



**HAL**  
open science

# Comment concevoir un protocole d'application des technologies laser et nanogels pour la conservation/restauration des peintures sur toile

Aurélia Chevalier-Menu

## ► To cite this version:

Aurélia Chevalier-Menu. Comment concevoir un protocole d'application des technologies laser et nanogels pour la conservation/restauration des peintures sur toile. Génie mécanique [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2010. Français. NNT : 2010ENAM0035 . pastel-00563478v1

**HAL Id: pastel-00563478**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00563478v1>**

Submitted on 5 Feb 2011 (v1), last revised 25 Sep 2011 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité " Génie Industriel "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Aurélia Chevalier-Menu**

le 17 novembre 2010

## **Comment concevoir un protocole d'application des technologies laser et nanogels pour la conservation/restauration des peintures sur toile**

Directeur de thèse : **Robert DUCHAMP**

### **Jury**

Professeur Robert DUCHAMP	Directeur de thèse
Professeur Piero BAGLIONI, CSGI-Université de Florence, Italie	Rapporteur
Professeur Patrick TRUCHOT, ENSGSI Nancy	Rapporteur
Professeur Améziane AOUSSAT, Directeur du LCPI, Arts et Métiers ParisTech	Examineur
Professeur Costas FOTAKIS, IESL-FORTH, Crète, Grèce	Examineur
Mme Marie LAVANDIER, Directrice du C2RMF, Paris	Invitée
Professeur Thierry LALOT, Paris I Panthéon Sorbonne, CRPBC, Paris	Examineur
M. Jacques PHILIPPON, Conservateur Général du patrimoine, CRMH DRAC Nord-Pas-de-Calais, Examineur	
Mme Nelly MICHELETTI	Invitée

*A mon mari, à mes parents,*

« Il faut voir pour savoir et savoir pour mieux voir. »  
René Huyghe

## Remerciements

Un travail de thèse est l'aboutissement de plusieurs années de travail. Ce manuscrit à présent terminé concrétise les recherches menées à bien et il représente le fruit de nombreuses collaborations. Toute recherche en science de la conservation nécessite la mise en place d'une équipe où chacun apporte, sans compter, ses expertises mais aussi son temps et son énergie. Ainsi le travail présenté est-il le fruit d'une longue expérience où j'ai pu profiter des connaissances de tous que je compte aujourd'hui parmi mes amis.

Tout d'abord, il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude à M. Robert DUCHAMP, Professeur des Universités et Directeur du Réseau Conception de Produits et Innovation pour son rôle en tant que directeur de thèse et son aide précieuse au long de ces trois années de recherche. Ce travail doit beaucoup à M. Améziane AOUSSAT, Professeur des Universités et Directeur du Laboratoire Conception des Produits et Innovation, dont l'aide amicale, les conseils et le soutien m'ont été d'un grand secours.

Je remercie chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et de participer à l'examen des enjeux et des objectifs d'une recherche innovante en science pour la conservation du patrimoine :

Merci au Pr. Robert DUCHAMP et au Pr. Améziane AOUSSAT,

Mme Nelly MICHELETTI, dont l'énergie, l'optimisme et l'amitié sont des modèles précieux pour mener à bien des projets pluridisciplinaires et internationaux,

Pr Piero BAGLIONI, directeur du CSGI à l'Université de Florence, Italie, pour ses conseils, son réconfort, sa science partagée, son inventive curiosité contagieuse,

Pr.Costas FOTAKIS, directeur de l'IESL, FORTH, à Héraklion, Grèce, pour ses encouragements, son soutien, son appui sans faille, pour m'avoir donné accès à son laboratoire et permis de développer des expériences avec ses collaborateurs,

M.Jacques PHILIPPON, Conservateur Général du Patrimoine des Monuments Historiques à la DRAC Nord-Pas-de-Calais pour m'avoir fait l'amitié d'accepter de participer à ce jury de thèse,

Merci au Professeur Thierry LALOT, Responsable de la composante-CRPBC (Centre de recherche en préservation des biens culturels) à Paris I Panthéon Sorbonne, pour ses conseils précieux et son enthousiasme.

Que soit également remerciée Mme Marie LAVANDIER, directrice du C2RMF d'avoir accepté mon invitation à la soutenance.

Que soient associés à ces remerciements toute l'équipe du Laboratoire Conception des Produits et Innovation et plus particulièrement Carole BOUCHARD et Jean-François OMHOVER, Stéphanie BUISINE et enfin l'équipe des doctorants CPI pour leurs conseils amicaux pendant les GTT ainsi que les trois étudiants avec lesquels j'ai travaillé, Jean-Baptiste JOLY, Sébastien MOISAN et Vincent NOGUIER.



L'élaboration du projet a bénéficié des avis et conseils de spécialistes de la conservation-restauration, notamment ceux Mme Ségolène BERGEON-LANGLE, à laquelle je dois aussi la révélation de ma passion pour la restauration des peintures, comme je le lui ai finalement confié il y a peu, Mme France DIJOUR, pour ses avis, ses commentaires, ses suggestions toujours amicales, chaleureuses et tellement importantes, Pr. Pierre-Gilles de GENNES que j'ai osé contacter et qui gentiment m'a répondu en me mettant en contact avec l'un de ses anciens collaborateurs, le Pr, Piero Baglioni et également M. Jean-Pierre MOHEN, ancien directeur du C2RMF, que nous tenons à remercier tout particulièrement.

Je remercie du fond du coeur :

Les collaboratrices du Pr. Costas FOTAKIS, Vivi TORNARI et Vivi POULI, avec lesquelles la collaboration s'est développée harmonieusement, avec passion, humour et amitié, ainsi que les collaborateurs du Pr Piero BAGLIONI, Rodorico GIORGI, Marcia-Carolina ARROYO, Michele BAGLIONI, Massimo BONINI, Ester FALETTA et Giacomo PIZZORUSSO.

Pr. Gérard MOUROU, directeur de l'Institut de la Lumière Extrême (ILE) et Gilles REY du Laboratoire d'Optique Appliquée, pour leurs conseils, les expériences menées en commun sur les lasers fs, la mise au point de protocoles précis et reproductibles pour l'extraction des adhésifs par les lasers.

Pr. Michael STUKE, Professeur au Max Planck Institut à l'Université de Göttingen, Allemagne, spécialiste des lasers et qui m'a également initiée à l'utilisation de ces technologies pour l'extraction des adhésifs par les lasers. C'est dans son laboratoire que furent poursuivies certaines expériences sur les toiles préparées par l'artiste Simon Hantaï.

David CHELAZI, post-doc au C2RMF qui avec l'appui de Jean-Jacques EZRATI, ingénieur au C2RMF, ont contribué de façon décisive à l'élaboration et la mise au point d'un protocole pour évaluer le vieillissement des matériaux exogènes des oeuvres d'art. David Chelazzi, docteur en chimie au laboratoire du Pr. Baglioni, a assuré pendant son année une recherche essentielle à l'articulation de la chimie et de la restauration. Jean-Jacques Ezrati, par son amicale coopération, toujours à l'écoute et sensible aux difficultés rencontrées, cherche à trouver des solutions pragmatiques et contribue ainsi à l'avancée des projets. Il m'a aidée pour les cycles de vieillissement des matériaux adhésifs, pour les mesures de couleur (microspectrophotocolorimétrie), pour les mesures de microrugosité (microtopographie). Qu'ils soient particulièrement remerciés tous les deux. Au C2RMF, je souhaite également remercier Anne Solenn LE HÔ pour les analyses en microspectroscopie infrarouge, Emmanuelle PREST, Dominique BAGAULT, Olivier MARESCOT et Elsa ESLSANDE.

Ce travail de recherche en thèse a bénéficié de plusieurs financements qui m'ont permis d'aller à Florence ou à Héraklion. Il m'est agréable de remercier les membres du jury de la bourse CARNOT et notamment Mr Gaëtan CARNOT, ainsi que le directeur des études du département des restaurateurs du patrimoine, Mr Roch PAYET pour m'avoir présélectionnée. De même, j'ai pu bénéficier d'une allocation de recherche CNAP attribuée aux restaurateurs, je remercie les membres du jury de sélection et Nadine RIOU, la secrétaire.

Merci à Alessandro ZANINI, de la société El.En à Calenzano (Florence) Italie. Il nous a confié en prêt trois lasers au laboratoire LCPI de l'ENSAM pour réaliser les premières expériences d'extraction des enduits au revers des toiles. Que soient également remerciés le directeur d'El-En, le Pr L. MASOTTI, pour la confiance qu'il nous a manifestée et Roland PLEVER, Président de la fondation INRIe sans lequel les voyages à Turin n'auraient pas eu lieu.

Nous tenons, enfin, à témoigner notre gratitude à Simon HANTAĬ, l'artiste peintre avec lequel j'ai travaillé pour résoudre des problèmes délicats de conservation de ses œuvres ainsi qu'à sa femme Zsuzsa et leurs enfants. Il faut souligner ici l'appui constant qu'a apporté Michel MENU, mon mari, et nos amis Maximilien DURAND, Yves ADDA, Serge BERTHIER, David PROT, Isabelle AUCLAIR, Aline BERELOWITSCH, Aurélie NICOLAUS, Morgane MARTIN, Christine MARTIN et Samia CHERKI qui surent allier patience et amitié, chacun à leur manière, pour leur support tout au long du déroulement du travail.

Mes parents, enfin, Françoise et Alain HERBERT, qu'ils voient dans l'achèvement de ce travail la concrétisation des années où ils surent me faire confiance, m'assurer de leur soutien pour que je devienne d'abord restauratrice du patrimoine puis pour que je puisse mener à bien ce travail de recherche de doctorat. Merci beaucoup à eux, qu'ils soient assurés de mon affection, ce manuscrit de thèse leur est dédié.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	p. 9
<b>Première partie : Contexte industriel</b>	p. 12
<b>1. Développement du métier de restaurateur/rentoilier au cours des siècles</b>	p. 13
1.1 Les objectifs du métier de restaurateur de peintures	p. 13
1.2 Historique : de la constitution des collections nationales à la naissance des services de restauration	p. 13
1.3 La constitution de la collection royale et sa restauration	p. 14
1.4 La constitution du patrimoine national et sa restauration	p. 16
<b>2 Devenir restaurateur au 21<sup>ème</sup> siècle</b>	p. 19
2.1 La mise en place d'une politique internationale de conservation restauration	p. 19
2.2 En France : mise en place d'une politique nationale de conservation restauration	p. 20
2.3 Le métier de restaurateur au 21 <sup>ème</sup> siècle	p. 23
<b>3 Restaurer le support toile d'une œuvre</b>	p. 23
3.1 Les altérations sur le support toile : pourquoi est-il nécessaire de rentoilier ou de doubler ?	p. 24
3.2 Le rentoilage et le doublage tels qu'on les pratique au 20 <sup>ème</sup> siècle	p. 27
3.2.1 Une étape préliminaire : établir un constat d'état et un diagnostic	p. 27
3.2.2 Le rentoilage	p. 28
3.2.3 Le doublage	p. 31
3.3 Les adhésifs de rentoilage ou de doublage	p. 32
3.3.1 La colle de pâte et la céruse	p. 32
3.3.2 Les adhésifs vinyliques	p. 34
3.3.3 Les adhésifs acryliques	p. 39
<b>4 Un acte particulier : la dérestauration des œuvres rentoilées ou doublées</b>	p. 44
4.1 La dégradation des rentoilages	p. 44
4.2 La dégradation des doublages	p. 45
4.3 Procédés traditionnellement employés pour l'élimination des adhésifs	p. 46

<b>Deuxième partie : Problématique scientifique et hypothèses</b>	p. 48
<b>1. Approche critique des outils et procédés actuels</b>	p. 48
1.1. Modifications matérielles encourues par l'utilisation des méthodes traditionnelles	p. 48
1.2. Les dégradations occasionnées par le scalpel	p. 48
1.3. Les dommages créés par les décapants et le scalpel sur les matériaux de l'œuvre (liant pictural et toile originale)	p. 49
1.4. Les dommages créés par les décapants et le scalpel sur les matériaux de l'œuvre, l'environnement ou sur les hommes	p. 50
<b>2. Formalisation de la problématique scientifique</b>	p. 52
2.1. La recherche, en France, dans le domaine de la conservation restauration	p. 52
2.2. La nécessité de développer un programme de recherche	p. 91
2.3. Convaincre les leaders d'opinion	p. 92
<b>3. Hypothèses de résolution</b>	p. 95
3.1. Identification du besoin	p. 95
3.2. les technologies qui pourraient être importées pour répondre au besoin : les nanotechnologies et les lasers	p. 96
3.2.1. Les nanotechnologies utilisées dans le domaine du patrimoine	p. 96
3.2.2. Les lasers utilisés dans le domaine du patrimoine	p. 96
3.3. La technologie des gels	p. 98
3.3.1. Les solvants et les gels : principes de base	p. 98
3.3.2. Les gels de Wolbers ou Cremonesi	p. 102
3.3.3. Les gels de Baglioni	p. 104
3.4. La technologie des lasers	p. 105
3.4.1. Le principe de l'ablation laser	p. 105
3.4.2. Le choix des lasers	p. 106

<b>Troisième partie : Modèle méthodologique</b>	p. 110
1. Méthodologie générale	p. 110
2. Mise en place d'un réseau opérationnel : les partenariats scientifiques et industriels	p. 111
3. Préparation des expérimentations	p. 112
<b>Quatrième partie : Expérimentations</b>	p. 143
1. Essais préliminaires	p. 143
1.1 Premières expérimentations avec les lasers	p. 143
1.2 Expérimentation avec l'Excimer UV et le laser femtoseconde	p. 147
1.3 Essais préliminaires avec les nanogels	p. 158
2. Deuxième série d'expérimentations avec les lasers	p. 165
3. Deuxième série d'expérimentations avec les nanogels	p. 184
<b>Cinquième partie : Synthèse et proposition d'un modèle</b>	p. 191
1. Validation de la technologie laser	p. 191
2. Développement d'un système opérationnel adapté au métier de restaurateur	p. 201
3. L'apport de la démarche (en terme de coût, de temps, de qualité)	p. 210
<b>Conclusion</b>	p. 214
<b>Bibliographie</b>	p. 218
<b>Tables des illustrations</b>	p. 234
<b>Production scientifique</b>	p. 244

## Introduction générale

Notre recherche s'inscrit dans le domaine du génie industriel, plus particulièrement au sein du Laboratoire de Conception de Produits et Innovation LCPI. Le travail fut réalisé en collaboration étroite avec l'équipe du LCPI ainsi qu'avec des partenaires scientifiques internationaux, chacun spécialisé en technologies de pointe telles que la chimie des polymères ou la physique des lasers et bien entendu en restauration de peintures. Les échanges permanents avec l'équipe du LCPI nous permirent de construire l'axe majeur de notre recherche : le processus de développement de technologies innovantes pour qu'elles puissent être appliquées au métier de restaurateur de peintures sur toile.

Pourquoi et comment appliquer des technologies innovantes à la conservation-restauration des peintures sur toile ? L'objectif de notre recherche s'est appliqué à répondre à cette question.

Le métier de restaurateur est issu d'une tradition transmise depuis le 16<sup>ème</sup> siècle mais il n'est pratiqué que par un petit nombre d'individus, environ 1500 personnes en France à l'aube du 21<sup>ème</sup> siècle et toutes disciplines confondues. Seulement 40 % environ de cette population sont spécialisés en restauration de peintures, ce qui représente 600 professionnels et approximativement un tiers d'entre eux exercent sur le support toile des œuvres. Bien que l'enseignement du métier ait été formalisé dans les années 1970, les gestes ou les outils du passé persistent et les méthodes n'ont que peu évolué. Sans souhaiter les révoquer, quelques améliorations sont nécessaires, notamment dans le domaine de la restauration des supports toile et surtout parce que les œuvres des collections nationales se doivent d'être entretenues. Ainsi est-il extrêmement rare, au 21<sup>ème</sup> siècle, de voir une œuvre qui n'ait jamais été restaurée. Les restaurateurs réalisent fréquemment des dérestaurations consistant à l'éliminer des matériaux de restauration anciens qui se sont dégradés comme les colles de rentoilage. Un aspect particulier du métier, l'élimination des adhésifs de rentoilage, se heurte à une problématique technique importante. Comment peut-on extraire les adhésifs dégradés, désormais intimement liés aux matériaux originaux, sans dégrader ces derniers ? Pour répondre à cette question, il apparaissait indispensable de présenter un contexte industriel étroitement lié à l'histoire du métier de restaurateur afin de proposer des solutions innovantes et des réponses adéquates aux questions posées.

La première partie de notre mémoire est donc consacrée à l'histoire du développement du métier de restaurateur, replacé dans son contexte historique, celui de l'histoire des collections nationales ou de la constitution des services de restauration nationaux et de la mise en place d'une politique nationale. Au fil des siècles, les interventions de restauration du support toile se sont affinées, notamment avec l'utilisation de matériaux synthétiques dont nous devons présenter les propriétés chimiques comme leurs conditions d'utilisation. Enfin, ces matériaux se dégradent et nous ne saurions expliquer le verrou technologique auquel les restaurateurs sont confrontés sans dresser un bilan sur les procédés employés pour éliminer les adhésifs dégradés.

La deuxième partie de notre recherche présente notre problématique scientifique ainsi que les hypothèses de résolution qui en découlent. Une approche critique des outils et procédés actuels, tels que l'utilisation du scalpel qui contribue à éliminer les fibres de la toile originale ou l'emploi de gels nocifs pour l'œuvre comme toxiques pour l'homme ou l'environnement, nous a aidé à formaliser une problématique scientifique. En France, aucun programme de recherche n'est dévolu à l'amélioration des méthodes de restauration. Quelques études furent initiées par les services de restauration afin de guider les restaurateurs dans leurs choix d'interventions. Face au nombre des verrous technologiques qui affectent les méthodes de restauration, il était cependant urgent de développer un programme de recherche pour que le métier de restaurateur jouisse des avancées technologiques dont les grandes industries bénéficient. Ainsi, l'identification du besoin technique ou économique permettait d'identifier les technologies susceptibles d'améliorer les outils des restaurateurs. Deux technologies, le laser et les nanogels, étaient déjà présentes dans le domaine de la conservation-restauration des peintures murales. Bien que les problématiques scientifiques des peintures murales soient différentes de celles des peintures de chevalet peintes sur toile, le laser pouvait remplacer l'action mécanique du scalpel et les nanogels pouvaient remplacer l'action chimique des gels classiques toxiques pour les œuvres, pour les hommes ou pour l'environnement. Cependant, les hypothèses de résolution ne pouvaient être présentées sans que les technologies ne soient clairement expliquées. A cette étape de notre recherche, les problématiques étaient comprises et les hypothèses étaient posées.

Nous devons proposer un modèle méthodologique, exposé dans la troisième partie du mémoire, pour que l'utilisation des technologies laser et nanogels soient applicables à la restauration des peintures sur toile. Le modèle était simple. En partant de la constitution d'un réseau de compétences, des essais préliminaires devaient être effectués afin de convaincre un réseau de partenaires scientifiques, notamment grâce à un travail collaboratif et à la publication de résultats provisoires. En s'appuyant sur ces premiers résultats, le réseau collaboratif pouvait être étendu à des problématiques scientifiques ciblées, en physique et en chimie. L'objectif était de répondre aux problématiques, par l'expérimentation, afin de proposer un protocole général. En outre, les essais n'auraient pu être menés sans une étude préalable des subjectiles sur lesquels les technologies proposées allaient être appliquées. Il allait de soi que nous devons comprendre le phénomène de vieillissement des adhésifs qui devaient être éliminés puisqu'altérés. La chimie des polymères était le seul outil à notre disposition pour comprendre les transformations des colles, de rentoilage ou de doublage, qui se sont produites au cours du temps. Bien entendu, il n'était pas concevable de mener les expérimentations sur de véritables œuvres d'art et la compréhension des phénomènes de vieillissement nous permit de réaliser des échantillons reproductibles ou reproduisant un cas réel.

Ainsi, la quatrième partie de notre recherche expose les expérimentations menées au cours des trois dernières années en collaboration avec nos partenaires internationaux. Les expérimentations furent longues et nombreuses puisque nous avons dû jouer sur les paramètres des lasers tels que la longueur d'onde, le temps des pulses ou la quantité d'énergie déposée par unité de surface (fluence). Au moins huit lasers furent expérimentés ainsi que dix

systèmes de nanogels. La validation technique étant réalisée par l'emploi de technologies de pointe, l'interférométrie holographique, le système devait être opérationnel, notamment pour le restaurateur.

La validation du système propose que la technologie laser et celle des nanogels soient combinées pour parfaire l'élimination des adhésifs. Enfin, la proposition d'un modèle scientifique, consistant à valider nos hypothèses ou à présenter l'apport de notre démarche en termes de coût, de temps et de qualité fit l'objet de notre cinquième partie. L'apport en termes de coût ne peut être dissocié de l'apport en termes de temps puisque le revenu du restaurateur établi son devis en fonction du temps qu'il passera à restaurer l'œuvre. Etabli en profession libérale, le restaurateur est constamment placé en concurrence avec les autres membres de la communauté et soumis aux lois des marchés publics. Ainsi, s'il diminue le temps de son intervention grâce aux technologies innovantes, il pourra valoriser son travail par une plus value en termes de la qualité, prouvée et validée par les expérimentations réalisées avec les lasers et les nanotechnologies. En outre, l'apport en termes d'impact sur l'environnement n'est pas négligeable même si un petit nombre d'utilisateurs seront concernés. Enfin, chaque étape de notre recherche fut soucieuse de répondre aux principes déontologiques de la conservation-restauration tels que la réversibilité, la stabilité et la compatibilité.



## Première partie

### Contexte industriel : Le métier de restaurateur de support toile

#### La restauration des peintures sur toile

Les œuvres peintes sur toile sont constituées de matériaux organiques et de minéraux, assemblés selon la technique picturale en vigueur à l'époque de la création. Depuis le 13<sup>ème</sup> siècle, les matériaux et les mises en œuvre n'ont cessé d'être modifiés par les artistes, au gré de leur source d'approvisionnement matérielle ou de leur intention créatrice. Nous n'aborderons pas l'histoire des techniques mais nous nous appuyerons sur la matérialité de la plus grande majorité des œuvres peintes sur toile conservées dans les musées ou dans les collections publiques et privées. La stratigraphie générale peut être schématisée par une toile encollée, surmontée d'une couche préparatoire, sur laquelle le dessin puis les motifs colorés ont été peints. Une couche de vernis peut recouvrir la surface de l'œuvre (Figure 1).

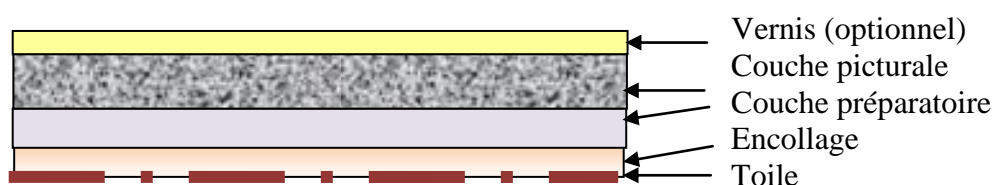


Figure 1 : Représentation schématique d'une peinture sur toile

Cependant, comme tout matériau, les matériaux constitutifs d'une peinture s'altèrent. Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de l'altération, sujet que nous développerons ci-après. Le restaurateur de peintures intervient sur la matérialité de l'œuvre afin d'en stabiliser l'état, reprendre les désordres mécaniques ou chimiques survenus, avant de restituer une bonne lisibilité de l'image représentée. Il va de soi que le métier de restaurateur a vu le jour dès l'instant où les peintures se sont dégradées et surtout lorsque le propriétaire de l'œuvre a accordé une priorité à sa conservation.

