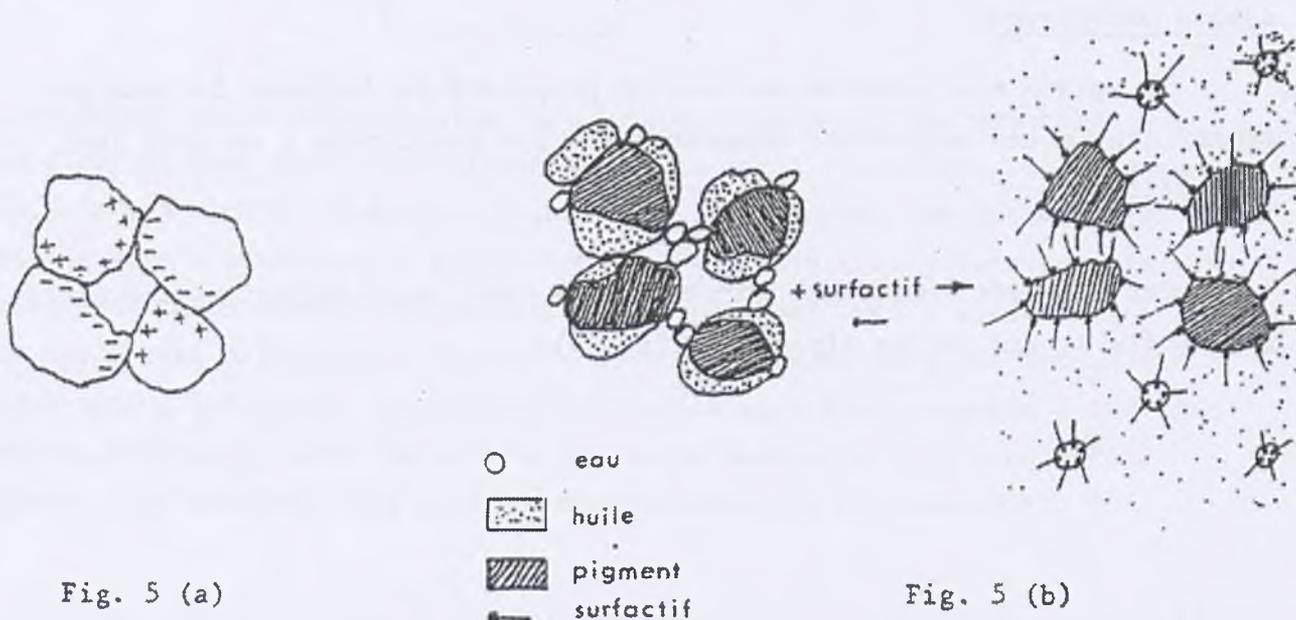


Dans un système à deux phases (huile - eau ou liant - pigment), les molécules de surfactifs s'orientent aux interfaces de manière à présenter chacune de leurs extrémités vers le milieu pour lequel elles ont de l'attraction. La tension superficielle à l'interface est fortement diminuée et le mouillage se fait mieux (11).

Ex. 1. Huile-eau-savon alcalin (fig. 4)

2. Broyage des pigments : certains pigments comme le bleu de Prusse ou les bleus de phtalocyanine se broient difficilement avec l'huile. Ils ne se mouillent pas et ont même tendance à s'agglomérer.

Ils contiennent en effet de l'eau adsorbée à leur surface car ils sont très hydrophiles, ce qui explique que l'huile ne peut les mouiller. Par ailleurs, le broyage mécanique fait apparaître des charges électriques égales et de signes contraires sur les parties opposées des particules. Au total, la charge est nulle mais les particules ont tendance à s'agglomérer (fig. 5a).



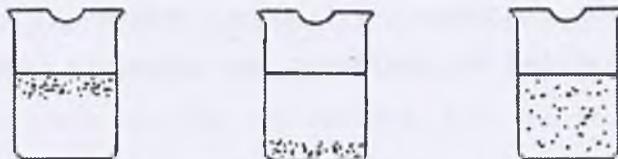
Un faible pourcentage en surfactif (0,1 % à 0,25 %), par exemple du fiel de boeuf, de la lécithine de jaune d'oeuf ou simplement l'emploi d'une huile acide, favorise le mouillage. Les molécules de surfactif forment une couche orientée à la surface des particules, qui deviennent ainsi porteuses d'une charge électrique de même signe et donc se repoussent (fig. 5b).

Quand il est nécessaire d'ajouter un diluant, il faut l'introduire en fin d'opération, car il entre en compétition avec le liant pour s'absorber sur les particules de pigment. Il faut donc laisser le temps au liant de former une enveloppe autour des particules (12).

2. Stabilisation des pigments

Une fois les pigments bien mouillés et mélangés au liant, il faut qu'ils y restent suspendus d'une manière homogène. Or la gravité tend, selon leur densité, à les rassembler soit vers le bas, soit vers le haut de la couche de peinture (fig. 6).

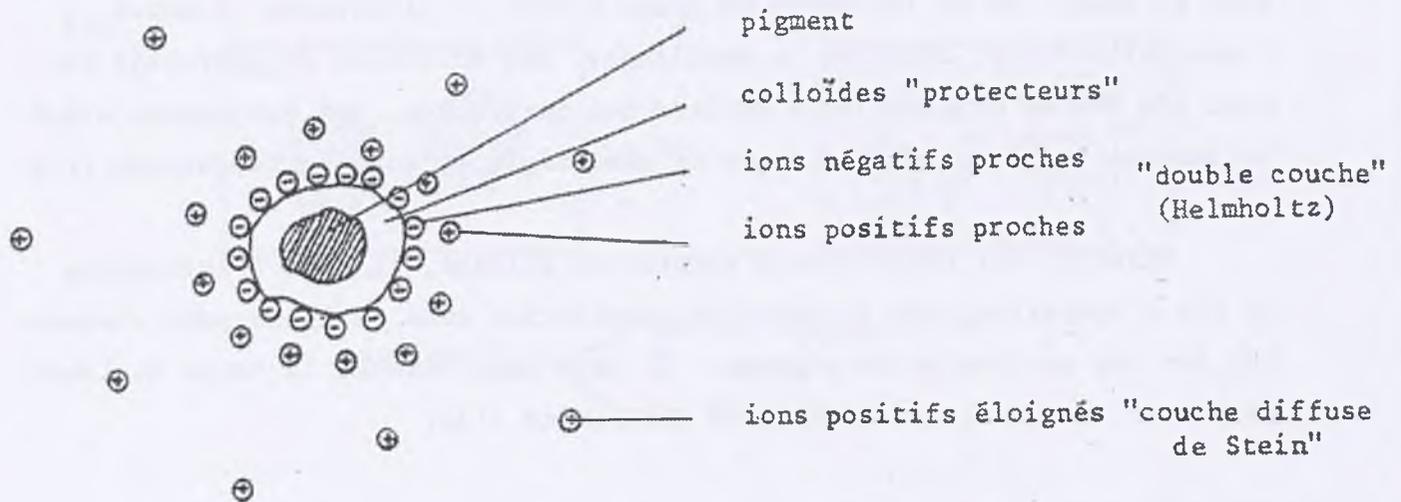
Fig. 6



Certains liants (les protéines, les glucides) ont la propriété d'annuler cet inconvénient. Ce sont les molécules colloïdales, c'est-à-dire des molécules dont les dimensions sont plus grandes que celles des autres molécules : de 0,001 μ et 0,2 μ de diamètre au lieu d'une dizaine d'Angströms. Elles augmentent la viscosité du milieu, ce qui ralentit le mouvement des particules, mais de plus elles interagissent avec ces particules.

On s'est aperçu, en effet, que lorsque l'on soumet une suspension colloïdale à l'action d'un courant électrique, certaines particules se dirigent vers le pôle positif et d'autres vers le pôle négatif. Selon les théories généralement admises, tout se passe comme si chaque particule était entourée par une couche de colloïdes dits "protecteurs". Ces derniers adsorbent d'une manière sélective certains ions contenus dans le liquide environnant, ce qui provoquerait l'apparition d'une charge électrique.

Fig. 7



C'est ce qui expliquerait que ces particules soient chargées d'électricité, qu'elles se repoussent et restent suspendues dans le milieu liquide (7).

Au cours des dix dernières années, l'industrie des peintures a mis au point de nouveaux agents mouillants et dispersifs à la fois. Il s'agit de tensioactifs polymères à longue chaîne. Ils possèdent de nombreux centres hydrophiles et confèrent aux pigments une charge positive (163).

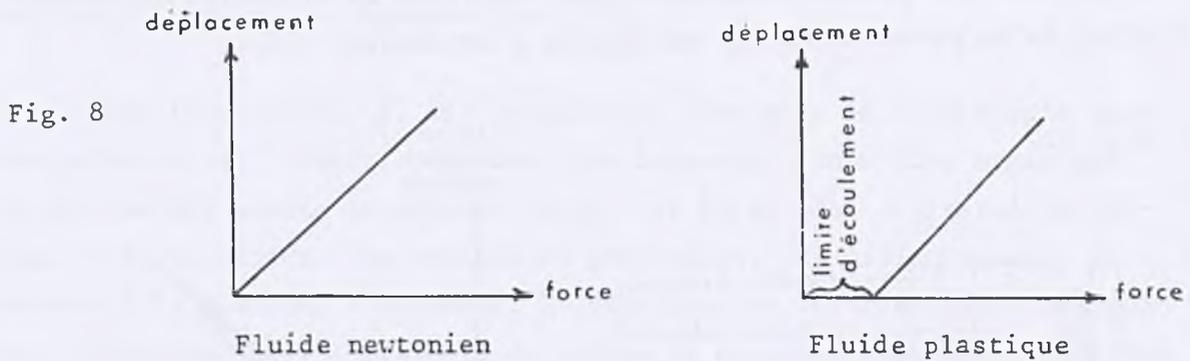
3. Propriétés rhéologiques (13)

Outre les forces de pesanteur et la tension superficielle, d'autres interactions physico-chimiques contribuent à maintenir le film étalé sur le subjectile. En effet, si elles n'existaient pas, le film se rassemblerait en globules à cause de la tension superficielle et ces globules couleraient le long de la paroi verticale à cause des forces de pesanteur.

L'étude des phénomènes d'écoulement et de déformation de la matière sous l'effet de contraintes est appelée la rhéologie. D'importantes propriétés des peintures en font partie : ainsi la brossabilité, la tendance à maintenir les déformations, la qualité d'étalement, la tendance à la vague ou à l'écoulement,...

Une des grandeurs mesurables permettant de caractériser ces phénomènes est la viscosité, c'est-à-dire la résistance d'un fluide à l'écoulement. Physiquement, on peut visualiser la viscosité de la manière suivante. Considérons un fluide contenu dans un récipient, par exemple de la peinture dans un pot. Plus la peinture est visqueuse, plus il est difficile de vider le pot. Quand la peinture s'écoule dès qu'on penche le pot que la

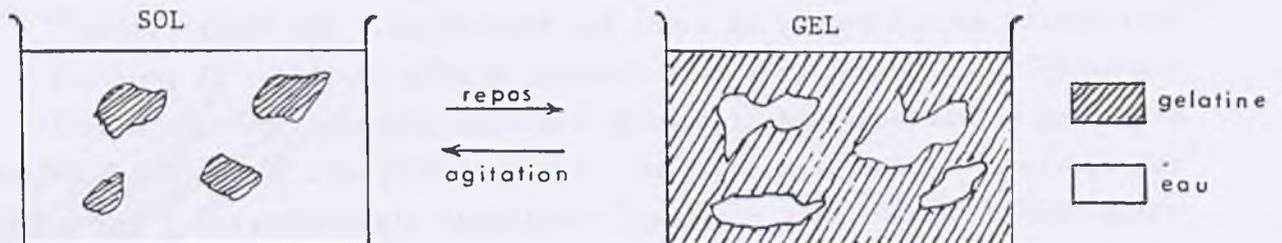
vitesse de l'écoulement est proportionnelle à l'inclinaison du pot, on dit que la peinture, c'est-à-dire "le fluide", est "Newtonien".



Beaucoup de peintures se comportent différemment. Certaines sont dites "plastiques" : il faut, dans leur cas, dépasser une certaine force critique appelée limite d'écoulement pour qu'elles commencent à couler.

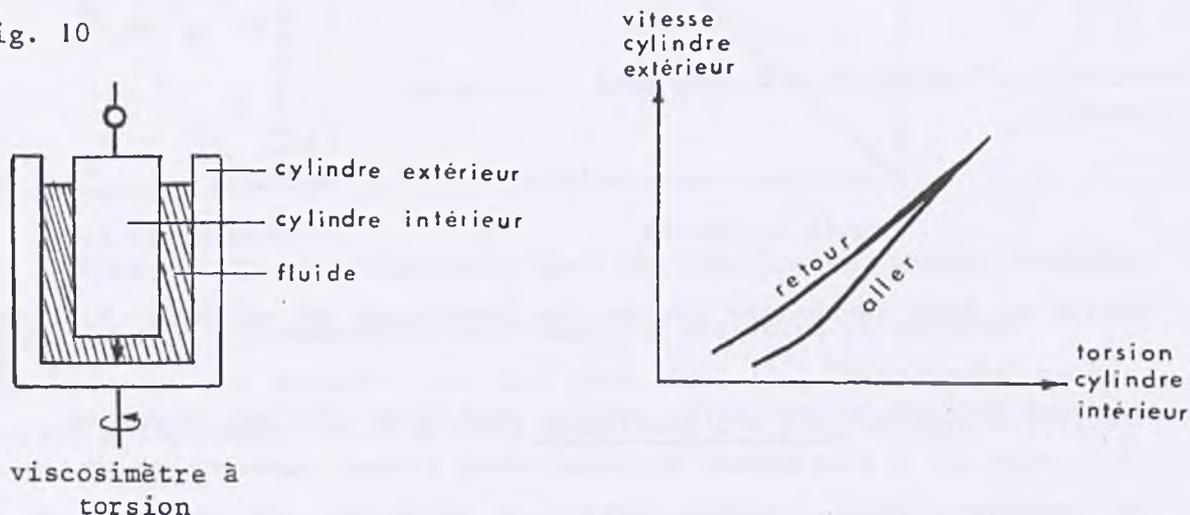
Les peintures dites thixotropes présentent encore un autre comportement, le même que celui des sables mouvants : au repos, la masse de sable est rigide, mais une victime s'y enfonce, car ses mouvements rendent la masse fluide. De même, une solution aqueuse de gélatine : elle fait prise quand on la pose, mais elle redevient fluide sous le pinceau. Ce phénomène est dû à une transformation réversible du fluide qui passe de l'état de sol à l'état de gel et inversement sous l'influence d'agitation et de repos. La vitesse de cette transformation est très variable : la structure de gel se rétablit plus ou moins vite après agitation. C'est de cette vitesse que dépend l'efficacité du fluide thixotrope à empêcher la sédimentation des pigments, à s'opposer à l'écoulement et à l'étalement.

Fig. 9



Dans les fluides thixotropes, le facteur temps est très important. La viscosité du système dépend de la période de repos qui a précédé, de la durée d'agitation et même de tous les effets antérieurement subis. La transformation sol-gel s'accompagne d'une variation de viscosité différente à l'aller qu'au retour : il y a une boucle d'hystérésis (15).

Fig. 10



Il est à peu près certain que les peintres anciens, depuis les Van Eyck jusqu'à Rubens, étaient empiriquement parvenus à fabriquer une peinture thixotrope : ce phénomène autorise en effet la superposition des couches "à frais" sans que les couches successives ne se mêlent (16, 17). Ainsi Rubens a pu peindre la "Kermesse" en 24 heures. A l'examen, on constate que les couches superposées sont nettement séparées, bien que les coups de pinceau soient visibles sur les couches inférieures (18). Après Rubens, la composition du liant thixotrope semble oubliée.

L'explication du phénomène de gélification devrait donc permettre une approche raisonnée du secret des maîtres anciens. Malheureusement, cette explication en est encore au stade des hypothèses. Les interactions pigments-liants jouent très certainement un rôle capital. Il pourrait y avoir des attractions spécifiques de certains pigments pour les micelles colloïdales contenus dans le liant. Le liant pourrait former des enveloppes volumineuses autour des pigments, enveloppes s'enchevêtrant d'une manière plus ou moins réversible.

Quand les pigments réagissent avec le liant, l'explication est plus claire. Il est connu, par exemple, que le blanc de plomb et l'oxyde de zinc forment avec l'huile des savons d'acides gras dont les micelles s'adsorbent à l'interface pigment-liant (19).

Dans la pratique, il est possible de provoquer la thixotropie dans une peinture par l'addition de certains composés. En milieu organique, on utilise des savons de métaux lourds, des cires, des alginates de calcium ou de magnésium, des résines de polyamides. En milieu aqueux, on a recours à la caséine, l'albumine, la gélatine, la dextrine, diverses gommes polysaccharides, l'alginate de sodium ou de potassium, etc. Certains de ces produits se retrouvent dans les recettes anciennes. De Mayerne décrit le chauffage d'huile crue avec de la litharge, de la poudre d'os ou du verre de Venise riche en plomb, ce qui provoque la formation de savons de calcium et de plomb. Il en est de même pour le médium de Van Dyck qui, d'après Eastlake (20), serait composé d'huile de noix légèrement chauffée avec de la céruse et additionnée de mastic dissous dans de la térébenthine.

La thixotropie influence diverses propriétés des peintures.

La brossabilité ou facilité d'application d'une peinture, dépend de l'effort d'arrachement des poils de pinceau, et du nombre de coups de pinceau qu'il faut donner pour obtenir un étalement donné. Au cours de l'opération, selon les alternances de déformation et de repos, la structure thixotrope est constamment détruite et restaurée.

La qualité d'étalement (Flow) est la facilité avec laquelle les irrégularités de la surface dues en particulier aux poils du pinceau, disparaissent par étalement naturel de la peinture. La qualité d'étalement dépend des forces de gravité et de la tension superficielle selon la relation de Waring (21) :

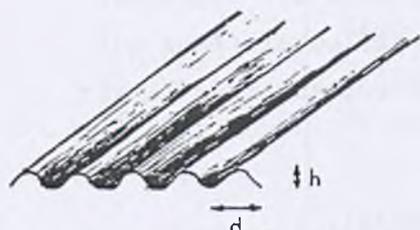


Fig. 11

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

où h est la profondeur des rainures du pinceau, d leur largeur, γ la tension superficielle et f la limite d'étalement.

L'étalement est d'autant plus aisé que la limite d'étalement est faible.

La formule traduit l'influence de la forme du pinceau et de l'épaisseur de la couche de peinture.

Dans une peinture non thixotrope, la déformation observée est proportionnelle à l'effort exercé par le pinceau. Dans une peinture thixotrope par contre, à chaque passage du pinceau, la structure du gel est dégradée puis restaurée pendant le temps qui sépare deux passages.

La qualité d'étalement joue un rôle très important pour les vernis. En effet, ainsi que nous le verrons prochainement, la planéité de la surface est un facteur primordial de la brillance.

4. Prise d'huile et concentration critique (22)

Quand on ajoute progressivement un liant à des pigments, chaque particule de pigment est peu à peu recouverte d'une pellicule, c'est le liant adsorbé. Par la suite, les vides entre les pigments sont comblés : c'est le liant interstitiel.

La somme liant adsorbé + liant interstitiel constitue donc la quantité minimum de liant, pour un pigment donné, qui assure au film de peinture une cohésion normale. Cette somme qui caractérise chaque mélange d'un pigment et d'un liant donné est appelée la concentration volumétrique critique du pigment ou CVCP. Toute addition de liant au-delà de cette valeur est en fait excédentaire. La notion de CVCP remplace actuellement l'ancienne valeur empirique de prise d'huile, quantité d'huile de lin nécessaire pour mouiller complètement 100 g de pigment.

La mesure de la prise d'huile est en effet peu reproductible. Le mélange entraîne parfois l'émiettement de parties saillantes des pigments, le mouillage peut provoquer avec certains liants des déflocculations qui ne se font pas avec l'huile et de plus le résultat dépend aussi de la vitesse de rotation du mélangeur.

Par ailleurs, l'enveloppe que forme l'huile autour des pigments est monomoléculaire et épaisse seulement de quelques Angströms. Il en est tout

autrement avec les hauts polymères dont les molécules forment des enveloppes à plusieurs couches successives et dont l'épaisseur atteint aisément 1000 Angströms.

La CVCP comporte donc des avantages certains et cette notion correspond à une réalité physique concrète. Ainsi, quand on augmente progressivement la quantité de pigments dans un film de peinture, on s'aperçoit que la perméabilité et l'opacité (23) augmentent brusquement, tandis que le brillant diminue pour une valeur donnée de la concentration volumétrique du pigment (24). Cette valeur, la CVCP, correspond donc à un accroissement brusque de la porosité.

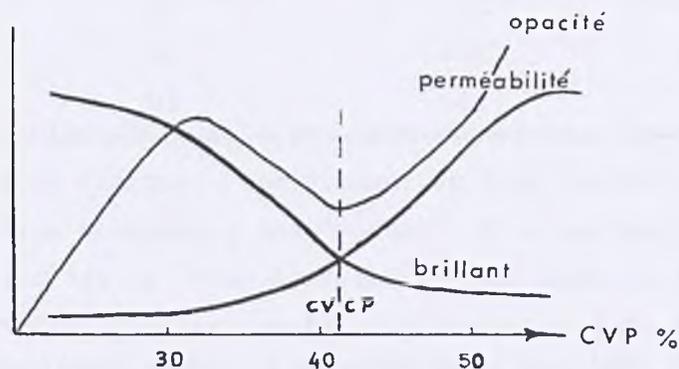


Fig. 12

Malheureusement, la littérature technique ne donne pas assez de valeurs mesurées de la CVCP pour les pigments utilisés en peinture artistique et nous devons encore, pour le moment, nous contenter des anciennes prises d'huile (25).

Pigment	Prise d'huile
Oxyde de zinc	14 à 16 % (non aciculaires) 25 % (aciculaires)
Blanc de plomb	12 %
Jaune de chrome	10 à 20 %
Ocres jaunes	? 30 % ou 75 %
Ocres rouges	? 25 % ou 65 %
Terres de Sienne	50 à 60 % (calcinée)
Terre d'ombre	60 à 75 %

Outremer	35 %	
Bleu de Prusse	? 56 % ou 90 %	
	art (26)	bâtiment (26)
Noir d'ivoire	110 (unité non précisée)	60
Sienna naturelle	175	82
Sienna brûlée	175	45
Bleu cyane	75	50
Ombre naturelle	100	48
Ombre brûlée	90	47
Ocre jaune	75	28
Outremer	37	28
Orangé de Cr.	32	20
Vermillon	20	14
Céruse	15	10

II. ETAT SOLIDE

1. FORMATION DU FEUIL (27)

La formation du feuil implique le passage de la phase liquide où la substance filmogène se trouve sous forme de solution, d'émulsion ou à l'état fondu, vers un système laminaire solide.

Selon la nature des composés mis en jeu, cette solidification résulte de phénomènes physiques ou de réactions chimiques, et parfois des deux.

1.1. Formation du feuil par processus physique

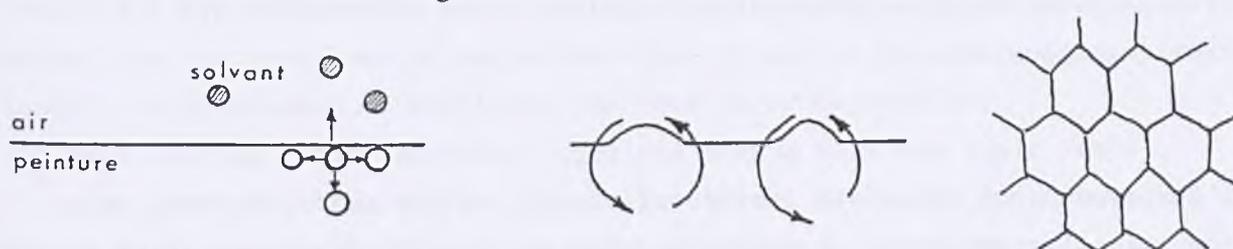
Les macromolécules préformées sont dissoutes, dispersées ou fondues. Le film est formé par évaporation ou solidification.

Evaporation du ou des solvants d'une solution (28)

Ce phénomène est à la base de la formation du film pour les résines terpéniques (p. 77) qui sont des substances filmogènes donnant des solutions dialysables et sans effet Tyndall. Elles se comportent comme de grosses molécules plus ou moins sphéroïdes.

L'évaporation du solvant implique le départ d'une certaine quantité de molécules à l'interface solution-air. Ces départs provoquent des vides immédiatement comblés par des déplacements horizontaux et verticaux des molécules environnantes, d'où la formation de petits tourbillons qui envahissent peu à peu toute la surface du liquide.

Fig. 13



La viscosité de la solution augmente et la vitesse de rotation des tourbillons diminue. Une diminution trop rapide peut donner lieu à un quadrillage hexagonal, les "Vortex", à la surface du feuil. Le brillant diminue, c'est la "peau d'orange". Des tensions apparaissent aux angles des hexaèdres : elles constituent autant de futurs points de rupture du film (27).

L'épaisseur d'une couche de peinture dépasse rarement 25μ (25000 nm). La longueur d'une liaison simple Carbon-Carbone étant de 0,15 nm, il peut y en avoir près de 170.000 dans ces 25.000 nm. Même des macromolécules fortement spiralées ou de faible poids moléculaire ne peuvent guère être plus d'une centaine sur toute l'épaisseur du film. La taille des pigments varie, quant à elle, entre 30 et 3000 nm. Il y a donc environ 8 à 800 particules sur l'épaisseur de la couche (29). La taille des éléments constitutifs est donc loin d'être négligeable par rapport au film formé. Toute discontinuité ou orientation particulière auront donc des conséquences sur la structure du feuil. Ainsi, le choix et la quantité de solvants sont déterminants pour la qualité du film sec.

Katz et Munk (30) démontrent cette importance en mesurant la perméabilité à la vapeur d'eau de différents films obtenus au départ de solutions dans une série de solvants.

Les films les plus denses, donc les moins perméables, sont obtenus quand les molécules des substances filmogènes ont l'occasion de s'orienter. Ceci peut se réaliser quand l'augmentation de viscosité qui accompagne l'évaporation de solvant ne les immobilise pas trop rapidement et quand il existe des interactions solvant-liant qui facilitent l'orientation.

Par ailleurs, le film présente souvent une perméabilité différente à la face tournée vers le support qu'à celle tournée vers l'air. En effet, il est fréquent de constater également une orientation due à l'action du support.

C'est ainsi que l'on peut d'habitude distinguer trois parties dans l'épaisseur d'un film : la partie inférieure, où les molécules sont orientées vers le support ou la couche adjacente, la partie centrale, sans orientation particulière, et la partie supérieure, où les molécules sont orientées vers l'interface feuil-air ou vers l'interface avec la couche de peinture suivante.

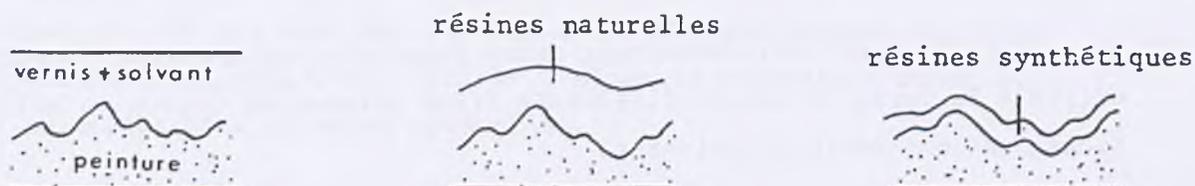
Fig. 14



Ces orientations aux interfaces sont d'autant plus importantes que le mouillage entre les couches successives est bon.

La vitesse d'augmentation de la viscosité au cours du séchage a aussi une influence sur les propriétés optiques du film. Ce phénomène a été très bien décrit par Feller (31).

Fig. 15



Les résines naturelles restent fluides très longtemps, même quand il ne reste plus que très peu de solvant (jusqu'à 80 % de solide). Appliquées en vernis sur une couche de peinture irrégulière, ces résines sèchent en comblant les trous et en s'étalant en une couche presque horizontale.

La plupart des résines synthétiques, par contre, forment des solutions très visqueuses, même quand il reste près de 50 % de solvant. L'étalement est freiné beaucoup plus rapidement et la surface du film sec est moins plane qu'avec les résines naturelles. C'est ce phénomène qui expliquerait la différence de brillance des deux types de vernis.

Au cours de l'évaporation, la pellicule est soumise à des tractions dues à la diminution du volume par perte de solvant. Cette phase est cruciale pour la qualité du feuil en formation.

Keck (32) a particulièrement bien décrit les accidents mécaniques qui peuvent découler d'une mauvaise formulation de la peinture : emploi de solvants trop ou trop peu volatils, ou en excès, mauvaise adhésion du feuil au support, couche trop épaisse, ... Ces défauts font apparaître au cours du séchage la série des craquelures dites "prématurées". D'habitude, ces craquelures ne traversent pas toute l'épaisseur de la peinture. Leur forme dépend du liant. Elles varient en largeur, même le long d'une même fissure. Les craquelures de vieillissement sont plus étroites et plus uniformes.

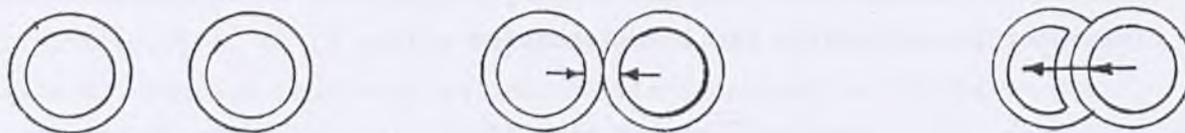
La concentration volumétrique des pigments influence également la résistance de la pellicule à la formation des craquelures. Plus la concentration des pigments est faible, moins les forces de rupture rencontrent d'obstacles. Les tons sombres et purs, sans addition de blanc, sont donc les plus sensibles (29).

Séchage des émulsions (33 - 34)

Rappelons que les émulsions sont des dispersions de deux liquides insolubles l'un dans l'autre. Ces émulsions sont souvent stabilisées par l'addition d'un agent mouillant et/ou d'un colloïde protecteur (voir p. 9, 10 et 11). Le séchage des émulsions est influencé par ces additifs.

Considérons tout d'abord deux gouttes de liquide dispersé entourées de surfactifs. Au cours de l'évaporation, elles se rapprochent petit à petit jusqu'à se toucher. Il existe une pression s'exerçant sur la paroi concave des gouttes qui résulte de la tension superficielle et qui est responsable de leur forme sphérique. Au moment où elles se touchent, la présence de la couche de surfactifs les empêche de coalescer. On peut cependant supposer que l'entassement aidant, il arrive qu'une des gouttelettes comprime, en la déformant, sa voisine. La courbure convexe d'une des gouttes devient concave et les forces de tension superficielle s'additionnent au lieu de se soustraire. Elles deviennent suffisantes pour rompre la double couche d'émulsifiant et les deux sphères se réunissent.

Fig. 16



Les surfactifs expulsés migrent vers la surface ou vers le subjectile où ils rivalisent pour l'adhésion avec la substance filmogène.

L'entassement étant moins prononcé à la surface, la face externe du film sec ainsi formé est toujours moins solide que les couches plus profondes.

Dans le cas où l'émulsion est stabilisée par des colloïdes protecteurs, ces derniers restent adsorbés à la surface des gouttes de liquide dispersé. La cohésion du film n'est assurée que par la plus ou moins grande capacité des colloïdes utilisés à former un ciment entre les grains. La pellicule est beaucoup moins homogène que dans le cas précédent, ce qui se traduit d'habitude par un aspect laiteux et une transparence très médiocre du film sec.

Remarque

Il est parfois difficile de discerner si une substance est dissoute ou dispersée dans un liquide. Quand les attractions entre les molécules du solide et du liquide sont supérieures à celles des molécules du solide entre elles, il y a formation d'une solution. Mais quand les molécules du

liquide n'exerce une attraction que sur quelques groupes actifs des molécules du solide, il peut n'y avoir que gonflement (35). Ainsi, les longues molécules linéaires de gélatine forment des micelles contenant des parties cristallines par où l'eau peut pénétrer et provoquer un gonflement illimité qui finalement conduit à la solubilisation. La formation du film suit le schéma inverse : collasol \rightleftharpoons collagel \rightarrow exsiccation.

Solidification d'une substance fondue

Le nombre de substances filmogènes pouvant être appliquées à l'état fondu est relativement limité. Parmi les produits naturels, nous pouvons citer la cire, la résine shellac, les bitumes.

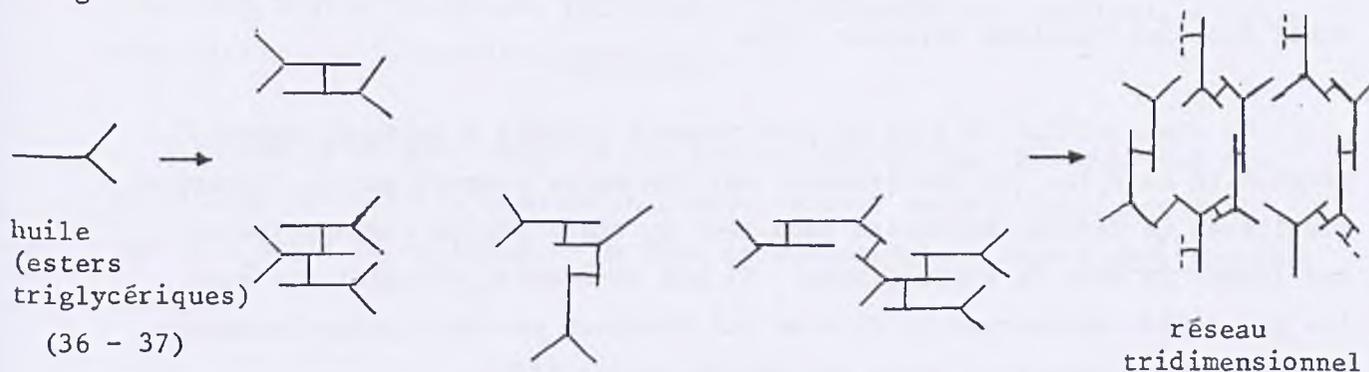
Les films formés sont beaucoup plus compacts que ceux formés par évaporation et les couches peuvent être plus épaisses sans impliquer de défauts.

1.2. Formation du feuil par réactions chimiques

Ces réactions chimiques sont principalement des réactions d'oxydation et de polymérisation. Elles sont responsables de la formation du film dans le cas des huiles siccatives et dans une certaine mesure dans celui des résines terpéniques. Pour ces dernières, il y a d'abord évaporation du solvant.

L'habileté des huiles siccatives à former un film dépend du nombre et des positions relatives des doubles liaisons carbone-carbone contenues dans leurs molécules. Les deux types de réactions, oxydations et polymérisations se font en effet au départ de ces doubles liaisons.

Fig. 17



Elles conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel (36, 37). L'oxygène, la lumière et les sels métalliques catalysent ces réactions.

Les principaux siccatifs métalliques sont des sels de plomb, de manganèse et de cobalt. Autrefois, on utilisait le linoléate de plomb obtenu par réaction de l'huile avec la litharge. Ces composés semblent servir essentiellement de transporteurs d'oxygène (38). En présence d'air, ils passent à un degré d'oxydation supérieur, puis reviennent à leur état antérieur en cédant de l'oxygène à l'huile environnante. Ce processus se renouvelle jusqu'à oxydation des liaisons C=C réactives de l'huile. Le cobalt et le manganèse présentent une action marquée en surface, le cobalt étant le plus énergique. Le plomb, par contre, agit plus en profondeur, ce qui est plus favorable pour la qualité du film. L'oxydation trop rapide de la surface peut en effet provoquer une augmentation brusque de ses dimensions. Il y a formation de rides et les couches inférieures ne durcissent plus convenablement. Parfois, la couche supérieure, ayant séché trop rapidement, perd aussi sa souplesse. Les mouvements des couches profondes encore molles provoquent alors des gerçures.

L'addition de siccatifs en quantités bien dosées peut néanmoins présenter de l'intérêt. Un film d'huile de lin exposé à la lumière du sud est sec "au toucher" après deux jours. L'addition de 0.1 % de siccatif au cobalt réduit ce temps de séchage à 7 heures (62). Précisons que cet état sec "au toucher" signifie que l'on peut effleurer la surface avec le doigt sans trop accrocher mais ne correspond nullement au séchage du film en profondeur. Les réactions continuent encore pendant de très nombreuses années. Au cours de la réticulation, on assiste à un rétrécissement des mailles et à une expulsion des matières encore fluides vers la surface et vers les couches inférieures : c'est la "synérèse". Il se forme une exsudation qui joue un rôle important pour la planéité de la surface et donc aussi pour ses qualités optiques (17).

La réticulation de plus en plus poussée conduit à un durcissement progressif du film. Ce durcissement est néanmoins tempéré par la formation simultanée de petites molécules résultant de réactions de dégradation et qui jouent le rôle de plastifiants. Il est donc très préjudiciable pour les propriétés mécaniques du film de les éliminer par un rinçage intempestif avec des solvants au cours des dévernissages (39).

La laque japonaise (*Rhus vernicifera*) présente une formation de film assez exceptionnelle. C'est une oxydation enzymatique qui transforme le jus extrait de la plante, en présence d'humidité, en un film complètement insoluble.

2. PROPRIETES OPTIQUES (40)

Quand un faisceau de lumière tombe sur un film de peinture ou de vernis, une partie de cette lumière est renvoyée par l'interface air-film, c'est la réflexion. Plus il y a de lumière réfléchie, plus le film paraît brillant.

Le reste de la lumière pénètre dans le feuil. Au passage de l'air dans un milieu d'indice de réfraction différent, la direction du faisceau change, c'est la réfraction.

Une partie de la lumière est absorbée par les pigments et par le liant, et le faisceau subit aussi une diffusion multiple sur les particules de pigments.

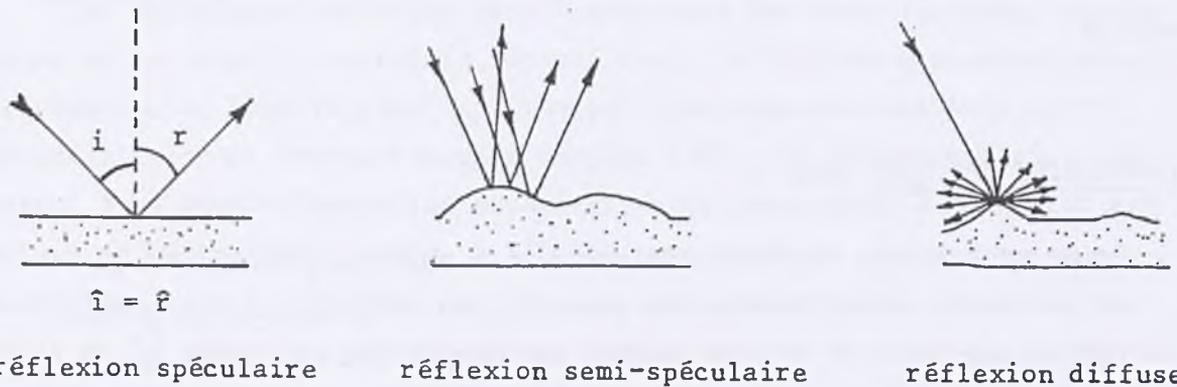
Parfois, il reste encore assez de lumière qui se réfléchit sur le subjectile, traverse le feuil en sens inverse et ressort dans l'air. L'observateur reçoit alors des informations sur la couleur du fond. On dit que la peinture n'est pas couvrante.

2.1. Réflexion

Un faisceau de lumière tombant sur une surface parfaitement plane est réfléchi par cette surface dans une direction telle que l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion. La réflexion est semblable à celle d'un miroir : elle est dite spéculaire.

Quand la surface comporte des bosses, les rayons réfléchis ont des directions différentes bien qu'en chaque point l'angle d'incidence soit égal à l'angle de réflexion. Ce type de réflexion est appelé semi-spéculaire.

Fig. 18



Quand les irrégularités de la surface sont très petites, au point que leurs dimensions approchent celles des longueurs d'onde de la lumière visible (400 μ - 700 μ), toutes les directions de réflexion sont représentées. On dit qu'il y a réflexion diffuse. La surface renvoie beaucoup moins de lumière vers l'observateur. Il y a perte de brillance. Le brillant d'une surface est défini comme étant le rapport entre le flux lumineux réfléchi spéculairement et le flux lumineux incident (41, 42, 43).

Fig. 19



Une surface semble d'autant plus brillante que la quantité de lumière réfléchie spéculairement et semi-spéculairement est grande par rapport à la quantité de lumière réfléchie de manière diffuse. Cette condition est d'autant mieux remplie que la surface est plane. Il faut tenir compte non seulement des irrégularités à petite mais aussi à grande échelle. En effet, des courbes convexes réfléchissent la lumière dans diverses directions dont certaines sont perdues pour l'observateur. Tout défaut de planéité d'une surface, comme la "peau d'orange" ou des rides, produit une impression de matité. Cette impression peut être réalisée volontairement, par exemple en

ajoutant de la cire à un vernis, ce qui donne une surface granuleuse comme l'a montré De Witte (52).

Le brillant dépend de l'angle d'observation mais aussi du type d'éclairage : une source de lumière ponctuelle donne une sensation de brillant supérieure à celle d'une source de lumière diffuse.

L'indice de réfraction (voir définition page 28) du feuil joue également un rôle : plus il est élevé, plus l'intensité de la lumière réfléchie est grande (40). En choisissant un matériau d'indice de réfraction de suffisamment petit, il y a moyen de diminuer considérablement la quantité de lumière réfléchie : c'est ce que l'on réalise avec les couches anti-reflet. Ainsi une mince couche dont l'épaisseur correspond au quart de la longueur d'onde de la lumière incidente et dont l'indice de réfraction vaut \sqrt{n} annule pratiquement toute réflexion spéculaire sur une couche d'indice de réfraction n .

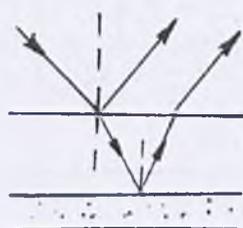
Feller (44) a attiré l'attention sur l'importance de la viscosité et de l'indice de réfraction pour la brillance des vernis naturels et synthétiques. De même, De Witte réalise actuellement à l'IRPA des recherches systématiques pour préciser la nature et l'importance relative des différents facteurs responsables de l'aspect optique des vernis, ce qui permettra de sélectionner un vernis optimum.

2.2. Opacité - Pouvoir couvrant

Nous appelons opacité ou pouvoir couvrant d'une peinture, sa capacité à masquer le support sur lequel elle est appliquée.

La lumière parcourt un trajet aller-retour au travers du feuil en y subissant divers phénomènes : réfraction, diffusion, absorption. Le feuil est d'autant plus couvrant que la perte de lumière au cours de ce trajet est importante et que moins de lumière revient finalement vers l'observateur.

Fig. 20



Feuil

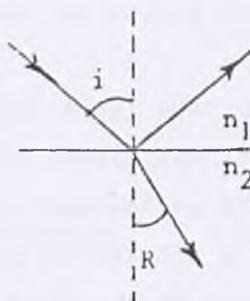
Couche sous-jacente ou support.

Réfraction

Quand un faisceau lumineux passe d'un milieu d'indice de réfraction n_1 dans un milieu d'indice de réfraction n_2 , la direction du faisceau réfracté est donné par la loi de Snell :

Fig. 21

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

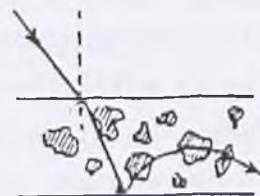
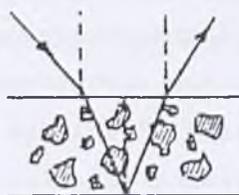


si $n_2 > n_1$,

$$r < i$$

L'indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide (300000 km/sec) et la vitesse de la lumière dans le milieu considéré.

Fig. 21



La proportion de lumière transmise par le feuil dépend de la différence des indices de réfraction du liant et des pigments. Quand un faisceau de lumière passe du liant dans un grain de pigment, il est d'autant plus dévié que la différence des indices est grande. Plus il est dévié, moins il a de chance de revenir vers l'observateur (fig. 22).

Il est bien connu que les peintures à l'huile deviennent moins couvrantes en vieillissant (58). L'huile de lin fraîche a comme indice $n = 1,48$. L'huile vieille atteint la valeur 1,57 qui se rapproche de l'indice de réfraction de plusieurs pigments (59) :

Outremer	1,5 - 1,6	Gypse	1,52 - 1,59
Bleu de Prusse	1,56	Noir d'os	1,65 - 1,70
Smalt	1,49 - 1,52	Blanc de plomb	1,94 - 2,09
Malachite	1,65 - 1,90	Blanc de zinc	2,02
Kaolin	1,56	Silice	1,55

Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour déterminer l'indice de réfraction des cristaux. On les place dans une série de liquides d'indices différents et on observe pour lequel d'entre eux il y a transparence avec le cristal. S.R. Jones (158) étudie les effets optiques du vieillissement sur une peinture à l'huile en se basant sur la théorie de Kubelka-Munk. Pour une peinture blanche d'épaisseur d'appliquée sur un fond noir de réflectance zéro, la formule est :

$$R = \frac{e^{Sd(1/R^{\infty} - R^{\circ})} - 1}{(1/R^{\circ}) e^{Sd(1/R^{\circ} - R^{\circ})} - R^{\circ}}$$

R : réflectance

S : pouvoir diffusant par unité d'épaisseur du film (en cm-1)

R : réflectance quand la couche sous-jacente est complètement obscurcie.