Outre la dégradation des matériaux qui constituent l'image représentée, les peintures réalisées sur toile subissent des altérations de leur support. Dans ce cas précis, le restaurateur doit posséder de bonnes connaissances des procédés, outils et matériaux nécessaires à la restauration du support toile. Ainsi, nous décrirons les particularités du métier de restaurateur du support toile en retraçant un historique depuis son origine puis, en décrivant les gestes que le restaurateur de support, autrefois nommé rentoileur, pratique aujourd'hui.

Les premières mentions relatives à la restauration du support toile remontent à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle. A cette époque, les interventions étaient pratiquées par des peintres spécialisés en restauration de peintures. Les gestes ou les matériaux employés étaient liés aux pratiques artistiques et aux techniques picturales contemporaines ; quant à leur spécialisation, elle est à mettre en relation avec la constitution des collections nationales.

## 1. Développement du métier de restaurateur/rentoileur

L'acquisition d'œuvres par les riches collectionneurs mécènes, de la noblesse ou du clergé, a initié les besoins de l'entretien de leurs collections. En outre, l'évolution des politiques comme celle des pratiques de restauration ont concouru à l'évolution du métier au cours de cinq siècles. Un bref historique de la constitution des collections publiques françaises, ponctué d'exemples d'interventions de restauration, nous conduira à décrire le cadre institutionnel actuel, du début du 21<sup>ème</sup> siècle afin de comprendre le contexte dans lequel le restaurateur exerce son métier aujourd'hui.

### 1.1 Les objectifs du métier

Dès le 16<sup>ème</sup> siècle, l'objectif du peintre/restaurateur fut d'assurer la pérennité de l'image représentée, et l'actualité de l'œuvre d'art pour la transmettre aux générations futures. « Le chef d'œuvre reste éternellement jeune en tant que création, il n'en est pas de même de sa matérialité » [MARIJNISSEN, 1967].

Pour atteindre l'objectif fixé, pour que l'image perdure, il est donc indispensable d'intervenir sur la matérialité de l'œuvre (Figure 2).



Figure 2 : Le peintre-restaurateur Joseph Vanderveken, dans son atelier

### 1.2 Historique : De la constitution des collections à la naissance des services de restauration

La collection royale de peintures, initiée par François 1<sup>er</sup> (1515-1547), constitue la base de notre patrimoine actuel, elle renferme des œuvres prestigieuses comme celles de Léonard de Vinci dont le roi fut le protecteur. Les peintures sont alors entretenues ou restaurées par les peintres de la Cour tel Le Primatice qui nettoie et repeint les tableaux. Sous le règne de Louis XIV (1643-1715), l'entretien des tableaux est confié à des peintres. Les exemples de peintres/restaurateurs se succèdent jusqu'à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle alors que la profession de « restaurateur de tableaux » émerge officiellement vers 1740 et parmi eux, les rentoileurs. La discipline se constitue et se développe au 19<sup>ème</sup> siècle après la création du Musée Napoléon.

En 1910, Eugène Denizard est le seul restaurateur chargé de l'entretien des peintures du Louvre [EMILE-MALE, 1980]. Lucien Aubert lui succède et devient l'un des plus célèbres restaurateurs de l'atelier du Louvre jusqu'en 1974 (Figure 3). Alors que le métier se transmettait de père en fils ou par apprentissage en atelier, les instituts de formations voient le jour dans les années 1970 en France (Cf. p. 22).



Figure 3 : Les ateliers de restauration au Louvre © C2RMF

### 1.3 La constitution de la collection royale et sa restauration (Figure 4)

Dès le règne de François 1<sup>er</sup>, la collection royale de peintures est placée dans le Cabinet du roi, au château de Fontainebleau. A son retour d'Italie, François 1<sup>er</sup>, séduit par l'art italien, s'entoure du peintre Giovanni Battista di Iacopo dit Rosso Fiorentino (1495-1540), du peintre et sculpteur Francesco Primaticcio dit le Primatice (1504-1570) et du peintre Niccolò dell'Abate (1509-1571). Le roi confie à Primatice le soin d'acheter des œuvres pour enrichir la collection royale. Le Primatice achète-t-il ainsi la *Joconde*, *Bacchus* et *La Vierge aux Rochers* de Léonard de Vinci à la mort de celui-ci à Ambroise ou encore le *Portrait de Jeanne d'Aragon* (Figure 5) peint par Raphaël et la *Sainte Famille* d'Andrea Del Sarto [CALLU, 1994]. En 1532, François 1<sup>er</sup> charge Le Primatice de l'entretien et de la restauration des œuvres [EMILE-MALE, 1980]. Les tableaux sont nettoyés et repeints mais, à cette époque, aucune source textuelle ne mentionne d'intervention sur le support toile d'une œuvre ; il faut attendre le 17<sup>ème</sup> siècle pour trouver un document qui atteste de la pratique d'un rentoilage.

François 1 <sup>er</sup> (1515-1547)	<b>Collection royale de peintures</b> Léonard de Vinci, Raphaël, Andrea del Sarto	Francesco Primaticcio dit le Primatice (1504-1570)	Nettoyage
Louis XIII (1610-1643)	1642 : 49 peintures	Peintres	Nettoyage Repeints
Louis XIV (1643-1715)	1681 : œuvres transférées au Louvre 1710 : 2403 toiles	1681 : Gardien des tableaux Dasté, Pierre Mignard, Antoine Paillet Veuve Lange restauratrice?	Nettoyage Repeints Rentoilage
Louis XV (1710-1774)	(Œuvres au château de Versailles, au Palais du Luxembourg	Robert Picault (1706-1781) Jean-Louis Hacquin Veuve Godefroid et François-Louis Collins	Nettoyage Repeints Agrandissements Transposition 1759 Rentoilage
Louis XVI (1774-1791)		Suppression du privilège de restaurateur unique en 1775 1787 condamnation de Crouzet Concours envisagé en 1792	Nettoyage Repeints Agrandissements Transposition 1759 Rentoilage

Figure 4 : Récapitulatif de la constitution des collections royales



Figure 5 : *Portrait de Jeanne d'Aragon*, RAPHAËL (dit), Sanzio Raffaello (1483-1520), huile sur toile, 1.200 m x 0.960 m, Paris, musée du Louvre, INV612, (C) RMN / Hervé Lewandowski

La collection royale ne s'enrichit guère sous le règne de Louis XIII (1610-1643), et en 1642, le premier Inventaire Royal fait état de 49 peintures [ENGERAND, 1899].

Sous le règne de Louis XIV (1643-1715), le Surintendant Jean-Baptiste Colbert achète pour le roi, 101 tableaux provenant de la collection de Charles 1<sup>er</sup> d'Angleterre, les œuvres de Nicolas Poussin de la collection de Richelieu, de nombreuses œuvres italiennes et des tableaux d'artistes contemporains [CALLU, 1994]. Par ailleurs, un *Inventaire des tableaux du Cabinet du Roy* établi en 1683 par le peintre Charles Le Brun (1619-1690) [BREJON, 1987], indique que l'entretien des tableaux est confié à des peintres [PINCEMAILLE, 2002]. Les œuvres du Cabinet du Roi sont nettoyées ou agrandies par les peintres Dasté<sup>1</sup> [GUIFFREY, 1881-1887], Pierre Mignard (1612-1695) [ENGERAND, 1899] ou encore Antoine Paillet (1626-1701). En effet, le *Portrait d'un sculpteur*<sup>2</sup>, acheté en 1662 par Louis XIV, a été « réduit au format ovale en 1695 par ordre de Monseigneur » par Paillet [BREJON, 1987].

Alors que la collection de peintures est transférée au Palais du Louvre en 1681, la charge de Gardien des tableaux est attribuée aux peintres Houasse en 1690 puis à Antoine Paillet en 1695 et leur charge est précisément le *nettoyement* des tableaux [CALLU, 1994]. Et en 1710, à la demande du duc d'Antin, l'*Inventaire Royal* est complété par Nicolas Bailly, il dénombre « 2403 toiles parmi lesquelles 89 tableaux des écoles romaines et florentines, 102 de l'école vénitienne, 178 de l'école flamande et 930, c'était la masse dominante, de l'école française » [CALLU, 1994].

Louis XV poursuit la politique d'acquisition de ses prédécesseurs et demande, en 1743, au peintre Hyacinthe Rigaud (1659-1743) d'acheter les œuvres de la collection du Prince de Carignan. Louis XV acquiert entre autres, *L'Ange Raphaël quittant Tobie* de Rembrandt (1606-1669), la *Fuite de Loth* et *Le Tournoi* de Pierre Paul Rubens (1577-1640). Dans la seconde moitié du 18<sup>ème</sup> siècle, la plupart des œuvres de la collection royale sont installées au château de Versailles. Quelques unes sont exposées au Palais du Luxembourg alors que celles qui ornaient les murs de quatre pièces de l'Hôtel Gramont<sup>3</sup> sont conservées *in situ*<sup>4</sup>. Les tableaux étant considérés comme des objets décoratifs, les interventions, sur la couche



picturale, sont tributaires de l’histoire du goût. Ainsi, les peintres masquent-ils la nudité des personnages par des repeints de pudeur [EMILE-MALE, 1980], appliquent des repeints de goût pour embellir les œuvres de leurs prédécesseurs ou des repeints idéologiques pour rendre le sujet conforme à la morale de l’époque [BERGEON, 1987]. Par ailleurs, les interventions réalisées sur le support toile des tableaux consistent à modifier leur format pour l’adapter aux dimensions du lieu d’accrochage<sup>5</sup>. Ces modifications sont devenues techniquement réalisables depuis la mise au point du procédé du « rentoilage ».

#### 1.4 La constitution du patrimoine national et sa restauration

Pour la première fois en France, entre 1750 et 1779, les publics peuvent admirer 99 peintures et 20 dessins, choisis par Antoine Coypel (1661-1722) et par les gardes des tableaux, à la galerie du Luxembourg [MASSING, 2002]. A cette occasion, Robert Picault (1706-1781), restaurateur de peintures, est chargé de préparer les tableaux de la collection royale en vue de leur exposition. C’est en 1744, que Picault débute sa carrière de restaurateur par la dépose des *Quatre saisons* d’Antoine Coypel, peinte sur les murs du château de Choisy-le-Roi. Par la suite, il met alors au point une technique de transposition qui le rend célèbre dès 1749. Ainsi, transpose-t-il, en 1750, *La Charité* d’Andrea del Sarto (Figure 6) ou encore le *Saint Michel* de Raphaël en 1751 (Figure 7) [MASSING, 2002]. Mais Picault demande des prix exorbitants et refuse de divulguer son secret. Ses exigences le fait tomber en disgrâce auprès du Comte d’Angivillier, directeur des Bâtiments du roi entre 1774 et 1791 [MASSING, 2002]. *La Sainte Famille* de Raphaël devait lui être confiée pour sa transposition mais le Comte d’Angivillier la destine à Jean-Louis Hacquin, restaurateur depuis 1766. Cependant, la plus célèbre rivale de Picault est la veuve Godefroid.



Figure 6 : *La Charité*, Andrea d'Agnolo di Francesco, dit ANDREA DEL SARTO, bois transposé sur toile en 1750, 1,85 m. x 1,37 m, © Musée du Louvre/A. Dequier - M. Bard, INV. 712



Figure 7 : *Saint Michel terrassant le démon*, dit *Le Grand Saint Michel*, RAPHAËL, bois transposé sur toile en 1751, 2,68 m x 1,60 m, © Musée du Louvre/A. Dequier - M. Bard, INV. 610



Figure 8 : Plafond du salon d'Hercule : *L'Apothéose d'Hercule*, Peint en 1731-1736 par François LEMOYNE (1688-1737), (C) RMN (Château de Versailles) / Gérard Blot / Hervé Lewandowski, 18.500 m x 17.000 m, Versailles, châteaux de Versailles et de Trianon, INV18502139.

Son mari, Joseph-Ferdinand Godefroid, d'origine hollandaise, s'installe en France en 1727. Peintre, marchand et restaurateur pour le roi, il introduit la technique du rentoilage avant d'être assassiné en 1741 [POMMIER, 1992]. La veuve s'associe alors avec François-Louis Collins, restaurateur de couche picturale, prend la succession de son mari et occupe un atelier de restauration au Louvre à partir de 1753. Devenue célèbre, elle restaure en 1755, le plafond du Salon d'Hercule peint par Lemoyne au château de Versailles (Figure 8). La veuve Godefroi meurt en 1775 après 32 années de d'activité.

En 1775, le Comte d'Angivillers supprime le privilège du restaurateur unique, ce qui suscite la protestation de Jean-Michel Picault, fils de Robert Picault, face à l'impossibilité de bénéficier de la position de feu son père. Ainsi, en 1792, Picault fils propose-t-il de mettre en place un concours pour recruter les restaurateurs. Le concours devait être divisé en trois catégories : le rentoilage, le nettoyage et la retouche. Chaque restaurateur aurait pu choisir l'une des disciplines ou les trois mais aurait dû réaliser la restauration d'une huile sur toile en six mois de temps. La Commission du Muséum est dissoute et le projet ne verra jamais le jour [[MASSING, 2002].

S'il faut voir un signe de l'organisation de la pratique de la restauration, c'est un arrêté judiciaire : en effet, le Parlement de Paris condamne, le 4 janvier 1787, un dénommé Crouzet pour avoir pratiqué un rentoilage alors qu'il n'appartenait pas à la Communauté des Peintres<sup>6</sup>.

Le 31 mars 1788, Louis XVI cautionne le projet du Comte d'Angivillers qui consiste à transformer la Grande Galerie du Louvre en musée royal [POMMIER, 1992]. Mais ce projet ne fait qu'anticiper les événements à venir. En 1789, le Tiers-Etat se proclame Assemblée nationale puis Assemblée constituante avec la noblesse et le clergé, la monarchie est abolie. Après la prise de la Bastille, le 14 juillet 1789, l'abolition des privilèges est déclarée et les premiers émigrés fuient la France, laissant derrière eux leurs biens qui ne tardent pas à passer

dans le domaine public. Les biens de l'Eglise sont réquisitionnés par décision de l'Assemblée nationale, le 2 novembre 1789, tandis que les biens de la noblesse sont confisqués par décret du 9 novembre 1791 [POMMIER, 1992]. La nation dispose ainsi de la collection royale, enrichie des achats du Comte d'Angivillers, des biens de l'Eglise et des biens réquisitionnés à la noblesse. Une « Commission des Monuments », instituée le 1<sup>er</sup> décembre 1790, est chargée de mettre en place une politique muséographique sur tout le territoire français. Le 13 septembre 1792, sous la Première République, la responsabilité de la « recherche et la conservation des tableaux, statues et autres monuments relatifs aux beaux-arts... » est confiée à Jean Marie Roland (1734-1793), ministre de l'intérieur [POMMIER, 1992]. Les œuvres sont rassemblées dans le dépôt du Louvre, destiné à être le lieu de conservation et de présentation du patrimoine de la nation. Ainsi, la première structure administrative du musée du Louvre est créée par Roland le 1<sup>er</sup> octobre 1792 ; il s'agit de « la commission du muséum ». Dès lors, l'article 7 de la constitution, définit les nouvelles règles en matière de restauration : « Nul tableau, nul objet d'art, ne sera mis en restauration qu'en vertu d'une délibération du conseil qui constatera l'état et l'objet à restaurer ; l'état de l'objet sera constaté également après la restauration et consigné dans le registre des délibérations ; les membres du conseil veilleront sur les objets pendant la restauration. » [PINCEMAILLE, 2002]. Jean-Baptiste Le Brun (1748-1813) se présente en tant que connaisseur et propose alors à la commission du muséum de restaurer les tableaux de la nation ; cette proposition est rejetée par Roland [POMMIER, 1992]. Cependant, Roland est proche du parti des Girondins qui sont attaqués par les Montagnards en janvier 1793, c'est alors qu'il donne sa démission le 23 janvier. Le Brun, soutenu par le restaurateur Picault et par le peintre David, ne tarde pas à être nommé administrateur des peintures de la République ; il est chargé d'examiner les peintures et d'établir des constats d'état sur les œuvres. Entre 1797 et 1802, il est nommé Commissaire-Expert auprès du Muséum Central des Arts et désigne les œuvres qui devraient être restaurées. Il choisit également les restaurateurs en leur imposant la manière de procéder et le prix de la restauration.

Entre 1794 et 1800, les armées victorieuses françaises ramènent des tableaux de Belgique, d'Italie, d'Allemagne ou encore des Pays-Bas. Ce fonds contribue à constituer le Musée Napoléon [EMILE-MALE, 1980]. Cet enrichissement soudain et massif des collections françaises ainsi que la mise au point des méthodes de restauration du support - la transposition et le rentoilage- contribuent au développement de la discipline. L'arrêté consulaire du 14 fructidor an IX (1<sup>er</sup> septembre 1801) favorise la décentralisation des collections par leur répartition dans quinze grands dépôts de l'Etat situés dans des grandes villes de province dont Bruxelles, Mayence et Genève<sup>7</sup>. La réputation des restaurateurs français dépasse les frontières et de nombreuses œuvres étrangères viennent en France pour être restaurées. En 1802 et pour la première fois en France, on nomme un directeur du musée du Louvre, Dominique Vivant Denon (1747-1825). Inquiet des critiques proférées contre Jean-Baptiste Le Brun, le nouveau directeur l'écarte en lui offrant un titre honorifique et en lui affectant un second commissaire – expert.

Une cinquantaine d'années plus tard, une Commission de Surveillance est créée. En 1848, Villot, conservateur des peintures s'insurge contre la politique de restauration en vigueur qui consiste à présenter les œuvres obscurcies par le célèbre « jus musée ». Sur un arrêté de

Ledru-Rollin, Jeanron, Directeur des Musées Nationaux, fait stopper les restaurations, institue la Commission de Surveillance et impose un concours pour recruter des restaurateurs de couche picturale ainsi que des rentoiliers. L'équipe sélectionnée était renouvelable tous les cinq ans. Cependant, la politique de nettoyage des tableaux n'est pas du goût des contemporains de Villot qui démissionne en 1860 [EMILE-MALE, 1980]. La fréquence des restaurations diminue et, en 1910, M. Denizard est le seul restaurateur chargé de l'entretien des peintures du Louvre [EMILE-MALE, 1980]. En 1911, il forme un élève des Beaux-Arts, Lucien Aubert. Ce dernier devient l'un des plus célèbres restaurateurs de l'atelier du Louvre jusqu'en 1974.

## **2. Devenir restaurateur au 21<sup>ème</sup> siècle**

### **2.1 La mise en place d'une politique internationale de conservation-restauration**

A l'issue de la première Guerre Mondiale, mais surtout à partir de 1920, une véritable politique de sauvegarde du patrimoine se met en place sur la scène internationale [LACLOTTE, 2003]. La paix et l'entente cordiale des nations sont placées sous la tutelle de la Société des Nations, SDN, instituée en 1919 par le traité de Versailles. L'organisation de la Société des Nations est subdivisée et l'Office International des Musées, OIM, créé à l'initiative de Henri Focillon en 1926, est chargé de promouvoir et d'assurer la coordination d'une politique internationale de sauvegarde du patrimoine [GOLTZ, HANSEN-BAUER, 1940]. Face à la nécessité pressante de créer une charte internationale de la restauration, l'OIM organise une conférence internationale à Athènes en 1931. La Charte d'Athènes, rédigée par Le Corbusier, devient rapidement le texte fondateur de la déontologie de la conservation-restauration. Entre 1927 et 1946, les innovations développées dans le domaine de la conservation-restauration sont exprimées dans le journal de l'OIM : *Mouseion*. Les professionnels et experts de centaines de musées élaborent ensemble des programmes de recherche, d'éducation dans le domaine de la restauration.

Le problème des œuvres dégradées par le manque de savoir faire de certains restaurateurs, est soulevé à l'occasion des conférences organisées par l'OIM en 1930 et 1931. Ainsi, une équipe viennoise, met-elle en exergue l'absence de formation des restaurateurs et propose un programme dans la revue de l'OIM, *Mouseion*. Il s'agirait de créer des instituts de formation pour les restaurateurs, attachés aux institutions des Beaux-Arts. L'enseignement devrait comprendre des cours sur les techniques de rentoilage, de parquetage, de dorure, d'ébénisterie et tout autre discipline susceptible d'être utilisée, dans le futur, par le restaurateur. Les auteurs critiquent vivement le fait que les tableaux soient confiés à des peintres pour leur restauration, ceux-ci n'étant nullement qualifiés. Par ailleurs, l'apport de la science n'est pas à négliger et « les ateliers d'instruction devraient disposer de laboratoires auxiliaires pour les expériences techniques » [EIGENBERGER, 1932]. Enfin, les capacités du restaurateur devraient être jugées et certifiées par un diplôme. En réponse à cet article, les rédacteurs de *Mouseion* publient, l'année suivante, les observations des allemands Robert Maurer et de Helmuth Rinnebach sur *La défense du patrimoine artistique et la formation des restaurateurs* [RINNEBACH, 1932]. Ils font part des mêmes observations que les précédents et complètent



leurs propositions en préconisant que soit rédigé un rapport de restauration après chaque intervention et que soit mise en place une structure de contrôle du travail des restaurateurs, susceptible de les sanctionner en cas d'échec [MAURER, 1932].

Ainsi, dans les années cinquante, l'Europe, tout comme les Etats-Unis, favorisent la création d'instituts de formation des restaurateurs. En 1960, Paul Philippot, expose ses réflexions sur le problème de la formation des restaurateurs et présente le programme de la formation qu'il met en place à l'Instituto Centrale de Restauration, à Rome. L'enseignement de base doit dispenser des connaissances techniques, basées sur l'apprentissage des techniques de dessin, de peinture et de restauration, des connaissances scientifiques et historiques destinées à développer le sens critique de l'observation [PHILIPPOT, 1960]. Au cours de la même décennie, l'Institut Royal du Patrimoine Artistique est ouvert à Bruxelles, tout comme l'Institut de Torun (Pologne), ateliers de restauration dotés d'un laboratoire scientifique et d'une école de restauration. La France ne tarde pas à prendre l'Italie en exemple.

En 1946, *Mouseion* cesse d'être publié, il est alors remplacé par le journal de l'UNESCO, *Museum*, qui deviendra *Museum International*. C'est à l'issue de la Seconde Guerre Mondiale, en avril 1945, que la Société de Nations, qui n'a pu assurer la paix, est remplacée par l'Organisation des Nations Unies (ONU), lors de la ratification du traité de San Francisco. Peu de temps auparavant, en 1942, une Conférence des Ministres Alliés de l'Education, propose de créer une organisation « destinée à instituer une véritable culture de la paix ». L'Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture, UNESCO, est instituée le 16 novembre 1945. En parallèle à la création de l'UNESCO, les professionnels des musées se réunissent au Louvre, du 16 au 20 novembre 1946. A l'issue de ces conférences, ils décident de créer un Conseil International des Musées, ICOM, officiellement reconnu par l'UNESCO en 1947 et chargé, entre autre, de poursuivre les objectifs de l'OIM. Tous les états membres de l'UNESCO adhèrent au Centre International d'études pour la Conservation et la Restauration des biens Culturels, ICCROM. Quelques années plus tard, en 1964, sur la proposition de l'UNESCO<sup>8</sup>, la Charte de Venise ratifie la nécessité de créer un Conseil International des Monuments et des Sites, ICOMOS<sup>9</sup>.

## **2.2 En France : mise en place d'une politique nationale de conservation-restauration**

Le Laboratoire du Louvre est créé en 1931 grâce au soutien financier de deux médecins argentins, Mainini et Perez [DIJOURD, 2001]. Ce Laboratoire scientifique est alors chargé d'étudier les œuvres et d'assurer un contrôle sur les restaurations ; il est dirigé par Madeleine Hours après la Seconde Guerre Mondiale.

A partir de 1935, une nouvelle équipe de restaurateurs est sélectionnée sur concours pour travailler à l'Atelier de Restauration des Peintures, sous la direction de Jean-Gabriel Goulinat de 1936 à 1969 et à l'instigation du directeur des Musées de France, Henri Verne [PINCEMAILLE, 2002]. Pendant la Seconde Guerre Mondiale, les œuvres du musée du Louvre sont placées à l'abri des conquêtes allemandes et transportées dans divers châteaux de France. Les interventions de restauration ne sont cependant pas suspendues et les archives

relatent les différentes restaurations effectuées pendant cette période. En effet, Pierre Paulet, René Longa, Lucien Aubert, Georges Zezzos, Edgard Aillet ou encore Müller et Chauffrey, restaurent des œuvres au château de La Pelice, à Montauban et au château de Chèreperrine [SIDO, 2002]. Ces interventions furent exécutées à la demande de Germain Bazin (1901-1990), alors conservateur adjoint des peintures [Archives C2RMF].

En 1950, une véritable politique de la restauration des peintures fut élaborée par René Huyghe (1906-1997), conservateur en chef du département des peintures au musée du Louvre depuis 1937. Les vernis des peintures ne devaient plus être retirés mais allégés et l'Atelier de restauration des Peintures recruta désormais sur examen. Le projet élaboré en 1792, pour recruter des restaurateurs professionnels, fut alors réactualisé.

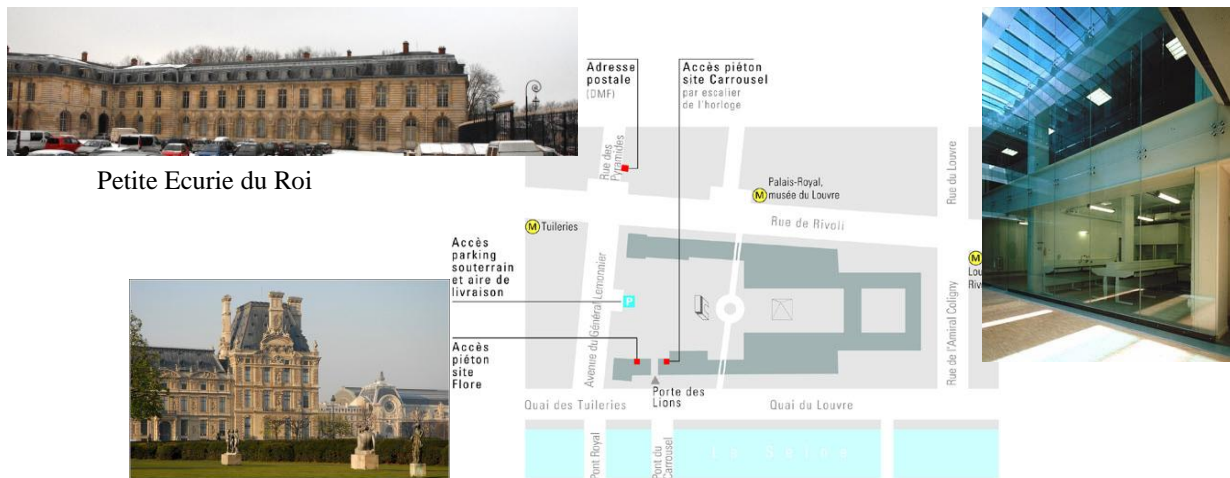
Germain Bazin, nommé conservateur adjoint de René Huyghe en 1937, créa et dirigea, en 1966, le Service de Restauration des Musées ; service placé sous l'autorité du Directeur des Musées de France et ayant pour vocation la restauration des œuvres conservées dans les musées nationaux. Parallèlement à ce service, le Service de restauration des musées classés et contrôlés était chargé de répondre aux problèmes de conservation des œuvres posés par les musées de province ; le service était rattaché à l'Inspection Générale des Musées Classés et Contrôlés et fut institué en tant que tel en 1989 [DIJOURD, 2001].

Jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, la Direction des Musées Nationaux dirige environ trente musées des beaux-arts et l'Inspection Générale des Musées Classés et Contrôlés, organisme qui contrôle les musées de province appartenant aux collectivités locales. La Direction des Musées Nationaux est intégrée à la Direction Générale des Beaux-Arts et sous la tutelle du ministère de l'Éducation nationale. En 1945, la Direction des Musées Nationaux prend la dénomination de Musées de France. Mais ce n'est qu'en 1991 qu'elle prend sa réelle indépendance pour mettre en œuvre la politique culturelle de l'état en matière de patrimoine muséographique. Son inspection s'étend à l'ensemble des musées, quel qu'en soit le statut alors que l'État promulgue des réformes législatives [SALLOIS, 2005].

Le Service de restauration des Peintures des Musées Nationaux (SRPMN) et le Service de restauration des Musées Classés et Contrôlés (SRMCC), tous deux installés dans les bâtiments de la Petite Ecurie du Roy, à Versailles en 1986, fusionnèrent pour former le Service de Restauration des Musées de France (SRMF) en 1992. Il leur fut également adjoint, l'atelier de restauration des métiers d'art, alors sous l'autorité de la Direction des Musées de France, et spécialisé en restauration du mobilier, du métal, de la pierre ou encore de garniture de sièges [SALLOIS, 2005].

Le 1<sup>er</sup> janvier 1999, le Laboratoire de Recherche des Musées de France (LRMF) fusionne avec le SRMF pour ne former qu'une seule institution, le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), service à compétence nationale sous l'autorité de la Direction des Musées de France (DMF). Le laboratoire occupe le site souterrain du Carrousel quant aux ateliers, ils sont situés dans les Petites Ecuries du Roy à Versailles et dans le pavillon de Flore au Louvre (Figure 9). Aujourd'hui, le C2RMF, dirigé par Mme Marie Lavandier, est divisé en cinq départements ; Mme Béatrice Sarrazin dirige le département Restauration, M. Michel Menu, le département Recherche ; Mme Morwena Joly le département Documentation Archives et Nouvelles Technologies de l'Information, Mme

Mireille Klein, le département Conservation Préventive et enfin, les affaires générales sont orchestrées par un Administrateur Général<sup>10</sup>. Conservateurs, documentalistes et administratifs, physiciens, chimistes, ingénieurs et techniciens composent les cent soixante agents permanents du C2RMF, qu'ils soient affiliés au ministère de la Culture ou au CNRS.



(Figure 9 : Les ateliers de Flore au Louvre, le laboratoire (© SCÉRÉN – CNDP) et les ateliers de Versailles la Petite Ecurie du Roi (Flickrriver.com © 2007-2010 Alex Sirota)

Un texte de loi du 4 janvier 2002, intitulé la loi « musées », définit l'organisation et le mode de fonctionnement des musées jusqu'alors régis par des textes partiels et des jurisprudences. La « loi musées » constitue le livre IV du Code du patrimoine qui fait l'objet de l'ordonnance du 24 février 2004. Il est clairement stipulé que « L'appellation musée de France peut être accordée aux musées appartenant à l'Etat, à une autre personne morale de droit public ou à une personne morale de droit privé à but non lucratif. Est considérée comme musée, au sens de la présente loi, toute collection permanente composée de biens dont la conservation et la présentation revêtent un intérêt public et organisée en vue de la connaissance, de l'éducation et du plaisir du public ». Cette loi établit également que les restaurateurs susceptibles d'être sélectionnés pour réaliser des travaux de restauration doivent être habilités par la DMF ou être titulaires d'un diplôme homologué par l'Etat. En France, ces diplômes sont délivrés par l'Université Paris I, Master de Conservation - Restauration des biens culturels<sup>11</sup> ; l'Institut national du patrimoine (INP) du ministère de la Culture et de la Communication, département des restaurateurs<sup>12</sup> ; les écoles des Beaux-Arts de Tours<sup>13</sup> et d'Avignon [DIJOU, 2001]. L'école des Beaux-arts de Tours forme exclusivement des restaurateurs de sculpture et celle d'Avignon des restaurateurs de peinture. Quant aux deux formations parisiennes, plusieurs spécialités sont proposées : peinture, sculpture, arts graphiques, textile, arts du feu, mobilier, photographie et archéologie, mais aussi l'INP ouvre en fonction des besoins des spécialités certaines années en muséum, vidéo.

## **2.3 Le métier de restaurateur au 21<sup>ème</sup> siècle**

A l'occasion de la préparation de la loi sur les Musées de France en 2001, les parlementaires chargés du dossier sont informés de mauvaises pratiques de restauration. En 2003, Sarah Walden publie, en français, son ouvrage critique intitulé *Outrage à la peinture. Ou comment peut la restauration, violant l'image, détruire les chefs-d'œuvre*. A la même période, l'Association pour le Respect et l'Intégrité du Patrimoine Artistique-ARIPA sous l'égide du peintre Jean Bazaine (1904-2001) ainsi que {Monuments, Musées, Sites historiques}-MOMUS, dénoncent dans leurs publications des restaurations abusives ou incontrôlées. La commission des affaires culturelles, familiales et sociales, alors informée, décide le 9 avril 2003 de saisir l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques pour une étude sur les pratiques du métier de restaurateur. Le Député Christian Kert est chargé d'établir un rapport sur *Les techniques de restauration des œuvres d'art et la protection du patrimoine face aux attaques du vieillissement et des pollutions*, enregistré le 15 juin 2006 à l'Assemblée nationale ainsi qu'au Sénat<sup>14</sup>. L'auteur décrit les méthodes scientifiques développées pour analyser les œuvres patrimoniales, il liste les différents laboratoires consacrés à l'analyse des œuvres et présente des exemples de recherches appliquées à la conservation-restauration du patrimoine mobilier ou immobilier. En outre, l'absence de statut du métier de restaurateur est soulignée, ainsi que la baisse des crédits alloués à la restauration dont le métier est directement affecté. Ainsi, ce rapport fait état des difficultés économiques et statutaires croissantes depuis les vingt dernières années.

## **3. Restaurer le support toile d'une œuvre**

Nous l'avons souligné, depuis le 16<sup>ème</sup> siècle, les collections françaises n'ont cessé de s'enrichir, elles constituent aujourd'hui notre patrimoine [POULOT, 2005]. Les administrations françaises ont successivement tenté de mettre en place des politiques de restauration et des structures adaptées en matière d'éducation tout comme de conservation-restauration. Cependant, la restauration n'est pas une science exacte, elle est le fruit d'un travail collaboratif entre restaurateurs, historiens de l'art et scientifiques. Si les interventions pratiquées par les restaurateurs sont en perpétuelle évolution, le développement de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés pour améliorer le traitement des œuvres peintes ne fait actuellement l'objet d'aucune recherche organisée au sein du Département Recherche du C2RMF. Ainsi, lorsque les adhésifs synthétiques, élaborés par la chimie industrielle ont été employés en restauration, des études ponctuelles ont été développés sans qu'aucun programme de recherche n'ait été pensé. Mais avant d'aborder les matériaux et pratiques de restauration, il nous semble important de présenter les altérations fréquemment rencontrées sur les supports en toile qui impliquent que le rentoilage ou le doublage soit nécessaire.

### 3.1 Les altérations du support toile : pourquoi est il nécessaire de rentoiler ou de doubler ?

Outre le passage du temps, considéré comme une dégradation d'ordre historique, la dégradation du support toile peut être provoquée par un phénomène physique, chimique ou physico-chimique ; d'origine accidentelle ou par un acte de vandalisme.

Dans le cas d'une altération d'origine accidentelle comme une inondation, la quantité d'eau apportée fait subir à la toile de fortes variations dimensionnelles et favorise, de plus, le développement de microorganismes. Un choc mécanique d'origine accidentelle ou une lacération de la toile engendrent une rupture des fils du tissu ou des déformations de planéité.

#### *Les causes accidentelles de dégradation de la toile et de la couche picturale*

##### **L'humidité**

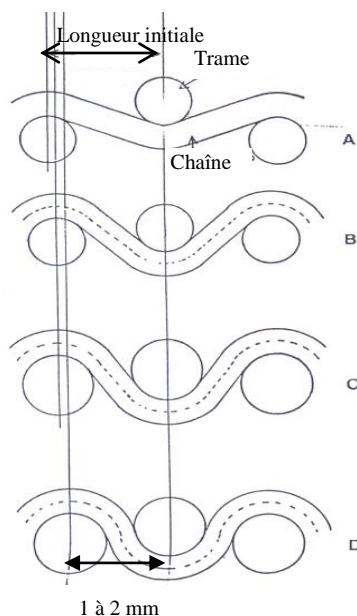


Figure 10 : Mécanisme de variation dimensionnelle d'une toile

Tout apport d'humidité, qu'il s'agisse d'eau sous forme liquide, dans le cas d'un dégât des eaux, ou sous forme gazeuse, dans le cas de conditions de conservation particulièrement humides, fait subir à la toile des variations dimensionnelles. En effet, les molécules d'eau se fixent sur la cellulose des fils du textile et en augmentent le volume. Les fils étant entrecroisés lors du tissage de la toile, on observe une rétraction dimensionnelle du tissu. Les quatre étapes du schéma (Figure 10) représentent le mécanisme de rétraction de la toile. L'étape A correspond à l'état du tissage, avant que l'eau ne se soit fixée sur les fibres des fils. Les fils de chaîne gonflent (étape B) puis les fils de trame (étape C) et, finalement, le tissage se resserre au maximum (étape D).

Le phénomène favorise ainsi l'oxydation des fibres de cellulose constitutives des fils de la toile tout comme la fatigue mécanique du tissu. Le textile est fragilisé. Par ailleurs, la toile est clouée sur les chants du châssis et, lors de la rétraction, le tissu se déchire aux endroits du clouage. En outre, l'engorgement d'eau, puis son évaporation, imposent une contrainte au sein de la matière picturale. Cette contrainte provoque des ruptures de la cohésion de la couche picturale et des soulèvements. L'action de restauration consiste dans ce cas à rétablir l'adhésion entre la couche picturale et le support en procédant, par le revers, à un refixage général.

## Les microorganismes et les insectes

Une forte élévation de l'humidité ambiante favorise très souvent le développement de microorganismes.

En effet, pour réaliser son œuvre et préparer le support de la peinture, l'artiste applique, dans la plupart des cas, un film de colle : la toile est ainsi rigidifiée et assure une meilleure accroche de la couche de préparation sur la toile. Cette étape est appelée 'encollage'. La colle utilisée est très souvent composée de colle d'origine animale et contient des molécules de collagène. Les acides aminés constitutifs du collagène et la cellulose des fibres de la toile offrent des sites actifs aux protéases et aux peptidases des moisissures. La toile ou le film de colle sont alors détruits par les microorganismes, une intervention de restauration du support de l'œuvre s'avère urgente afin de rétablir la cohésion du système toile/encollage.

La présence de coléoptères polyphages de la famille des *Anobiidae* dans l'environnement des collections est également un facteur récurrent d'infestation des peintures de chevalet rentoilées [FOHRER et al. 2006]. Une attaque de la colle de pâte par le *Stegobium paniceum* se matérialise par la destruction de la couche de colle, voire de la toile originale. La colle de pâte qui a pénétré dans les interstices du tissage est attaquée par coléoptère et ce jusqu'à la couche préparatoire [BOUILLON, 2008]. Si l'infestation n'est pas décelée à temps, le restaurateur devra procéder à une transposition de la couche picturale (Figure 11).

Une peinture sur toile, montée sur châssis peut également être détériorée par des insectes. Les larves d'insectes xylophages se développent au cœur du bois du châssis en creusant des galeries. A leur maturation, les insectes formés percent un orifice de sortie situé parfois sur le montant en contact avec la toile. L'insecte traverse la toile et laisse un trou d'envol dans le textile. Les zones périphériques de l'œuvre sont donc fragilisées et il faut les consolider.



Figure 11 : le *Stegobium* a dévoré la colle de rentoilage et les deux toiles (originale et celle de rentoilage), "Sainte Geneviève de Brabant" peinte par Jean-Baptiste Greuze, Musée des Beaux Arts de Marseille – © F. Baussan, P. Glotain.

## Les chocs

La force d'un choc est variable et si celle-ci est supérieure à la résistance mécanique de la toile, les fils sont rompus. Le support est alors déchiré (Figure 12).



Figure 12 : *Achille à la Cour de Lycomède*, attribué à PAOLINI, vers 1620, Musée des Beaux-arts de Bastia, vue du revers après consolidation des déchirures ©Aurélia Chevalier, 2009.

En revanche, si la force du choc est inférieure à la résistance mécanique de la toile, on observe une déformation concave ou convexe. Mais les défauts de planéité peuvent également être induits par la présence de scrupules entre la toile et les montants du châssis<sup>15</sup>. Enfin, une étiquette, d'anciennes pièces en toile ou en papier, collées sur le revers de l'œuvre favorisent également l'apparition de déformations de planéité du support. Une reprise des déformations est alors nécessaire.

### *Les altérations d'origine criminelle*

#### **Quelques exemples de vandalisme**

En 1974, *Bedroom Skin*, 1967-1968, une œuvre peinte sur toile par Shusaku Arakawa, est vandalisée au Musée National d'Art Moderne, Centre Georges Pompidou. Le vandale a lacéré l'œuvre avec une clé créant ainsi une déchirure de la toile, accompagnée de traces métalliques noires sur la couche picturale vinylique [HUSSON, 1998]. Les exemples de vandalisme sont nombreux. Des œuvres de Fontana *Concetto Spaziale*<sup>16</sup>, Picasso *L'Aubade*<sup>17</sup> ou *An 40*<sup>18</sup> et Pichet et Squelette<sup>19</sup>, Otto Dix *Souvenirs de la galerie aux miroirs de Bruxelles*<sup>20</sup>, Léonard de Vinci *La Joconde* et bien d'autres ont subi un tel sort<sup>21</sup>.



## 3.2. Le rentoilage et le doublage tels qu'on les pratique au 20<sup>ème</sup> siècle

### 3.2.1. Une étape préliminaire : établir un constat d'état et un diagnostic

Avant toute intervention de restauration sur une œuvre, il est indispensable d'identifier clairement la technique de l'artiste et les détériorations du tableau.

#### Le constat d'état doit présenter :

- L'identification de l'œuvre (nom de l'artiste, titre de l'œuvre, lieu de conservation, numéro d'inventaire, dimensions avec et sans cadre, date d'arrivée en atelier)

#### - Les éléments de la couche picturale

Les matériaux constitutifs de la couche picturale (préparation, dessin préparatoire, matériaux constitutifs de la matière picturale, mise en œuvre des matériaux, le vernis, etc....)

Les matériaux ajoutés lors d'anciennes restaurations (vernis de restauration, repeints, etc....)

Les altérations de la couche picturale (crasse, vernis oxydé, pulvérulence de la matière picturale, perte de cohésion du film de peinture, perte d'adhésion au support, repeints discordants, etc....) [BERGEAUD et al, 1997]

#### - Les éléments du support

Les matériaux constitutifs du support (type de toile, type de tissage, présence d'un encollage, etc....)

Les matériaux ajoutés à l'occasion d'une ancienne restauration (rentoilage, adhésif d'imprégnation, pièce, bandes de tension, etc....)

Les altérations du support toile (déchirure, empoussièrement, dégradation des matériaux ajoutés, etc....)

Le clouage

Le châssis (original ou non, type d'assemblage, altérations, etc....)

Le constat d'état est parfois complété par des examens (cliché en lumière rasante, en lumière ultraviolette, en infrarouge et en lumière transmise) ou des analyses (du liant, des pigments, de la stratigraphie) réalisés en laboratoire. Le constat d'état, corrélé au complément d'étude, permet au restaurateur d'établir un diagnostic et surtout de distinguer les déformations accidentelles des déformations voulues par l'artiste pour donner des effets de matière par exemple. Le restaurateur est alors en mesure de choisir les matériaux et la mise en œuvre idoines pour son intervention de restauration. Bien que certaines interventions dites minimalistes soient envisageables, comme la reprise d'une déformation, la reprise d'une déchirure consolidée par une pièce au revers, la consolidation des bords de la toile par des bandes de tension, le changement du châssis ou encore la pose d'une protection à l'arrière du châssis, nous aborderons principalement deux interventions fondamentales faisant l'objet du présent mémoire : le rentoilage et le doublage.



### 3.2.2. Le rentoilage

#### Rappel historique

L'historique du rentoilage de Mme Joëlle Le Marec, réalisé à la demande du Service de Restauration des Peintures des Musées Nationaux, développe les reconstitutions faites au 20<sup>ème</sup> siècle sur l'histoire des techniques de rentoilage<sup>22</sup>. Ainsi, Joëlle Le Marec indique-elle que la mention la plus ancienne d'un rentoilage remonte à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle et que le premier documenté dans l'histoire des collections royales françaises, n'est autre que celui réalisé par la Veuve Lange sur *la Vénus du Pardo*, (Figure 13) œuvre du Titien [LE MAREC, 1986].



Figure 13 : *La Vénus du Pardo*, dit à tort *Jupiter et Antiope*, Titien (dit), Vecellio Tiziano (1485/88-1576), (C) RMN / Droits réservés (huile sur toile, 1.960 m x 3.850 m, Paris, musée du Louvre)

Depuis la fin du 17<sup>ème</sup> siècle, la pratique du rentoilage s'est imposée lorsque la nécessité s'en faisait ressentir et dans ce domaine, la France a joué dès les premiers temps, un rôle éminent. Les sources textuelles et l'analyse des restaurations anciennes encore conservées aujourd'hui témoignent de l'utilisation d'un adhésif composé de farine de seigle ou de fécule, de colle forte (d'os ou de nerfs), avec parfois de la mélasse ou de l'ail. Au milieu du 18<sup>ème</sup> siècle, plusieurs auteurs décrivent la technique du rentoilage. Antoine Joseph Pernety (1716 – 1796) consacre un chapitre sur la restauration des tableaux dans son *Dictionnaire portatif de la peinture à l'huile*, publié en 1757. Pellegrino Antonio Orlandi (1660 – 1727) en fait de même dans un *Abecedario pottorico*, publié à Naples en 1765 [PELLEGRINO, 1765]. Puis, Didier François d'Arclais de Montamy (1702-1765) préconise l'application de colle forte dans son *Traité des couleurs pour la peinture en émail...ouvrage posthume* [MONTAMY, 1767]. Dans cet ouvrage, l'auteur indique qu'il faut appliquer de la colle forte en périphérie du revers de la toile originale puis on applique la toile neuve en la faisant adhérer par pression avec une molette [MONTAMY, 1767]. L'opération se termine par le passage de la colle à travers la nouvelle toile alors que l'ensemble est cloué sur une table. Montamy ne révèle pas la recette de sa colle.