S et R de la peinture fraîche, ont une certaine valeur qui diminue au cours du vieillissement avec comme résultat une augmentation de la transparence.

Le contraste entre une couche claire et un ton moyen sera plus prononcé tandis que le contraste entre un ton moyen et un fond ou une couche sous-jacente sombre le sera moins.

Quand l'artiste utilise une peinture épaisse et des fonds sombres, il peut donc se produire des distorsions dans le rendu des formes.

Le degré de dispersion s'exprime, ainsi que nous l'avons vu plus haut (page 16), par la concentration volumétrique du pigment, CVP. Ainsi que nous l'avons signalé, l'opacité varie brusquement au moment où l'on atteint la concentration volumétrique critique. A ce moment, il y a juste assez de liant pour combler les vides entre les pigments. Dès que la quantité de pigments augmente par rapport à la proportion de liant, il se forme des vides entre les pigments, vides occupés par de l'air. L'indice de réfraction des vides passe d'une valeur d'environ 1,5 pour le liant vers la valeur I de l'air. La différence des indices de réfraction pigments-vides augmente et donc aussi la déviation de la lumière par réfraction, ce qui explique l'accroissement de l'opacité (42, 61, 161).

Ainsi s'explique aussi le soi-disant "régénération" obtenue en imbibant des peintures ou des vernis vieillis de vapeurs de solvants.

Les vides laissés par la dégradation de la substance filmogène sont momentanément remplis par le solvant et par le gonflement du liant. On comprend que ce rajeunissement soit éphémère, puisqu'il disparaît avec l'évaporation du solvant (62).

Diffusion

Quand la lumière pénètre dans le feuil de peinture, elle rencontre un grand nombre de petites particules, les pigments, suspendues dans le liant. Ces particules provoquent la dispersion du faisceau lumineux dans toutes les directions et une grand nombre de fois : il y a diffusion multiple. Les particules ou les agrégats moléculaires dont les dimensions sont inférieures à une fois et demi la longueur d'onde de la lumière, diffusent cette lumière. Les particules plus grandes la réfléchissent.

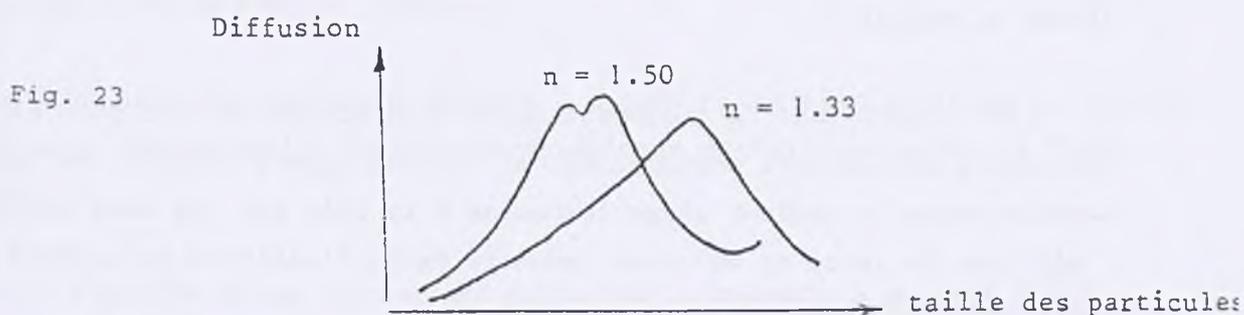
Dans l'UV et le visible, les particules diffusantes ont les dimensions des colloïdes (de $0,01 \mu$ à 1μ). L'intensité diffusée est symétrique dans l'espace pour les particules inférieures à $1/10$ ou $1/20$ de la longueur d'onde : c'est la diffusion de Rayleigh. Les particules plus grosses donnent une diffusion moins intense vers l'arrière (56).

Si le feuil contient beaucoup de pigments diffusant la lumière, une grande partie de celle-ci sera perdue pour l'observateur et le feuil sera très couvrant.

Selon la loi de Rayleigh, $I_o = \frac{I_{inc}}{\lambda^4}$, les longueurs d'onde

courtes (bleu) se diffusent plus que les longues (rouge). La lumière solaire qui a traversé l'atmosphère a donc été en partie amputée du bleu, c'est pourquoi elle paraît jaune. La lumière rouge est moins diffusée, c'est elle qui pénètre le plus profondément dans les couches de peinture, pour autant qu'elle ne soit pas absorbée (57). Ainsi, l'étude des dessins sous-jacents dans les peintures se fait de préférence avec de la lumière infra-rouge de longueur d'onde 2μ où l'épaisseur couvrante est maximum comme l'a montré Van Asperen de Boer (141).

La taille des grains et leur dispersion influencent également la diffusion de la lumière. Il est possible de prévoir pour un indice de réfraction donné quelle sera la taille des grains donnant le maximum de diffusion (24, 60).



Les phénomènes régissant l'opacité ont été particulièrement bien étudiés pour le dioxyde de titane (162). La quantité de lumière transmise dépend aussi évidemment de l'épaisseur du feuil et également de la couleur du fond. Un fond noir absorbe en effet plus de lumière qu'un fond blanc. Une fois encore, le choix du fond blanc par les Primitifs flamands tendait à assurer à leur peinture une luminosité maximum.

Dans le même ordre d'idées, remarquons que la transparence, qualité opposée au pouvoir couvrant, est d'autant mieux assurée que le feuil laisse passer le plus de lumière à l'aller et au retour. La qualité de la surface intervient donc elle aussi, d'où importance des opérations de fixage, qui, comme le font remarquer A. et P. Philippot (63), "...restitue à la peinture sa profondeur perdue...".

2.3. Couleur

Une partie de la lumière pénétrant dans le feuil de peinture est absorbée par les matières qui s'y trouvent : pigments et liant. C'est l'absorption dans la partie visible de la lumière, de 400 m μ à 700 m μ , qui donne lieu à la sensation visuelle de la couleur.

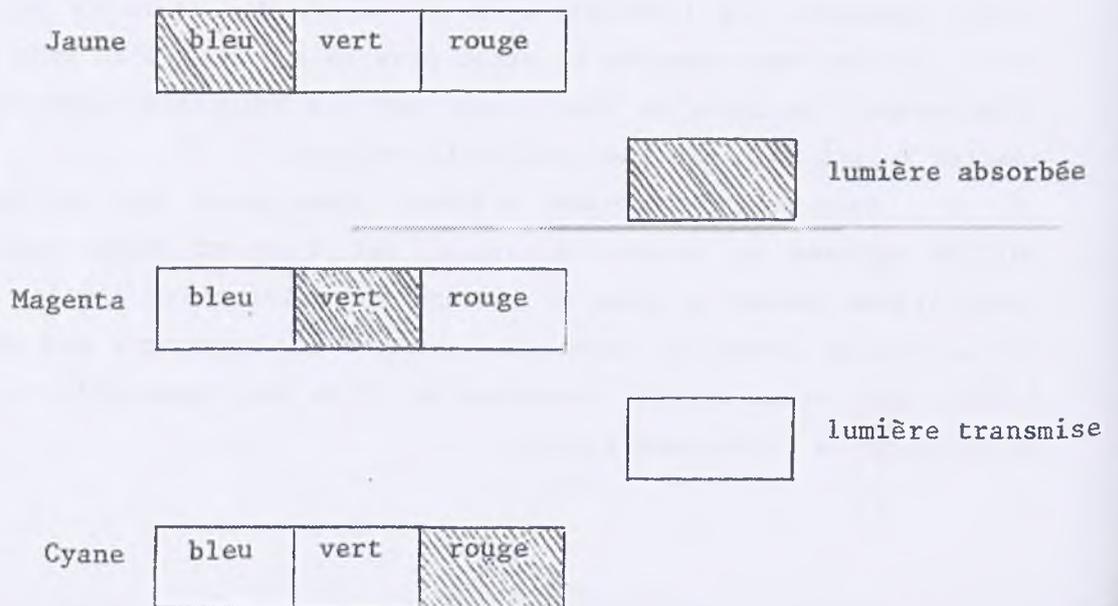
Toutes les couleurs du spectre solaire peuvent, on le sait, être reproduites par un mélange additif des trois couleurs primaires : rouge, bleu et vert. Ce phénomène peut être visualisé en projetant sur un écran les lumières colorées émises par trois projecteurs indépendants.

Dans les peintures, les couleurs vues par l'observateur résultent non du mélange additif des trois couleurs primaires, mais bien du mélange soustractif des trois couleurs secondaires : jaune, magenta et cyane (54).

Le jaune absorbe la lumière bleue et transmet les couleurs vertes et rouges. Le magenta absorbe la lumière verte, mais transmet les lumières rouges et bleues. Le cyane absorbe la lumière rouge et transmet les lumières bleues et vertes.

En interceptant la lumière blanche d'un projecteur par deux filtres successifs en couleurs secondaires, on constate que l'addition du jaune et du magenta donne la couleur rouge transmise à la fois par ces deux secondaires. L'addition du jaune et du cyane donne le vert, l'addition du magenta et du cyane donne le bleu.

Fig. 24



La superposition des trois secondaires donne du noir, puisqu'il ne reste plus aucune lumière transmise. Pour assombrir une couleur, il faut donc se rapprocher de cette situation : un rouge additionné d'une certaine quantité de cyane donne du brun, une addition de magenta à du vert le fait virer à l'olive, ...

Il est donc certain qu'un pigment bleu mélangé à un liant ayant tendance à jaunir, s'assombrira au cours du temps.

Ces règles semblent avoir été parfaitement comprises par les Primitifs flamands. Non seulement ils liaient les pigments bleus comme le lapis-lazuli avec un liant aqueux qui ne jaunit pas, mais ils étaient aussi passés maîtres dans la juxtaposition de minces couches picturales monochromatiques afin d'atteindre une luminosité maximum. Après Rubens, le mélange des pigments conduira à l'assombrissement des peintures (55).

Toute une série de défauts visibles à la surface des peintures sont explicables par les phénomènes que nous venons de décrire. C'est le cas pour les embus, bleuissements, chancis, ...

Une certaine confusion régnant à propos de la signification de ces termes, nous croyons utile de reprendre quelques définitions selon le "Petit Robert" :

Embu : signifie devenu terne, mat parce que le support a absorbé l'huile. Ton, aspect terne d'un tableau embu.

Marijnissen (81) propose : "*Par "embu" nous entendons la ternissure prématurée et localisée de la couche picturale d'un tableau peint à l'huile. Le phénomène s'explique par l'absorption accélérée ou excessive du liant par une couche sous-jacente...*".

Bleuté ou bleuissement : Marijnissen le définit comme étant "... le voile souvent d'un ton légèrement bleuâtre, qui se forme à la surface d'une couche de vernis et qui ressemble à la pruine sur un fruit ou à la buée sur les vitres ...".

Chanci : le "Petit Robert" le définit comme étant le fumier sur lequel a poussé du blanc de chapignons, le verbe "chancier" signifiant : présenter des traces de moisissures.

Comme le rapporte Marijnissen, ce terme serait donc "... employé abusivement dans le langage du peintre et du restaurateur pour désigner un phénomène quel-

conque qui est de nature à voiler l'aspect uniforme du vernis, à l'exception du bleuté".

Quoi qu'il en soit, il nous semble plus rationnel de classer ces défauts selon leurs causes, chaque fois que cela est possible.

L'humidité semble, par exemple, un facteur essentiel du bleuissement. La présence de groupes avides d'eau dans le vernis, comme des groupements acides, favorise nettement l'apparition des taches. Majewski (50) et Thompson (51) identifient du sulfate d'ammonium sur les surfaces bleuies. Hill (49) démontre que du sulfate d'ammonium peut se déposer sur les peintures quand le panneau est plus froid que l'air environnant, une différence de 1° C étant déjà suffisante. L'ammoniac et l'anhydride sulfureux formeraient ce composé par oxydation en présence de lumière.

La présence de ces minuscules cristaux à la surface du vernis favorise en tout cas la diffusion de la lumière, ce qui pourrait expliquer le voile observé. On peut souvent remédier à ce défaut par simple frottement à l'aide d'un chiffon doux.

Thompson signale une autre explication possible du bleuissement, à savoir une exsudation du vernis, mais cette hypothèse n'a pas encore été confirmée.

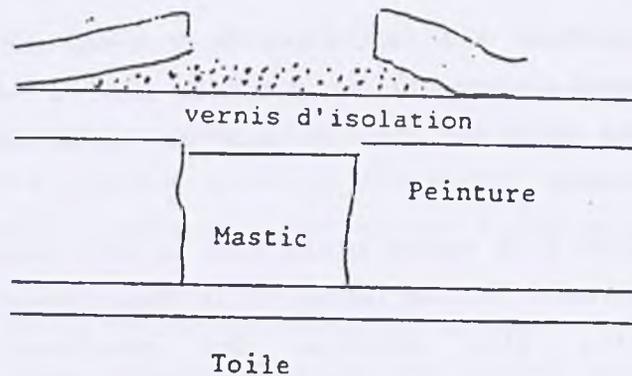
Une troisième explication serait que l'hydratation des substances filmogènes provoque des gonflements, voire une variation de l'indice de réfraction, ce qui favoriserait la diffusion de la lumière. Signalons à cet égard que les résines naturelles, qui sont très sensibles au bleuté, sont très hygroscopiques; certaines d'entre elles peuvent absorber jusqu'au cinquième de leur poids en eau.

La dégradation du liant entraîne l'apparition de blanchiments beaucoup plus redoutables. Colling et Wilkinson (48) émettent l'hypothèse d'un gradient de dégradation où ce serait la surface qui serait la plus abîmée, car elle reçoit le plus de radiations dangereuses. Le liant dégradé se pulvérise et tombe, laissant les pigments de plus en plus découverts. Au moment où la proportion de pigments par rapport au liant atteint la CVCP (voir page 16) il y a une brusque chute de la brillance (45), la surface irrégulière mise à nu diffusant fortement la lumière. Feller (46, 47) explique de cette manière

le blanchiment de certaines retouches à la damar et au blanc de zinc et qui auraient été formulées trop près de la CVCP.

Fig. 25

Retouche
pulvérulente



(46 - 47)

Plus récemment, de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre les mécanismes de la dégradation du liant en présence de dioxyde de titane (161). Il a été montré que le pigment catalyse la dégradation photochimique car il forme des radicaux libres hydroxyles, OH^* et perhydroxyles HO_2^* . Pour diminuer cette activité catalytique, les fabricants "dopent" le cristal avec des métaux de transition comme le zinc ou l'aluminium et il le recouvrent avec de l'alumine, de la silice ou de l'oxyde de Zirconium.

L'appauvrissement en liant dans les embus conduit au même phénomène optique.

L'application d'une couche de vernis ou le polissage à l'huile permettent également de combler les vides responsables de la diffusion, mais ces pratiques sont également contestables. Le liant original ou le vieux vernis n'en demeurent pas moins dégradés et ils contiennent des substances chimiques susceptibles d'accélérer le vieillissement des matériaux que l'on vient d'appliquer.

3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES (64)

Les propriétés mécaniques des peintures jouent un rôle primordial dans leur comportement au cours du vieillissement. Nous envisagerons successivement la perméabilité et la porosité, la dureté, la souplesse et l'adhésivité.

3.1. Perméabilité - Porosité

La perméabilité d'un feuil est sa faculté de se laisser pénétrer ou traverser par un fluide (gaz, vapeur, liquide). L'ensemble des trous, pores, fissures, fractures, craquelures présents dans un feuil sont responsables de sa porosité.

Ces deux propriétés sont régies par de nombreux facteurs dont les principaux sont : la nature des matériaux présents dans le feuil (pigments, liants, solvants) (cfer p.20 et 21), le mode de formation du film, le processus de vieillissement...

La perméabilité à la vapeur d'eau joue un rôle important pour la conservation. Elle influence le gonflement et le dégonflement des supports sensibles (bois, lin), elle favorise des réactions destructives d'hydrolyse.

Substance filmogène	Perméabilité à la vapeur d'eau (141) en g/m ² /jour
paraffine	0,17
gomme laque	8,9
colophane	19,7
huile de lin (standolie)	50
huile de lin	104
gélatine	126
éthycellulose	537

La constitution chimique semble un facteur primordial de la perméabilité à la vapeur d'eau. Les matériaux les plus perméables contiennent de nombreux groupes hydrophiles : OH, COOH...Ceux-ci apparaissent par exemple au cours du vieillissement.

La porosité respective des couches picturales superposées joue un rôle important dans leur bonne adhésion. Pour garantir un bon accrochage des couches sans tomber dans le piège des embus, P. Garcia (179) conseille aux peintres la "règle des porosités décroissantes". La vieille règle "gras sur maigre" n'est qu'un cas particulier. Un autre moyen d'obtenir des porosités décroissantes est d'enrichir progressivement les couches en un même liant.

3.2. Dureté

La dureté d'un feuil de peinture est sa capacité de résister à la pénétration d'objets durs.

C'est une grandeur très complexe qui dépend de plusieurs facteurs. Les interactions inter- et intramoléculaires qui existent entre les molécules de liant donnent lieu à des différences de dureté. Ainsi, les résines thermoplastiques ne sont liées entre elles que par des liaisons de Van der Waals et des liaisons polaires. Elles sont moins dures que les résines thermodurcissables, qui sont liées par des liaisons covalentes (65).

Feller (66) a mesuré la dureté de diverses résines naturelles et synthétiques. D'une manière générale, les résines naturelles sont plus dures que les résines synthétiques utilisées en conservation.

Résines (66)	Dureté Sward
Damar, mastic	81
PVA	63
n-butylmétacrylate	30

Cette dureté s'explique par la structure des molécules présentes dans les résines naturelles. Ce sont des molécules très rigides, qui présentent de fortes attractions polaires les unes par rapports aux autres. D'après les résultats obtenus par diffraction des rayons X (67), la dureté augmente quand les distances intermoléculaires diminuent et quand l'orientation des molécules devient plus régulière. La présence de pigments ou de charge très durs influencent aussi la dureté du feuil. Tel est le cas pour le bleu de Prusse et le colcothar (rouge d'Angleterre).

Il faut également tenir compte des interactions entre pigments et liant. Certains pigments comme le minium, la céruse, le blanc de zinc forment en effet avec l'huile des savons très durs.

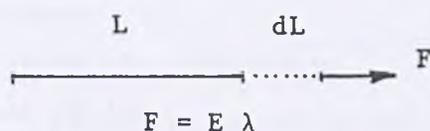
3.3. Souplesse

La souplesse d'un film est l'élongation maximum qu'il peut subir sans se rompre, par traction, flexion ou torsion (64). La souplesse est liée à l'élasticité et à la plasticité du film (68, 69).

L'élasticité d'un feuil est la faculté d'étirement et d'orientation des chaînes macromoléculaires dont il est formé, dans la direction de l'effort.

Tout matériau présente une limite élastique : tant que l'effort de traction reste inférieur à cette limite, le feuil subit une déformation élastique. Cette déformation est instantanée, entièrement réversible et proportionnelle à la force appliquée. C'est ce qui est exprimé par la loi de Hooke :

Fig. 26



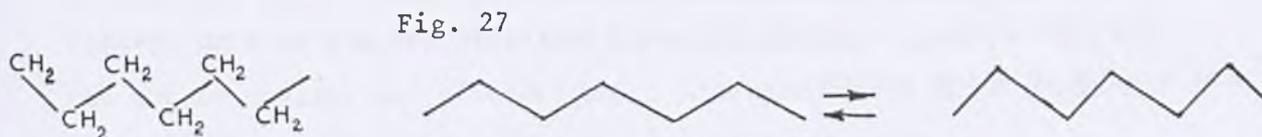
F = force appliquée

λ = déformation = $\frac{dL}{L}$

E = module de Young

Quand l'effort de traction dépasse la limite élastique, le film peut encore subir une élongation plus poussée, mais qui n'est plus réversible. C'est la déformation plastique qui, elle, est proportionnelle au temps d'application de l'effort.

La différence entre ces deux types de déformation s'explique au niveau des molécules de la substance filmogène. La plupart d'entre elles contiennent de longues chaînes de groupements méthylènes, CH_2 . Ces groupes se disposent en zig-zag et forment des chaînes qui peuvent se replier ou s'étirer aisément, car il y a libre rotation des atomes de carbone autour des liaisons simples qui les unissent.



La déformation élastique correspondrait essentiellement, dans le cas des feuillets de peinture, à l'élongation de ces chaînes linéaires. La déformation plastique, par contre, entraînerait un glissement des macromolécules tout entières les unes sur les autres (68). On comprend dès lors pourquoi le vieillissement provoque souvent une diminution de la souplesse. Les "cross-linking" et la formation d'un réseau tridimensionnel entravent, en effet, tous ces mouvements.

Dans la pratique, les deux types de déformations coexistent généralement. Quand le coup est trop brusque, c'est la déformation élastique qui prime, à moins, bien entendu, que la force soit telle qu'il y ait rupture. Quand l'action est plus lente, le film commence par subir une déformation élastique qui se change progressivement en déformation plastique. Le film peut s'allonger beaucoup plus que lors d'une sollicitation rapide avant de se rompre.

Plastifiants

De nombreuses substances filmogènes naturelles manquent de souplesse. Certaines, comme les résines terpéniques, sont formées de molécules rigides. D'autres, comme les protéines ou les polysaccharides, présentent de fortes attractions intermoléculaires qui s'opposent aux glissements des molécules les unes sur les autres.

Il est possible d'obvier à cet inconvénient en introduisant certaines substances appelées "plastifiants". La glycérine ou le miel peuvent jouer ce rôle pour les liants aqueux, l'élémi convient aux résines terpéniques.

Ces substances sont des liquides peu volatils ou des solides mous qui subsistent dans le film sec. Elles augmentent l'écartement entre les chaînes du liant, ce qui diminue les forces intermoléculaires et améliore donc la souplesse.

3.4: Adhésivité (64, 70, 71, 72)

Par définition, l'adhésivité est l'aptitude que présente un revêtement à adhérer à son support.

L'adhérence est l'aptitude que présente un revêtement à ne pas quitter son support.

Dans une peinture, le liant colle les pigments entre eux et adhère au support. Dans un joint, l'adhésif forme un pont entre deux subjectiles. L'adhérence d'un film à son support se mesure le plus souvent par la force nécessaire à son décollement. La rupture peut être adhésive ou cohésive.

Fig. 28



Causes de l'adhésivité

a) Causes mécaniques : adhésion mécanique

Le film liquide pénètre dans les irrégularités de la surface du subjectile et y reste ancré après séchage. Il faut donc que le film soit suffisamment liquide au départ et qu'il mouille convenablement le subjectile. Celui-ci doit être poreux et il ne faut pas qu'en séchant il y ait retrait du film.

b) Causes physico-chimiques : adhésion spécifique

En fait, les causes mécaniques ne suffisent pas à elles seules à expliquer le phénomène de l'adhésion : cela apparaît clairement pour le collage de deux surfaces lisses.

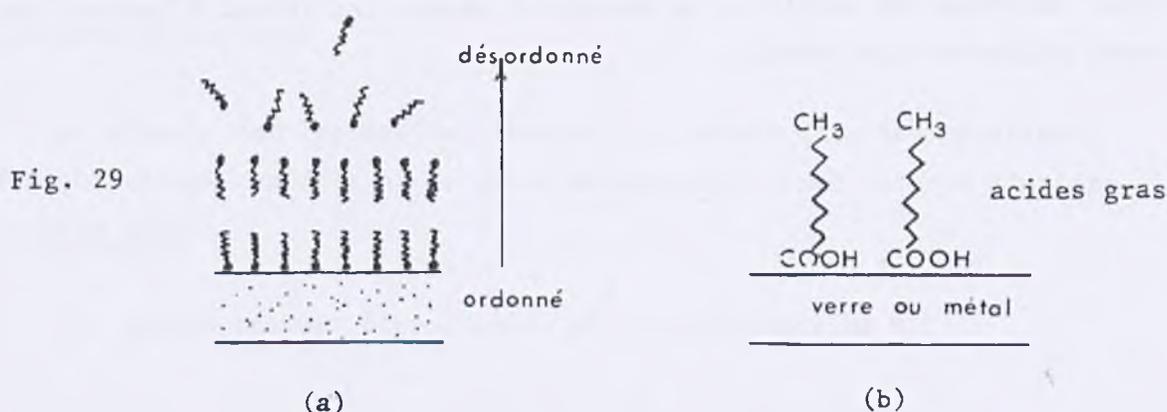
L'adhésion fait intervenir un ensemble complexe de diverses forces d'attraction (forces de Van de Waals, liaisons polaires, liaisons électrovalentes, liaisons covalentes, liens d'hydrogène, ...) qui interviennent à des degrés divers selon la nature du subjectile et de l'adhésif.

Ce sont les mêmes forces qui assurent le mouillage du support par un film liquide et l'adhésivité du film sec à ce même support. Une couche qui ne mouille pas n'adhère pas. L'adhésion nécessite néanmoins plus d'énergie que le mouillage : 1 à 2 kcal. de plus.

Des composés non polaires comme les cires paraffines sont très peu collants, car ils ne peuvent faire intervenir que des forces de Van der Waals. L'adhésivité de la cire d'abeille est meilleure, car elle contient quelques substances polaires. Pour atteindre l'adhésivité nécessaire au rentoilage, il est néanmoins nécessaire de lui adjoindre une résine terpénique dont la polarité est encore plus prononcée.

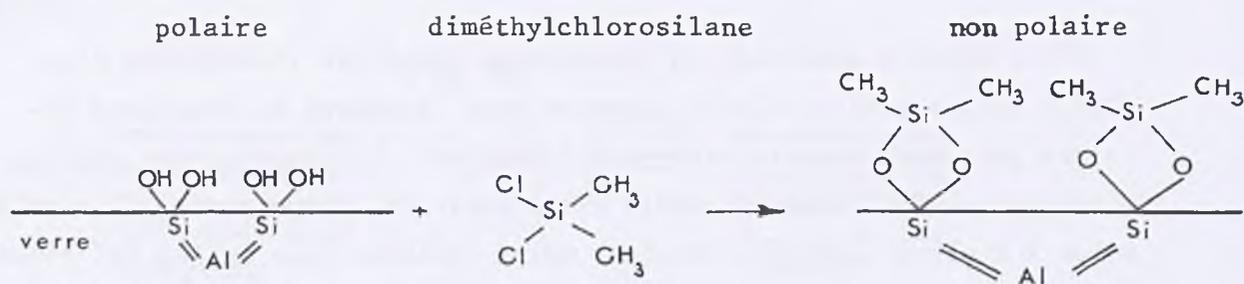
D'une manière générale, on constate en effet que l'adhérence d'un film à un subjectile polaire augmente avec le nombre de fonctions polaires présentes dans la substance filmogène. La longueur des chaînes moléculaires de l'adhésif semble aussi avoir de l'importance. Les molécules à chaînes linéaires seraient moins collantes que celles qui possèdent des chaînes latérales, surtout si ces dernières sont régulièrement disposées. Ceci est sans doute à mettre en relation avec la structure de la couche siège des interactions. Cette couche présente en effet des propriétés très particulières. Son épaisseur ne dépasse guère quelques dizaines d'Angströms, car la portée des forces d'attraction est courte et leur effet décroît rapidement avec la distance.

La structure de la couche siège des interactions présente souvent une orientation moléculaire, d'où un accroissement de la dureté. Les macromolécules des substances filmogènes se disposeraient plus ou moins perpendiculairement ou obliquement par rapport à la surface du subjectile, d'après la disposition et le nombre des chaînes latérales (fig. 29 a).



Il est prouvé que certaines souillures, entre autres les acides gras, s'orientent à la surface du verre ou d'un métal (fig. 29 b). Les groupes polaires sont dirigés vers le subjectile et les groupes méthyles non polaires vers l'extérieur. L'ensemble n'est donc plus mouillable par un liquide ou un adhésif polaire. C'est ce qui explique la nécessité de dégraisser très soigneusement les surfaces avant collage. Les mêmes phénomènes d'attraction orientée apparaissent dans l'interaction des silicones avec le verre et le papier, ce qui les rend non mouillables à l'eau.

Fig. 30



La présence de plastifiants et de solvants peut perturber la formation de la couche d'interaction adhésif-subjectile, car ils entrent en compétition pour les sites sur le subjectile. De plus, il faut éviter d'utiliser des solvants en trop grande quantité, car cela favorise le retrait lors du séchage. Les colles thixotropes, telles que la colle animale, présentent à cet égard de sérieux avantages. Elles sont mouillantes et liquides au moment de l'application et elles font prise rapidement, tout en autorisant une mise en place aisée des deux subjectiles.

En conclusion, un bon collage exige une propreté impeccable des deux subjectiles ; la couche de colle doit être aussi mince que possible mais aussi continue que possible, de manière à rendre les forces d'attraction aussi efficaces que possible.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES PRINCIPALES

SUBSTANCES FILMOGENES NATURELLES

Les substances filmogènes naturelles sont si nombreuses et si diverses qu'il est indispensable de les grouper en grandes catégories. Nous adopterons ici la classification proposée par les biochimistes (73) :

- I. Lipides ou matières grasses
- II. Glucides ou matières sucrées
- III. Protides ou matières albuminoïdes.

Nous ajouterons une famille très importante de matières filmogènes végétales :

- IV. Terpènes ou matières résineuses.

Outre les composés qui appartiennent à la constitution des animaux et des végétaux, nous serons amenés à inclure des substances provenant du règne minéral (74, 75). Nous terminerons par :

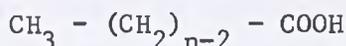
- V. Matières empyreumatiques : goudrons, bitumes.

I. LIPIDES ou MATIERES GRASSES (76, 77)

Ces matières liquides (huiles) ou solides (cires et graisses) sont difficiles à définir brièvement. Une de leurs caractéristiques communes est leur faculté de former des taches translucides sur le papier. Les corps gras sont insolubles dans l'eau et d'une densité inférieure à celle-ci. Ils sont en général solubles dans les solvants aromatiques et chlorés, dans l'éther et le sulfure de carbone.

La plupart des lipides contiennent des esters d'acides organiques variés à chaîne non ramifiée et de poids moléculaire élevé, et que l'on appelle acides gras.

Ces acides peuvent être divisés en trois catégories :

1. Acides saturés à chaîne normale

Ex. : acide palmitique, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$; acide stéarique, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$;

acide cérotique, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$; acide mélissique, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$.

Ces acides sont très stables. Seule leur fonction acide, qui est faible, leur confère une certaine réactivité. Leurs sels sont appelés savons.

2. Acides gras non saturés

Ces acides contiennent une ou plusieurs doubles liaisons carbone=carbone.

Ex. : acide oléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

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

acide linoléique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

Les doubles liaisons C=C réagissent avec l'oxygène de l'air et cette oxydation est une des causes principales du rancissement des graisses. Ce phénomène complexe comporte aussi des réactions de dégradation conduisant à des produits nauséabonds (acides et aldéhydes).

La présence de plusieurs liaisons C=C (acide linoléique et linoléique) rend la molécule particulièrement réactive. Ce sont ces liaisons qui sont à la base de la siccativité des huiles.

3. Hydroxyacides

Comme leur nom l'indique, ces acides comportent une fonction hydroxyle : OH .

Ex. : acide ricinoléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$

Tous ces acides gras se trouvent la plupart du temps, dans les lipides, sous forme d'esters, c'est-à-dire en combinaison avec un alcool. La nature de cet alcool permet de subdiviser les lipides en trois catégories.

A. GLYCERIDES

L'alcool est du glycérol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Cette catégorie est de loin la plus répandue. Elle inclut la plupart des matières grasses animales et végétales, huiles, beurre, suif, etc.

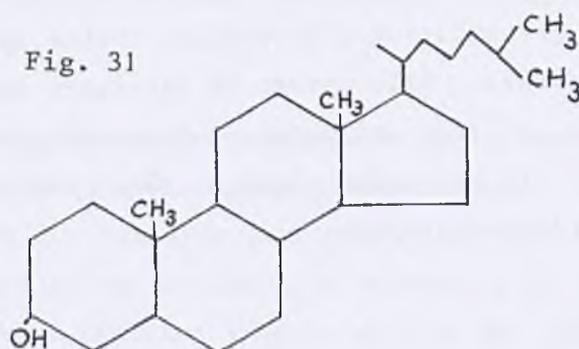
B. CERIDES

L'alcool est un alcool linéaire de haut poids moléculaire : alcool myricilique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$; alcool cérilique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$; alcool cétilique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{OH}$, etc.

Ces composés sont les principaux constituants des cires. Les esters sont le plus souvent constitués par un alcool et un acide ayant le même nombre d'atomes de carbone.

C. STERIDES

L'alcool est un stérol, c'est-à-dire un composé à structure tétracyclique. L'un des plus répandus est le cholestérol (fig. 31).



On les trouve dans le fiel de boeuf, l'huile de jaune d'oeuf, les calculs biliaires, mais aussi dans certains végétaux tel le seigle dont on tire l'ergostérol.

A. GLYCERIDES

On trouvera souvent dans la littérature concernant les glycérides les termes saponification, hydrolyse et hydrogénation. En voici l'explication.

Saponification

Quand on chauffe une huile ou une graisse avec de la potasse ou de la soude, il se forme de la glycérine et un sel alcalin d'acide gras : c'est-à-dire un savon. L'indice de saponification est le nombre de mg de KOH consommé par g d'échantillon. A première vue, l'indice doit être d'autant plus petit que le poids moléculaire du glycéride est grand. Il faut cependant tenir compte de la neutralisation des acides gras libres éventuellement présents.

Hydrolyse

L'hydrolyse des glycérides conduit à l'obtention de glycérine et d'acides gras. L'hydrolyse par l'acide sulfurique à 110°C était autrefois utilisée pour la fabrication des bougies faites d'un mélange d'acide stéarique et palmitique. Actuellement, les acides gras peuvent être obtenus par oxydation des paraffines extraites du pétrole.

Hydrogénation

L'hydrogénation consiste à transformer les doubles liaisons C=C en liaisons C-C saturées par addition d'hydrogène. Cette opération a une grande importance industrielle. Elle permet de fabriquer des graisses solides à partir d'huiles qui sont utilisées pour les margarines. Par ailleurs, l'huile de ricin hydrogénée joue un rôle très important pour la préparation des résines alkydes.

GRAISSES ANIMALES - SUIFS

Les graisses animales sont fournies, en général, par les animaux de boucherie : bovins, ovins, porcins.

Composition

Les glycérides contiennent de l'acide oléique ($\pm 40\%$), de l'acide palmitique ($\pm 25\%$), de l'acide stéarique ($\pm 20\%$), de l'acide myristique ($\pm 5\%$) et de l'acide linoléique ($\pm 2\%$). Il y a en outre des traces de cholestérol et d'autres acides gras (arachidonique, élaidique, vaccénique, etc.).

Propriétés

Outre leur utilisation alimentaire, ces graisses sont utilisées comme lubrifiants, notamment dans le traitement des cuirs.

GRAISSES VEGETALES

Des graisses solides sont aussi fournies par le règne végétal.

Ex. : beurre de coco, beurre de palmiste. Ce sont surtout des matières alimentaires.

Elles se différencient des graisses animales par la présence d'acides gras inférieurs, C_6 à C_{14} , et principalement d'acide laurique.

HUILES SICCATIVES ET SEMI-SICCATIVES (76, 77, 78, 79, 80)

Les huiles animales, huile de baleine ou huile de poisson, ne présentant qu'un intérêt alimentaire et pas de siccativité, nous nous consacrerons essentiellement dans ce chapitre à des huiles végétales. Elles se trouvent dans les graines, les pépins, les noyaux et les fruits de certaines plantes (76).

Les huiles siccatives constituent certainement le liant le plus populaire des peintures depuis de nombreux siècles. G. Vasari a répandu, vers 1550, l'opinion que Van Eyck est l'inventeur de la peinture à l'huile (188). En fait Eraclius au Xe siècle et Théophile au début du XIIe siècle décrivent déjà comment extraire l'huile de lin des graines et comment la cuire ensuite avec de la céruse (2).

Le film solide présente des aspects très divers, mat ou brillant, poreux ou émaillé selon la quantité et la nature des pigments ou la technique d'application. La souplesse est excellente mais elle diminue au cours du vieillissement.

Une huile est dite "siccative" quand elle forme en un temps raisonnable (quelques jours) un film continu après avoir été étendue en couche mince (37).

48.

La siccativité est liée au contenu de l'huile en acides gras polyinsaturés car c'est la présence de leurs doubles liaisons carbonées = carbone qui permet les réactions de polymérisation et d'oxydation responsables du durcissement du film.

Pour que l'huile soit siccative, ce contenu doit atteindre au moins 65%. La présence d'acide linoléique est indispensable à un séchage rapide.

Les huiles contiennent aussi des acides gras saturés très stables dont le contenu ne varie guère au cours du vieillissement. Mills (79) a proposé une méthode analytique basée sur la mesure du rapport acide palmitique/acide stéarique par chromatographie en phase gazeuse. Ce rapport, qui reste constant au cours du temps, est caractéristique pour chaque huile (cf. tableau en page suivante.)

Huile	Acide Linoléique	Acide Linoléique	%total polyins.	Rapport palm./stear.	(80,9) °25°C
Lin	15%	52%	67%	1,4 - 1,9	1,4800
Pavot	76%	-	76%	4,2 - 5,0	1,4770
Noix	61%	12%	73%	2,7 - 3,0	1,4770
Soja	54,4%	7,3%	61,7%		1,4813
Carthame	75,8%	1,0%	76,8%		1,4744
Tournesol	63,5%	-	63,5%		1,4796

L'acide oléique, souvent présent en grande quantité, est aussi beaucoup plus stable que les acides polyinsaturés.

Huile de lin

L'huile de lin est extraite des graines de "Linum usitatissimum". L'huile de lin durcit plus vite que les autres huiles végétales utilisées en peinture. Elle présente en effet la plus haute teneur en acide linoléique.

Composition

La composition dépend d'une série de facteurs parmi lesquels la nature de la graine, le climat, mais aussi le mode d'extraction et le raffinage.

L'extraction doit éviter les hautes températures, qui provoquent la formation de produits colorés et modifient la composition des triglycérides.

Il faut éliminer les phospholipides, les mucilages et toutes autres impuretés présentes dans l'extrait des graines.

Les mucilages flocculent en présence de traces d'eau. Les matières colorées sont adsorbées par passage sur des argiles.

Propriétés

Nous avons décrit plus haut (pages 23-25) le processus de formation du film d'huile siccative. Voyons maintenant quelles sont les propriétés du film formé (37).

Le film d'huile de lin sec au toucher est souvent appelé "linoxyne". Ce réseau poreux de molécules de glycérides partiellement oxydés et polymérisés enferme dans ses mailles des molécules de

glycérides inchangées. Les phénomènes de rétrécissement qui accompagnent le développement du réseau tridimensionnel peuvent être accompagnés de l'expulsion des matières liquides vers la surface et vers les couches inférieures, c'est la synérèse.

Ceci explique pourquoi un film collant apparaît souvent à la surface d'une peinture à l'huile en voie de séchage.

Au début de son séchage, le film d'huile est mou et peu résistant mécaniquement et chimiquement. Sa structure très poreuse facilite la diffusion de tout liquide, par exemple l'huile non encore solidifiée d'une couche supérieure. Cette période est donc critique pour la formation d'empbus (81). Cette faible résistance pourrait être due au fait que la structure de haut poids moléculaire est bâtie, à ce stade, à l'aide de liaisons faibles secondaires, comme les liens d'hydrogène, plutôt qu'avec des liaisons covalentes.

Au cours du vieillissement, les réactions d'oxydation et de polymérisation se poursuivent. Le film devient de plus en plus dur et il se forme des composés acides : acide propionique, acide azélaïque, etc. L'acidité de l'huile augmente et elle devient donc plus dangereuse pour certains matériaux comme la cellulose. Il est donc déconseillé de peindre à l'huile sur du papier ou sur une toile de lin ou de coton non protégée par un bon encollage. Certains pigments très sensibles comme le lapis-lazuli pourraient également être affectés. L'acidité des huiles et des résines explique, de plus, la fragilité des papiers calques qui en sont enduits (174).

L'indice de réfraction de l'huile augmente au cours du vieillissement : il se rapproche de celui de certains pigments, d'où une augmentation de la transparence (158).

Divers traitements permettent d'augmenter la vitesse de séchage de l'huile.

Ainsi, par chauffage à 150-160°C, généralement en présence de faibles quantités de sels de plomb, de cobalt ou de manganèse, on obtient l'huile cuite. Ce procédé provoque un début d'oxydation et de

polymérisation. La matière formée est plus visqueuse et sèche plus rapidement.

On obtient un résultat similaire en soufflant de l'air à travers de l'huile chauffée : c'est l'huile soufflée. Toutes ces opérations conduisent à la formation de cétones insaturées qui sont responsables du jaunissement de l'huile.

Des produits moins colorés peuvent être obtenus en favorisant la polymérisation plutôt qu l'oxydation de l'huile : c'est la standolisation. Le chauffage s'effectue à l'abri de l'air, à des températures comprises entre 280 et 310°C. La polymérisation augmente la siccativité mais aussi la brillance et la résistance à l'eau du film formé, qui est par ailleurs moins coloré (82). Dans certaines peintures modernes, il semble que l'emploi de stand oil a provoqué l'apparition de blanchiments. C'est en tout cas l'explication avancée par J.Koller et A.Burmester pour les oeuvres de Serge Poliakoff (185). Le chauffage de l'huile à l'abri de l'air laisse certains acides polyinsaturés comme l'acide linoléique non oxydés mais seulement isomérisés. Quand ce liant n'est pas mélangé à des pigments basiques comme le blanc de plomb qui catalysent l'oxydation dans la couche picturale, les acides gras saturés et les acides insaturés restent liquides et peuvent migrer à la surface. Dans le cas présent il est probable que la formulation de la peinture était mauvaise et qu'il y avait un excès de liant. Les auteurs ont en effet mesuré une proportion nettement supérieure à 50% de liant par rapport aux pigments dans tous les échantillons de peinture prélevés dans les zones blanchies.

L'action de la lumière sur l'huile de lin est très complexe. Alors que normalement elle produit un jaunissement, il a souvent été signalé qu'un tableau laissé à l'obscurité s'assombrit encore davantage pour reprendre sa teinte initiale quand on l'expose de nouveau à la lumière (77, 83). Ce phénomène apparemment contradictoire pourrait s'expliquer par la formation, à l'obscurité, de cétones non saturées conjuguées instables à la lumière.

L'effet des pigments sur le vieillissement de l'huile de lin a fait récemment l'objet d'une intéressante étude. (146). Les auteurs

52.

constatent notamment que le vermillon accélère la dégradation de l'huile par la lumière ultraviolette alors que le verdigris semble avoir un effet stabilisant.

Huile d'oeillette, ou pavot noir

L'huile est extraite des graines de "Papaver somniferum".

Composition

Vu son moindre pourcentage en acides insaturés très réactifs (pas d'acide linoléique), l'huile de pavot est moins siccative que l'huile de lin.

Propriétés

L'huile de pavot jaunit moins que l'huile de lin, mais elle sèche beaucoup plus difficilement. Les films restent poisseux pendant près de trois mois et ils ont tendance à la synérèse.

Huile de noix

L'huile est extraite des noix de "Juglans regia".

Composition

L'acide linoléique présent dans l'huile de noix (12%) lui confère une siccativité légèrement supérieure à celle de l'huile d'oeillette.

Propriétés

L'huile de noix semble avoir été utilisée dans le passé pour les tons clairs, du moins si l'on en juge par les traités anciens. Laurie (84) propose un procédé permettant d'augmenter sa siccativité : l'huile est répandue en film mince sur de l'eau et exposée ainsi à l'air et à la lumière.

Huile d'oeuf

Le jaune d'oeuf contient entre 17 à 38 % de lipides, qui peuvent être extraits par un solvant chloré ou à l'éther. La fraction glycéride contient des acides gras saturés, palmitique et stéarique, et non saturés, oléique, linoléique et clupadonique.

Ces composés étant peu siccatifs, l'huile d'oeuf sèche très difficilement. Ajoutée à l'huile de lin, elle peut gêner le durcissement de cette dernière.

Elle peut néanmoins jouer un rôle de plastifiant très favorable dans les tempéras à l'oeuf entier.

B. CERIDES

Les cérides ou cires sont des substances solides, facilement fusibles, difficilement saponifiables par les alcalis et contenant des esters d'acides et d'alcools à longue chaîne.

L'origine des cires naturelles est très diverse : minérale, végétale et animale.

Le tableau ci-après résume quelques-unes de leurs propriétés.

Propriétés générales des cires naturelles (80 - 85)

Cires	Fusion °C	Dureté	Indice d'acide (*)	Indice d'iode (**)	Indice de réfraction
<u>Minérales</u>					
Cérésine	54-77		0	7-9	1,4415-1,4464 (60°C)
Montan	76-92	dure - cassante	25	10-16	
Ozokérite	58-100	variable	0	7-8	1,4415-1,4464 (60°C)
<u>Végétales</u>					
Candelilla	65-69	dure	16	14-37	1,4555 (71,5°C)
Carnauba	83-91	très dure cassante	4-8	13,5	1,463 (60°C)
<u>Animales</u>					
Abeille	62-70	peu dure	17-21	8,5-11	1,4398 (75°C)
Chinoise	65-80	dure	13	1,4-2	1,4566 (40°C) ?
Spermaceti	41-49	poudre	0,5-2,8	2,6-3,8	1,440 (60°C)
Lanoline	38-42	molle			1,4781-1,4822 (40°C)

(*) L'indice d'acide indique la quantité d'acides libres présents. C'est le nombre de mg de KOH (potasse caustique) nécessaires pour neutraliser les acides présents dans 1 g de matières grasses.

(**) L'indice d'iode indique la quantité de liaisons non saturées (C=C) présentes. C'est le nombre de mg d'iode que peut fixer 1 g de matières grasses.