Au 19<sup>ème</sup> siècle, notamment, des adjuvants furent introduits dans les colles et, là encore, les sources textuelles le confirment. Tous les auteurs livrent des compositions de colles de pâte qui cherchent à réunir un certain nombre de qualités tout en évitant le manque de souplesse ou la formation de micro-organismes. Les colles sont composées de colle de pâte, de colle forte,

parfois mélangées avec de l'huile. Les différentes recherches ont conduit, en Hollande, à l'élaboration d'une méthode de rentoilage à la cire (mélange de résine élémi et de cire d'abeille), qui tentait de pallier aux inconvénients du rentoilage à la colle mais cette méthode n'est réellement au point qu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [LE MAREC, 1986].

Une approche critique de la restauration est développée par Christian Friedrich Prange, Membre Honoraire de l'Académie Royale des Beaux Arts de Berlin, dans un chapitre sur *l'Art de restaurer et de conserver les Vieux Tableaux* en supplément au *Manuel de Peinture* [BOUVIER, 1832]. Prange indique que mis à part Arclais de Montamy en 1767, François Xavier de Burtin en 1803, Wattin en 1823, Tingry en 1823 et Jahn en 1781, peu d'auteurs ont traité de la restauration. En conséquence, avant d'intervenir, il est préférable de procéder à un constat d'état de l'œuvre, « un examen scrupuleux de la nature de la peinture, de sa détérioration plus ou moins avancée, effet de mille causes différentes » qui doit déterminer les moyens à employer. D'autre part, une connaissance des techniques de peinture et de bonnes notions de chimie paraissent indispensables à l'auteur. Il indique que peu de restaurateurs sont connus exceptés « un certain Jacques-Christophe Leblond, artiste francfortois (1670-1741) et Robert Picault qui sont les premiers artistes qui aient recollé d'anciens tableaux sur de nouvelles toiles » [BOUVIER, 1832] ; il ne décrit malheureusement pas le procédé du rentoilage. En revanche, le procédé pratiqué en France au début du 19<sup>ème</sup> siècle est méthodiquement décrit par J.F.L. Mérimée, Secrétaire Perpétuel de l'Ecole Royale des Beaux Arts, dans son traité *De la Peinture à L'huile*, publié en 1830. L'auteur indique que « On est obligé de remettre un tableau sur une toile lorsque la toile est déchirée, lors même qu'elle n'a d'autre mal que d'être usée par les bords, au point qu'il n'y ait plus de prise pour la clouer sur le châssis » [MERIMEE, 1830]. Pour consolider la matière picturale et refixer les soulèvements, l'auteur préconise une imprégnation par le revers en appliquant plusieurs couches d'huile diluée dans de l'essence de térébenthine. La surface de la toile est devenue grasse, il faut alors la dégraisser avec une solution basique de soude ou de potasse. Mérimée indique qu'avant toute intervention sur le support de l'œuvre, il faut protéger la couche picturale par un cartonnage collé avec l'adhésif de rentoilage. La colle employée est composée par moitié de colle de Flandre et de farine de seigle. Par ailleurs, une nouvelle toile est tendue sur un châssis, sa surface est poncée et encollée. La même colle est appliquée sur le revers de l'œuvre et l'ensemble est repassé par la face après le séchage de l'adhésif.

Horsin Déon, décrit également la technique du rentoilage dans son recueil intitulé *De la Conservation et de la Restauration des Tableaux*. Il est intéressant de noter qu'au 19<sup>ème</sup> siècle, le *rentoilage* « consiste à fixer un vieux tableau sur une toile neuve, ou un enlèvement sur une toile définitive, ce qui est le même travail » [HORSIN DEON, 1851]. Le procédé décrit est à peu de choses près, celui indiqué par Mérimée, seule la composition de la colle diffère. Déon préconise l'utilisation d'une colle composée d'une part de colle de pâte, une part de colle de peau, du jus d'ail et une part de graines de lin. Par ailleurs, l'auteur souligne que la technique du rentoilage s'est améliorée et que certains restaurateurs comme Paul Ckever, Mortemard ou Mompert sont des hommes fort habiles. Une autre description du rentoilage à la colle nous est donnée par un restaurateur nommé Maillot. Il révèle, en 1850, dans *La Renaissance*, qu'il réalise des rentoilages « gras en se servant pour glutineux de blanc de céruse à l'huile »<sup>23</sup>. Il pratique également le rentoilage « à l'encaustique, en faisant dissoudre de la cire vierge

pendant 24 h dans l'essence de térébenthine, en y ajoutant une égale quantité de blanc à l'huile et un sixième d'huile blanche siccativante ». Et enfin, le rentoilage qu'il qualifie d' « ordinaire », utilise de la colle de peau, de la farine et des gousses d'ail pilées (probablement pour leurs propriétés antifongiques). Son procédé consiste à tendre une toile neuve sur un châssis à clés qu'il encolle et retend après séchage. De la colle de pâte est ensuite largement appliquée sur cette toile tout comme sur le revers de la toile originale, l'œuvre est maintenue par des bandes de papier sur la nouvelle toile puis, l'ensemble est repassé avec un « fer à chapelier » après séchage partiel de l'adhésif. En définitive, la mise en œuvre décrite par Maillot en 1850 est assez proche de celle décrite par Emile Rostain en 1981. Seule la composition de l'adhésif a été modifiée [ROSTAIN, 1981].

### **La mise en œuvre du rentoilage telle qu'elle est enseignée à l'Institut national du patrimoine, département des restaurateurs, atelier peinture, en 2002**

L'objectif du rentoilage est de rétablir l'adhésion de la couche picturale, de rétablir la cohésion de la préparation et de renforcer la toile originale affaiblie par une nouvelle toile.

Lorsque l'on parle de rétablir l'adhésion de la couche picturale, il faut entendre refixer la matière en soulèvement sur son support. En revanche, rétablir la cohésion consiste à consolider la préparation devenue pulvérulente et cette altération est, en général, accompagnée de défauts d'adhésion. Cette opération est effectuée par le revers de la toile originale avec une colle d'origine animale, une colle de pâte ou de la cire/résine.

Une fois l'œuvre démontée de son châssis, la couche picturale est protégée par un cartonnage<sup>24</sup>. L'œuvre est retournée, fixée sur un fond par des bandes de tension et le revers de la toile est nettoyé<sup>25</sup>.

Après avoir assaini le revers de l'œuvre et réalisé le renfort des déchirures, la couche picturale est refixée et la préparation consolidée par une imprégnation de colle de peau. Une ou deux gazes sont collées à la colle de pâte sur la toile originale.

La toile de rentoilage est alors montée sur un bâti puis décatie deux fois tandis que la toile originale est détachée du fond, encollée, tout comme la nouvelle toile<sup>26</sup>. Les deux toiles sont ensuite mises en contact et maintenues par des krafts. Quelques heures plus tard (de 12 à plus de 24h selon les conditions climatiques), deux repassages se succèdent à travers le cartonnage de la face avec un fer chaud à 70°C. Enfin, lorsque l'adhésif a séché, l'ensemble est remonté sur un châssis.

La cire/résine est composée d'un mélange de cire d'abeille, de gomme Dammar et de résine élémi. L'avantage d'un rentoilage à la cire/résine réside dans le fait que l'adhésif ne contient pas d'eau. Dans le cas d'un rentoilage à la cire/résine, l'adhésif est appliqué chaud sur le revers de l'œuvre démontée et il est immédiatement suivi d'un repassage pour faire pénétrer le mélange.

L'adhésif n'est pas en phase aqueuse, le risque de rétraction de la toile et donc de transposition de la couche picturale est écarté. Par ailleurs, les microorganismes n'attaquent pas la cire/résine et lorsque l'œuvre est conservée dans un lieu humide, propice au développement fongique, ce type de rentoilage est préconisé.

En revanche, la tension de la toile sur son châssis est plus difficile. En outre, la cire/résine a tendance à modifier l'indice de réfraction des préparations rouges et l'aspect visuel de la couche picturale est alors modifié [MEHRA, 2002]<sup>27</sup>. En effet, la toile et la couche picturale sont totalement imprégnées de cire/résine et dans le cas d'une œuvre peinte sur une préparation fine, la cire risque d'assombrir le tableau [ROSTAIN, 1980].

Pour remédier aux inconvénients liés à l'utilisation de la colle de pâte ou de la cire/résine, les restaurateurs et les scientifiques, se sont tournés, dans les années 1930, vers les adhésifs synthétiques thermoplastiques, utilisés par l'industrie papetière ou l'industrie du textile. Ainsi, plus de cinquante années de recherches et de pratique ont permis de développer la technique du doublage.

En effet, comme en témoigne Emile Rostain<sup>28</sup>, dans son livre intitulé *Rentoilage et transposition de tableaux*, certaines œuvres sont particulièrement difficiles à rentoiler avec les techniques traditionnelles. Parmi celles-ci, l'auteur cite « dans l'ordre, celles de Sisley, Degas, Corot, Manet, Pissaro, Marie Cassatt, Berthe Morisot, Renoir, Monet et bien d'autres » [ROSTAIN, 1980].

### 3.2.3. Le doublage

Les archives françaises, conservées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France - C2RMF - indiquent que la technique du rentoilage à la colle était prédominante jusqu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle. Mais des recherches amorcées sur les adhésifs synthétiques, principalement les vinyliques et les acryliques, dans le domaine de l'industrie textile, papetière ou de l'aéronautique, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, ont ouvert aux restaurateurs de nouvelles perspectives.

Le rentoilage est peu à peu été supplanté par le doublage, une technique qui consiste à renforcer la toile originale affaiblie par une nouvelle toile collée avec une résine synthétique. Les colles vinyliques (Mowilith®, Alcamer®) ou acryliques (Plextol® B500®, Plexisol® P550®) ont été introduites dans le domaine de la restauration des peintures et les premières études furent menées aux Etats Unis. Elles furent relayées outre-Atlantique par celles du Musée national suisse à Zürich ou par celles du Laboratoire de recherche des musées de Hollande qui suscitèrent l'intérêt des professionnels français [CHEVALIER, 2007]. Ainsi, l'emploi des adhésifs vinyliques ou acryliques s'est-il développé aux Etats Unis et en Europe, dans les années 1970 -1980. En effet, en 1967, une toile de Reims, peinte au 15<sup>ème</sup> siècle, est rentoilée avec un adhésif vinylique. Toutes les informations collectées dans les archives du C2RMF et les témoignages des restaurateurs confirment l'emploi de plus en plus fréquent des résines synthétiques, à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle [VOLLE, CHEVALIER, 2006].

#### **Le doublage en France tel qu'il est enseigné à l'INP, en 2002<sup>29</sup>**

Lorsque le support toile peinte n'assure plus son rôle de maintien et que les matériaux sont sensibles à l'humidité ou que l'œuvre ne peut être cartonnée, un doublage s'impose. Chaque restaurateur possède sa propre mise en œuvre et le mode opératoire décrit est général. La toile originale, démontée de son châssis, est mise en extension sur un bâti avec des bandes de

tension. Dans le cas du doublage au Plextol® B500, l'intervention débute par l'application d'une solution de Plexisol® P550, sur le revers de la toile. Cette première étape permet de consolider la couche et de refixer l'interface située entre la couche picturale et la toile. En outre, la couche de Plexisol® P550 stabilise la toile et empêche le Plextol® B500 de pénétrer dans le textile original.

La toile de doublage en polyester est montée sur un bâti et encollée par plusieurs couches de Plextol® B500 dilué dans de l'eau. Une ou deux feuilles d'intissé, également en polyester, sont collées sur cette toile<sup>30</sup>. Enfin, plusieurs couches d'un mélange de Pextol®B500/Plextol® D360, 66/34, sont appliquées sur la surface poncée des intissés. Après leur séchage, les couches de Plextol® sont régénérées par l'action chimique d'un solvant (méthyle éthyle cétone) et les deux toiles sont mises en contact sur une table basse pression<sup>31</sup>.

Dans le cas d'une peinture sensible à tout type de solvant, il est possible de doubler l'œuvre avec un adhésif thermoplastique régénéré par la chaleur : le film de Beva® 371.

Le doublage est un collage de contact et l'adhésif thermoplastique ne pénètre pas dans les couches picturales. Les mises en œuvre que nous venons de présenter ne sont pas normalisées, les concentrations des adhésifs, la température ou la pression de la table basse pression varient d'un restaurateur à l'autre.

Les adhésifs synthétiques cités ont d'autres applications, ils peuvent également être utilisés pour résorber des déformations ou encore, consolider des déchirures.

L'utilisation de la Beva® 371 ou du Plextol® B500 ne peut s'expliquer sans remonter aux origines des adhésifs synthétiques. Inventés au début du 20<sup>ème</sup> siècle, ils furent introduits cinquante ans plus tard dans le domaine de la conservation restauration, après de nombreuses années d'étude en France comme dans d'autres pays.

### **3.3. Les adhésifs de rentoilage ou de doublage**

Les matériaux introduits à l'occasion d'une restauration du support toile sont de nature organique, tels que la colle de pâte (collagène et amidon) ou les adhésifs synthétiques de doublage (polymères vinyliques, acryliques) mais ils peuvent être de nature organique et minérale comme la céruse (blanc de plomb et huile). Comme leur vieillissement, comme celui des matériaux d'une peinture sur toile, est inéluctable, il est primordial de bien en connaître la composition pour comprendre la dégradation et ultérieurement pour en réaliser l'extraction.

#### **3.3.1. La colle de pâte et la céruse**

Les matériaux utilisés pour un rentoilage doivent répondre à la problématique posée par l'œuvre.

En effet, si la bonne conservation de l'œuvre nécessite que le rentoilage apporte une structure rigide, le restaurateur doit employer une toile serrée, un adhésif rigide et un châssis périmétrique. Si, au contraire, l'œuvre doit garder une structure élastique, le restaurateur doit utiliser une toile lâche, un adhésif souple et un châssis réglable.

Ainsi utilise-t-on au choix : de la colle de pâte ou de la céruse.

- **La colle de pâte**

Traditionnellement, le rentoilage français consiste à utiliser une toile de lin et de la colle de pâte.

La colle de pâte [ROSTAIN, 1980] est préparée sur la base d'un mélange de farine de froment<sup>32</sup>, de farine de seigle<sup>33</sup> et de colle de peau<sup>34</sup>. On ajoute un plastifiant comme de la térébenthine de Venise et un fongicide comme l'acide phénique.

La farine contient principalement, des glucides - de l'amidon, des pentosanes, de la cellulose et des sucres réducteurs -, quelques protéines - des albumines solubles dans l'eau, des globulines, des prolamines et des glutéines - et quelques lipides - de l'acide palmitique, de l'acide oléique, une forte proportion d'acide linoléique et de l'acide linoléique [TERRIS, 1996].

Les farines doivent être délayées dans l'eau froide jusqu'à obtention d'une pâte dont la consistance est celle de la pâte à crêpes. Cette pâte est ensuite cuite à feu doux pendant une heure et demie. La colle de peau en plaques, couverte d'eau, a gonflé pendant douze heures ; elle doit être ensuite dispersée en solution au bain marie puis additionnée au mélange de farines cuites. Enfin, le reste des ingrédients, antifongiques et plastifiants, peut être additionné [ROSTAIN, 1980].

Certaines recettes préconisent l'emploi d'autres plastifiants tels que le mucilage de graines de lin, la mélasse, le miel ou encore une résine vinylique comme l'Alcamer®<sup>35</sup>.

- **La céruse**

L'enduit de céruse, communément appelé « céruse » ou « maroufle » par les peintres, est destiné à plusieurs utilisations comme le marouflage d'une toile sur un mur, la pose de pièce de toile au revers des déchirures, l'enduction de revers, le rentoilage, la transposition ou encore, la préparation des toiles à peindre. En 1798, le célèbre restaurateur François-Toussaint Hacquin (1756-1832), invente un nouveau procédé de rentoilage basé sur l'utilisation d'une « maroufle au gras » composée de gomme élémi, de mastic en larmes, d'essence de térébenthine, d'huile d'œillette blanche et de blanc de céruse pulvérisé [PHILIPPE, 2006]. Au 19<sup>ème</sup> siècle, la céruse, composée de blanc de plomb et d'huile, a été employée pour maroufler ou pour rentoilier les peintures sur toile comme l'atteste J.F.L. Mérimée. Elle était appliquée en « couche bien égale sur la toile neuve et sur le tableau soit à l'aide d'une brosse ferme, soit à l'aide du couteau dont on se sert pour l'impression des toiles cirées » [MERIMEE, 1830].

Au 20<sup>ème</sup> siècle, Amédée Valley, artiste peintre, préconise l'emploi de blanc de céruse pour coller des pièces de toile sur une déchirure ou pour combler une lacune de toile. Le blanc de céruse « doit être mélangé avec un peu de siccatif en poudre et un peu de vernis, .... Si plus tard, on veut faire rentoilier le tableau, le blanc, devenu très dur, est presque impossible à enlever, même avec les meilleurs papiers de verre » [VALLEY, 1941]. Enfin, une recette de mordant huileux est fournie par Daniel Jacquier dans son *Manuel et Formulaire général de la peinture d'art*. Il s'agit de mélanger de l'huile de lin épaissie par cuisson, du blanc de céruse et du minium fin. Le mordant est alors appliqué sur la toile de rentoilage comme sur le revers

de la toile originale avant que les deux toiles ne soient mises en contact pour le collage [JACQUIER, 1991].

Cependant, en vieillissant, la céruse durcit et impose des contraintes mécaniques au revers des toiles originales, provoquant des déformations et pouvant dégrader les fibres textiles.

Il faut alors l'enlever. Pour cela les restaurateurs ont recours à l'emploi de solvants chimiques nocifs pour la santé et l'environnement comme pour les œuvres. Le scalpel leur permet de racler la zone ramollie par le solvant mais il abîme les matériaux originaux (toile, matière picturale) (Cf. p. 48).

## Les résines vinyliques

L'acétate de polyvinyle - PVAc

**Synonymes d'acétate de vinyle :** ester vinylique d'acide acétique, 1-A-cétoxyéthylène, 2,4-diocyanatotoluène, vinyl-A-monomère, VAc, VyAc

**Synonymes d'acétate de polyvinyle :** homopolymère ester éthényle d'acide acétique, PVA et PVAc, Poly(acétate de vinyle)

## Historique

En 1912, le chimiste allemand Fritz Klatter (1880-1934) (Figure 14) découvre que lorsqu'il fait réagir, sous forme liquide, de l'acétylène avec de l'acide acétique en présence de sulfure de mercure, il obtient un liquide volatil, l'acétate de vinyle<sup>36</sup>. Ce liquide devient solide en polymérisant et produit des films transparents. Le liquide peut être employé comme adhésif alors que lorsqu'il est appliqué sur d'autres matériaux, il peut former une couche transparente protectrice. Les premières commercialisations de l'acétate de polyvinyle se sont développées entre 1925 et 1930 [BOST, 1992].



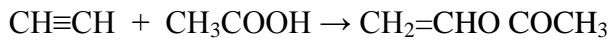
Figure 14 : Fritz Klatter, 1910

Mais la production industrielle de l'acétate de polyvinyle ne prend son véritable essor qu'après 1937, date à laquelle la société I.G Farben le commercialise sous plusieurs formes : en solution pour les adhésifs thermocollants et en émulsion pour les liants des peintures<sup>37</sup>. Dans les années vingt, le procédé de fabrication est amélioré et la polymérisation ne se fait plus par voie liquide mais par voie gazeuse. Ce nouveau procédé permet d'augmenter la production allemande qui atteint 12 millions de kilos par an dans les années quarante<sup>38</sup>. Toujours en 1937, l'entreprise américaine Monsanto, fort intéressée par la possibilité de fabriquer des verres sécurit pour l'industrie automobile, commercialise le PVAc aux Etats Unis. La production de PVAc ne cesse d'augmenter et passe de 110 millions de kilos à 1 milliard de kilos entre 1960 et 1979, pour atteindre 1,5 milliard de kilos au milieu des années 1990.

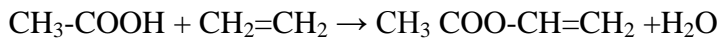
## La fabrication du PVAc

Deux procédés de fabrication sont envisageables pour synthétiser le monomère « acétate de vinyle » :

- Réaction de l'acide acétique sur l'acétylène, en présence d'un sel de zinc, de cadmium ou de mercure. On obtient ainsi un ester d'énol sous forme liquide et incolore [FONTANILLE, GNANOU, 2002].



- On fait réagir de l'acide acétique sur l'éthylène en présence d'oxyde d'antimoine



Le liquide obtenu est instable et tend à polymériser instantanément [BOST, 1992].

A partir du monomère, on procède à la polymérisation par voie radicalaire réalisée en solution, en émulsion ou sous forme solide.

La **polymérisation en solution** permet d'obtenir des acétates de polyvinyle de masse moléculaire comprise entre 10 000 et 30 000. Lorsque le solvant s'évapore, la résine sèche « pour former des films continus incolores et brillants d'acétate de polyvinyle » [GRANDOU, PASTOUR, 1966].

La **polymérisation en masse** s'effectue sur le monomère, en présence de chaleur et de radicaux libres initiateurs de la réaction. On obtient un polymère sous forme solide et de masse moléculaire élevée pouvant avoisiner 800 000.

Enfin, la **polymérisation en émulsion** aqueuse est pratiquée sur le monomère émulsifié dans l'eau. On obtient de fines particules d'acétate de polyvinyle (de l'ordre du micron) en dispersion dans l'eau. Ce type de polymérisation est contrôlé, et il permet de synthétiser des polymères de masses moléculaires différentes.

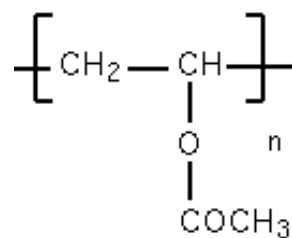


Figure 15 : n monomères d'acétate de vinyle assemblés pour former un polymère.

Des plastifiants tels que le tricrésylphosphate ou un ester phtalique sont ajoutés à l'acétate de polyvinyle, afin d'assouplir le film formé après évaporation de l'eau [BOST, 1992]. L'acétate de polyvinyle, commercialisé en poudre, est obtenu après séchage, sous vide poussé, de l'émulsion. Le polymère solide, incolore et transparent, se dissout dans certains alcools, les cétones, les hydrocarbures aromatiques ou certains hydrocarbures chlorés<sup>39</sup>. En revanche, il est insoluble dans les huiles, les hydrocarbures aliphatiques, le xylène, l'éther ou l'essence de térébenthine [BOST, 1992].



## Applications

Les **acétates de polyvinyle en solution** sont davantage destinés à la fabrication de vernis de substitution de l'huile de lin, pour le bois. Ils entrent dans la composition de colles pour métaux ou sont ajoutés à la nitrocellulose pour augmenter sa dureté et sa résistance à l'eau [BOST, 1992].

Mais la plus importante partie de la production de ces solutions est utilisée pour la fabrication de l'alcool polyvinylique développée ci après.

Les **acétates de polyvinyle vendus en émulsion** représentent la majeure partie de la production. Ils sont désormais utilisés comme liant pour les peintures à l'eau et les encres. Le PVAc est employé dans de nombreux domaines car il présente une bonne adhérence sur « la cellulose, le bois, le verre, les métaux, les charges minérales et sur les polymères contenant des groupements polaires » [FONTANILLE, GNANOU, 2002]. L'industrie papetière l'utilise pour coucher et imperméabiliser les papiers et les cartons. Dans l'industrie textile, il sert de liant aux fibres synthétiques lors de la fabrication des non-tissés, de liant pour les feutres, d'empesage pour le linge ; il est employé pour les enductions pigmentaires, le contre-collage et le thermocollage.

La grande diversité des applications favorise ainsi l'augmentation de sa production tout comme sa commercialisation par différentes entreprises.

En effet, le *Traité général de la fabrication des colles des glutinants et matières d'apprêts* publié en 1949 et écrit par le Dr Maurice de Keghel, mentionne l'existence d'environ 300 variétés de colles synthétiques [KEGHEL, 1949]. L'auteur fait référence à la fabrication des acétates de polyvinyle et cite quelques marques comme : Rhodopas®, Mowilith®, Novyl®, Gelva® et Vinnapas® de chez Wacker Chemie [KEGHEL, 1949].

Par ailleurs, le 13 juillet 1936, l'allemand Egon Eloïd, dépose un brevet pour l'amélioration de l'empesage des vêtements en lin<sup>40</sup>. Il préconise l'utilisation de trois mélanges à base d'acétates de polyvinyle dont les Mowilith® H et N, les Vinnapas® B60, U10 et B17 de chez Wacker Chemie auxquels il ajoute des plastifiants comme le tricrésylphthalate ou la cyclohexanone.

Une des premières mentions, concernant l'utilisation du PVAc dans le domaine de la conservation-restauration, est publiée en 1932, dans *Mouseion*. En effet, George Stout, Directeur du Laboratoire de Recherche du Fogg Art Museum à l'Université d'Harvard de Cambridge aux Etats-Unis et son collègue Rutherford Gettens, publient un article sur leur méthode de consolidation d'un fragment de peinture murale orientale, représentant un Bouddha assis de la période Ming ou Tching [STOUT, GETTENS, 1932]. Les auteurs préconisent l'utilisation d'un PVAc commercialisé par Carbide and Carbon Chemicals Corporation à New York, sous la marque Vinylite® A, pour consolider les matériaux constitutifs de la peinture tout comme pour la monter sur un nouveau support rigide [STOUT, GETTENS, 1932].

Il est intéressant de noter que les auteurs ont été conseillés par M.E.W. Reid [STOUT et al., 1932], de la Carbide and Carbon Chemicals Corporation, qui leur a indiqué que la Vinylite® A était une résine en solution [STOUT, GETTENS, 1932]. L'année suivante, George Stout

compare l'adhérence, le pouvoir collant, la flexibilité, la solubilité, la stabilité aux microorganismes et l'absence de coloration de différentes colles dont la Vinylite® A, dans le cadre d'une recherche sur les adhésifs de rentoilage. Cette étude, publiée dans *Technical studies in the field of fine arts*, en 1933, est à notre connaissance la première mention d'un PVAc utilisé pour le rentoilage des peintures sur toile [STOUT, GETTENS, 1932].

L'acétate de polyvinyle serait donc le premier adhésif synthétique employé dans le domaine de la conservation-restauration de tableaux. Par ailleurs, dans un chapitre consacré aux adhésifs pour le rentoilage des tableaux, les auteurs de l'ouvrage collectif *Manuel on the conservation of paintings*, publié en 1940, indiquent que l'acétate de polyvinyle pourrait être utilisé mais que sa récente fabrication ne permet pas aux auteurs de le recommander<sup>41</sup>.

Au cours des années cinquante, les acétates de polyvinyliques, fréquemment employés en France, dans le domaine de la conservation-restauration sont commercialisés par la société française Rhône Poulenc sous la marque Rhodopas® BB, B, M, H, HH, HV1 et HV2, ceux vendus par la société Hoechst, la Mowilith® DM5 et DMC2 et le Ponal®, commercialisé par Henkel. Force est de constater qu'il s'agit des mêmes marques que celles employées pour l'empesage des vêtements en lin par l'allemand Egon Eloïd. D'autres marques d'acétates de polyvinyle, susceptibles d'avoir été employées en conservation-restauration doivent être citées : AYAA®, AYAFa®, AYAC®, Vinac®B15, Elmer's Glue all®, VR 200®, le Synresyl®, Mowilith®30, Planatol®BB superior, Vinamul®9910 ou Texicote® [BAER et al, 1975].

- **L'alcool polyvinylique**

**Synonymes :** éthénol homopolymère, poly(vinyle alcool), PVA(OH) ou PVAI

### Historique

Contrairement à l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique n'est pas obtenu par polymérisation de son monomère mais par saponification de l'acétate de polyvinyle. En effet, Herrmann et Haehnel découvrent ce polymère en versant un alcalin sur du PVAc [SCHAEFGEN, FLORY, 1948]. Ils obtiennent alors le PVAI (Figure 16) et déposent le brevet de leur invention en Allemagne le 20 juillet 1924<sup>42</sup>.

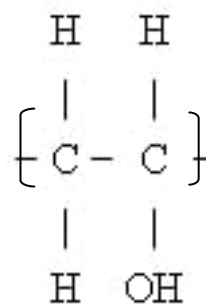


Figure 16 : unité du polymère

### Fabrication

La saponification du PVAc est, en général, réalisée avec de la soude en solution aqueuse. Cette solution est versée sur l'acétate de polyvinyle en poudre, en solution ou en émulsion dans l'eau. Cependant, une grande quantité d'acétate de sodium se forme et ce composé est difficile à éliminer de la solution obtenue. L'hydrolyse acide du PVAc engendre également la formation d'alcool polyvinylique. Il s'agit de verser de l'acide chlorhydrique ou sulfurique sur le PVAc, déjà en solution dans un mélange de solvants (méthanol/acétate de méthyle),

incompatible avec le PVAI. En se formant, le PVAI précipite au fond de la solution, il peut ensuite être récupéré par centrifugation.

Le degré de polymérisation du PVAI dépend de celui du polymère de départ. Si la réaction d'hydrolyse est stoppée avant terme, l'alcool polyvinylique présente encore des radicaux acétates non substitués par des radicaux hydroxyles. Plus les groupes hydroxyles sont nombreux, plus le taux d'hydrolyse est élevé et plus le polymère est soluble dans l'eau. Le degré de substitution peut également s'exprimer par l'indice d'ester qui représente le nombre de grammes de potasse qu'il a fallu utiliser pour saponifier totalement 1 gramme d'alcool polyvinylique [BOST, 1992].

Ainsi, la présence de nombreux radicaux hydroxyles sur les chaînes de l'alcool polyvinylique le rendent soluble dans l'eau ou dans les solvants fortement polaires comme le glycérol. En revanche, il est insoluble dans la plupart des solvants organiques, dans le méthanol et dans l'éthanol.

### **Applications**

Les alcools polyvinyliques sont, en France, vendus sous la marque Rhodoviol de chez Rhône Poulenc et Alvyll® mais on peut également se procurer des produits allemands commercialisés par la société Wacker Chemie sous l'appellation Polyviol® ou Vinarol® et Mowiol® par Hoechst ; Vinarolo® en Italie, Vinalak® en Angleterre et Elvanol® par Du Pont de Nemours aux USA [GRANDOU, PASTOUR, 1966].

Les alcools polyvinyliques sont destinés à l'encollage ou à l'apprêtage des textiles tissés, quelle que soit la nature de la fibre. Ils donnent « une excellente protection aux fibres pendant l'opération de tissage et de tricotage...l'encollage s'élimine facilement à l'eau » [BOST, 1992]. Utilisés comme apprêts, ils améliorent la résistance à la traction des fils et leur confère une meilleure flexibilité. Les alcools polyvinyliques entrent dans la formulation de colles à bois pour le montage ou le placage et de colles pour papiers ou cartons, souvent en mélange avec une émulsion d'acétate de polyvinyle pour servir de support aux azurants optiques de l'industrie papetière [PETIT, ROIRE, VALOT, 1999]. Le PVAI sert d'adhésif pour la fabrication des verres sécurit stratifiés de l'industrie automobile ou du bâtiment et, associé à certains dérivés cellulosiques, il constitue le liant de certaines peintures fines comme des gouaches. Bien d'autres polymères dérivant de l'acétate de vinyle ont des applications dans l'industrie moderne<sup>43</sup>. En effet, le PVAI est transformé chimiquement pour synthétiser des acétals polyvinyliques (formal polyvinylique, acétal polyvinylique et butyral polyvinylique) [BOST, 1992].

### 3.3.3 Les adhésifs acryliques

Les acryliques et les méthacryliques

L'acide acrylique :



L'acide méthacrylique :



Figure 17: Otto Hass et Otto Rohm

**Synonymes** : résines thermoplastiques, polymères d'esters acryliques

#### Historique

La première synthèse de l'acide acrylique est réalisée en 1843<sup>44</sup> et en 1880, l'allemand Kahlbaum (1853-1905) fabrique une bouteille transparente avec du **poly(acrylate de méthyle)**<sup>45</sup>. La polymérisation des esters d'acrylique comme l'éthyl acrylate et le méthyl acrylate, est connue depuis les années 1890. La compagnie *Kahlbaum GmbH* ne parvient pas à commercialiser cette découverte, et est rapidement regroupée avec la société pharmaceutique *Chemische Fabrik auf Actien* pour former le groupe *Schering AG*.

Il faut attendre 1901, pour que le chimiste allemand Otto Rohm parvienne à maîtriser la synthèse des polymères des acides acryliques<sup>46</sup>. En 1907, Otto Rohm et Otto Haas (Figure 17) s'associent pour fonder la société *Rohm & Haas* à Esslingen, transférée à Darmstadt en 1909<sup>47</sup>. Ils déposent le brevet sur l'utilisation des acides polyacryliques dans l'industrie des peintures, en 1915. Cependant, la production des polymères acryliques ne prend pas son essor avant 1927, date à laquelle la société commercialise le **poly(acrylate de méthyle)** vendu sous les marques : Acryloid®, Plexigum® et Plexiglas®<sup>48</sup>.

Les applications industrielles sont nombreuses et les entreprises multiplient leurs efforts pour développer la synthèse de polyacrylates de plus en plus spécifiques. Vers 1929, l'entreprise anglaise ICI Ltd mène une des plus importantes recherches sur les propriétés des acryliques et parvient à mettre au point un procédé de fabrication du **polyméthyl méthacrylate, PMMA**<sup>49</sup>. Le brevet sur la synthèse du PMMA est déposé en 1931 par Rowland Hill, ingénieur au laboratoire du British Dyestuffs Corporation, une filiale de l'entreprise ICI située à Blackey<sup>50</sup>. En outre, John Crawford, ingénieur dans un autre laboratoire de l'ICI, met au point le procédé de fabrication industrielle du méthacrylate de méthyle et en dépose le brevet le 12 août 1932<sup>51</sup>.

Au même moment, la société Rohm & Haas synthétise, en 1934, la première émulsion acrylique stable en laboratoire, qui ne sera pas commercialisée avant les années cinquante. La société Rohm and Haas dépose un grand nombre de brevets sur les procédés de fabrication industrielle ou sur la fabrication d'objets en acrylique comme celui des instruments de musique en polyacrylate de méthyle<sup>52</sup>.

## Synthèse de l'acide acrylique

Les polymères acryliques dérivent principalement des acides acryliques ou méthacryliques et constituent une vaste famille d'adhésifs thermoplastiques.

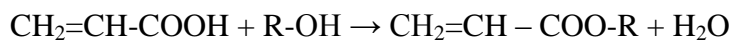
Leur synthèse est facilement obtenue par estérification de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique mais elle est fortement endothermique et d'autres méthodes ont été élaborées pour la production industrielle<sup>53</sup>. Nous ne décrivons cependant que la réaction la plus simple : l'estérification.

Synthétiser l'acide acrylique est nécessaire pour le transformer en acrylate par estérification.

L'acide acrylique est obtenu par oxydation catalytique du propène, et l'acide méthacrylique, par oxydation catalytique de l'isobutène. La polymérisation de ces deux monomères, amorcée par des radicaux libres, se pratique en masse, en solution aqueuse ou émulsion. La présence de fonctions carboxyliques sur les polymères leur confère une certaine sensibilité au pH mais leur assure des liaisons fortes avec les surfaces polaires. Par ailleurs, ils sont hydrosolubles et réticulent lors de l'évaporation de l'eau. Cependant, l'hydrophilie de l'acide acrylique favorise la rétention d'un faible pourcentage d'eau et il conserve toujours une petite quantité de molécules d'eau fixées sur son réseau macromoléculaire. Pour cette raison, l'acide polyacrylique est utilisé comme agent épaississant dans les solutions aqueuses, agent de suspension et de dispersion, floculant et est ajouté dans certaines compositions d'adhésifs [FONTANILLE, GNANOU, 2002].

## Synthèse des esters d'acrylique

L'acrylate est un ester, obtenu à partir de la réaction d'estérification entre un acide acrylique et un alcool.



Si R est un groupe méthyle, l'alcool est le méthanol, l'ester obtenu est l'acrylate de méthyle

Si R est un groupe éthyle, l'alcool est de l'éthanol, l'ester obtenu est le méthacrylate de méthyle

Parmi les adhésifs mentionnés dans les publications, nous présenterons dix exemples de synthèse de polymères acryliques.

### Ex 1 : Acrylate de méthyle – Poly(acrylate de méthyle) ou PMA

Il est synthétisé en faisant réagir du méthanol avec de l'acide acrylique, on obtient l'acrylate de méthyle. La polymérisation est de type radicalaire et amorcée par des peroxydes<sup>54</sup> ou par une oxydo-réduction [FONTANILLE, GNANOU, 2002].

Le polymère résultant est le **Poly(acrylate de méthyle)**, soluble dans les esters, les cétones, les alcools à chaîne courte, les hydrocarbures halogénés et les acides carboxyliques. En revanche, il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et dans les aromatiques. Le film obtenu après évaporation du solvant est dur et cassant [FONTANILLE, GNANOU, 2002]<sup>55</sup>.

- L'Acryloïd® C-10LV est composé de PMA

## **Ex 2 : Acrylate de butyle ou BA – Poly(acrylate de butyle)**

Obtenu en faisant réagir du butanol avec de l'acide acrylique, on obtient l'acrylate de butyle. Le polymère résultant est le polyacrylate de butyle. Le film résultant est souple, poisseux et soluble dans l'essence.

Les résines correspondantes sont commercialisées sous les marques :

- L'adhésif Lascaux® 498 20X, épaissi par 20 % de xylène et vendu en dispersion aqueuse à 32 % d'extrait sec
- L'adhésif Lascaux ®498 HV, épaissi par du poly(acrylate de méthyle) et vendu en dispersion aqueuse à 40 % d'extrait sec
- L'adhésif Lascaux ®360 HV, épaissi par du poly(acrylate de méthyle) et vendu en dispersion aqueuse à 48 % d'extrait sec
- Rhoplex® N580 et Rhoplex® PS-83D

## **Ex 3 : Méthacrylate de méthyle – Poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA**

En faisant réagir du méthanol avec de l'acide méthacrylique, on obtient le méthacrylate de méthyle, un liquide sirupeux et incolore, soluble uniquement dans l'acétone et dans la méthyle éthyle cétone. La synthèse du PMMA est de deux types, en émulsion ou par coulée. La polymérisation dite 'par coulée' consiste à verser le monomère MMA dans un moule en verre placé en étuve à 120°C. Le produit résultant de la polymérisation se présente en plaques, il s'agit du Plexiglass®. En revanche, lors de la polymérisation en émulsion, la réaction est initiée par un catalyseur, le persulfate de potasse ou l'eau oxygénée, en présence d'azote et à 90°C. La résine obtenue possède un poids moléculaire faible et le squelette carboné est relativement court, il s'agit du **poly(méthacrylate de méthyle)**. Le film obtenu après évaporation du solvant est dur, fragile et insoluble dans l'essence de pétrole.

## **Ex 4 : Méthacrylate de butyle ou BMA – Poly(méthacrylate de butyle)**

En faisant réagir du butanol avec de l'acide méthacrylique, on obtient le méthacrylate de butyle. Le polymère résultant est le polyméthacrylate de butyle. Le film obtenu après évaporation du solvant est semi-dur, élastique et soluble dans l'essence.

Les résines correspondantes sont commercialisées sous les marques :

- Le Plexisol® P550, utilisée pour consolider le support toile d'une œuvre, conditionnée à 40 % dans de l'essence F et commercialisé par la société Rohm and Haas.
- Le Bedacryl® 122X, est un méthacrylate de butyle conditionné à 40% d'extrait sec dans du xylène.
- L'adhésif Lascaux® P550-40 TB, vendu en solution dans l'essence E à 40 % d'extrait sec
- L'adhésif Lascaux® P550-35 Mate, vendu en solution dans du White spirit/n-butanol à 35 % d'extrait sec, maté avec de l'acide silicique pyrogène
- Acryloid® F-10
- Elvacite® 2044
- Acrysol® WS24

Le PBMA produit par l'URSS, utilisé en 1975 et depuis 25 ans, à 10 % dans un mélange d'éthanol et de xylène [GERASSIMOVA et al, 1975].

**Ex 5 : Méthacrylate d'éthyle ou EMA – Poly(méthacrylate d'éthyle)**

En faisant réagir de l'éthanol avec de l'acide méthacrylique, on obtient le méthacrylate d'éthyle. Le polymère résultant est le polyméthacrylate d'éthyle.

- L'adhésif Lascaux® 742-33 A, vendu en solution dans un mélange 7/1 d'éthanol/éthyle glycol à 33 % d'extrait sec
- Elvacite® 2028
- Elvacite® 2043

**Ex 6 : Copolymère d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle ou EA/MA, Ethyl Acrylate/ Méthyle Acrylate<sup>56</sup>**

- Le Paraloid® B72, conditionné en granules et commercialisé par Rohm and Haas.
- Le Texicryl® 13-002 commercialisé par la société Scott Bader

**Ex 7 : Copolymère de polyméthacrylate de méthyle et polyméthacrylate de butyle ou MMA/BMA, Méthyle Méthacrylate/Butyl Méthacrylate**

- Paraloid® B66, commercialisé par Rohm and Haas.
- Paraloid® B99, commercialisé par Rohm and Haas.
- Elvacite® 2013

**Ex 8 : Mélange d'acrylate d'éthyle, de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate d'éthyle, EA/MMA/EMA pour confectionner le polymère**

- Le Primal ®AC 33 ou le Rhoplex® AC-33, dispersion aqueuse contenant 46,5 % d'extrait sec et commercialisé par Rohm and Haas

**Ex 9 : Acrylate d'isobutyle ou IBA<sup>57</sup> pour former le polymère poly(acrylate d'isobutyle)**

- Le Paraloid® B67, dispersion aqueuse commercialisée par Rohm and Haas
- Elvacite® 2045
- Elvacite® 2046

**Ex 10 : Acrylate d'éthyle et méthacrylate de méthyle, EA/MMA pour former le copolymère**

- Plectol® B500
- Rhoplex AC33, AC234, AC22, AC634, B60A et MV1

**Utilisations**

Dans le domaine de la conservation-restauration, les acryliques sont utilisés lors de nombreuses interventions. En effet, ils servent d'adhésif de refixage ou de consolidant pour la couche picturale. En restauration du support toile, on les retrouve dans la liste des adhésifs de

doublage. Alors que pour les interventions sur la couche picturale, ils sont employés pour lier les couleurs de retouche et entrent dans la composition de certains vernis.

Nous venons de le voir, qu'il s'agisse des vinyliques ou des acryliques, une multitude de marques sont disponibles sur le marché et il est fort tentant de détourner un adhésif de son champ d'application initial pour l'adapter aux besoins de la restauration. Ainsi, restaurateurs et scientifiques ont-ils, pendant plus d'un demi siècle, testé ces adhésifs en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, pour pallier aux inconvénients de la céruse ou de la colle de pâte. Les études sur les résines synthétiques menées dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, n'ont que très peu concerné leur dégradation au sein des matériaux d'une peinture. Le vieillissement artificiel sur lequel les scientifiques se sont appuyés pour émettre leurs conclusions n'était que peu représentatif du vieillissement naturel au sein des matériaux du patrimoine. Par ailleurs, les restaurateurs ne possèdent pas forcément de compétences en chimie et leur objectif, dans l'instant de la restauration, s'attache davantage à la notion d'efficacité.



## 4. Un acte particulier : la dérestauration des œuvres rentoilées ou doublées

Les matériaux organiques vieillissent, ils ne remplissent plus le rôle qui leur fut attribué lors de leur application sur une œuvre. Les adhésifs de rentoilage ou de doublage qui se sont altérés n'assurent plus le collage entre la toile originale et la toile de rentoilage. Par ailleurs, nous l'avons souligné, la dégradation du polymère génère des polluants acides qui altèrent la cellulose des fibres de la toile originale. Ainsi, le doublage ou le rentoilage doivent faire l'objet d'une dérestauration (Figure 18). Selon les conditions environnementales de conservation, un rentoilage à la colle de pâte se dégrade en 100 à 150 ans tandis qu'un doublage est à reprendre au bout de 30 à 50 ans.

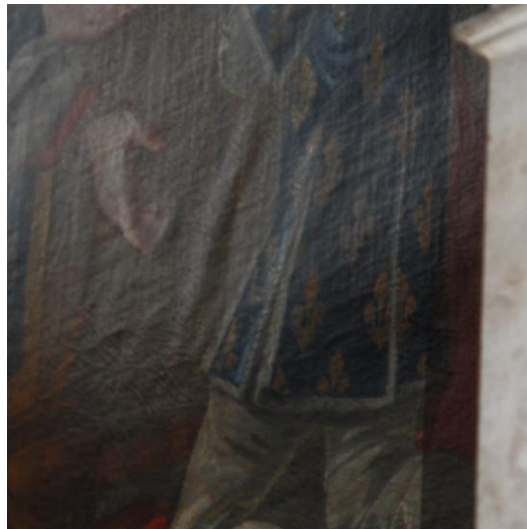


Figure 18 : effets de la dégradation de l'adhésif : cloque de rentoilage

### 4.1. La dégradation des rentoilages

La reprise d'un rentoilage s'impose dès que la toile de rentoilage et la toile originale se sont désolidarisées, la colle de pâte ou la céruse s'est dégradée et n'assure plus son rôle d'adhésif. La perte des propriétés de l'adhésif est étroitement liée aux conditions de conservation de la peinture rentoilée ou à la qualité du rentoilage. Une colle soumise à des variations de température et d'humidité sera le siège de transformations moléculaires récurrentes. Par ailleurs, si la mise en œuvre du rentoilage n'est pas optimale, la colle de pâte peut être de mauvaise qualité (pas assez cuite par exemple) et le siège d'attaques biologiques ou de réactions chimiques préférentielles.

**La colle de pâte** est composée de matériaux organiques, principalement de l'amidon et du collagène. Le vieillissement a été étudié dans le cadre d'une expérimentation (Cf. p 112) sur le vieillissement des adhésifs de rentoilage/doublage, et l'étude montre que la colle de pâte s'acidifie (analyses en FTIR, DTG, DSC). En outre, un phénomène d'oxydation des fibres de cellulose, constitutives de la toile, provoque la réduction des propriétés mécaniques du textile.

Par ailleurs, des mesures de colorimétrie ont permis de quantifier les variations chromatiques observées sur la toile et sur les adhésifs pendant le vieillissement (Cf. partie expérimentale p.116). D'une manière générale, une variation de la couleur indique qu'une réaction chimique

s'est produite au cœur du film de polymère, nous laissant supposer que l'intensité de la modification chromatique est due à l'avancement des réactions chimiques. Sachant que la colle de pâte pénètre les interstices du tissage de la toile ou à travers les craquelures, la modification colorimétrique peut représenter un inconvénient pour certaines œuvres, notamment celles dont la couche préparatoire blanche est fine ou celles qui présentent des zones laissées en réserve par l'artiste.