C.J.Auger (177) propose de définir une cire par les caractéristiques suivantes :

1. Fond au-dessus de 40°C sans décomposition. Cela la différencie des huiles et des graisses.
2. Présente une consistance solide à la température ordinaire.
3. Apparence translucide à opaque qui traduit la structure amorphe -cristalline.
4. Présente une viscosité relativement faible au-dessus du point fusion,

ce qui la différencie d'une résine.

5. La consistance et la solubilité varient fortement avec la température.
6. Capable d'être polie sous une faible pression. C'est une caractéristique des cires qui est aussi très dépendante de la température.

CIRES MINÉRALES

Cires extraites du pétrole : paraffines et cires microcristallines

Ces deux types de cires proviennent du pétrole mais leur méthode de préparation diffère.

Les paraffines sont séparées par distillation, tandis que les cires microcristallines ne peuvent être distillées sans décomposition.

Elles sont extraites à l'aide d'une série complexe de solvants.

Composition

Les paraffines sont surtout formées d'hydrocarbures saturés à longues chaînes, comportant 26 à 30 atomes de carbone.

Les cires microcristallines contiennent aussi des hydrocarbures saturés à longue chaîne mais, contrairement aux paraffines, elles possèdent une large proportion d'hydrocarbures à chaîne ramifiée et cyclique. Les molécules ont des poids moléculaires plus élevés et contiennent entre 41 et 50 atomes de carbone.

Propriétés

Les paraffines forment en se solidifiant de grands cristaux bien formés, que ce soit à partir de solutions ou de l'état fondu. Les cires microcristallines, par contre, ne forment que de très petits cristaux difformes et seulement à partir de l'état fondu.

Comparaison des propriétés des paraffines et des cires microcristallines

Propriétés	Paraffines	Cires microcristallines
Point de fusion	50°C - 60°C	70°C
Souplesse	cassantes	résistantes et plus souples
Dureté	peu dures	dures
Transparence	bonne	opalescentes
Brillance		moins brillantes
Contraction à la solidification		contraction moindre
Adhésivité		meilleure

Cires extraites des charbons, lignites, bitumes et tourbesCire Montan

La cire Montan est extraite de lignites, principalement en Allemagne et dans l'ouest des USA, par un mélange de solvants (par exemple : benzène-éthanol, 85/15)

Composition

La composition de la cire diffère selon son origine et elle est encore mal connue. Elle contient un mélange d'esters, d'acides, d'alcools et d'hydrocarbures à longues chaînes.

Propriétés

La cire Montan est brune à noire, ce qui limite son utilisation. Elle est très dure : l'ongle la raye difficilement. Elle fond vers 80°C et est soluble dans les solvants aromatiques, chlorés, la méthyl-éthyl-cétone et le dioxane.

Elle est utilisée pour la fabrication des papiers carbone, des cires pour parquets, etc.

Ozokérite

L'ozokérite se trouve, en général, dans les dépôts bitumineux datant du Miocène et proches de gisements de pétrole, dans l'est de l'Europe. On l'extrait en faisant fondre la terre bitumineuse dans de l'eau bouillante : la cire se concentre à la surface et peut ainsi être séparée.

Composition

Il semble que la cire contienne un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés de haut poids moléculaires, quelques hydrocarbures liquides et des composés oxygénés non identifiés.

Propriétés

L'ozokérite résiste aux acides et aux alcalins. Elle est soluble dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés mais pas dans les alcools. Elle rétrécit plus que la cire d'abeille à la solidification et devient plus dure en vieillissant.

Cérésine

La cérésine est de l'ozokérite purifiée. Actuellement, on y ajoute de la paraffine (jusqu'à 80 %) et même de la colophane pour lui donner l'aspect de la cire d'abeille.

CIRES VEGETALESCire Candelilla

Cette cire provient d'une sorte de roseau, "Euphorbia cerifera" qui pousse notamment au Mexique et au Texas. La cire est séparée en plongeant la plante dans de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide sulfurique.

Composition

Le principal constituant de la cire Candelilla est un hydrocarbure, l'hentriacontane. Il y a aussi, entre autres, de l'alcool myricilique.

Propriétés

La cire Candelilla est jaune à brune. Elle est très dure et cassante. C'est pourquoi on l'utilise surtout pour durcir d'autres cires. Elle est soluble dans l'acétone, les huiles, les solvants chlorés à chaud et la térébenthine.

Cire Carnauba

Cette cire exsude des pores des feuilles d'un palmier brésilien, "Copernicia prunifera". La cire est recueillie en battant les feuilles séchées.

Composition

On connaît mal la composition de cette cire. Ses propriétés les plus intéressantes, dureté et poli, seraient dues à des acides hydroxylés non saturés comportant 12 atomes de carbone.

Propriétés

C'est un solide verdâtre dur et fondant, en dégageant une odeur agréable, vers 82-85°C. Elle est résistante et brillante. On l'ajoute à d'autres cires pour en augmenter le point de fusion, la dureté, la résistance, le lustre et en diminuer le caractère poisseux, la plasticité et la tendance à cristalliser.

A la température ordinaire, la cire est difficilement soluble dans les solvants des graisses. La solubilité s'améliore vers 45°C.

CIRES ANIMALES

Cire d'abeille

La cire d'abeille est recueillie en soumettant les rayons des ruches à la chaleur. Elle est ensuite filtrée et peut être décolorée par des oxydants comme le permanganate ou le bichromate de potassium. Autrefois, la cire d'abeille était décolorée par exposition au soleil. Les produits oxydés formés doivent toujours être soigneusement éliminés par lavage et filtration.

Composition

La cire d'abeille contient surtout des esters d'acides et d'alcools à longues chaînes, entre 21 et 36 atomes de carbone. Il y a aussi une colle, la propolis, des pigments et quelques autres substances encore non identifiées.

Propriétés

La cire d'abeille est pratiquement insoluble dans l'eau. Elle est néanmoins plus perméable à la vapeur d'eau que ne le sont les paraffines (14, 86). Une étude récente de J.A.Brewer (167) montre néanmoins que la cire d'abeille fournit une barrière efficace contre l'humidité pour plusieurs types de bois : l'acajou, le chêne, le tilleul et le peuplier. La cire d'abeille est soluble dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés et dans l'éthanol à chaud.

Cire chinoise

C'est une cire sécrétée par des insectes "Coccus ceriferus" qui vivent sur des branches de frêne en Chine occidentale.

Composition

Le constituant principal est du céryl cérotate.

Propriétés

La cire chinoise est blanchâtre, dure, brillante et cristalline, inodore et sans goût. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans les aromatiques et faiblement soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'emploie surtout pour la fabrication des bougies, les encaustiques pour cuirs et parquets, le finissage des tissus de soie et de coton et le glaçage des papiers.

Cire spermaceti - blanc de baleine

C'est une cire qui se trouve dans le crâne des cachalots, des baleines, etc.

Composition

La cire contient surtout du cétyl palmitate.

Propriétés

La cire se présente sous forme de masse blanchâtre et translucide, mais relativement cassante. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, le chloroforme, le sulfure de carbone et les huiles.

Elle est fort utilisée dans l'industrie des cosmétiques : on en fait par exemple des émulsions avec du jaune d'oeuf et de l'huile d'amandes. On l'emploie aussi pour la fabrication des bougies, des savons, des encaustiques et pour le finissage des tissus.

Lanoline

La lanoline se trouve dans les toisons des moutons. On l'extrait en lavant la laine à l'aide d'un détergent. La lanoline est séparée par centrifugation et purifiée par traitement avec de l'eau alcalinisée en vue d'éliminer les acides libres et les impuretés.

Composition

La lanoline est un mélange complexe d'esters d'acides gras à longue chaîne et d'alcools à longue chaîne. Ces derniers sont des alcools aliphatiques, des stéroïdes ou des triterpènes, ce qui rend difficile la classification de cette matière.

Propriétés

La lanoline contient près de 30 % d'eau. C'est une masse onctueuse blanchâtre à jaunâtre. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques et dans l'alcool chaud. Elle peut absorber jusqu'à deux fois son poids en eau.

On l'emploie dans l'industrie des cosmétiques, surtout à cause de ses possibilités de rétention d'eau. Certains l'utilisent pour rendre un peu de souplesse à des textiles en laine vieillis, mais d'autres préfèrent l'éviter car elle retient les poussières.

C. STERIDES

Les stérides sont des esters d'acides gras et d'une sorte d'alcool très particulière, les stérols. Ces composés sont des alcools cycliques secondaires comportant entre 27 et 29 atomes de carbone (87). Ils sont solides à la température ordinaire, leur point de fusion étant compris entre 100 et 200°C. De là leur nom, stérol, dérivé du mot grec "stereos" signifiant solide.

Les stérols sont très répandus dans le règne animal (zoostérols), végétal (phytostérols) et aussi dans les moisissures (mycostérols).

Cholestérol

Le cholestérol est l'un des stérols les plus répandus. Son nom vient du mot grec "Chole" signifiant bile. On le trouve en effet dans les sécrétions biliaires, mais aussi dans la plupart des tissus animaux. Un homme de 70 kg en contient environ 140 g dont 11,3 g dans le sang, 30 g dans les muscles, 12,5 g dans la peau 32 g dans le cerveau et le système nerveux, etc. (88).

Le jaune d'oeuf en contient environ 2 %. Le fiel de boeuf contient du cholestérol, mais aussi une série d'autres constituants dont les sels de sodium de différents acides biliaires qui sont des stérols à 24 atomes de carbone comportant une fonction acide carboxylique, COOH, un acide aminé, la glycine, des dérivés de la choline et de la lécithine qui lui confère des propriétés tensioactives.

Stérols végétaux

Les huiles végétales contiennent aussi des stérols, qui forment entre 45 et 80 % de leur fraction non saponifiable (cf. page 44). Les principaux constituants sont le β -sitostérol, très répandu (50 à 90 % de la fraction en stérols), le stigmastérol et le campestérol. Toutes

les huiles végétales ont pratiquement la même composition qualitative en stérols, mais la quantité relative de ces derniers diffère. Il est néanmoins très discutable de différencier les huiles par cette voie car, ainsi que l'ont démontré Mills et White (89), les stérols disparaissent au cours du vieillissement. Il en est de même pour le cholestérol, ce qui implique son élimination des vieilles couches picturales dont le liant contenant du jaune d'oeuf.

Saponines

Les saponines sont des substances végétales qui contiennent des stérols ou des triterpènes associés à des sucres (87). Leurs solutions aqueuses sont très moussantes. Ils forment des émulsions huile - dans - eau et agissent comme colloïdes protecteurs.

Ils présentent un certain danger, car ce sont de puissants hémolytiques quand ils sont injectés dans la circulation sanguine. L'ingestion orale est néanmoins pratiquement inoffensive pour l'homme.

II. GLUCIDES ou MATIERES SUCREES

Les glucides, appelées aussi carbohydrates ou hydrates de carbone, sont constitués de polyhydroxyaldéhydes ou de polyhydroxycétones.

Ex. : glucose $\text{CHO}-(\text{HCOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$
fructose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$

Les glucides peuvent être groupés en mono-, di-, tri- et polysaccharides.

Les monosaccharides sont des pentoses, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ comme l'arabinose, le xylose, le ribose, ...

ou des hexoses, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ comme le glucose, le galactose, le fructose, etc.

Les disaccharides sont formés par la réunion de deux sucres que l'on peut hydrolyser : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, tel le sucrose ou sucre de canne (glucose + fructose), le lactose (glucose + galactose), le maltose (glucose + glucose), etc.

Les trisaccharides contiennent trois sucres, $C_{18}H_{32}O_{16}$. C'est le cas du raffinose (galactose + fructose + glucose).

Les polysaccharides sont formés de très nombreuses molécules de sucres.

Citons entre autres les gommés polysaccharides, les mucilages, l'amidon, la cellulose, etc.

Ces substances sont hygroscopiques et beaucoup d'entre elles sont solubles dans l'eau, du moins jusqu'aux trisaccharides. Ils sont en général insolubles dans les solvants organiques, sauf la pyridine. Nous parlerons surtout des polysaccharides qui groupent d'importantes substances filmogènes.

A. GOMMES POLYSACCHARIDES

Ces matières végétales ont en commun la nature des molécules qui les constituent : des sucres et parfois des acides uroniques.

Les gommés polysaccharides sont sécrétées par certaines plantes, essentiellement semble-t-il comme riposte à une blessure. Elles serviraient à colmater la plaie de manière à stopper la destruction des tissus et éviter le dessèchement. En fait, le mécanisme de formation des gommés est très mal connu. On ne situe pas l'endroit où elles sont formées : est-ce près de la blessure ou sont-elles transportées d'ailleurs vers le lieu d'exsudation ?

Certains y voient le résultat d'une infection par des microorganismes, des champignons, des bactéries, etc.

Quoiqu'il en soit, on a remarqué que la production de gommés était accrue par des conditions extérieures peu favorables : fortes chaleurs, sécheresse, mauvais sols, etc. (90).

La structure des polymères dans les gommés polysaccharides est très complexe. Il y a une très grande variété de sucres constituants et de nombreuses chaînes latérales irrégulièrement disposées et de longueur et composition très variées. L'analyse des gommés polysaccharides est réalisée par différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques (91, 107, 160, 166).

B. MUCILAGES VEGETAUX

Les mucilages végétaux sont des polysaccharides produits par le métabolisme normal de certaines plantes. Ce sont des réserves nutritives localisées dans l'écorce, les racines, les feuilles, les graines, voire les fleurs. Ils servent parfois d'agents de rétention de l'eau, comme chez l'aloès ou l'euphorbe.

Les macromolécules présentent d'habitude une structure plus simple que celle des polysaccharides.

Propriétés

La structure du polysaccharide influence la solubilité et les propriétés adhésives. Les sucres et les acides uroniques sont des composés contenant des fonctions hydroxyles OH en très grand nombre. Ces fonctions sont très hydrophiles, c'est pourquoi la plupart de ces matières sont plus ou moins solubles ou gonflables à l'eau. Certaines forment des gels en présence d'eau : il semble que ce soient celles qui ont des chaînes latérales régulièrement disposées, ce qui permet l'édification du réseau tridimensionnel responsable du gel.

Chez d'autres, le gel ne peut se former, car la structure est trop irrégulière : elles forment des solutions aqueuses vraies.

L'adhésivité résulte essentiellement dans le cas des glucides de liens d'hydrogène. La force du joint est due davantage au très grand nombre de ces liaisons impliquant les innombrables fonctions OH des molécules plutôt qu'à la force du lien.

La formation du film se fait par simple évaporation de l'eau. Les feuillets obtenus sont cassants, d'où l'addition fréquente de plastifiants et d'agents de rétention de l'eau qui évitent le dessèchement trop poussé : glycérine, sorbitol, urée, éthylène-glycol.

Au cours du vieillissement, les macromolécules sont dégradées en fragments plus petits, ce qui accroît la sensibilité à l'eau. Les films sont en outre très sensibles aux attaques des moisissures et autres micro-organismes.

A. GOMMES POLYSACCHARIDES

Gomme arabique ou gomme d'acacia

Il existe plus d'une centaine d'espèces différentes d'acacia qui toutes produisent une gomme. Commercialement, c'est surtout l'Acacia Verek ou Acacia Sénégal qui est exploité. Cet acacia pousse sur un large territoire allant du Sénégal jusqu'à la mer Rouge et aux Indes. On le trouve à peu près dans toutes les régions tropicales arides et subtropicales du monde.

L'exsudation de la gomme est stimulée par la pratique d'incisions larges d'environ 5 à 10 cm dans l'écorce du tronc. L'arbre doit avoir entre six et trente ans.

Composition

La gomme arabique est le sel de calcium, de magnésium ou de potassium d'un acide organique, l'acide arabique. L'analyse montre que cet acide est constitué de L-arabinose (30,3 %), de D-galactose (36,8 %), de L-rhamnose (11,4 %) et d'acide glucuronique (13,8 %). La présence de rhamnose semble varier avec l'espèce d'acacia producteur.

Propriétés

Les macromolécules de gomme arabique ont un poids moléculaire compris entre 250.000 et 300.000. Ce sont des molécules presque sphériques de près de 100 Å de long et 110 Å de diamètre. La gomme se dissout lentement mais complètement dans deux parts d'eau. La viscosité de la solution aqueuse de gomme arabique dépend du pH : elle est maximum à pH neutre.

Il semble que les molécules changent facilement de forme et de dimensions dans la solution, ce qui indiquerait que les forces d'attraction entre les sucres constituants sont faibles. Ceci confirme l'hypothèse d'une structure fortement branchée. On s'accorde actuellement à penser que la macromolécule serait formée par l'assemblage de fragments faits de D-galactose et d'acide D-glucuronique ayant un poids moléculaire entre 10.000 et 20.000 et qui seraient liés entre eux par des résidus labiles comme le L-arabopyranose.

Le chauffage de la solution provoque une diminution de viscosité et un début de dégradation indiqué par la libération de sucres. La dégradation de la molécule peut aussi être induite par une série d'autres facteurs tels que la présence d'acides, de sels, les rayons U.V. ou même simplement le broyage mécanique.

La gomme arabique est un excellent colloïde protecteur, d'où son usage fréquent comme stabilisateur d'émulsions ou de dispersions et comme épaississant.

La gomme est utilisée en solution aqueuse comme liant des aquarelles et des gouaches. Elle sert d'adhésif pour papier et cartons. C'est elle qui est d'habitude utilisée pour les enveloppes et les timbres-poste. La gomme arabique a aussi été utilisée pour peindre les miniatures sur ivoire (165). L'étude des peintures murales de la tombe de Néfertari, épouse préférée de Ramsès II (168) a montré que le liant était une gomme arabique sans rhamnose tirée d'un acacia égyptien qui pousse encore dans la région de Louxor.

Gomme adragante

Cette gomme est produite par différentes espèces d'astragale (plus de 1.600 espèces différentes), des légumineuses poussant en Grèce, en Iran, en Syrie et en général dans toute l'Asie Mineure.

La gomme exsude des blessures récentes sur la tige, mais on obtient un meilleur rendement et une meilleure qualité en pratiquant une incision dans la racine. La gomme exsude alors sous forme de minces rubans presque incolores qui sèchent en un ou deux jours. L'astragale a une durée de vie moyenne de six ans et la production de gomme semble seulement bisannuelle.

Composition

La gomme est constituée par la polymérisation de L-arabinose, de D-xylose, de L-fucose et d'acide D-galacturonique.

Propriétés

La gomme adragante présente la propriété extrêmement intéressante de former des solutions très visqueuses, même à faibles concentrations. Son poids moléculaire est supérieur à celui de la gomme arabique : 840.000, et les macromolécules présentent une forme allongée, 4500 Å

de long et 19 Å de diamètre, ce qui explique sa viscosité. Elle n'est que partiellement soluble dans l'eau froide. Elle forme un gel à partir d'une concentration de 0,5 %. Sans qu'il soit encore possible de l'expliquer, on constate que les solutions présentent un maximum de viscosité après 48 h. à 40°C. La viscosité dépend en outre du pH, elle est maximum à pH 8 et elle semble proportionnelle à la quantité de groupes méthoxy, OCH₃, présents dans la molécule.

Excellent colloïde protecteur, la gomme adraganthe est utilisée pour stabiliser les émulsions et les dispersions et comme agent épaississant. Elle est aussi largement utilisée dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

Gomme d'arbres fruitiers

Certaines recettes anciennes rapportent que ces gommes furent utilisées notamment pour les enluminures de manuscrits. Il s'agit sans doute le plus souvent de gommes de cerisier, de prunier ou de pêcher (91). Leur production est irrégulière, souvent peu abondante et leur coloration brunâtre est gênante.

B. MUCILAGES VEGETAUX

Amidons

L'amidon est la principale réserve en glucide du règne végétal. Il se présente sous forme de petits granules à structure en couches concentriques et de formes et de grandeurs très diverses (de 0,005 à 0,15 mm de long).

On le trouve dans les graines, les racines, les bulbes, la sève, les fruits, etc.

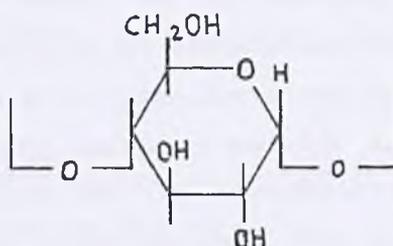
Les sources commercialement exploitées sont principalement le maïs, le froment, le riz, la pomme de terre, le tapioca, la marante (arrowroot), la banane, etc.

Composition

L'amidon est formé par deux polymères, l'amylose et l'amylopectine, dont les proportions respectives varient fortement avec l'origine. L'amidon de riz contient peu d'amylose (entre 16 et 17 %), l'amidon de maïs en contient entre 22 et 28 %, l'amidon de pois entre 34 et 70 % (92).

L'amylose est un polymère linéaire de 1,4-anhydroglucose liés par des liens α .

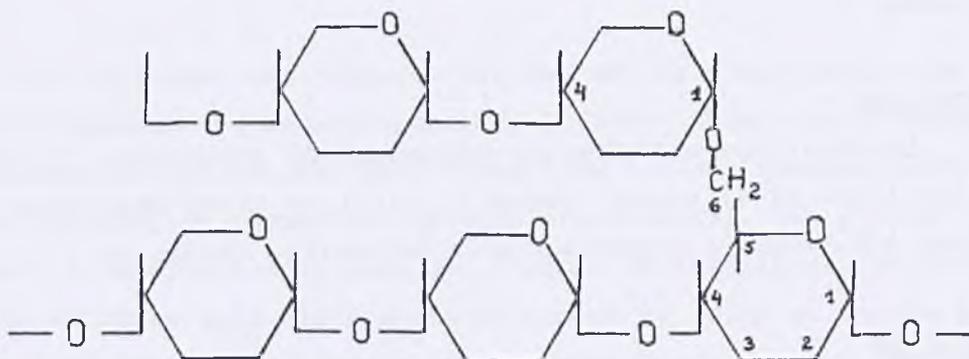
Fig. 32



Le poids moléculaire varie entre 150.000 et 2.400.000.

L'amylopectine est un polymère à nombreuses chaînes latérales formées par de courtes chaînes linéaires à base des mêmes unités 1,4-anhydroglucose attachées en 1,6-

Fig. 33



Le poids moléculaire varie entre 1 et 60 millions.

Propriétés

L'amylose et l'amylopectine présentant des propriétés différentes, leurs proportions respectives conditionneront les propriétés d'un amidon donné.

70.

L'amylose a une structure en hélice. Elle forme un complexe bleu avec l'iode dont les atomes se placent à l'intérieur de l'hélice. L'amylopectine ou les formes dégradées de l'amidon forment avec l'iode des complexes différents, rouges ou violets.

L'amylose est peu stable en solution, elle a tendance à former des gels irréversibles, c'est la "rétrogradation", et des films très durs. L'amylopectine, par contre, donne des solutions très visqueuses mais plus stables qui ne gélifient pas ou donnent des gels réversibles.