Concernant **la céruse**, nous n'étions pas en mesure de réaliser une étude sur le vieillissement d'échantillons de toile enduits de cette colle. La céruse est composée de blanc de plomb et d'huile dont le vieillissement est chimiquement complexe, il dépend essentiellement du vieillissement de l'huile employée par le rentoilier. Plusieurs recherches montrent cependant que l'huile de lin, liant pictural ou liant des couches préparatoires, est responsable d'altérations caractéristiques. D'une part, la couleur de la toile subit une variation importante et d'autre part, un affaiblissement de la résistance mécanique des fils est avéré. Le phénomène identifié est une dépolymérisation acide de la cellulose constitutive des fibres de la toile [SEVESA et al, 2000]

#### **4.2. La dégradation des doublages**

Plusieurs exemples d'œuvres traitées dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle présentent aujourd'hui des défauts d'adhérence ou de cohésion, les témoignages des restaurateurs et les recherches réalisées sur le vieillissement des adhésifs synthétiques indiquent que de nombreuses œuvres, traitées dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, doivent et devront être dé-restaurées puis re-restaurées au 21<sup>ème</sup> siècle. Elles contiennent, au cœur de leur composition matérielle, une accumulation de matériaux synthétiques dont nous ne connaissons pas réellement le devenir mais qui se dégradent sous l'effet de différents facteurs environnementaux comme la lumière [SIONKOWSKA et al, 2009], l'humidité et la température.

Les sources scientifiques montrent que les polymères vinyliques possèdent de nombreux inconvénients dus à leur faible stabilité physico-chimique au cours de leur vieillissement naturel. Les vinyliques subissent plusieurs réactions de dégradation qui provoquent des dommages aux surfaces comme aux interfaces des peintures, en libérant des produits de dégradation comme de l'acide acétique [CHEVALIER et al, 2008].

L'expérience menée sur le vieillissement des principaux adhésifs employés en France à la fin du 20<sup>ème</sup> ou au début du 21<sup>ème</sup> siècle, confirme les informations collectées dans les sources scientifiques et met en exergue les dégâts occasionnés sur les fibres de la toile originale. Le principal problème dû au vieillissement est la perte sensible de leur solubilité dans des solvants organiques, ce qui catalyse la dégradation de la couche de peinture en entraînant, entre autres, son imperméabilisation. Les réactions thermiques et photochimiques conduisent à une dépolymérisation et à des réactions en chaîne, ayant pour résultat un jaunissement, des contraintes mécaniques sur les couches de peinture, la formation de micro fractures, et une dégradation irréversible des propriétés physiques et chimiques de l'interface entre l'œuvre et son environnement [CARRETI et al, 2005]. Ainsi, la présence d'acétate de polyvinyle, au cœur des matériaux de l'œuvre comme au fond des craquelures de la matière picturale, entraînera, si ce n'est déjà le cas, des dégradations irrémédiables d'ordre structurel.

Afin de mieux comprendre l'impact de la dégradation des adhésifs sur les matériaux originaux, les résines synthétiques couramment utilisées par les restaurateurs français ont fait l'objet d'une expérimentation présentée p.121. Les conclusions sont présentées ci-après brièvement.

### **Incidence de la Beva® film**

Le vieillissement de la Beva® film produit des composés acides et oxydants responsables d'une attaque des fibres de cellulose. Cependant, dans les conditions expérimentales choisies, la dégradation de la Beva® est sensiblement inférieure à celle la colle de pâte. La dégradation produite par les cycles variables d'humidité relative et de température (HR/T) sur une toile vierge d'adhésif présente les mêmes résultats que sur les fibres couvertes de Beva® même si le mécanisme de dégradation est différent. En effet, une fibre recouverte d'un film de colle n'est pas exposée directement à l'oxygène et à la vapeur d'eau, les réactions qui se déroulent à l'interface fibre-colle sont différents de celles à l'interface fibre-air.

### **Incidence des Mowilith® (acétates de polyvinyle) : Mowilith® DM5 et Mowilith® DMC2**

Les résultats obtenus pour la Mowilith® DM5 et la DMC2 sont similaires. Le premier effet observé apparaît avant le vieillissement, il est dû à la présence d'acidité sur la toile. Les émulsions de Mowilith® ont un pH acide compris entre 4 et 5. L'acidité des émulsions provoque la pyrolyse de la cellulose. Après le vieillissement artificiel, le phénomène s'amplifie, dû à l'émission d'acide acétique, lors du vieillissement des résines vinyliques. En comparant les résultats obtenus avec la Beva® film, il est certain que les Mowilith® dégradent davantage les fibres de la toile.

### **Incidence du Plextol® B500 (un copolymère d'acrylate d'éthyle (60%) et de méthacrylate de méthyle (40%)) et du Plexisol® P550 (une solution de poly(méthacrylate de butyle))**

Des études sur différents acrylates ont montré que les méthacrylates sont plus sensibles à la dépolymérisation (le plus résistant est le PMMA), alors que les acrylates sont plus sensibles à la réticulation [BORGIOLO et al., 2007]. Dans le cadre de l'expérience, la toile traitée avec le Plexisol®, subit une altération comparable à celle observée avec la Beva® film. La dégradation est certainement liée à la formation de fonctions acides et à la perte d'acide méthacrylique.

## **4.3 Procédés employés pour éliminer les adhésifs dégradés**

### **Dégagement traditionnel**

L'intervention débute par la protection de la couche picturale, l'arrachage de la toile de rentoilage ou la dépose du support rigide. Elle se poursuit par l'élimination mécanique ou chimique de la colle (Figure 19). Dans le cas d'une colle de céruse, l'opération consiste en une rupture des liaisons moléculaires entre le blanc de plomb et l'huile à l'aide d'un décapant

chimique (comme le Nitromors®) puis, la zone ramollie est alors éliminée avec une lame (scalpel ou tout autre outil tranchant).



Figure 19 : démontage d'un rentoilage, revers d'une œuvre peinte par PINI, 16<sup>ème</sup> siècle, *Planche d'herbier*, huile sur toile, Musée des Arts Décoratifs, Paris, ©A. Chevalier

Le procédé d'élimination de la colle de pâte est assez proche puisqu'il consiste en l'élimination avec une lame de la colle de pâte après qu'elle ait été ramollie avec de l'eau ou avec un dérivé cellulosique en gel.

Concernant les adhésifs synthétiques, leur solubilisation est effectuée avec des solvants polaires comme l'éthanol ou l'acétone, voire de l'acétate d'éthyle ou autre. La résine solubilisée est ensuite raclée avec une lame de scalpel ou tout autre outil tranchant.

Notons que « la réversibilité d'une intervention implique également que ce qui a été fait puisse être défait sans dommage pour le bien culturel » [BERTHOLON, 2007]. L'emploi d'une lame tranchante, pour racler les adhésifs ramollis par le solvant implique que les fibres de la toile soient éliminées par la lame. Par ailleurs, la solubilité d'un adhésif synthétique est parfois très proche de celle de la couche picturale, surtout lorsque l'œuvre doublée a été peinte avec un liant acrylique ou vinylique. La diffusion du solvant, à travers les matériaux originaux, peut provoquer des dommages irréversibles au cœur du liant pictural [CHEVALIER, 2006]. Les solvants employés : la méthyle-éthyle-cétone ou l'acétate d'éthyle, sont par ailleurs toxiques pour les restaurateurs comme pour l'environnement.

## Deuxième partie : Problématique scientifique et hypothèses

### 1. Approche critique des outils et procédés actuels

« Cette déontologie [celle de la conservation-restauration] repose sur l'objectif de conserver l'intégrité/authenticité des biens culturels et d'assurer dans ces conditions la pérennité des biens culturels »<sup>9</sup>. Il est capital d'employer des méthodes idoines pour extraire ou tenter d'extraire les adhésifs de doublage/rentoilage dégradés. Les procédés actuels présentent, en effet, des inconvénients certains.

#### 1.1. Les modifications matérielles encourues par l'utilisation de méthodes traditionnelles

Nous l'avons souligné, les modifications matérielles sont principalement d'ordre structurel. L'action mécanique du scalpel modifie la résistance mécanique de la toile originale. En supposant que l'œuvre en cours de restauration ait été peinte au 17<sup>ème</sup> siècle, qu'elle ait été rentoilée au milieu du 18<sup>ème</sup>, il n'est pas impossible que son support ait subi un rentoilage au 19<sup>ème</sup> puis au 20<sup>ème</sup> siècle et qu'il soit nécessaire d'en réaliser un au 21<sup>ème</sup>. Ainsi, les fibres de la toile ont subi trois interventions de dérestauration. Il est impossible de quantifier la perte de résistance mécanique du textile puisque son abrasion dépend de l'habileté du restaurateur qui emploie le scalpel mais au regard de l'aspect d'échantillon de toile sous loupe binoculaire, les dommages sont perceptibles sur 1/10<sup>ème</sup> de millimètre, soit 10 % de l'épaisseur de la toile (Figure 20).



Figure 20 : fibres de toile élimées par le scalpel

#### 1.2. Les dégradations occasionnées par le scalpel sur les fibres de la toile

Afin d'analyser les dommages induits par le scalpel sur les fibres de la toile, les gestes du restaurateur ont été reconstitués sur éprouvette. L'élimination de la colle de pâte ou celle des résines synthétiques, à l'aide d'un scalpel, a été réalisée sur un échantillon de toile préalablement rentoilée et vieillie en enceinte climatique. Des mesures par interférométrie holographique, suivies d'une observation des fibres en microscopie, ont montré que le stress occasionné par l'action du scalpel était important et que la lame de l'outil avait élimé les fibres (Cf. p. 191).



### 1.3. Dommages créés par les décapants et le scalpel sur les matériaux de l'œuvre (liant pictural et toile originale)

L'intervention débute par la protection de la couche picturale, l'arrachage de la toile de rentoilage ou la dépose du support rigide (Figures 21 et 22). Elle se poursuit par l'élimination mécanique et/ou chimique de la cêruse. L'opération consiste alors à casser les liaisons moléculaires, établies entre le blanc de plomb et le liant huileux, avec un décapant chimique ou un solvant puis, à l'éliminer la zone ramollie avec un scalpel (Figures 23 et 24).



Figure 21 : Arrachage de la toile de rentoilage. La gaze sous-jacente apparaît, elle sera retirée.



Figure 22 : Elimination de la colle du revers de la toile originale, avec un scalpel.

Dans le cas de la cêruse, la méthode mise en œuvre aujourd'hui par l'ensemble de la communauté des restaurateurs endommage le liant de la couche picturale lorsque le solvant du gel a diffusé à travers la toile. En effet, la couche préparatoire, directement en contact avec la toile côté face, est souvent de même nature que la cêruse à éliminer.

Suite à la solubilisation partielle de la cêruse, les zones ramollies sont grattées avec un scalpel. Le geste du restaurateur doit être précis en force et en inclinaison. Le dérapage de la lame est fréquent, provoquant des coupures du textile. Par ailleurs, les fils de la toile sont éliminés à chaque passage du scalpel.



Figure 23 : le Nitromors® et auréoles de plomb provoquées par le décapage au gel



Figure 24 : dégagement de la cêruse avec un scalpel sans mesure de sécurité

Dans l'idéal, il faudrait éviter que les fibres ne soient éliminées. En outre, un autre phénomène préjudiciable pour l'œuvre est dû à l'utilisation du solvant, il peut pénétrer les matériaux

picturaux originaux par diffusion ou simplement dans les craquelures et dissoudre certains composants de la matière picturale.

Il est plus difficile de visualiser les altérations occasionnées par les gels de solvant tel le Nitromors® puisque la dégradation touche le liant de la couche picturale. En revanche, nous connaissons les dangers de ces gels pour la santé de l'utilisateur ou pour l'environnement.

#### **1.4. Les dommages créés par les décapants et le scalpel sur l'environnement ou sur les hommes**

##### La toxicité de la céruse

L'enduit de céruse réduit en une poudre fine par le restaurateur avec son scalpel est fortement toxique. En effet, hormis le liant huileux, l'enduit est composé de blanc de plomb, un carbonate basique de plomb [PETIT et al, 1999],  $2\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ , autrement appelé blanc d'argent, blanc de plomb, blanc de Krems, céruse de Rotterdam, céruse de Clichy, céruse de Lille, blanc de Venise, blanc de Hambourg, et blanc de Hollande [LEMOINE, DU MANOIR, 1893]. Chaque enduit de céruse contient son propre type de blanc de plomb, pur ou en mélange avec du sulfate de baryum. Les particules de carbonate basique de plomb sont fines, de forme tabulaire/hexagonale de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

Le blanc de céruse est connu depuis la haute Antiquité, notamment par les Grecs et les Romains, et il est employé dans les cosmétiques ou les peintures. Sa toxicité est connue, elle provoque *la colique des minéraux* ou *colique des peintres*, une « cruelle maladie » auxquels les ouvriers qui la broient sont soumis [MACQUER, 1778]. Aujourd'hui connue sous l'appellation de saturnisme, la maladie est mortelle. Dès le 19<sup>ème</sup> siècle, le blanc de plomb fut progressivement remplacé par le blanc de zinc après que sa fabrication en pains ait été interdite par une ordonnance du 5 novembre 1823. En 1893, la consommation française fut cependant estimée à 15 millions de kilogrammes par an et à plus de 60 millions pour l'Europe du 19<sup>ème</sup> siècle. Le blanc de plomb est toujours commercialisé, en poudre ou en tube, chez les marchands de couleurs.

Ainsi, les restaurateurs, dans l'obligation de dégager la couche de blanc de plomb avec un scalpel, inhalant les particules de plomb, pourraient être atteints par le saturnisme s'ils ne se protégeaient pas.

##### La toxicité des décapants pour l'homme et pour l'environnement

L'autre méthode employée par les restaurateurs, consiste à appliquer un gel décapant. L'entreprise CTS, leader sur le marché des produits pour la restauration, commercialise le NITROMORS®, un gel décapant composé de dichlorométhane et de méthanol<sup>58</sup> et le VERNISTAC®, composé de dichlorométhane, de méthanol et de trichloréthylène.

Plus généralement, les restaurateurs emploient des décapants spécifiques « pour peintures et vernis ». Sur un échantillonnage de 60 formulations, l'INRS en a identifié 30 qui contiennent du dichlorométhane, les autres sont des gels acides ou basiques<sup>59</sup>. Parmi ceux composés de

dichlorométhane (52 à 95 % de la formulation), certains contiennent également du méthanol<sup>60</sup>, du toluène<sup>61</sup>, des cires paraffiniques<sup>62</sup> à bas point de fusion pour retarder l'évaporation des solvants, des tensio-actifs pour permettre à l'utilisateur de rincer la surface, des tensio-actifs anioniques ou sels d'acides gras<sup>63</sup>, des activateurs<sup>64</sup> acides ou basiques pour augmenter l'efficacité du décapage, des épaississants<sup>65</sup> constitués de polymères naturels ou artificiels qui gonflent par addition de solvant protonique ou en ajustant le pH ; des phosphates<sup>66</sup>, des oxydes de propylène ou de butylène en guise d'inhibiteurs de corrosion et enfin quelques pour-cents d'eau. Autrement dit, il est préférable de rincer correctement le revers de la toile originale !

La toxicité vis à vis de l'utilisateur est évidente, le dichlorométhane provoque en effet, une dépression du système nerveux central avec des atteintes pulmonaires, cardiaques, rénales et hépatiques chez le sujet qui inhale le produit. Quant au toluène ou au méthanol, leur inhalation peut provoquer des troubles du système digestif, une dépression du système nerveux central, une pneumopathie, des modifications cardiovasculaires, des problèmes hépatiques ou encore des fausses couches tardives lorsque la femme enceinte est exposée à des valeurs inférieures à 100 ppm. Il est nécessaire que les restaurateurs utilisent les gels sous hotte aspirante, que la VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle) soit contrôlée, que l'utilisateur soit muni de lunettes, de combinaisons, de gants en alcool polyvinylique ou en laminé de polyéthylène pour éviter que le dichlorométhane ne pénètre par la peau et enfin d'un masque intégral muni de cartouches pour produits organiques.

Dans la pratique courante, peu de restaurateurs prennent toutes les précautions nécessaires. Par ailleurs, ils ne disposent pas d'un système de collecte des déchets toxiques, hormis dans les ateliers nationaux. Les résidus de décapants et décapants/céruse, sont directement déposés dans les ordures ménagères de la ville. Sachant qu'il est nécessaire d'utiliser 1 litre de décapant pour éliminer 1 m<sup>2</sup> de céruse, 52 à 95 cl de dichlorométhane sont libérés dans la nature, ainsi que 6 à 20 cl de méthanol et 3 à 15 cl de toluène. Pour un tableau de 4 m<sup>2</sup>, en cours de restauration à l'atelier Chevalier, les chiffres seraient multipliés par 4 (entre 2 et 4 litres de dichlorométhane, 34 à 80 cl de méthanol et 12 à 60 cl de toluène) si ces gels devaient être employés pour dégager la céruse<sup>67</sup>.

L'Institut National de la Recherche et de la Santé (INRS) préconise que le décapage chimique soit remplacé par le décapage mécanique.

L'ensemble de ces constatations nous a mené à une évidence : il était *urgent de concevoir un nouveau procédé permettant d'éliminer les adhésifs du revers des toiles sans que l'intégrité des matériaux constitutifs de l'œuvre ne soit atteinte, tout en minimisant les risques toxicologiques pour l'homme ainsi que les risques de contamination environnementale.*



## 2. Formalisation de la problématique scientifique

### 2.1. La recherche, en France, dans le domaine de la conservation restauration des supports toile

#### Modification des pratiques

Le *Manuel on the conservation of painting*, édité en français en 1939, relate les premières recherches menées sur l'amélioration des traitements de restauration des supports toile. Il fait état de la première *Conference for the Study of Scientific Methods for the Examination and Preservation of Work of Art* qui s'est déroulée en 1930. A l'origine, le comité d'experts, officiellement formé en 1933, est composé de douze personnalités reconnues sur la scène internationale de la conservation-restauration. Parmi eux, le Professeur W.G. Constable<sup>68</sup>, D. Baud-Bovy<sup>69</sup>, P. Ganz<sup>70</sup>, Folch y Torres<sup>71</sup>, A.P. Laurie<sup>72</sup>, H.J. Plenderleight<sup>73</sup>, le Professeur E. Lavignano<sup>74</sup>, A.M. de Wild<sup>75</sup>, G.L. Stout<sup>76</sup>, H. Ruhemann<sup>77</sup> et les français I.G. Goulinat<sup>78</sup> et J. Maroger<sup>79</sup> ; rejoints par M. A. Barrier<sup>80</sup> en tant que consultant puis par S. Ortolany en remplacement de D. Baud-Bovy<sup>81</sup>. Le comité est donc composé de cinq historiens, cinq restaurateurs, deux chimistes et un physicien consultant. Il s'agit là d'un comité pluridisciplinaire et, la présence de chimistes parmi les responsables de services de restauration a certainement favorisé, en France, l'évolution des pratiques de restauration vers l'utilisation des adhésifs synthétiques. Cependant, le premier témoignage de l'évolution remonte à 1967.

#### 1967 : Premières utilisations documentées d'adhésifs synthétiques pour le rentoilage

Une lettre datée du 16 mars 1967, provenant de l'Inspection générale des Musées de Province et adressée au Directeur des Musées de France fait état de la nécessité de trouver une technique de rentoilage mieux adaptée à la problématique des *toiles de Reims*. M. Guilly, Chef du service de restauration des Musées Classés et Contrôlés, s'est rendu à Reims pour examiner deux toiles du 15<sup>ème</sup> siècle, *Vespasien somme Jérusalem de se rendre* et *La prise de Jérusalem par Titus*, restaurées respectivement en 1965 et 1966 par M. Binembaum. Il constate alors que « les toiles étaient devenues raides ; ce qui semblait être dû à l'emploi d'une toile de rentoilage assez épaissie et à la présence d'amidon dans la colle utilisée. »<sup>82</sup>. Les recherches outre Atlantique précédemment citées, sont relayées en Europe par celles de Bruno Muhlethaler [MUHLETHALER, 1988] au Musée national suisse à Zürich ou par celles de Johan Lodewijks [LODEWIJKS, 1964] au Laboratoire de recherche des musées de Hollande.

Johan Lodewijks a présenté, en 1965, une nouvelle technique à l'occasion du congrès de l'ICOM-CC qui s'est déroulé à Washington D.C.. Il s'agissait de consolider des textiles anciens avec des adhésifs synthétiques. Les essais effectués sur les acétates de polyvinyle, polymères de la Mowilith®, ont donné les meilleurs résultats lors des tests de sensibilité à la lumière, de résistance et de d'élasticité, pratiqués sur des échantillons vieillis [LODEWIJKS, 1965]. L'année suivante, Lodewijks écrit un article intitulé *Conseils sur la méthode de rentoilage d'une grande peinture décorative sur toile du 15<sup>ème</sup> siècle*. Il préconise l'utilisation d'une part de Mowilith® DM5 et d'une part de Mowilith® DMV1 [LODEWIJKS, 1966]. Cette nouvelle méthode a bien entendu suscité l'intérêt des professionnels français.

A la demande de l'Inspection des musées de province, Madeleine Hours, Chef des Services du Laboratoire du Musée du Louvre, a alors contacté Johan Lodewijks le 13 décembre 1966 et Bruno Muhlethaler le 3 janvier 1967 quand il s'est agi de restaurer les délicates toiles peintes du musée Saint-Denis de Reims. Bruno Muhlethaler, ingénieur au laboratoire du Musée National Suisse de Zürich, utilisait l'Acronal® 300D sur support de Térylène® et il préconisait l'utilisation de cet adhésif dans une lettre adressée, le 9 janvier 1967, à Madeleine Hours. L'Acronal® 300D serait un ester d'acrylique, sans additif, commercialisé par BASF et vendu en émulsion dans l'eau. Cette résine synthétique a fait l'objet de tests de vieillissement artificiel sous lampe Xéno-test et à température élevée, au laboratoire de Zürich<sup>83</sup>. Les résultats ont montré que cet adhésif était stable et Bruno Muhlethaler l'a utilisé pour rentoiler les bannières<sup>84</sup>. Le principe tend à éviter que l'adhésif ne pénètre dans le tissu ancien. Le procédé préconisé consiste à prendre une faible quantité d'adhésif puis de pulvériser l'Acronal® sur un support de Térylène®<sup>85</sup>. Après le séchage de la colle, le tissu est appliqué sur le Térylène® encollé et l'ensemble, maintenu entre deux feuilles de caoutchouc, est placé sur une table chauffante en exerçant une pression. Il s'agit d'un thermocollage sous presse. L'auteur précise que : « si la colle est appliquée au pinceau, un agent épaississant - soit l'amidon, soit la cellulose méthylique- sera indispensable. »<sup>86</sup>. Cependant, les limites de cette technique résident dans les dimensions de l'œuvre à doubler. En effet, Bruno Muhlethaler précise que seules les œuvres de dimensions inférieures à 50 x 50 cm peuvent recevoir ce type de traitement<sup>87</sup>. Les grandes dimensions (toutes d'environ 35m<sup>2</sup> et de 5m de hauteur) des toiles de Reims posaient alors un problème technique majeur.