De toutes manières, les films d'amidon présentent des propriétés mécaniques assez médiocres. Ils peuvent être plastifiés par de l'urée, de l'éthanolamine, du glycérol ou de l'huile de castor.

L'amidon est hydrolysé en produits de poids moléculaire plus petit et finalement en glucose par les acides et les enzymes du type diastase. Cette hydrolyse est susceptible de se produire au cours du vieillissement.

L'amidon est une excellente colle pour le papier. Elle est utilisée depuis de nombreux siècles au Japon pour le doublage des soies peintes. Dans le cas des kakémonos qui doivent être régulièrement enroulés et déroulés, l'amidon est partiellement hydrolysé par un long processus enzymatique qui dure dix ans afin de lui assurer la souplesse nécessaire. Nous avons reproduit cette hydrolyse en laboratoire à l'aide d'acide chlorhydrique dilué, ce qui accélère notablement le traitement (189).

Dextrines (93)

Les dextrines sont des produits de décomposition de l'amidon obtenus par chauffage entre 180 et 250°C, souvent en présence d'un catalyseur alcalin ou acide.

Composition

Le chauffage entraîne un changement de structure. Il semble que des liens (1-4) soient rompus et qu'il se forme des liens (1-6) et donc des composés comportant plus de chaînes latérales.

Propriétés

Les dextrines gardent en partie les propriétés de l'amidon dont elles proviennent.

Elles sont d'habitude plus solubles dans l'eau que l'amidon de départ, car le poids moléculaire moyen est plus petit et les réarrangements dans la molécule libèrent des groupements d'atomes intervenant dans la solubilité.

Certains amidons sont plus facilement convertibles en dextrine que d'autres. Ainsi, la fécule de pomme de terre et le tapioca sont plus aisés à convertir que le froment.

Les films à base de dextrine de tapioca sont transparents et brillants, ceux à base de dextrine de blé sont plus opaques, sans doute à cause d'une rétrogradation partielle.

Pour pallier au manque de résistance mécanique des films de dextrine, on les additionne souvent d'agents humidifiants qui retiennent l'humidité de l'air et empêchent le dessèchement trop poussé du film. Parmi ces substances, citons l'urée, le D-glucose, le sorbitol, le glycérol et l'éthylèneglycol.

Les dextrines sont surtout des colles de papier et de carton. Elles sont aussi utilisées pour l'empesage des textiles.

C. DERIVES DE LA CELLULOSE

La cellulose est le constituant principal des cellules végétales. A partir de la deuxième moitié du 19^e siècle, elle a servi de matière de base pour la préparation de plusieurs substances filmogènes : par ordre chronologique les nitrocelluloses, les esters et les éthers de cellulose.

La cellulose est composée par des unités d'anhydroglucose liées par des liaisons 1-4 en configuration B (143). Chaque unité présente trois hydroxyles qui peuvent être substitués par des groupes nitro-, des groupes esters, ou former des dérivés ether-oxydes. Ces groupes se répartissent à intervalles le long des chaînes cellulosiques. On obtient ainsi des matières très différentes notamment du point de vue de la solubilité en fonction de la longueur de la chaîne, de la nature, du nombre et de la répartition des substituants.

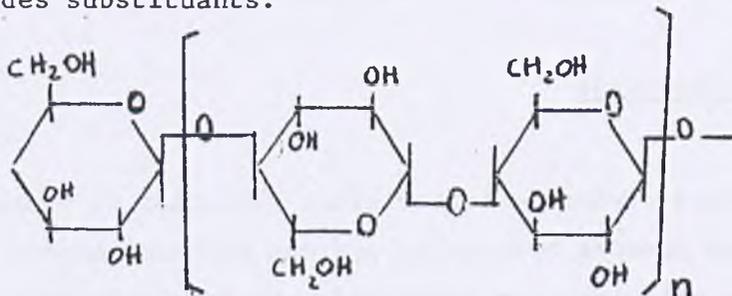


Fig. 34

Nitrocellulose

Les nitrocelluloses utilisées comme substances filmogènes ont un poids moléculaire d'environ 50.000 et un degré de polymérisation compris entre 50 et 500. Il y a un à deux groupements nitrate par unité anhydroglucose.

On utilise rarement les nitrocelluloses seules pour les vernis et peintures. Les solutions appelées COLLODIONS sont obtenues d'habitude dans un mélange d'alcools (éthérique, butylique) et d'esters (acétate d'éthyle ou de butyle). Il existe aussi sur le marché des émulsions obtenues par addition d'un tensio-actif et d'un plastifiant.

Les produits pouvant être additionnés aux nitrocelluloses sont très divers (résines melamine, urée-formol, glycérophtaliques, isocyanates, polyesters, polyuréthanes, époxy-, styrène-butadiène, acryliques, vinyliques, silicones, ...).

Les résines à base de nitrocelluloses sont employées sur métaux, bois, papiers, cuirs. Les films obtenus sont très sensibles aux rayons ultraviolets ce qui les rend peu recommandables pour des travaux de conservation (ex. vernis protecteurs pour métaux) (144).

Acétate de cellulose

Les vernis et peintures utilisent des acétates de cellulose dont le poids moléculaire est d'environ 80.000 et le degré de polymérisation moins de 200. Le remplacement des groupes OH de la cellulose par des groupes acétyles plus grands et moins polaires réduit l'attraction des chaînes cellulosiques entre elles. On distingue les diacétates partiellement acétylés et les triacétates totalement substitués. Les premiers sont solubles dans les cétones et les esters, les derniers dans des solvants chlorés.

Les vernis à base d'acétate de cellulose sont stables à la chaleur et à la lumière. On les utilise sur verre, sur papier et sur métal.

Ethers de cellulose

Les éthers-oxydes de la cellulose résultent du remplacement des atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles par des radicaux alkyls, hydroxy alkyls, carboxy-alkyls. La cellulose non substituée est insoluble dans l'eau malgré ses nombreu-

ses fonctions OH hydrophiles à cause des nombreux liens H qui empêchent les chaînes de se disperser. La présence des substituants éthers-oxydes plus ou moins hydrophobes permet de préparer des résines de solubilité très diverse.

Les groupes méthyles donnent une matière entièrement soluble dans l'eau quand la substitution porte sur un peu moins de deux hydroxyles sur trois. L'éther carboxyméthyle sous forme de sel de sodium reste soluble dans l'eau à de faibles degrés de substitution.

Les utilisations des éthers de cellulose sont multiples : épaississants, colloïdes protecteurs, colles et vernis pour papiers, vernis pelables, vernis pour cuirs, pour caoutchouc,...

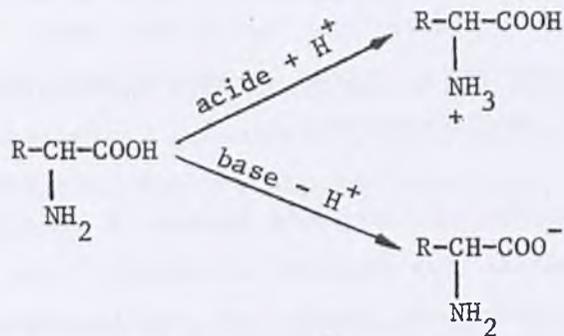
Dans de nombreux ateliers ces composés tendent à remplacer l'amidon pour des travaux de conservation des papiers notamment. Par prudence, il faudrait attendre les résultats des études de vieillissement qui sont encore très incomplètes actuellement. La diversité des matières vendues sur le marché, due aux nombreuses possibilités de substitutions, complique en effet les recherches.

Récemment, M.Wilt et R.L.Feller (156) ont apporté des précisions sur la stabilité de divers éthers de cellulose : ce sont les méthylcelluloses qui résistent le mieux au vieillissement. Les isopropylcelluloses (Klucel) présentent un certain jaunissement.

III. PROTIDES ou MATIERES ALBUMINOIDES

Les protéines figurent parmi les matières les plus importantes des cellules vivantes. Elles sont à la base des manifestations de la vie et on les trouve à peu près dans tous les tissus animaux, muqueuses, peau, cheveux, ongles, mais aussi dans des substances telles que les hormones, les enzymes, les anticorps, etc.

Elles sont constituées par l'enchaînement d'acides aminés dont la formule générale est



Comme elles contiennent à la fois une fonction acide COOH et une fonction basique NH₂ (amine), on les appelle des amphotères. On appelle pH isoélectrique, le pH pour lequel il y a autant de charges positives (NH₃⁺) que de charges négatives (COO⁻).

Il existe 22 acides aminés différents dans la nature. Leurs positions et leur nombre dans la molécule de protéine sont déterminés génétiquement et les propriétés de la protéine en dépendent (95).

Le lien CO-NH est appelé lien peptidique. Il est rigide, contrairement aux liaisons C-NH et C-CO qui peuvent tourner. Grâce à ces rotations, les molécules de protéines pourraient adopter différentes configurations dans l'espace mais, en fait, pour chaque protéine il existe une configuration privilégiée : c'est la forme native. Cette conformation native est facilement altérée par divers facteurs comme la lumière, la chaleur, l'adsorption sur des surfaces, l'action d'acides ou de bases fortes, etc.

Cette dénaturation s'accompagne d'une diminution de la solubilité et bien souvent d'une coagulation. La perte de solubilité au cours du vieillissement est une garantie de solidité pour les peintures à liant protéique.

La stabilité des protéines a fait l'objet d'une revue étayée (145). L'auteur montre que les protéines contenant du soufre (oeuf, caséine) sont les plus sensibles. La colle animale est très stable. Il met aussi l'accent sur les interactions possibles avec d'autres matériaux comme les huiles, les hydrates de carbone, les résines naturelles et synthétiques. L'humidité est bien sûr un des facteurs les plus importants des altérations. L'analyse des protéines dans les oeuvres d'art s'est considérablement développée au cours des dernières années. On utilise beaucoup les tests colorés (110, 113, 114, 151, 152) la chromatographie en couche mince (109, 171), la spectroscopie FT-IR (157), la chromatographie en phase gazeuse (108, 153) et la chromatographie HPLC (111, 112, 170).

Gélatine et colle animale

Composition

Le collagène, principale protéine des peaux, os et tendons des mammifères, est la source unique des matériaux que l'on nomme gélatine et colle animale. Anciennement, on utilisait la colle de peau provenant de rognures de parchemins et plus récemment la colle de lapin, aujourd'hui très rare.

D'après la manière plus ou moins drastique selon laquelle on pratique l'hydrolyse, on obtient les gélatines à haut poids moléculaire comme les gélatines photographiques (PM 150.000 à 50.000) et alimentaires (PM 100.000 à 20.000), ou alors des produits beaucoup plus fragmentés et impurs, la colle animale (PM 40.000 à 10.000).

La distinction repose donc surtout sur une différence de grandeur des molécules et de pureté. Analytiquement, on trouve exactement les mêmes acides aminés dans les deux cas.

La composition de la gélatine se distingue par une forte proportion de glycine, de proline et d'hydroxyproline.

Propriétés

Les molécules de gélatine sont longues et flexibles. En solution, elles adoptent une forme hélicoïdale. Cette forme des molécules contribue sans doute à conférer à la gélatine l'une de ses propriétés les plus intéressantes : sa faculté de passer aisément et réversiblement d'une solution visqueuse, le sol, à un état rigide, le gel, sous l'effet d'un simple refroidissement.

La formation du gel serait due aux attractions d'un nombre restreint de sites peu encombrés de la molécule, permettant un rapprochement convenable des chaînes.

Pour que le nombre de ces sites soit suffisant, il faut que le poids moléculaire atteigne au moins 20.000.

La gélatine est gonflable dans l'eau froide. Au-delà de 30°C, elle passe en solution. Pour préparer une solution, il est recommandé de laisser gonfler la colle solide dans l'eau froide (15 à 30 min. pour la colle en poudre, 2 heures pour la colle en perles). On chauffe ensuite, de préférence au bain-marie, en évitant soigneusement de dépasser 60°C. On peut coller à la colle animale toute surface mouillable à l'eau (96).

Quand on applique la solution chaude de colle sur une surface, le refroidissement la transforme de sol en gel en passant par une phase collante intermédiaire. On applique les deux surfaces à coller l'une sur l'autre de préférence avant la phase collante, de manière à former un film bien continu. Le joint se solidifie rapidement grâce à deux phénomènes : formation du gel et diffusion de l'eau dans les subjectiles. Le séchage continue après la gélification et finalement la gélatine retrouve son état sec initial.

La contraction de la colle au séchage est donc proportionnelle à la quantité d'eau utilisée pour la solution.

L'adhésivité de la gélatine n'est due que partiellement à l'ancrage mécanique. Les interactions spécifiques (cf. p. 38) sont très importantes et ce même dans un matériau aussi poreux que le bois. On a montré, en effet (97), que la colle animale grimpeait le long des parois cellulaires et formait en séchant des tubes creux épousant les formes intérieures des pores.

Il est possible de préparer des couches de colle animale qui soient collantes au remouillage : c'est ce que l'on fait pour les bandes de papier brun gommé. Il suffit pour cela de sécher la solution à chaud. Nous avons vu, en effet, que le séchage à froid passe par une phase collante et forme ensuite le gel. Si on remouille à l'eau froide, le gel se reforme sans passer par l'étape collante, car les liens responsables de la structure du gel subsistent dans le film sec.

Par contre, si le séchage est mené à chaud, la solution se fige en un film vitreux avant que les molécules aient eu le temps de s'arranger en gel. Au remouillage, on reforme une solution visqueuse et la gélification normale suit, en passant cette fois par l'état collant.

La viscosité des solutions varie fortement avec le pH, pour une même concentration. Ce phénomène est sans doute en relation avec les répulsions ioniques qui peuvent provoquer des enroulements ou des déroulements des molécules. Le minimum de viscosité est observé en effet au pH isoélectrique, pH 4.5 - 5 (cf. page 67). Cette propriété est mise à profit pour le fixage des peintures qui nécessite une pénétration aisée de la colle sous les écailles. On ajuste le pH à l'aide d'acide acétique.

Certaines applications demandent l'addition d'agents plastifiants (glycérine, sorbitol, miel), d'agents préservatifs (acide borique, β -naphtol, sulfate de zinc), d'agents d'insolubilisation (formaldéhyde, bichromate de potassium en présence de lumière,...).

Colles de poisson (99)

Les colles de poisson sont obtenues par extraction à l'eau chaude faiblement acide des peaux et autres déchets de poissons, y compris les arêtes. Des colles particulièrement réputées sont fabriquées à l'aide des vessies natatoires d'esturgeons. On leur attribue une meilleure souplesse et un pouvoir de pénétration supérieur à celui de la colle animale.

Composition

La gélatine obtenue est légèrement différente de celle provenant des mammifères. On note quelques faibles différences dans la proportion de sérine, thréonine, méthionine et hydroxyproline (100).

Propriétés

A cause de son faible poids moléculaire, la gélatine de poissons ne forme pas de gel.

Les feuillets sont sensibles à l'eau et peu solides.

E.A.Luybavskaya a comparé les cinétiques de tension et de relaxation lors du séchage de films de colle de peau de veau et de colle de vessies d'esturgeons (169). Les résultats montrent une tension plus élevée lors du séchage de la colle d'esturgeon, contrairement à l'opinion généralement répandue. Il y a sans doute une confusion entre les colles de poisson courantes et cette colle très pure dont la composition est riche en molécules de haut poids moléculaire.

Caséine (101)

On obtient la caséine en la précipitant du lait écrémé par addition d'un acide (sulfurique, hydrochlorique ou lactique). Les produits commerciaux sont souvent souillés par une série d'impuretés, beurre (0,1 à 3 %), acides (0 à 3 %), lactose (0 à 4 %). Elles sont préjudiciables à l'adhésivité.

Composition

La caséine est un mélange de protéines (α , β et γ caséines) qui ont comme particularité de contenir du phosphore (0,8 %). Le poids moléculaire varie de 75.000 à 375.000.

Propriétés

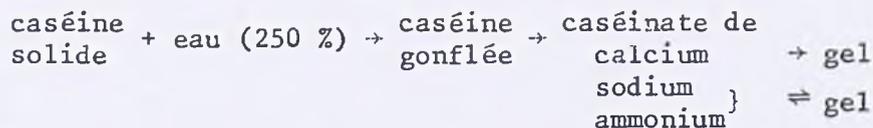
La caséine est pratiquement insoluble à son pH isoélectrique, 4,6. Pour la solubiliser, on ajoute une base jusqu'à pH 9 à 13, de manière à former un caséinate.

Quand on utilise de l'ammoniaque ou de la soude, on obtient une matière sèche sensible à l'eau, mais la solution reste utilisable pendant plusieurs heures.

Avec la chaux, la résistance à l'eau est améliorée, mais il faut utiliser la colle endéans une à deux heures.

L'addition de formaldéhyde ou de chlorure de cuivre rend également le feuil moins sensible à l'eau.

La formation du feuil peut être schématisée de la manière suivante :



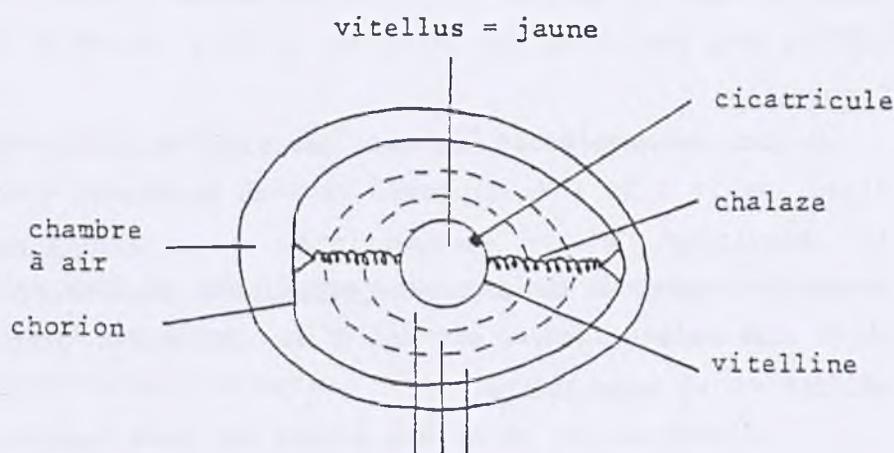
Quand l'eau est éliminée par évaporation et diffusion dans les subjectiles, le gel sèche en feuil dur et cassant (102). On peut améliorer la souplesse en ajoutant de la glycérine, du glucose, de

l'agar-agar ou du phtalate de diméthyl-glycol. Les préservatifs habituels sont le phényl-phénate de sodium ou des phénols chlorés.

La caséine est souvent utilisée comme colloïde protecteur (cf. page 11) dans des émulsions. Une formulation courante est un mélange de résinate de chaux + huile siccativante + caséine solubilisée dans un alcali. Ces peintures sont mates et poreuses, elles laissent circuler l'humidité. La caséine est aussi utilisée comme colle de charpentier et pour le finissage des fresques quand le mortier est trop sec pour le travail normal. V.N. Yarosch et N.Yu.Zakharova ont trouvé récemment de la caséine dans une peinture murale à base de gypse d'une tombe turkmène datant des XIe-XIIe siècles (175).

Blanc d'oeuf

Fig. 35



blanc = 3 couches concentriques (fluide -
ferme -
fluide)

Composition

Le blanc d'oeuf contient près de 87 % d'eau, une petite quantité de polysaccharides (environ 2 %) + 12 % de protéines.

La partie protéique est un mélange dont environ 65 % est de l'ovalbumine, une protéine dont le poids moléculaire est de 44.000 et dont les molécules sont à peu près sphériques (diamètre 22 Å). Parmi les autres protéines, citons la mucine (2 %), riche en carbohydrates, les globulines (6 %), le lysosyme (3 %), la conalbumine (9 à 17 %) et l'ovomucoïde (9 à 14 %).

Pour recueillir ces protéines, on bat le blanc d'oeuf de manière à rompre ses membranes. Le liquide résultant, débarrassé de ses résidus solides, est utilisé comme substance filmogène.

Propriétés

Le film de blanc d'oeuf est très cassant, c'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter un plastifiant, par exemple la glycérine. Le blanc d'oeuf contient tous les acides aminés courants dans des proportions qui lui confèrent une des meilleures valeurs nutritives connues pour les aliments protéiques. Seule la lactalbumine du lait peut rivaliser avec lui à cet égard. Malgré ses défauts (manque de souplesse et insolubilisation au cours du vieillissement) il a été fort utilisé comme liant (188, 190), comme liant de retouche (191) et comme vernis (172).

Jaune d'oeuf

Composition

Le jaune d'oeuf est une émulsion contenant plus de 51 % d'eau, de 17 à 38 % de lipides, 15 % de protéines : la livétine et la phosvitine, et un phospholipide : la lécithine (2,2 % de phosphore) ayant de remarquables propriétés tensioactives.

La couleur jaune est due à des colorants caroténoïdes : la lutéine et la zéaxanthine.

La composition en acides aminés est très semblable à celle du blanc d'oeuf, de sorte qu'il est difficile de les distinguer par l'analyse de la partie protéique.

Propriétés

Les lipides contenus dans le vitellus sont non siccatifs. Ils peuvent donc servir de plastifiants, mais il faut les doser très prudemment car ils gênent la solidification des huiles.

La présence de la lécithine tensioactive confère au jaune d'oeuf la propriété de stabiliser les émulsions (mayonnaise).

Le jaune d'oeuf est un liant très ancien qui conserve encore aujourd'hui beaucoup de partisans car il se solidifie très vite et présente une souplesse attrayante (173). Malheureusement le film formé est et demeure mou, donc très sensible aux agressions mécaniques.

LES TEMPERAS - LES DETREMPES

Les termes de tempera et de détrempe sont souvent confondus et il règne, de plus, une certaine confusion dans leur définition respective.

M. Havel (103) désigne comme Doerner (106) par le terme tempera toute émulsion où sont suspendus des pigments, quelle que soit la composition de l'émulsion : la phase dispersante (cf. page 6) peut être de l'oeuf, de la caséine, des gommes polysaccharides, ..., la phase dispersée, des huiles siccatives, des résines, des cires, ..., et inversement. Rappelons que c'est la phase externe ou dispersante qui donne son caractère à l'ensemble.

A. P. Laurie (104) donne la définition suivante : *"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) prépare sa "tempera" en mélangeant un jaune d'oeuf à une ou deux cuillères à soupe d'eau.

Certains réservent le mot détrempe (en anglais distemper) (106) aux peintures à liant protéique, colle animale ou oeuf, mais cette règle est loin d'être généralement acceptée.

La plus grande prudence est donc de rigueur pour l'interprétation de ces termes qui, selon les auteurs, désignent souvent des matériaux très différents (117).

De nombreuses études analytiques entreprises, tant à l'IRPA (107, 108, 109, 110) qu'à l'étranger (111, 112, 91 ; 113, 114, 115, 79, 89, ...) tendent depuis de nombreuses années à préciser les matériaux utilisés par les maîtres anciens.