Une lettre de Johan Lodewijks, datant de 1967, précise le procédé qu'il avait alors mis au point. Il s'agit d'imprégner une toile de contexture « peu saillante »<sup>88</sup> par une émulsion d'acétate de polyvinyle, soit un mélange composé d'une part de Mowilith® DM5<sup>89</sup> et d'une part de Mowilith® DV1<sup>90</sup>. La toile originale est alors posée sur la toile imprégnée après le séchage de l'adhésif puis, l'ensemble est repassé à une température comprise entre 70 et 75°C. La Mowilith® DM5, commercialisée par la société Hoechst, est un copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate. Elle est exempte de plastifiant et vendue à 53 % d'extrait sec en dispersion aqueuse. La présence de la fraction acrylique lui confère une bonne souplesse et l'ajout de Mowilith® DV1 permet d'augmenter la dureté du film<sup>91</sup>, puisque la gamme des Mowilith®DV correspond à des polymères en dispersion, exempts de plastifiant et préconisés dans la fabrication de vernis incolores<sup>92</sup>.

Binembbaum, alors chargé de restaurer une autre toile de Reims : *Siège et famine de Jérusalem*, est prié, en 1967, par l'Inspection générale des Musées classés et contrôlés d'étudier la technique de Johan Lodewijks puis de l'appliquer. Cette technique est sensée présenter l'avantage de pouvoir réaliser des rentoilages souples et repose sur l'utilisation de la Mowilith®<sup>93</sup>.

Binembbaum a donc suivi les indications de Johan Lodewijks. Il a cousu deux lés de toile de lin qu'il a ensuite décati puis doublé d'une autre toile, placée dans le sens de la largeur de la toile originale<sup>94</sup>. La toile posée horizontalement a été imprégnée du mélange de Mowilith® préconisé par Johan Lodewijks et, une fois l'adhésif sec, le repassage a été réalisé entre 50 et 60°C (température inférieure à celle préconisée probablement par mesure de précaution). Binembbaum a ensuite utilisé des morceaux de toile vieillie pour faire ses incrustations dans

les lacunes de toile et qu'il a collées bord à bord alors qu'auparavant, il les cousait [GREBILLE, LAMOTTE, 1992].

L'utilisation de la Mowilith® a perduré quelques décennies encore. Alain Roche, restaurateur de support, diplômé des l'Institut de Formation des Restaurateurs d'œuvres d'Art, a restauré, les deux autres toiles de la *Vengeance du Christ : Le Jugement et la mort de Pilate* en 1987-1988 puis *Les Juifs enchaînés et vendus* en 1989-1990. Roche a démonté les anciens rentoilages avant de procéder à un doublage synthétique. Cette restauration du support a consisté à encoller une toile de lin à deux reprises. Le premier encollage au Pextol® B 500 dilué a été suivi d'un second constitué d'un mélange de Mowilith® DMC2 et DM5 dans trois volumes d'eau. Les adhésifs ont ensuite été régénérés à l'acétone juste avant l'application de la toile originale sur son nouveau support [GREBILLE, LAMOTTE, 1992]. Cependant, Roche pense que les Mowilith® s'acidifient en vieillissant et risquent d'altérer les fibres de la toile originale, il déconseille donc d'utiliser ces adhésifs [GREBILLE, LAMOTTE, 1992]. Il semble que l'utilisation des Mowilith® soit décriée dès la fin des années 1980 mais jusqu'à cette période, les rentoilageurs en contrat avec le Service des Musées Classés et Contrôlés auraient employé ces adhésifs pour réaliser des rentoilages. En effet, les devis et mémoires des restaurateurs, conservés dans les archives du C2RMF, comme ceux de M. Lepavec ou encore ceux de M. Mielnicheck, indiquent qu'ils ont doublé des tableaux avec de la Mowilith® jusqu'à la fin des années quatre vingt au moins<sup>95</sup>.

Des démarches individuelles, telles que celle d'un certain M. Dumouchel, sont, par ailleurs, recensées dans les archives du C2RMF : celui-ci offrait, en 1963, ses services au Service de Restauration des Musées de France et préconisait l'emploi de « colles nouvelles »<sup>96</sup> pour doubler les œuvres. Mais, Dumouchel refuse de donner quelque indication que ce soit sur son procédé et désire garder le secret de sa technique. Dans la note de service adressée, le 27 novembre 1963 à Germain Bazin<sup>97</sup>, Lucien Aubert précise que le tableau rentoilé présenté par Dumouchel « n'était pas très démonstratif : il s'agissait d'un rentoilage extrêmement simple et la seule particularité qu'il présentait était une assez grande souplesse de la toile, alors que la toile d'un tableau rentoilé par des procédés habituels est plus rigide. »<sup>98</sup>. Dumouchel lui aurait précisé que, par son procédé, il pourrait éviter d'avoir à transposer la couche picturale d'un tableau et qu'il était capable d'effectuer un refixage de la peinture par le revers de la toile tout en exécutant un rentoilage. Lucien Aubert, restaurateur en chef de l'atelier de restauration du musée du Louvre, demande à son interlocuteur de prendre un de ses propres tableaux sans valeur qui devrait être transposé, de le couper en deux et de rentoilier une des deux moitiés avec son procédé<sup>99</sup>.

Aucun document d'archive ne fournit précisément les résultats de ces essais. En revanche, une note du service du département des peintures du musée du Louvre, datée du 28 juin 1977, indique que deux peintures seraient les essais de rentoilage effectués par Dumouchel<sup>100</sup>. En outre, Aubert et Rostain ont examiné les deux tableaux transposés et pensent tous deux que Dumouchel a utilisé l'Alcamer® comme adhésif<sup>101</sup>. Ils précisent que l'emploi de cette colle était nouveau en 1963.

En 1963, quatre qualités d'Alcamer®<sup>102</sup> étaient commercialisées par l'entreprise SERS<sup>103</sup> :

- La colle Alcamer NL était conseillée pour le collage des papiers, des cartons et des tissus.

- L'Alcamer rapide 40 était préconisée pour les placages de bois.
- L'Alcamer ultra rapide avait pour utilisation l'encollage de bois neufs massifs, les assemblages de sièges et tous les matériaux stratifiés.
- L'Alcamer TR était plus souple.

D'après les témoignages de restaurateurs français, les deux résines vinyliques les plus employées à partir des années 1960 et jusque dans les années 1980, sont ainsi la Mowilith® et l'Alcamer®, il semble que cette dernière ait été privilégiée<sup>104</sup>. Malheureusement, nous ne disposons que de très peu de traces écrites susceptibles de corroborer ces témoignages.

Un rapport de restauration d'Emile Rostain nous indique qu'il utilise, dans quelques cas, l'Alcamer®<sup>105</sup>. En effet, lorsqu'il a transposé de bois sur bois une *Circoncision* attribuée à l'école Souabe et datant du 15<sup>ème</sup> siècle, le restaurateur a collé une toile avec de l'Alcamer sur le nouveau support bois, avant d'appliquer l'enduit de transposition. Quelques années plus tard, à la fin de l'année 1972, il réalise également un rentoilage avec de l'Alcamer®. Son rapport d'intervention<sup>106</sup> précise que *La vendeuse de poissons*<sup>107</sup>, une huile sur toile peinte par Surville, présente de multiples craquelures ainsi qu'un manque d'adhérence entre la couche picturale et la préparation dans une zone de couleur brun foncé. Cette zone est alors refixée avec de l'Alcamer® puisque, selon Rostain, un adhésif tel que la colle de peau n'aurait pu adhérer sur une préparation grasse. Enfin, l'Alcamer est utilisé pour le rentoilage puisque, toujours selon le restaurateur, la toile était réactive et, un rentoilage classique risquait de provoquer une transposition spontanée de la couche picturale.

Dans un premier temps, Rostain colle deux gazes avec de l'Alcamer® sur une toile de lin décatie à deux reprises et, dans un second temps, il applique une couche de cette colle sur la seconde gaze comme sur le revers de la toile originale. Après la mise en contact des deux toiles, il repasse au fer le tableau deux fois. La mise en œuvre est donc proche de celle du rentoilage classique à la colle de pâte. Ce rapport constitue, à notre connaissance, la première description précise du mode d'utilisation de l'Alcamer® et sur ce point, les archives du C2RMF sont quelque peu lacunaires.

Cependant, une note manuscrite, sans titre ni auteur, datée du lundi 26 avril mais sans la mention de l'année, fait état de plusieurs utilisations d'Alcamer® en restauration<sup>108</sup> : la « fresque » conservée à Chantilly<sup>109</sup> aurait été « renforcée à l'Alcamer® », le plafond de la Galerie des Glaces à Versailles et celui de l'Opéra royal de Versailles auraient été consolidés avec de l'Alcamer®, tout comme les boiseries de la salle de Gardes<sup>110</sup>. L'auteur de cette note manuscrite indique qu'il existe des qualités différentes d'Alcamer®. Ces qualités, et notamment la viscosité, dépendent de la taille des particules du polymère en émulsion et du pourcentage en matière sèche présente dans l'émulsion aqueuse. La qualité NL sert à coller des matériaux poreux et la TR est utilisée pour coller des matériaux denses comme le teck. L'adhésion est immédiate dans le cas du collage d'un papier et elle est effective « au bout d'un mois » dans le cas du collage d'un bois. L'Alcamer® NL est composée d'acétate de polyvinyle saponifié par du sodium et mis en solution aqueuse sous forme d'alcool polyvinylique. L'Alcamer® 40 serait de « l'acétate de polyvinyle en dispersion dans la précédente et contiendrait 40 % de matière sèche sous la forme de particules de 0,5 µm de diamètre. L'Alcamer® 50 ne diffère de la 40 que par le pourcentage d'extrait sec ; ici 50 % et des particules de 2 µm de diamètre. La dernière qualité d'Alcamer®, la TR, contiendrait 70 %

de matière sèche<sup>111</sup>. L'auteur indique également le nom de M. Fiorillo et on peut supposer qu'il s'agisse d'interlocuteur de l'entreprise SERS. Il est enfin précisé que cette entreprise commercialise des acétates et des acétals, des « imides (nouveau) » mais ne fabrique pas de polyesters<sup>112</sup>.

Au regard d'utilisations ponctuelles d'adhésifs synthétiques et d'études menées dans d'autres pays, les deux services de restauration décident de lancer des programmes de recherche, avec la collaboration de l'Institut du Textile de France (ITF), sur les méthodes de rentoilage susceptibles d'être utilisées par les restaurateurs français.

### **Nouvelles méthodes en vigueur dans d'autres pays**

#### Correspondance entre la Belgique et la France

Avant d'entreprendre le programme d'études, plusieurs recherches ont été nécessaires. Deux documents le prouvent, le premier a été envoyé par Georges Messens [MESSENS, 1985] de Bruxelles en 1971<sup>113</sup>. Ce document dactylographié présente le procédé de rentoilage à la cire, ses avantages, ses inconvénients et la mise en œuvre. Ce type de traitement est appliqué lorsque la toile est affaiblie ou déchirée, lorsque les « bords non peints »<sup>114</sup> sont trop étroits et affaiblis, lorsque la couche picturale est en soulèvement et lorsque la conservation de l'œuvre dans un environnement humide impose de placer une couche hydrophobe à l'arrière du tableau<sup>115</sup>. La toile de rentoilage est décatie deux fois et la toile originale est appliquée sur cette nouvelle toile. L'adhésif, composé de 7 parts de cire, 2 parts de résine dammar, 1 part d'élémi, est appliqué au revers de la toile de rentoilage avec un fer à repasser. La cire se liquéfie et passe à travers la toile et pénètre dans la couche de préparation de l'œuvre. Cette méthode présente les avantages de protéger l'œuvre contre les dommages induits par l'humidité, la cire n'est pas sujette aux attaques des micro-organismes, la toile de rentoilage est facilement réversible et « l'application n'est pas dangereuse pour la couche picturale résistante au White Spirit ». En revanche, la méthode présente les inconvénients d'augmenter le poids de l'œuvre et de changer l'aspect du tableau lorsque la préparation est absorbante.

Le second procédé de rentoilage présenté par le document belge est intitulé « Doublage à la Mowilith® (table chauffante) ». Ce procédé est utilisé pour « soutenir une œuvre » et dans le cas où la « couche picturale est intacte mais comporte de petits accidents ». Il s'agit de tendre une toile sur une plaque de Formica (contreplaqué) en intercalant une feuille de Mélinex® puis d'appliquer un mélange d'une part 50/50 de Mowilith® DM5 et DMV1 dilué dans 2 parts d'eau distillée. Le lendemain, la toile imprégnée est détachée du Formica, elle est placée sur la table chauffante avec une feuille de Mélinex intercalée, le revers de l'œuvre est alors posé sur la toile de rentoilage et le système est fermé par du Mélinex et une membrane de caoutchouc. Le mécanisme de la table basse pression est actionné avec une température comprise entre 60 et 65°C. Il est précisé qu'au-dessus de 65°C, « la colle devient trop visqueuse et entre dans la peinture », ce qui est irréversible<sup>116</sup>. Les avantages de cette technique résident dans le fait que l'œuvre résiste aux températures imposées par le système et que l'on n'observe pas de changement de couleur de la préparation. En revanche, la méthode présente les inconvénients d'employer un adhésif en solution aqueuse et elle n'est donc réalisable que sur table basse pression chauffante. Par ces deux dernières remarques on peut entendre que Messens, fasse référence à l'investissement financier que la méthode

impose et au fait que l'apport d'humidité, lors des opérations de rentoilage, soit décrié depuis quelques années<sup>117</sup>.

#### En Hollande

#### **1972 : La méthode de Vishwa Raj Mehra : doublage au Plextol® B500, présenté au congrès intérim de l'ICOM-CC à Madrid.**

Jusqu'à la fin des années 1960 aux Pays-Bas, le rentoilage à la cire/résine prédominait sur le rentoilage à la colle. La cire/résine servait d'adhésif et, par action de la chaleur, elle pénétrait en profondeur dans la couche picturale. Cependant, plusieurs restaurateurs impliqués dans des études sur l'amélioration des techniques de rentoilage comme Percival-Prescott, ont mis en exergue, dès le début des années 1970, les effets secondaires du rentoilage à la cire/résine [PERCIVAL-PRESCOTT, 1974]. En effet, les œuvres rentoilées à la cire/résine sont en réalité imprégnées ; leurs comportements physico-chimiques et leur aspect esthétique s'en trouvent modifiés [MEHRA, 1984]. Par ailleurs, la cire/résine est imprégnée dans la couche picturale de façon irréversible. Ainsi, en 1968, le Professeur Vishwa Raj Mehra, restaurateur et chercheur au Laboratoire d'Amsterdam, a développé un programme d'étude sur les dispersions synthétiques, en collaboration avec son collègue J. Voskuil mais également avec deux ingénieurs chimistes, le Dr R.Munnikendam [MEHRA, 2005]<sup>118</sup> et R. Crèvecoeur [MEHRA, 1972], au Laboratoire Central de Recherche pour les Objets d'Art et la Science<sup>119</sup> (l'actuel Institut for Cultural heritage of Netherland ICN) d'Amsterdam [MEHRA, 1972]. L'objectif de la recherche présentée en 1972 à Madrid, était de mettre au point une méthode de rentoilage à froid avec un adhésif contenant le moins d'eau possible. L'adhésif devait répondre à plusieurs critères, il devait avoir de bonnes propriétés cohésives à faible concentration ; une fois sèche, la résine devait être transparente ; le solvant utilisé pour dissoudre le polymère ne devait pas interagir avec les matériaux originaux ; la résine devait conserver sa souplesse grâce à son plastifiant interne et devait être résistante face aux variations hygrométriques ; et enfin, l'adhésif devait être compatible avec les matériaux originaux et les autres matériaux utilisés lors des différentes étapes de la restauration. Plusieurs adhésifs synthétiques, disponibles dans le commerce ont donc été testés<sup>120</sup> comme le Plextol® B500<sup>121</sup>, le Bedacryl®<sup>122</sup>, le Plexisol®<sup>123</sup>, le Mowital®<sup>124</sup> et la Mowilith® DM5<sup>125</sup>. Le Plextol® B500 a particulièrement répondu aux exigences requises et présentait la possibilité d'être épaissi par de l'hydroxyéthyle cellulose : le Natrosol® [MEHRA, 1972]. Par ailleurs, les tests mécaniques réalisés sur des échantillons de toile de lin et de toile synthétique en polypropylène, enduites des différentes résines, ont été pratiqués au Fiber Institute Enschede, les Pays-Bas (équivalent à l'ITF français) [MEHRA, 1972]. Les résultats de cette étude montrèrent que le doublage réalisé, sur table basse pression avec du Plextol® B500 épaissi au Natrosol®, sur support de polypropylène, offrait de nombreux avantages et Mehra ne cessera d'améliorer sa méthode jusqu'au milieu des années 1980. Cette nouvelle technique de rentoilage permet aux restaurateurs de procéder à des rentoilages sans apport de chaleur, sans modification conséquente du poids de l'œuvre et avec un apport minimal d'eau. En outre, différentes forces de cohésion sont envisageables en faisant varier la concentration du Plextol® B500 et celle du Natrosol® mais dans la plupart des cas observés, l'application d'une faible quantité de résine, entre la toile originale et la toile de rentoilage est suffisante favorisant ainsi une bonne réversibilité du montage. Ce procédé innovant fit l'objet d'un

brevet déposé par Mehra et Voskuil, le 25 avril 1974, intitulé « Dispositif et procédé de fixation temporaire ou de montage durable des photographies, peintures de chevalet et autres objets semblables le cas échéant sur un nouveau support; Table permettant l'exécution de ce procédé »<sup>126</sup> auprès de l'Offenlegungsschrift, sous le numéro 2518218.

La méthode intéressa immédiatement les responsables des services de restauration et les restaurateurs français.

### **Correspondance entre la Hollande et la France**

Un document, découvert dans les archives, témoigne de l'intérêt de la France pour les nouvelles méthodes de rentoilage pratiquées aux Pays-Bas. Le 6 juin 1974, Vishwa Raj Mehra, répond à la lettre qui lui est adressée le 14 mai 1974 par M. Guilly. Il semble que M. Guilly ait été confronté au problème délicat du rentoilage d'une toile de grande dimension et réactive en présence d'humidité. M. Guilly a certainement pris connaissance des recherches de Mehra lors du congrès intérim, évoqué ci-dessus, Committee for the Care of Paintings de l'ICOM-CC qui s'est déroulé à Madrid en 1972 ou lors du congrès Conference on Comparative Lining Techniques organisé au Maritime Museum de Greenwich en 1974. Guilly a aussi contacté Mehra afin de savoir si le procédé de rentoilage au Plextol® B500, présenté au congrès de l'ICOM en 1972 à Madrid, était adapté à ce type d'œuvre et si ce procédé avait déjà été expérimenté sur des œuvres de grandes dimensions. Mehra lui répond qu'il a eu l'occasion de traiter quatre œuvres du 18<sup>ème</sup> siècle au Plextol® B500 dont « les dimensions étaient d'environ 3 x 1,5 m ». Avant de rentoilier ces peintures, l'auteur de la lettre a imprégné les toiles originales afin de bloquer toute réaction du tissu lors de l'opération qui consiste à appliquer le Plextol® B500 car l'adhésif en émulsion contient une certaine quantité d'eau. Mais ses recherches se poursuivent et un de ses objectifs est d'abaisser la quantité d'eau contenue dans le Plextol®. Mehra conseille à Guilly de se référer à la publication parue dans les cahiers de l'ICOM en 1972, comptes rendus du congrès de Madrid. Il propose également à son interlocuteur de venir à Paris pour collaborer sur le rentoilage de l'œuvre du 18<sup>ème</sup> ayant fait l'objet de la question de Guilly. Aucun document ne relate la venue de Mehra à Paris mais dans un courrier que nous avons échangé le 13 août 2005, Mehra m'a confirmé sa venue au milieu des années 1970. Ainsi, en France, le procédé Mehra fut-il comparé à d'autres méthodes lors d'une étude réalisée en 1975.

### Aux Etats Unis

En 1972, Gustave Berger publie le fruit de ses recherches dans un article intitulé *Formulating Adhesive for the Conservation of Paintings and the Graphic Arts* [BERGER, 1972]. Présentée au congrès organisé à Lisbonne en 1972, cette étude avait pour objectif de proposer un procédé de rentoilage utilisant un adhésif exempt de solvant. Berger a recueilli les témoignages de ses collègues restaurateurs afin d'établir une classification des défauts des adhésifs couramment employés. Cette enquête lui a permis de définir les qualités recherchées pour un meilleur adhésif de rentoilage. L'adhésif devait assurer une bonne adhérence entre la toile originale et la toile de rentoilage, posséder des propriétés chimiques stables, présenter une certaine inertie face aux variations climatiques, être compatible avec la toile originale comme avec la nouvelle toile, présenter un meilleur vieillissement que les adhésifs usuels, son mode d'application devait être simple et enfin, la réversibilité du montage de la nouvelle toile

devait être facilement réversible. Berger a alors testé plusieurs compositions dérivées du traditionnel mélange cire/résine en remplaçant la résine d'origine naturelle par une résine synthétique puis il a établi que « la résistance des résines dépend de la qualité des molécules, de leur forme et de leur taille » et a recherché plusieurs polymères synthétiques susceptibles de remplacer une résine naturelle mais miscible à la cire microcristalline. La mise en œuvre a également été publiée à l'occasion de cette conférence. L'article est paru en anglais mais il a été traduit par M. Delsaux et le rapport se termine par une fiche indiquant les coordonnées de restaurateurs qui pratiquent le doublage à la Beva® : Karen Adam Raft à Copenhague, Pierre Boissonnas à Zurich, Thomas Brachert à Nürnberg et Westby Percival-Prescott à Londres<sup>127</sup>. Ainsi, savons-nous que les professionnels français ont été en mesure de reproduire la technique de Berger quand il s'est agi de réaliser des rentoilages à la Beva®, dans le cadre des études menées en 1975 [WEDDIGEN, 2002]<sup>128</sup>.

### **1974 : Première phase de l'Etude des problèmes relatifs au rentoilage réalisée par le SRPMN et l'ITF**

Certaines études menées par les Services nationaux de restauration, ne concernent pas directement le sujet de notre recherche mais il nous semble tout de même important de les évoquer ici. En effet, l'*Etude des procédés de rentoilage*, met en exergue l'influence du décatissage<sup>129</sup> sur le comportement des toiles de lin, utilisées comme nouveau support de l'œuvre [BERGEON et al, 1978]. Le comportement mécanique d'une toile de rentoilage ou de doublage peut influencer le choix de l'adhésif.

Le Service de Restauration des Peintures des Musées Nationaux (SRPMN) a, le premier, entrepris une étude à la fin des années 1970 sur les procédés de rentoilage. Le 24 juin 1974, J. Jacquemart, directeur du laboratoire de l'ITF, envoie un projet de collaboration à Mlle Ségolène Bergeon. La convention n°448/GM/tg pour le SRPMN et n°Lab/419 pour l'ITF, est approuvée le 5 septembre 1974 par Jean Chatelain, directeur des Musées de France et R. Delerive, directeur de l'ITF<sup>130</sup>. La convention prévoit l'*Etude des procédés de rentoilage* et stipule que les « études sur les problèmes relatifs au rentoilage » se dérouleront en deux phases. La première tranche prévoit pour la somme de 20 000 F, une étude sur « la connaissance des toiles anciennes » suivie d'une « étude des forces mises en jeu lors des diverses opérations de rentoilage ». Il s'agit d'une étape préparatoire à la seconde phase qui se déroulera en 1975 dans laquelle il était prévu de réaliser une « étude comparative de divers rentoilages expérimentaux ». Le laboratoire de l'ITF assure « la mise à disposition des moyens nécessaires à l'étude » tandis que le SRPMN fournit les matériaux nécessaires à l'expérimentation. L'ITF fournit les résultats et seuls MM. Jacquemart, Sotton et Chevalier sont habilités à prendre connaissance de l'ensemble des résultats<sup>131</sup>.