La littérature rapporte d'innombrables recettes d'émulsions (cf. page 6), nous en donnons quelques exemples dans le tableau ci-après :

Recettes d'émulsions

Phase externe ou interne	Surfactif, colloïde protecteur	Phase interne ou externe	Remarques	Réf.
eau + blanc d'oeuf 1 l 200 g		huile	facultatif : + alum. 2,5 %	(106)
		résine damar-mastic	peu commode	(106)
eau + jaune d'oeuf ($\frac{1}{2}$ coquille) 1		huile ($\frac{1}{2}$ coquille)		(116)
eau + jaune d'oeuf 2 vol 1 vol		huile ou vernis mastic 1 vol		(105)
vinaigre + j.d'oeuf 2 vol 1 vol		huile de lin 1 vol	vinaigre : dangereux pour certains pigments	(117)
eau + jaune d'oeuf 2 vol 1 vol		téréb. Venise	médiocre	(105)
2 vol 1 vol		cire + téréb.	peinture de fleurs	(105)
eau + oeuf entier 2 vol 1 vol		huile 1 vol	on ajoute d'abord l'huile puis l'eau	(106)
		huile de lin + damar ($\frac{1}{3}$ - $\frac{2}{3}$) ou ($\frac{3}{4}$ - $\frac{1}{4}$)		(106)
vinaigre + oeuf 2 vol 1 vol		huile de lin ou pavot : 1 vol		(117)
eau + oeuf $\frac{1}{2}$ poids $\frac{1}{4}$ poids		vernis gras $\frac{1}{4}$ poids	+ un peu de cire	(116)
vinaigre + oeufs 1/2 l 50	savon noir 1 coquille + 1/2 l eau tiède	$\frac{3}{8}$ l huile + $\frac{1}{8}$ l essence de téréb.		(116)

Phase externe ou interne	Surfactif, colloïde protecteur	Phase interne ou externe	Remarques	Réf.
eau + oeuf 350 ml 200 ml		huile sicc. 100 ml + vernis à l'ess. 100 ml	+ 10 ml vinaigre On ajoute eau en dernier lieu	(117)
eau + oeuf 2 parties 2 p.		huile de lin : 1 partie copal ou mast. 1 partie	eau ajoutée avant emploi	(117)
eau + colle anim.		huile cuite (au plomb) + ess. téréb.		(118)
eau + colle anim.	jaune oeuf	huile		(117)
eau + caséine $\frac{1}{4}$ 250 ml + 10 g carbonate d'ammonium		huile résines stand oil huile pavot aspic savon de cire	jaunit	(106)
eau + caséine 100 g 20 g + 10 ml ammoniacque		vernis huileux	très maniable	(119)
eau + gomme arabique 2 parts 1 part		huile jusqu'à 6 p.	apparence mate	(106)
eau + g. adra- ganthe (idem)		idem	idem	(106)
eau + colle de seigle		vernis gras		(118)
eau + g. cerisier ou + g. arabique		huile cuite 1 h vers 240°C + 5 % litharge (huile de lin ou de noix à faible dose)	brillante mais sensible à l'eau	(118)

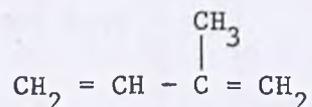
Il est souvent difficile de préciser dans ces recettes quelle est la phase externe et quelle est la phase interne. Un moyen simple est d'ajouter une des deux phases, sachant que l'addition de la phase interne épaissit une émulsion, tandis que l'addition de la phase externe la fluidifie. De plus, comme c'est la phase externe qui donne son caractère à l'émulsion, celle-ci sera grasse ou maigre selon que la phase externe est huileuse ou aqueuse.

Les émulsions semblent avoir de tous temps suscité l'intérêt des peintres. Il est en effet tentant d'essayer d'associer les qualités des deux types de liant, aqueux et huileux. Beaucoup y voient d'ailleurs le principe du fameux liant des Primitifs flamands.

IV. TERPENES ou MATIERES RESINEUSES (120, 121, 122)

Les résines terpéniques constituent un des groupes de substances naturelles les plus répandues dans le règne végétal.

Bien que formant des mélanges très divers, résines, baumes, essences, ces matières peuvent être considérées comme bâties à partir d'une même unité, l'isoprène :



Selon le nombre d'unités isoprènes contenues dans les molécules, les substances terpéniques sont classées en :

- A. Monoterpènes : 2 isoprènes (essences de térébenthine, de lavande, de rose, d'aspic, etc.)
- B. Sesquiterpènes : 3 isoprènes (essences de térébenthine, vétiver, bergamote, patchouli, citronelle, shellac, etc.)
- C. Diterpènes : 4 isoprènes (colophane, sandaraque, copals, etc.)
- D. Triterpènes : 6 isoprènes (mastic, damar, élémi, etc.)
- E. Caoutchouc : n isoprènes.

De même que les gommés polysaccharides (cf. page 58), les résines terpéniques semblent avoir comme fonction principale de colmater les blessures de certaines espèces d'arbre. Les mono- et sesquiterpènes sont liquides et servent souvent de solvants à des di- et des triterpènes dans les mélanges visqueux qui exsudent des blessures.

La composition des matières résineuses est toujours très complexe. La nature du sol, du climat, peuvent provoquer des différences chez une même espèce. Le vieillissement provoque également d'énormes variations. Ainsi que l'ont décrit récemment Mills et White (123), la permanence de certains constituants permet néanmoins une caractérisation.

Ainsi, les deux types de constituants des résines solides, les di- et les triterpènes, n'ont jamais été trouvés ensemble jusqu'à présent. Les grands producteurs de diterpènes sont les conifères et une famille de l'énorme ordre des légumineuses, les Caesalpiniciacées.

Les triterpènes proviennent surtout d'Angiospermes.

Nous reprenons ci-après les compositions indiquées par Mills et White :

Caractérisation des résines selon Mills et White (123)

Ordre-classe	Famille	Genre-espèce	Composés
Conifères	Pinacées	Pinus Haploxylon (pin)	Acides abiétadiènes (abiétique, déhydroabiét. 7-oxodéhydroabiétique) acides pimaradiènes (peu) thunbergène
		Pinus Diploxylon	acides abiétadiènes et acides pimaradiènes (moins)
		Picea Abies (épicéa)	sans doute semblable aux pins

Ordre-classe	Famille	Genre-espèce	Composés
		Abies (sapin)	acides abiétadiènes acides pimaradiènes abiénoïl : siccatif
		Larix (mélèze)	acides abiétadiènes acides pimaradiènes manool larixyl acétate : 30 % dans la térébenthine de Venise
		Pseudotsuga (Douglas)	acides abiétadiènes acides pimaradiènes thunbergène thunbergol (instable)
	Cupres- sacées	(Cyprès - Genévriers)	± pas d'acides abiétadiènes acides pimaradiènes (acide sandaracopimarique) labdane : acide communique totarol - ferruginol=phénols
	Arauca- riacées	Agathis dammara (copal Manille)	acide sandaracopimarique acide communique polymérisé acide agathique
		Agathis (copal Kauri)	acide sandaracopimarique acide communique polymérisé ac. communique + communol copolymérisés acide abiétique
		Agathis australis	acide sandaracopimarique acide communique polymérisé acide agathique acide abiétique acide néoabiétique
		Araucaria	labdane
Légumineuses (Angio- spermes)	Césalpi- niacées	Copaifera (copaïers)	labdanes pas d'abiétane ni de pimarane acide ozique
		Hymenaea (copaliers)	
(Angio- spermes) Guttiferales	Dipterocar- pacées	Dipterocarpus (damar)	dammarane parfois oléane et ursane)

de Pinus. Son poids spécifique varie entre 0,860 et 0,875 et son indice de réfraction entre 1,465 et 1,483. Sa température d'ébullition se situe entre 150 et 180° C. Elle solubilise la plupart des résines terpéniques, les huiles mêmes polymérisées et les savons métalliques utilisés comme siccatifs (124).

Essence d'aspic (125)

Elle est extraite des fleurs de la grande lavande (*Lavendula latifolia* ou *spica*). Comme la térébenthine, elle solubilise les résines terpéniques et les huiles.

A.B. et C. MONO-, SESQUI- et DITERPENES

Térébenthine de Venise

Elle provient d'un mélèze (*Larix decidua*) qui pousse dans les montagnes de l'Europe centrale.

La résine se trouve dans le cœur du tronc et non à l'extérieur : il faut donc forer très profondément pour la prélever. L'orifice est obturé à la surface et on laisse la résine s'accumuler pendant les mois d'été à l'abri de l'air.

Cette résine a été fort utilisée aux XVIIIe et XIXe siècles.

Térébenthine de Strasbourg

Elle est obtenue à partir de sapins (*Abies excelsa* ou *pectinata*). Les conduits résinifères sont situés en surface, ce qui permet d'y prélever directement la résine.

Citons encore la térébenthine de Bordeaux, extraite du *Pinus maritima* et dont la poix de Bourgogne serait le résidu plus ou moins pyrolysé ; la térébenthine du Jura, qui provient du *Picea vulgaris* ou pin rouge ; le Baume du Canada, obtenu à partir d'un sapin canadien, *Abies balsamea* Mill. Le tronc est couvert de cloches où l'on trouve la résine.

Propriétés

Toutes ces essences et ces oléorésines contiennent, outre des composés volatils qui s'éliminent rapidement lors de la formation du film, une série de composés plus ou moins visqueux dont le durcissement s'obtient par des réactions d'oxydation et de polymérisation comparables à celles qui interviennent dans le séchage de l'huile de lin (cf. page 23). Ce procédé est lent, c'est pourquoi le film reste longtemps poisseux.

De plus, les réactions d'oxydation donnent lieu à la formation de produits colorés, d'où un brunissement prononcé de ces matières au cours de leur vieillissement.

C. DITERPENES

Colophane

La colophane provient en général des sécrétions de pins. D'autres espèces botaniques en fournissent également : les sapins, les épicéas et les mélèzes, c'est-à-dire la plupart des Pinacées (cf. tableau).

Selon le mode d'extraction, on distingue trois types de colophanes : la colophane de gemme, la colophane de bois et la colophane de tall oil.

Colophane de gemme

La gemme est une sécrétion fournie par le pin pour colmater une blessure. Les composés produits collent les fibres du bois et présentent des propriétés antimicrobiennes (ferruginol, acide podocar-pique, ...) (126).

La gemme est un mélange de colophane (68 à 72 %), de térébenthine (22 à 24 %) et d'eau (5 à 10 %). Après une série de décantations et de filtrations destinées à éliminer les impuretés minérales et végétales, on procède à la distillation à la vapeur ou sous vide dans des récipients en acier inoxydable, afin de séparer la colophane de la térébenthine. Toute surchauffe doit être évitée, car ces produits s'oxydent et polymérisent facilement, ce qui conduit à des résines fortement colorées.

Colophane de bois

Ce sont les Américains qui ont surtout développé cette technique. Les souches de pins sont extraites par un solvant benzénique. Comme l'exploitation est faite à grande échelle, le prix de revient est nettement inférieur à celui de la colophane de gemme.

Colophane de tall oil

Le tall oil est un sous-produit de la fabrication de la cellulose à partir du bois de pin. Il contient environ 54 % d'acides résiniques, mais aussi des acides gras insaturés (50 %) qu'il faut séparer.

Composition

On se rapportera au tableau page 78. Nous nous contenterons ici de donner quelques commentaires.

La colophane fraîche contient près de 95 % d'acides résiniques, que l'on peut grouper en trois catégories selon leur sensibilité à l'oxydation :

- a) Les acides qui contiennent des doubles liaisons conjuguées, très sensibles à l'oxydation, les acides abiétadiènes (acide abiétique, acide néoabiétique, lévopimarique et palustrique), 60 %.

- b) Les acides qui comportent des liaisons doubles non conjuguées, moins sensibles à l'oxydation, les acides pimaradiènes (acides dextropimariques et isodextropimariques), 20 à 25 %.
- c) Un groupe d'acides peu sensibles à l'oxydation, l'acide déhydroabiétique, dihydroabiétique et tétrahydroabiétique, 5 à 10 %.

Les positions des doubles liaisons conjuguées sont interconvertibles. Sous l'effet de la chaleur, il se forme un mélange où l'acide abiétique plus stable domine et où l'acide lévopimarique est pratiquement absent.

L'acide déhydroabiétique tend à augmenter au cours du vieillissement à cause des déshydrogénations qui font partie des réactions d'oxydation. Il est à son tour oxydé en acide 7-oxodéhydroabiétique. Ces deux composés sont donc majoritaires dans les résines âgées.

Propriétés

La colophane présente une série de défauts qui réduisent son utilisation à la fabrication de vernis temporaires et bon marché.

Elle présente un point de fusion bas qui la fait poisser par simple exposition au soleil.

Sa grande sensibilité à l'oxydation conduit rapidement à un brunissement et au farinage.

Son acidité élevée la rend dangereuse pour les pigments basiques et pour les fibres de cellulose.

Sa rétention de solvant élevée provoque un séchage difficile des films, qui restent longtemps poisseux.

Il semble néanmoins que ce soit cette mauvaise résine qui ait été surtout utilisée dans le passé du moins dans nos régions. En effet, nous l'avons identifiée à plusieurs reprises dans des vernis anciens et des résinates (147). White (148) a également trouvé une résine de Pinus dans le vernis de plusieurs instruments de musique italiens du 18^e siècle.

Sandaraque

La résine sandaraque provient de petits conifères de la famille des Cupressacées (cf. tableau) qui poussent en Afrique du Nord (*Tetraclinis articulata*), sur les côtes méditerranéennes (*Juniperus communis*,

J.phoenicea, J. thurifera) et en Australie (Callitris quadrivalvis, Q.columellaris), c'est-à-dire des cyprès et des genévriers.

La résine exsude du tronc sous forme de petites larmes transparentes. On augmente le flux de résine en entaillant la surface des troncs. La matière ainsi récoltée se présente sous forme de larmes allongées, brillantes, d'un jaune très pâle.

Une qualité inférieure est constituée par les blocs de résine qui se sont accumulés en tombant au pied de l'arbre. Cette qualité souillée par des impuretés est beaucoup plus foncée.

Composition

Cf. tableau. On remarquera l'absence d'acides abiétadiènes. Parmi les acides pimaradiènes, c'est l'acide sandaracopimarique qui reste le composé le plus abondant après vieillissement.

Propriétés

La résine présente à peu près les mêmes défauts que la colophane, sauf une moindre tendance à brunir.

On la mélange souvent à de la térébenthine de Venise pour éviter son farinage. Les films à la sandaraque sont durs et brillants. Autrefois, elle était souvent utilisée sur les métaux.

J.Dunkerton, J.Kirby et R.White ont trouvé une résine provenant d'un Cupressacé dans un vernis huile/résine très probablement original appliqué sur une peinture italienne à la détrempe protéique : le retable de San Pier Maggiore attribué à Jacopo di Cione (1371). Il est actuellement démantelé et les peintures se trouvent à la National Gallery de Londres (180). L'utilisation de vernis pour protéger les peintures est une pratique encore plus ancienne puisqu'on la trouve déjà décrite par Théophile au XIIe siècle. Selon T.Caley (181), depuis Dioscorides au Ier siècle A.D. jusqu'au manuscrit de Strasbourg au XVe siècle ce serait la résine de Juniperus qui aurait été la plus couramment citée dans les recettes.

Copals

Ce terme désigne une série de résines d'origine très diverse, dont les plus dures sont des résines fossiles provenant parfois d'espèces végétales actuellement disparues. Les productions les plus importantes proviennent d'Araucariacées (confifères) et de Cesalpiniacées (légumineuses).

Le terme copal semble d'origine mexicaine, mais on en récolte dans de nombreuses régions du monde : en Amérique du Sud (Copal Demerara, Para, Locust gum, copal brésilien), en Afrique Orientale (Copals Zanzibar, Lindi, Tanganika, Madagascar, Inhambane), en Afrique Occidentale (Copal Congo, Sierra Leone, Benin, Accra, Angola, Loango, Benguela, Gabon, Cameroun), en Nouvelle-Zélande (Copal Kauri), en Indes Orientales (Copals Malaya, Pontianak, Philippines, Sumatra, Bornéo) et à Manille (Copal Manille).

Composition

Cf. tableau.

Propriétés

La plupart des copals ont des points de fusion élevés. Ils sont insolubles dans beaucoup de solvants et dans les huiles. Il faut leur faire subir une pyrogénéation (fusion à environ 320° C) pour les rendre solubles. La résine perd alors environ 20 % de son poids et subit une décarboxylation, ce qui a pour effet de la rendre moins acide mais aussi plus colorée. Elle est alors soluble dans les huiles et dans la térébenthine.

Nous donnons ci-après quelques formules de vernis gras utilisés autrefois (127) :

a) Vernis maigre, dit de 0,75 à 2 fois gras (H/R = 0,75 à 2)

Copal Congo	33
Standolie de lin	24
Résinate de plomb	0,75
Résinate de cobalt	0,25
Essence de térébenthine	42

Ce vernis est utilisé comme vernis de rebouchage, sec en 3 h, dur en 5 h.

b) Vernis gras, de 1,5 à 3 fois gras

Copal Madagascar	25
Huile de lin	27
Linoléate de plomb	0,5
Linoléate de cobalt	0,2
Essence de térébenthine	39,5

Vernis à finir, sec en 4 h, dur en 8 h.

Les copals Zanzibar et Madagascar donnent des films très durs, très brillants et durables autorisant l'incorporation de grandes quantités d'huile. On les utilisait beaucoup comme vernis extérieurs et pour bateaux.

Le copal Congo, variété très dure, remplaçait souvent les deux premiers, car il était meilleur marché, tout en garantissant encore un vernis de bonne qualité. Sa forte acidité provoque néanmoins un épaissement gênant avec les pigments basiques.

La variété copal Congo, demi-dure, était utilisée comme vernis intérieur : à planchers, meubles, jouets, etc.

La gomme Manille donne, après pyrogénéation, une substance soluble dans l'alcool contrairement aux variétés précédentes. Elle ne permet l'addition que de faibles quantités d'huile, ce qui réserve son utilisation à des usages intérieurs, dans des vernis à l'alcool.

Les Manilles et les Pontianak donnent des produits très solubles dans l'alcool. Elles sont appréciées pour la souplesse des films formés.

D. TRITERPENES

Damars ou Dammars

Ces résines proviennent d'arbres de la famille des Diptérocarpacées (Angiospermes) (cf. tableau), que l'on trouve depuis la Nouvelle-Zélande jusqu'aux Philippines, mais surtout dans les îles Indonésiennes.

Certaines résines sont fossiles et très dures. Les variétés les plus utilisées sont obtenues par incision des troncs, mais la récolte est souvent très difficile. En effet, il faut attendre 50 ans pour que l'arbre fournisse une bonne production ; or, en vieillissant, il devient de plus en plus sensible aux attaques des insectes et, de plus, il faut le rechercher parmi les autres arbres de la forêt vierge.

La résine se trouve sous forme de masses arrondies d'un jaune très pâle. Selon la grosseur des morceaux, on les classe en qualités A, B, C, D, E et F. La qualité A présente des morceaux gros comme un oeuf de pigeon, E des petits grains et F de la poussière.

Composition

Cf. tableau

Propriétés

Comme la plupart des résines triterpéniques, les dammars fournissent de bons vernis qui ont été utilisés pour les tableaux en raison de leur bonne solubilité dans les solvants organiques et de leur jaunissement moindre que celui des résines diterpéniques.

Les résines dammars sont solubles dans le White spirit, les solvants aromatiques et la térébenthine. Il est recommandé de les dissoudre dans des solvants tièdes, ce qui donne des vernis plus transparents qu'à froid : ce sont les fameux verniss cristal.

L'addition d'alcool provoque la précipitation d'un résidu cireux 15 à 20 %.

La dammar est particulièrement intéressante pour son excellente adhésivité. C'est pour cette raison qu'elle est souvent ajoutée à la cire pour en améliorer le pouvoir collant.

Par rapport aux autres résines naturelles, la dammar présente en outre l'avantage d'une très faible acidité. Elle est donc sans danger pour les pigments basiques et pour les toiles de lin, une raison de plus pour la préférer dans la préparation des mélanges cire-résines utilisées pour le réentoilage.

Malheureusement, la dammar donne des films tendres, peu résistants, ayant tendance à poisser légèrement. Au cours du vieillissement, le film jaunit et devient moins soluble.

Pour remédier à ces inconvénients, Lafontaine (149, 150) propose d'ajouter à la dammar 1 % en poids d'un antioxydant, l'Irganox 565 de Ciba.

E.R. de la Rie recherche aussi depuis plusieurs années un moyen de pallier le jaunissement des résines dammar et mastic (159).

Beaucoup de restaurateurs continuent en effet de les utiliser car elles restent inégalées pour mettre en valeur les tons sombres des peintures grâce à leur indice de réfraction très proche de celui de l'huile. De la Rie a étudié récemment avec C.W.Mc Glinchey l'effet d'une amine stabilisante, la Tinuvin 292 (Ciba-Geigy). Selon eux, 3 % de cet additif garantit pendant plus de 136 ans la transparence et la solubilité d'un vernis dammar exposé à 1000 lux dans une salle de musée où il n'y a pas de rayons UV. Pour obtenir les mêmes performances avec un vernis mastic, il faut ajouter 4 % de ce stabilisateur. Ils indiquent de plus que l'additif provoque une diminution de la température de transition vitreuse pour les deux résines. Cela augmente leur souplesse mais aussi, malheureusement, leur tendance à poisser et à fixer les poussières (186). J.Bourdeau propose, lui, de protéger le vernis damar avec une couche d'Acryloid B72 contenant des absorbants UV (187).

Mastic

La résine mastic est fournie par une autre famille d'Angiospermes, les Anacardiacées, principalement le pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus*) répandu le long des côtes méditerranéennes.

Elle est surtout récoltée dans l'île de Chios où on l'utilise depuis l'Antiquité.

Composition

Encore très mal connue (cf. tableau).

Propriétés

Le mastic est bien soluble dans les hydrocarbures aromatiques. Comme pour la dammar, l'addition d'alcool provoque la précipitation de cires, environs 15 à 20 %.

Les films sont brillants et souples, mais ils manquent de dureté.

W.Percival-Prescot a étudié la composition des peintures aux XVIIIe et XIXe siècles. Il attribue leur sensibilité persistante aux solvants à l'emploi d'un mélange huile/résine comme liant, sans doute pour conférer à la matière picturale un caractère thixotrope. Ce mélange appelé "megilp" comportait de la résine mastic dissoute à froid dans de l'essence de térébenthine. Au séchage, l'évaporation du solvant provoque une apparence très mate. Toutes sortes d'additifs, la térébenthine de Venise ou le baume de Copaiba, furent utilisés pour remédier à ce défaut et contribuèrent malheureusement à la dégradation rapide de la couche picturale (182).

L'emploi de gels comme liant était extrêmement populaire au XIXe siècle. L. Carlyle rapporte qu'en Grande-Bretagne un gel nommé "gumtion" inventé par un peintre, Julius Ceasar Ibbetson, était particulièrement en vogue. Il était obtenu en broyant ensemble de l'acétate de plomb, de l'huile de lin vierge et de la résine mastic généralement en solution. Comme le megilp, ce liant donne des peintures très cassantes et qui s'assombrissent rapidement (183).

Elémi

Une troisième famille d'Angiospermes, les Burséracées, fournissent une série de baumes et de résines molles très odorantes, en particulier l'élémi qui provient de divers *Canarium* (commune, luzonicum,...) répandus dans de nombreuses régions d'Afrique, au Mexique, au Brésil, à Manille, etc.

Composition

Outre des dérivés triterpéniques (cf. tableau), on trouve dans l'élémi des dérivés plus volatils responsables de son odeur, des sesquiterpènes comme l'élémol ou l'élémicine.

Propriétés

L'élémi est soluble dans les hydrocarbures aromatiques et dans l'alcool. Elle est utilisée comme plastifiant et elle apporte en outre aux films une bonne adhérence et du brillant.

IVbis. MATIERES RESINEUSES NON (exclusivement) TERPENIQUES

Nous grouperons sous cette rubrique une série un peu hétéroclite de résines molles et dures qui ne contiennent pas toujours des terpènes.

Benjoin

C'est un baume extrait de *Styrax benjoin* ou *tonkinensis* (famille : Styracées, ordre : ébénales, subdivision : Angiospermes). On trouve ces espèces dans les îles indonésiennes, au Cambodge et en Thaïlande.

Composition

Le baume contient des dérivés des acides benzoïques et cinnamiques, jusqu'à 39 % de vanilline d'où son odeur caractéristique, des résines, etc.

Propriétés

Les bonnes qualités de benjoin sont solubles dans l'alcool. On l'emploie comme plastifiant des vernis à l'alcool et, en pharmacie, pour des pommades dermatologiques.

Baume du Pérou

Extrait de *Toluifera pereira*, une légumineuse poussant en Amérique centrale dans les forêts proches du Pacifique.

Composition

Elle contient des dérivés de l'acide cinnamique et benzoïque, de la vanilline et des résines non identifiées.

Propriétés

Ce liquide visqueux est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, les solvants chlorés et l'acide acétique. On l'emploie comme plastifiant des vernis à l'alcool, en pharmacie et en parfumerie. Il semble avoir été utilisé par les Incas pour leurs embaumements, comme le baume de Tolu.

Baume de Tolu

Extrait de *Toluifera balsamum*, une légumineuse originaire d'Amérique du Sud et poussant surtout dans les montagnes.

Composition et propriétés très semblables à celles du baume du Pérou.

Baume de Copahu

Il provient d'une légumineuse, *Copaifera Landsdorfii* originaire d'Amérique du Sud.

Composition

C'est un mélange de résines et d'huiles plus ou moins volatiles.

Propriétés

Insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants chlorés, aromatiques et saturés et partiellement dans l'alcool à 95 %.

Von Pettenhofer (128) l'avait mis à la mode en Allemagne pour ramollir les vieux vernis et même pour imprégner des couches picturales à fixer, ce qui est périlleux étant donné l'action ramollissante prolongée de ce baume.

Une étude récente de S.Schmitt (184) a révélé l'effet désastreux de ce traitement. Dans certains cas, le ramollissement a été tel que des fragments de la préparation se sont détachés et ont migré jusqu'à la surface de la peinture.

Sandragon

C'est une sécrétion résineuse extraite soit des fruits de diverses espèces de *Daemenorops*, des palmiers poussant aux Indes et dans les îles indonésiennes, soit de *Dracaena draco*, une grande liliacée atteignant plusieurs mètres de haut et que l'on trouve aux îles Canaries et en Asie occidentale, notamment sur l'île de Socotra.

Elle est parfois confondue avec la gomme Kino, une résine rouge provenant notamment de *Pterocarpus erinaceus*, une légumineuse qui pousse en Afrique occidentale, aux Indes, en Guinée française et en Australie.

Composition

Les sécrétions contiennent environ 55 % d'une résine rouge d'où l'on a séparé 15 % d'un composé amorphe jaune, le dracorénèse, et 3 % d'un composé blanchâtre, le dracoalbane, tous deux de nature encore indéterminée.

Propriétés

Soluble dans l'alcool, cette résine a été utilisée pour colorer les vernis des instruments de musique et comme vernis protecteur du zinc au cours de la préparation des eaux-fortes.

Ambre

L'ambre est une résine fossile que l'on trouve dans des dépôts datant du Crétacé moyen jusqu'au Pléistocène (de 60 à 70 millions d'années).

Une des origines possible en serait un pin actuellement disparu, Pinites Succinifera (Goepf.) qui poussait le long de la mer Baltique mais aussi en Birmanie (129).

Composition

Mills et White (89) rapportent les données connues actuellement. Selon son origine, l'ambre semble présenter deux types de constitution. Pour les uns, il s'agirait de dérivés provenant d'acide abiétique dimérisé, pour les autres de co-polymères de communol et d'acide communique assez comparables à ceux que l'on trouve dans le copal Kauri.

Propriétés

Si l'on en juge par le manuscrit de De Mayerne, l'ambre semble avoir été fréquemment utilisée pour la confection des vernis. Signalons néanmoins qu'une certaine confusion règne dans la signification des termes ambre succinum, carabé, glossa, utilisés anciennement pour désigner la résine. Il n'est pas exclu que ces termes aient parfois désigné une autre résine dure, par exemple un copal.

Comme ces derniers, l'ambre nécessite une pyrogénéation préalable pour permettre sa mixion avec l'huile. De Mayerne décrit un procédé intéressant où la dissolution de l'ambre est obtenue par addition d'huile d'ambre, c'est-à-dire la fraction terpénique qui s'obtient par distillation destructive. Ce procédé mènerait à un brunissement moindre que celui provoqué par la pyrogénéation.

Laque d'Extrême-Orient ou laque véritable

La laque véritable est un latex gomme-résineux obtenu par incision de l'arbre à laque, le plus connu étant le laquier du Japon, Rhus vernicifera. D'autres espèces fournissent la laque en Chine, en Indochine, au Cambodge, etc. (130).

La laque fraîche est filtrée et recueillie dans des récipients non métalliques soigneusement recouverts de papiers noirs imperméables. A l'abri de l'humidité, elle peut se conserver très longtemps. On la laisse d'habitude pendant trois à quatre ans dans l'obscurité et au repos absolu.

Il se fait une décantation et ce sont les couches supérieures qui sont les meilleures. La polymérisation nécessite la présence d'un enzyme et d'humidité (cf. page 25). Elle dure de 5 à 8 heures entre 15 et 20° C avec 75 à 90 % d'humidité relative.

L'application est très laborieuse, car chaque objet doit recevoir un très grand nombre de couches (jusqu'à soixante).

Connue en Chine dès l'époque Tchéou, 1000 ans avant notre ère, elle est utilisée au Japon vers le VIème siècle et ensuite dans les autres pays de l'Extrême-Orient.

En 1760, le Père d'Incarville dévoile le secret de sa fabrication aux Européens. Les laques du Coromandel font fureur au 18ème siècle dans la haute société européenne. Le nom de Coromandel vient du nom de la côte orientale de l'Inde où accostaient les bateaux de la Compagnie des Indes chargés du transport. Ces laques étaient en général des paravents de grandes dimensions composés de douze panneaux correspondant aux douze mois de l'année.

Au 18e siècle, les frères Martin mirent au point un vernis imitant les laques de Chine et s'en servirent pour décorer des meubles. Il semble que ce vernis Martin corresponde à la recette suivante (132) :
"Faire fondre à feu nu, 3 kg de copal dur, bien homogène et de premier choix. En agitant bien pour assurer un mélange intime, ajouter à la masse fondue 1 kg 500 d'huile de lin cuite. Diluer avec 4 kg 500 d'essence de térébenthine".

Composition

Le principal constituant est un acide phénolique, l'urushiol
 $(2,3(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31})$ (131).

Propriétés

Une fois polymérisée, la laque de Chine devient complètement insoluble et très résistante aux agents chimiques tels que : acides, alcalis, ozone, etc.

Gomme laque ou shellac

La gomme laque ou shellac est produite par un insecte, Laccifer lacca, Coccus lacca ou Tacchardia lacca de la famille des Coccidés, comme la cochenille. Comme elle d'ailleurs, l'insecte fournit aussi un colorant rouge, connu en Europe dès le 10^{ème} siècle (133).

L'insecte vit surtout sur un arbre de l'Inde, le Butea frondosa. C'est la femelle qui secrète la plus grande partie de la résine, 150 mg par insecte, pendant la période de gestation.

Bien que le cycle de vie ne dure que six mois, on ne récolte la laque qu'une fois par an. La "sticklac" brute est lavée et triée ("seedlac"), puis fondue, filtrée et solidifiée en gouttes, "button lac" ou en feuilles, "shellac". Selon Heaton (134), l'utilisation de la gomme laque en Europe apparaîtrait dès la fin du 16^{ème} siècle. C'est elle qui aurait été utilisée pour vernir les fameux violons Stradivarius et Guarnerius.

Composition

La gomme laque est constituée par un mélange complexe d'esters d'acides gras hydroxylés et d'acides sesquiterpéniques à squelette cédrène (135). Il y a aussi entre 3 et 5 % d'une cire dont le point de fusion se situe entre 78° C et 82° C. Elle était autrefois utilisée comme substitut de la cire Carnauba.

La gomme laque est très souvent mélangée à de la colophane (jusqu'à 10 %).

Propriétés

La shellac présente certaines anomalies de dissolution. D'après le comportement de ses solutions, elle se situe à la limite entre une dispersion colloïdale et un dispersoïde moléculaire. Pour préparer une solution de shellac, il est recommandé de laisser d'abord la résine gonfler dans une petite quantité de solvant, puis d'ajouter petit à petit le restant du solvant de manière à provoquer le gonflement illimité du permutoïde, ce qui conduit à la dissolution.

La shellac est soluble dans l'alcool, les alcalis comme le borax, les solutions aqueuses de carbonate de soude ou l'ammoniaque, les acides formiques, acétiques et lactiques et la pyridine.

Les films sont sensibles à l'eau et bleuissent à l'humidité. Ils sont brillants et adhésifs, mais ils deviennent insolubles et très foncés en vieillissant.

La shellac a été très longtemps utilisée pour le polissage du bois et le finissage des cuirs (136).

V. MATIERES EMPYREUMATIQUES : GOUDRONS, BITUMES

Nous avons groupé dans ce dernier chapitre deux types de composés d'origine différente, les goudrons obtenus par distillation sèche de divers combustibles (bois, tourbe, lignite, houilles, schistes bitumineux, etc.) et les bitumes qui proviennent du pétrole (137). Leurs propriétés physiques et chimiques présentent néanmoins des analogies.

A. GOUDRONS

Goudron végétal - goudron de bois

La distillation sèche du bois pratiquée en vase clos vers 350°C sépare les produits volatils et les jus pyroligneux du résidu solide, le goudron. C'est une matière brune, plus ou moins visqueuse et collante à odeur empyreumatique.

Composition

La composition des goudrons varie en fonction des espèces de bois dont ils proviennent.

On réserve d'habitude le nom de poix aux goudrons obtenus à partir de bois résineux. On y retrouve certains composés terpéniques de la résine, plus une série très complexe de produits de pyrolyse, en particulier des hydrocarbures aromatiques, notamment des polycondensés.

On y trouve aussi des phénols (phénol, créosol, méthylcréosol, phlorol, etc.).

Propriétés

Ces matières sont peu solubles dans l'eau mais aisément solubles dans les alcools, les solvants chlorés, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, les huiles. Ils ont rendu de grands services grâce à leur propriété d'adhésivité remarquablement durable (138) mais aussi grâce à leur faculté de rendre certains matériaux (bois, lin, chanvre, cuirs) étanches et imputrescibles : calfatage des bateaux, poix de cordonnier.

Certains goudrons comme le goudron de Norvège provenant du pin sylvestre, ou l'huile de cade qui vient d'un genévrier, sont utilisés en dermatologie pour leurs propriétés antiseptiques. Le goudron d'écorce de bouleau était utilisé pour l'apprêt des cuirs de Russie. On les additionne souvent de paraffine et de cire.

Goudron animal

Obtenu notamment par la distillation des os. Il contient des composés pyridiques et quinoléiques.

Goudron de suint : résidu de distillation de la lanoline.

Goudron de houille

C'est un produit de condensation provenant de la distillation destructive de la houille.

Composition

On y trouve des composés aromatiques : benzène, toluène, xylène ; des phénols : phénol, crésols, xylénols ; des bases pyridiques, des dérivés du naphthalène, de l'anthracène, etc.

Propriétés

Cette masse noire et dure ramollit à chaud. Elle est surtout utilisée pour le recouvrement des routes.

B. BITUMES

Ce terme général désigne l'ensemble des matières combustibles naturelles très riches en carbone et en hydrogène. Elles brûlent facilement avec une flamme et en dégageant une épaisse fumée.

Divers gisements à ciel ouvert étaient connus dès l'Antiquité. Forbes (139) en présente une étude très détaillée.

Composition

Les bitumes sont constitués principalement par des hydrocarbures à haut poids moléculaire (environ 1000), surtout des saturés et des oléfiniques.

Propriétés

Les bitumes sont des solides noirs dont beaucoup se ramollissent dès 50° C. Ils sont très aisément solubles dans la plupart des solvants organiques. Leur densité est proche de 1.

Les bitumes ont été utilisés depuis l'Antiquité pour des applications très diverses, ainsi que le rapporte Forbes (139) : imperméabilisation, ciment, éclairage, chauffage, magie, médecine, agriculture, mommification et pigments. Cette dernière application s'est révélée catastrophique quand certains peintres comme Géricault l'utilisèrent dans des peintures à l'huile. On a constaté, en effet, un noircissement général de ces tableaux. Le bitume se fluidifie même sous un faible réchauffement (140) et envahit toutes les couches picturales. Cette faculté de migration n'a pas encore reçu d'explication définitive. Peut-être est-elle le résultat de propriétés tensioactives particulières.

Diverses sortes ont été utilisées dans nos régions, notamment le bitume de Judée tiré du lac Asphattite.

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

B I B L I O G R A F 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 pig-
ments et des liants inclus dans la couche picturale des enlu-
minures 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. BROMELLE 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. LANGENHEIN 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 (1965) 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. SRIRAN 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.
- (141) J.R.J. VAN ASPEREN DE BOER, "Reflectography of paintings using an infra-red-vidicon television system", *Studies in Conservation* 14 (1969) 96-118.
- (142) G. CHAMPETIER et H. RABATE, cf. (6) tome 2, 307.
- (143) P. GRANDOU et P. PASTOUR, cf. (1) 233.
- (144) E. DE WITTE, "The protection of silverware with varnishes", *Bulletin I R P A / KIK*, XIV (1973-74) 140-151.

- (145) A. KARPOWICZ, "Ageing and deterioration of proteinaceous media", *Studies in Conservation*, 26 (1981) 153-160.
- (146) F. RASTI and G. SCOTT, "The effects of some common pigments on the photo-oxidation of linseed oil-based paint media", *Studies in Conservation* 25 (1980) 145-156.
- (147) L. MASSCHELEIN-KLEINER et P. TAETS, "Contribution to the study of natural resins in the art", ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa (1981), 81/16/3.
- (148) R. WHITE, "An examination of varnish from three 18th century musical instruments" ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb (1978), 78/16/1.
- (149) R.H. LAFONTAINE, "Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants", *Studies in Conservation* 24 (1979) 14-22.
- (150) R.H. LAFONTAINE, "Effect of Irganox 565 on the removability of dammar films", *Studies in Conservation* 24 (1979) 179-180.
- (151) A. RINUY et L. GROS, "Liants dans les peintures anciennes : méthodes d'identification et étude du vieillissement", *Z. für Kunsttechnologie und Konservierung*, 3 (1989) 9-39.
- (152) H.P. SCHRAMM und B. HERING, "Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung", Akademische Druck- u. Verlagsanstalt, Graz (1989).
- (153) J.S. MILLS and R. WHITE, "The Organic Chemistry of Museum Objects", Butterworths, London (1987).
- (154) G. DELCROIX et M. HAVEL, "Phénomènes physiques et peinture artistique", Erec, Puteaux (1988).
- (155) C.V. HORIE, "Materials for Conservation : Organic consolidants, adhesives and coatings", Butterworths, London (1987).
- (156) M. WILT and R.L. FELLER, "Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation", The Getty Conservation Institute, Santa Monica (1990).
- (157) R.J. MEILUNAS, J.G. BENTSEN and A. STEINBERG, "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy", *Studies in Conservation*, 35 (1990) 33-51.
- (158) S. REES JONES, "The change appearance of oil painting due to increased transparency", *Studies in Conservation*, 36 (1991) 151-154
- (159) E.R. DE LA RIE, "Old master paintings: a study of the varnish problem", *Analytical Chemistry*, 34 (1989) 1228A-1240A.

- (160) L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Analysis of paint media, varnishes and adhesives", PACT, 13 (1986) 185-207.
- (161) L.A. SIMPSON, "Influence of titanium dioxide pigment on the roughness of organic coatings", J. of Oil and Colour Chemists' Association, 69 (1986) 232-240.
- (162) J.G. BALFOUR, "Opacity and titanium dioxide pigments", J. of Oil and Colour Chemists' Association, 73 (1990) 225-245.
- (163) R. COATES, "Advances in polymeric wetting additives for solvent based coatings", J. of Oil and Colour Chemists' Association, 72 (1989) 293-296.
- (164) B.F. MILLER and W. ROOT, "Long-term storage of wheat starch paste", Studies in Conservation, 36 (1991) 85-92.
- (165) C. CHIZZOLA, "Maltechnik und Restaurierung von Portraitminiaturen auf Elfenbein", Restauratorenblätter, 8 (1985-86) 71-82.
- (166) M.R. DERRICK and D.C. STULIK, "Identification of natural gums in works of art using pyrolysis-gas chromatography", 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 9-13.
- (167) J.A. BREWER, "Effect of selected coatings on moisture sorption of selected wood test panels with regard to common panel paintings supports", Studies in Conservation, 36 (1991) 9-23.
- (168) P. MORA, L. MORA and E. PORTA, "Conservation de la tombe de Néfertari dans la vallée des reines", 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 518-523.
- (169) E.A. LUYBAVSKAYA, "Investigation of properties of protein glues", 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 47-50.
- (170) S.M. HALPINE' "Amino acid analysis of proteinaceous media from Cosimo Tura's 'The Annunciation with Saint Francis and Saint Louis of Toulouse'", Studies in Conservation, 37 (1992) 22-38.
- (171) J. TOMEK AND D. PECHOVA, "A note on the thin-layer chromatography of media in paintings", Studies in Conservation, 37 (1992) 39-41.
- (172) C.M. PERES, "Vincent Van Gogh's triptych of trees in blossom, Arles (1888), part II. On egg white varnishes", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH - I.I.C. (1990) 131-133.

- (173) H. LANK, "Egg tempera as a retouching medium", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 156-157.
- (174) P. RICHARDIN, F. FLIEDER, S. BONASSIES and C. PEPE, "Analyse par GC-MS des produits d'imprégnation de papiers calques anciens" 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 482-488.
- (175) V.N. YAROSH and N.YU. ZAKHAROVA, "Identification and quantitative analysis of organic materials in ground coats of wall paintings in sultan Sanjar's tomb", 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 545-547.
- (176) R.E. STONE, R. WHITE and N. INDICATOR, "Surface composition of some Italian Renaissance bronzes", 9th Triennial Meeting of the I.C.O.M. Committee of Conservation, Dresden, G.D.R. (1990) 568-573.
- (177) C.J. AUGER, "The use of wax emulsions and dispersions in the ink and surface coatings industry", J. of Oil and Colour Chemists' Association, 72 (1989) 297-312.
- (178) A. BURGMESTER, "Investigation of paint media by differential scanning calorimetry", Studies in Conservation, 37 (1992) 73-81.
- (179) P. GARCIA, "Le métier du peintre", Ed. Dessain et Tolra, Paris (1990).
- (180) J. DUNKERTON, J. KIRBY and R. WHITE, "Varnish and early Italian tempera paintings", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J. S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 63-69.
- (181) T. CALEY, "Aspects of varnishes and the cleaning of oil paintings before 1700", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 70-72.
- (182) W. PERCIVAL-PRESCOT, "Eastlake revisited : some milestones on the road to ruin", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 73-75.
- (183) L. CARLYLE, "British nineteenth-century oil painting instruction books : a survey of their recommendations for vehicles, varnishes and methods of paint application", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 76-80.

- (184) S. SCHMITT, "Examination of paintings treated by Pettenkofer's process", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 81-84.
- (185) J. KOLLER and A. BURMESTER, "Blanching of unvarnished modern paintings : a case study on a painting by Serge Poliakoff", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 138-143.
- (186) E.R. de la RIE and QW. McGLINCHEY, "The effect of a hindered amine light stabilizer on the aging of dammar and mastic varnish in an environment free of ultraviolet light" in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 160-164.
- (187) J. BOURDEAU, "A further examination of the barrier properties of Tinuvin 327 ultraviolet absorber in the protection of dammar films", in "Cleaning, retouching and coatings" Preprints of the contributions to the Brussels Congress, Ed. J.S. MILLS and P. SMITH -I.I.C. (1990) 165-167.
- (188) P.W. F. BRINKMAN, L. KOCKAERT, L. MAES, L. MASSCHELEIN-KLEINER, F. ROBASYNSKI en E. THIELEN, "Het Lam Godsretabel van Van Eyck, een heronderzoek naar de materialen en schildermethoden", Bulletin de l'Institut royal du Patrimoine artistique, 20 (1984) 137-166.
- (189) G. VAN STEENE and L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Modified starch for conservation purposes", Studies in Conservation, 25 (1980) 64-70.
- (190) L. KOCKAERT, P. GAUSSET and M. DUBI-RUCQUOY, "Detection of ovalbumin in paint media by immunofluorescence", Studies in Conservation, 34 (1989) 183-188.
- (191) E. DE WITTE, R. GUISLAIN-WITTERMANN, L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Comparaison de quelques matériaux et techniques de retouche", Bulletin de l'Institut royal du Patrimoine artistique, XVIII (1980/81) 30-40.
- (192) H.H. HAIRFIELD, Jr and E.M. HAIRFIELD, "Identification of a late Bronze Age resin", Analytical Chemistry, 62 (1990) 41A-45A.
- (193) C.W. CURT and C. BORROMEO, "Ancient pine pitch : technological perspectives from a Hellenistic shipwreck", MASCA research papers in science technology, 7 (1990) 51-58.
- (194) K.O. GERHARDT, S. SEARLES and W.R. BIERS, "Corinthian figure vases : non-destructive extraction and gas chromatography-mass spectrometry", MASCA research papers in science technology, 7 (1990) 41-50.

- (195) R. GIANNO, D. ERHARDT, D.W. VON ENDT, W.H. DAVID, W. HOPWOOD and M.T. BAKER, "Archeological resins from shipwrecks off the coasts of Saipan and Thailand", MASCA research papers in science technology, 7 (1990) 59-67.

D/1992/0613/2

ISBN 2-930054-01-8