Une *Note* sur le projet de contrat avec l'ITF, non datée, justifie de la nécessité d'une étude sur les problèmes relatifs au rentoilage<sup>132</sup>. L'auteur de la note donne une définition du rentoilage, rappelle les phénomènes de dégradation d'une toile qui motivent un rentoilage, expose les problèmes soulevés par ce type d'intervention, présente les sources d'étude à la disposition des protagonistes de la recherche et met en avant les aspects déontologiques auxquels doit répondre un rentoilage.



Ainsi, « le rentoilage est le doublage par une nouvelle toile et grâce à un adhésif d'un tableau ancien peint sur toile. Les éléments constitutifs du rentoilage sont les toiles et les adhésifs. Les adhésifs ont un double rôle : la consolidation de la préparation et d'adhésion des deux toiles entre elles. »<sup>133</sup>. Le texte précise qu'un rentoilage est réalisé lorsque la toile ancienne ou les couches picturales sont dégradées. La toile a pu être affaiblie par des phénomènes physico-chimiques comme de mauvaises conditions de conservation et, dans ce cas, les propriétés de la toile ont été modifiées. Mais elle a également pu être dégradée accidentellement par un choc et, dans ce cas, « le rentoilage est indispensable pour maintenir les lèvres de la déchirure ».

Lorsque qu'un clivage entre la préparation et la toile se manifeste, l'encollage peut être affaibli ; un rentoilage permet alors de rétablir l'adhésion lors de l'étape de refixage général par le revers de l'œuvre. Par ailleurs, un début de perte de cohésion de la préparation, causé par le vieillissement du liant, peut être rétabli par un rentoilage. L'auteur de la note conclut par : « le rentoilage, comme tous les autres domaines se diversifie et nous pensons qu'il est le devoir d'une administration de mener les enquêtes et, si besoin est, les recherches nécessaires au meilleur choix ; nous cherchons à poursuivre une tradition mais nous ne pouvons pas nous fermer aux techniques nouvelles et peut-être au progrès ; les agents de l'administration portent une lourde responsabilité demandant, que soient donnés (sic) des moyens de choisir donc de connaître et d'expérimenter »<sup>134</sup>.

En outre, « la difficulté d'approvisionnement des matériaux traditionnels » comme l'apparition de nombreux matériaux nouveaux et de nouvelles techniques mises au point dans d'autres pays, participent aux motivations d'une telle étude. L'auteur de la note exprime son « regret d'être ignorant vis-à-vis des forces mises en jeu lors de diverses opérations de rentoilage »<sup>135</sup>. Ainsi, dès le début du projet de recherche, en juin 1974, il a été décidé d'établir des comparaisons, lors d'une seconde phase, entre un rentoilage traditionnel français à la colle, un rentoilage traditionnel italien à la colle, un rentoilage à la cire – résine sur différents supports et trois rentoilages à la colle d'origine synthétique : la Mowilith®, l'Alcamer® et la Beva® 371.

L'objectif de l'étude<sup>136</sup> est de répondre à un problème soulevé par G. Urbani, lors de la conférence de l'ICOM-CC, en 1969 : le rentoilage doit-il être une structure rigide ou une structure élastique [URBANI, 1969]. Les auteurs de la « note sur le rentoilage » précisent que si un rentoilage doit être une structure élastique, il faut alors utiliser des adhésifs souples et des toiles de rentoilage lâches, montées sur châssis tenseurs. Si en revanche, le rentoilage doit être une structure rigide, il faut utiliser un adhésif rigide et une toile au tissage serré, montée sur un châssis périmétrique. Pour répondre à cette question, et mettre au point leur protocole, les auteurs du projet ont à leur disposition plusieurs objets d'étude. Ils disposent d'un corpus de tableaux rentoilés au 18<sup>ème</sup> siècle toujours présents dans les collections françaises. Le corpus leur permet d'observer le comportement de rentoilages réalisés il y a près de 200 ans. Ces rentoilages traditionnels sont toujours pratiqués et la méthode est perpétrée par les rentoilateurs actuels ; il est donc aisé de réaliser des éprouvettes pour tester les propriétés mécaniques des rentoilages anciens. Ces propriétés pourraient alors être comparées avec celles des rentoilages modernes puis un choix pourra être fait parmi les méthodes modernes développées par d'autres restaurateurs.

La convention est accompagnée d'une annexe I, datée du 24 juin 1974<sup>137</sup>. Cette note indique que « la restauration des toiles affaiblies ou endommagées pour des raisons quelconques, nécessite très souvent un rentoilage, opération qui consiste à doubler une couche picturale par une nouvelle toile à l'aide d'un adhésif ». L'étude a pour objectif de définir les contraintes mises en jeu lors des différentes étapes du rentoilage afin de déterminer quels sont les supports ou les adhésifs et la mise en œuvre les mieux adaptés.

Dans un premier temps, il a été décidé d'analyser, avec des méthodes non destructives, des échantillons de toiles anciennes. Ces analyses ont consisté à déterminer la nature des fibres, le degré de dégradation de la cellulose des fils, le type de tissage et le « rapport de recouvrement ». La caractérisation du « rapport de recouvrement », également appelé « opacité », consiste à mesurer la quantité de lumière réfléchiée par le tissu.

Dans un second temps, les contraintes développées lors de la préparation du nouveau support, la toile de rentoilage, sont analysées après simulation du phénomène de décatissage de cette toile. En effet, lors d'une opération de rentoilage, le restaurateur prépare la toile destinée à remplir le rôle de nouveau support ; il supprime l'apprêt présent sur le tissu en lavant la toile de son apprêt jusqu'à obtenir la stabilité du tissu face aux variations hygrométriques. D'une manière générale, l'apprêtage d'une toile correspond à un traitement chimique ou physique que le tissu subit en sortant du métier à tisser. L'objectif du traitement est d'augmenter le poids du tissu, de préparer le textile au blanchiment ou à sa teinture, et d'améliorer les qualités de la toile (netteté, solidité, infroissabilité, largeur régulière, etc...) [BROSSARD, 1997]<sup>138</sup>. Pour donner de la rigidité à un tissu, on procède au calandrage qui consiste à imprégner une toile d'apprêt de fécule, d'amidon ou de dextrine, en repassant le textile entre deux rouleaux chauffés. La fécule, l'amidon ou la dextrine sont éliminés au décatissage.

Le Contrat d'étude, correspondant à la convention, signé le 5 septembre 1974 reprend les termes de l'Annexe I<sup>139</sup>. Le rapport provisoire de cette première étape n'a pas été retrouvé mais les résultats de l'étude ont été compilés avec les résultats de la seconde étape et rédigés par Ségolène Bergeon en 1978<sup>140</sup>.

## **1975 : Seconde phase de l'Etude des problèmes relatifs au rentoilage réalisée par le SRPMN et l'ITF**

La convention ITF/DMF n°507, conclue entre l'ITF et le SRPMN pour poursuivre la seconde phase de l'Etude des problèmes relatifs au rentoilage, prévue dès 1974, n'a pas été retrouvée. Seule l'Annexe I, datée du 23 juillet 1975 et signée par Sotton, nous permet de prendre connaissance du contenu de l'étude<sup>141</sup>. L'objet de cette convention consiste à « comparer divers rentoilages expérimentaux ». Il est proposé de réaliser des tests technologiques afin de comparer les caractéristiques propres de douze rentoilages fictifs ainsi que des tests de vieillissement artificiel en faisant varier l'humidité et la température. Plusieurs types de mesures sont prévus et pour faciliter l'étude, l'ITF demande que soient réalisés :

- Cinq échantillons de la même toile de lin (90 x130 cm) recouverte de colle de pâte à la française, d'alcamer®, de Beva® 371, de Mowilith® et de cire-résine.

- Deux tableaux fictifs de 30 x 50 cm
- Un tableau fictif de 90 x 130 cm
- Douze rentoilages de 90 x 130 cm

Cette seconde phase est conclue pour la somme de 21 667 F HT.

Ainsi, Yves Lepavec, Emile Rostain et Henry Linard, trois rentoiliers régulièrement en contrat avec le SRPMN, ont réalisé des rentoilages pour « l'étude des forces mises en jeu lors des diverses opérations de rentoilage »<sup>142</sup>.

Un devis établi le 11 juillet 1975, par Yves Lepavec, stipule qu'il a préparé « 24 toiles à l'ancienne », toiles de lin encollées, enduites d'une couche de colle et blanc d'Espagne puis vernies en deux couches ; il s'agit de tableaux similis. Douze de ces toiles ont été rentoilées puis montées sur des châssis à clés 60F soit 130 x 97 cm. 6 de ces rentoilages sont destinés à l'étude avec l'ITF tandis que les six autres sont des rentoilages de référence. Le mémoire correspondant au devis est signé par Gilberte Emile-Mâle, conservateur chargé du SRPMN, le 26 juillet 1976. Pour réaliser les rentoilages à la française, Yves Lepavec a utilisé une colle de pâte composée de farine de blé, de farine de seigle, de colle de peau, de térébenthine de Venise et d'un antiseptique, l'acide phénique. Il a alors rentoilé une partie des tableaux fictifs dits « toiles à l'ancienne » sur toile de lin décatie, sans gaze intermédiaire et l'autre partie avec une gaze collée entre les deux toiles.

Un devis établi le 13 décembre 1973 mais cette fois par Henri Linard, indique que ce dernier a réalisé cinq toiles de référence (0,97 x 1,30 m) et une série de cinq rentoilages à la cire/résine, à la Mowilith® et à la Beva® 371<sup>143</sup>.

Henri Linard a en 1964 publié un article sur *l'Amélioration, dans certains cas du Procédé de Rentoilage à la Cire/résine par l'emploi de 'Someline®'*. Il procède à un rentoilage à la cire/résine sur table basse pression chauffante et remplace la traditionnelle toile de rentoilage en lin par une toile la Someline®, « tissu vibré, aggloméré, composé de fibres acryliques et nylon »<sup>144</sup>. Bien que les mémoires de Linard ne fassent état que de restaurations de couches picturales, il est certain que ce restaurateur pratiquait également le rentoilage [LINARD, 1965].

Un devis établi par Emile Rostain le 18 septembre 1975, propose le rentoilage de deux tableaux mesurant chacun 130 x 97 cm ; l'un d'entre eux est destiné à l'étude de l'ITF tandis que l'autre servira de référence. Le mémoire correspondant au devis est signé par Gilberte Emile-Mâle, le 14 décembre 1976.

En 1977, une troisième étude a complété les recherches sur la connaissance du comportement des rentoilages. Le rapport manuscrit de M. Sotton, daté du 16 septembre 1977, et adressé à Mlle Bergeon, présente le protocole d'étude et les résultats obtenus<sup>145</sup>. Il s'agit, comme l'indique son auteur, d'un rapport provisoire à « considérer comme un outil de travail en vue de la réunion du lundi suivant ».

L'étude a consisté à reproduire puis à comparer le comportement mécanique de treize rentoilages (97 x 130 cm), arrivés au laboratoire de l'ITF, montés sur leur châssis dont:

- un rentoilage traditionnel simple à la **colle française** sans gaze intermédiaire,  
Ce rentoilage a été réalisé sur une toile de lin décatie deux fois et placée sur le châssis avec le sens trame parallèle au côté mesurant 130 cm
- un rentoilage traditionnel à la **colle française** avec gaze intermédiaire  
Les conditions opérationnelles de ce rentoilage sont identiques à celles du précédent
- un rentoilage à l'**Alcamer®** avec gaze intermédiaire  
La toile de rentoilage est la même que celle des deux précédents, en lin et décatie.  
Deux gazes ont été placées entre la toile de rentoilage et la toile « à peindre »
- un rentoilage à la **Beva® 371** avec et sans imprégnation  
La Beva® 371, « adhésif composé d'acétate de vinyle, de résine cationique et de paraffine » a été appliquée sur une double toile de verre. La plus grosse des deux toiles est placée à l'extérieur.
- un rentoilage à la **Mowilith®** (acétate de polyvinyle) sans imprégnation  
sur une toile ouverte en coton et revêtue d'une couche d'enduit vinylique
- un rentoilage à la **cire/résine** sur toile de lin,  
le rentoilage a été réalisé au fer sur une toile de lin équivalente à celle utilisée pour le rentoilage à la colle de pâte
- un rentoilage à la **cire – résine** sur toile de verre,  
en procédant sur table basse pression
- un rentoilage à la **cire – résine** sur toile de verre et tissu cohésionné, avec de la Someline®, en couche intermédiaire
- un rentoilage traditionnel italien à la « **colla di pasta** » fluide appliquée à froid sur toile de chanvre
- un rentoilage traditionnel italien à la « **colla di pasta** » sur toile de chanvre et Kevlar,
- trois rentoilages au Plextol® B500 épaissi par 4 % de Natrosol®, sur polypropylène sergé  
le premier doublage a consisté à appliquer le Plextol® à travers un écran perforé (système appelé Nap-bond) pour ne recouvrir que 40 % de la surface du tissu  
sur le deuxième doublage, le Plextol® a été appliqué en film continu  
et le troisième doublage a consisté à appliquer le Plextol® à travers un écran perforé sur 60 % de la surface.

Les objectifs de l'étude étaient de définir les caractéristiques physiques des rentoilages et leur comportement dans le temps, notamment après qu'ils aient subi un vieillissement artificiel lors de cycles de variations d'humidité et de température.

Le premier groupe de tests comportait des essais dynamométriques comme la résistance à l'allongement et à la rupture, la résistance au décollement, l'élasticité immédiate et retardée et enfin, la résistance au pochage. Un second groupe de tests comportait des essais de stabilité dimensionnelle, des essais de fluage et des tests de fatigue. Ainsi, les éprouvettes (50 x 600 mm) ont-elles été prélevées dans le sens chaîne comme dans le sens trame, dans les différents rentoilages. Cependant, beaucoup de paramètres entrent en jeu et, dans l'optique de mieux comprendre les propriétés des matériaux utilisés, les mêmes tests ont été pratiqués sur cinq échantillons (90 x 130 cm) constitués d'une toile de lin recouverte de colle de pâte à la

française, d'Alcamer®, de Beva® 371, de Mowilith® et de cire/résine ; tout comme sur un tableau fictif (90 x 130 cm).

Les résultats ont montré que les couches intermédiaires et les tissus cohésionnés offraient un meilleur allongement à la rupture et une meilleure résistance à la rupture. Par ailleurs, ces rentoilages sont davantage homogènes. Les rentoilages à la Colla di pasta et à l'Alcamer® présentent une forte résistance au décollement alors que la présence de tissus intercalés fait chuter l'adhérence nécessaire pour des questions de réversibilité. En outre, les rentoilages à la Mowilith® adhèrent peu tandis que le rentoilage au Plextol® réalisé en appliquant 60 % d'adhésif sur la surface de la toile est le plus fort des trois.

Le rapport intitulé « le rentoilage français à la colle : analyse des contraintes mises en jeu lors des opérations de rentoilage. Comportement de ce rentoilage sous l'effet de variations climatiques simulées » fut rédigé par quatre auteurs : deux représentants de la Direction des Musées de France : Ségolène Bergeon, conservateur, et Yves Lepavec, rentoilier au SRPMN, ainsi que par deux représentants de l'Institut Textile de France : M. Sotton et M. Chevalier ingénieurs à l'ITF<sup>146</sup>. Ce rapport a été soumis le 10 janvier 1978 à Percival-Prescott pour être publié dans les Actes du congrès de l'ICOM-CC qui s'est déroulé à Zagreb en 1978. Cette publication fait une synthèse de des études réalisées dans la première et la seconde phase, de 1974 à 1977.

#### Rapport de la première série de tests réalisés en 1974

Le rentoilage ne devant pas présenter d'amplitude trop forte lors de variations climatiques ambiantes, l'objectif de l'étude consistait à étudier le procédé de rentoilage tout comme à caractériser le rôle de l'opération de décatissage<sup>147</sup>.

Pendant le décatissage, la rétraction et la recouvrance à chaque transition humide/sec puis l'allongement et la relaxation à chaque transition sec/humide ont été mesurés. Les conclusions de l'étude indiquent que :

« L'opération de décatissage ne peut être simplifiée », le double décatissage est nécessaire pour assurer une bonne stabilité à la toile de doublage en lin ;

Par ailleurs, en comparaison avec une toile au tissage lâche, une toile de lin au tissage serré contient davantage d'encollage. Cependant, « la toile décatie n'est pas inerte vis-à-vis de l'ambiance et pourrait lui attribuer les anomalies de comportement ».

#### Rapport de la seconde série de tests en 1975

Il s'est agi d'analyser le comportement de quatre rentoilages à la colle, sous l'effet de variations climatiques simulées<sup>148</sup>.

Alors que le contrat établi en 1975 prévoyait de comparer le comportement des rentoilages traditionnels à celui de rentoilages pratiqués à l'étranger avec des adhésifs synthétiques et la *colla di pasta*, l'étude s'est limitée à comparer les deux rentoilages à la colle de pâte réalisés en 1975 avec deux autres rentoilages réalisés avec le même procédé mais en 1977. Les différences résidaient dans le fait que le tableau fictif de 1977 présentait davantage d'enduit,

la toile était plus ouverte et le taux de colle appliquée en 1977 était moins important que celui appliqué en 1975. Ces quatre rentoilages ont ensuite subi des variations climatiques simulées. Les résultats ont montré que les échantillons de 1977 étaient très nerveux et présentaient des variations dimensionnelles de forte amplitude et des écarts de tension marqués à chaque transition d'humidité. En revanche, les échantillons de 1975 restaient assez stables.

En outre, plus le film de colle placé entre les deux toiles était important, plus celui-ci absorbait de l'humidité et induisait des phénomènes de cisaillement aux interfaces lors de ses variations dimensionnelles dues à l'absorption puis à la désorption de l'humidité. Enfin, la gaze intermédiaire a permis de stabiliser l'ensemble du montage. A ce stade des conclusions, les auteurs ont comparé le comportement d'un rentoilage à l'Alcamer®, tout comme celui d'un rentoilage à la cire/résine, et ont affirmé que la présence de ces adhésifs a contribué à limiter les variations dimensionnelles du montage.

D'autres contrats, de recherche ou d'étude, figurent dans les archives du C2RMF, situées aux Petites Ecuries du Roi à Versailles. En effet, en 1979, un contrat a été établi entre M. Jean Petit, chimiste, directeur d'un laboratoire de recherche au CNRS à Thiais et le SRPMN<sup>149</sup>. M. Petit est chargé d'analyser et de tester la souplesse de trois échantillons de « colle pour toile », fournis par Thaddée Wilczynski<sup>150</sup>. Le Rapport de M. Petit, daté du 30 novembre 1979, indique que ces trois adhésifs, la colle Rousselot VR 200, la Novita® et la Sadertissu®, sont des émulsions vinyliques destinées au collage des toiles. Quelques essais de flexibilité de ces colles ont alors été réalisés sur des morceaux de toiles décaties puis collées par simple contact entre elles. Les résultats qualitatifs indiquent que les collages avec de la Novita® et de la Rousselot® VR 200 sont rigides et que ces deux adhésifs ne sont donc pas propices à ce type d'opération alors que le collage avec de la Sadertissu® « conserve sa souplesse... et n'a pas tendance à traverser les toiles ». Nous n'avons cependant pas trouvé de document confirmant l'utilisation de ces trois colles.

Toutes les personnes susceptibles d'apporter des informations complémentaires aux études menées sont sollicitées par le SRPMN. En effet, Gilberte Emile-Mâle, Conservateur en Chef du SRPMN, sollicite l'aide de Mlle Contensou, Conservateur en Chef du Musée d'Art Moderne de la Ville de Paris le 4 juillet 1980. L'objet de cette requête est « une enquête sur le problème de tableaux modernes ». Un tableau de Metzinger, peint à l'huile sur une toile de coton « au tissage serré et à peine encollée et préparée » présente des soulèvements de matière picturale. Un refixage étant nécessaire, Gilberte Emile-Mâle aimerait connaître l'adhésif, le solvant, la dilution, le mode d'application fréquemment utilisés sur des œuvres récentes déjà traitées et conservés au Musée d'Art Moderne de la Ville de Paris. Bien que nous n'ayions par retrouvé la réponse de Mlle Contensou, cette lettre témoigne de l'intérêt que porte le SRPMN aux nouvelles techniques de restauration réalisées avec des adhésifs synthétiques.

## **1977 : Etude sur le *Comportement des rentoilages expérimentaux à la colle synthétique* réalisée par le SRMCC et l'ITF**

En 1977 et, parallèlement à l'étude menée par le SRPMN, le Service de Restauration des Musées Classés et Contrôlés a également entrepris une étude, toujours en collaboration avec l'Institut du Textile Français (ITF) et menée par M. Sotton et M. Chevalier, sur le *Comportement des rentoilages expérimentaux à la colle synthétique*<sup>151</sup>.

Le rapport daté du 13 mars 1978 rend compte des résultats de leurs expériences<sup>152</sup>. L'étude a porté sur plusieurs points comme l'influence de la toile de doublage, la viscosité de la résine, le mode d'application de la résine et son repassage et enfin, la présence ou non de bandes de tension de la toile fictive.

M. Sotton et M. Chevalier ont testé des doublages synthétiques réalisés avec du Rhodoviol® en émulsion dans l'eau, du Rhodopas M®, du Rhodopas H® et le Rhodopas B®<sup>153</sup>, tous les trois en solution dans le méthanol<sup>154</sup>. Il existe au moins cinq adhésifs désignés sous le terme de Rhodoviol® et celui utilisé lors de l'expérience n'est pas précisé dans le rapport de l'ITF. Ce sont tous des alcools polyvinyliques obtenus par hydrolyse de leurs esters. Leur différence réside dans la proportion de radicaux d'acétates substitués par des radicaux hydroxyles, proportion déterminée lors du taux d'hydrolyse. Plus le polymère est hydrolysé, plus la résine sera visqueuse. En revanche, le protocole précise que cette résine est utilisée pour encoller la toile de rentoilage. Les Rhodopas® sont des acétates de polyvinyle de viscosité plus ou moins élevée. La lettre M indique que la densité est moyenne tandis que les lettres H et B indiquent respectivement une forte et une basse densité. Ces résines ont été pulvérisées sur trois types de toiles de rentoilage comme sur le revers de la toile du tableau fictif. Les protagonistes de l'étude ont mesuré l'allongement, le retrait et les tensions d'une toile de lin Dreyfus®, épaisse et ouverte ; d'une toile de lin Biebuyck®, lourde et close ; d'une toile de lin encollée commercialement à la colle de peau, fine et légère, toutes soumises aux mêmes variations climatiques.

L'expérience a montré que la toile de lin Dreyfus® se rétracte davantage que la toile de lin Biebuyck®. Après leur passage en enceinte climatique, les rentoilages ont subi des tests de décollement et, les conclusions indiquent que le Rhodopas® B assure un moins bon collage dans le temps mais une meilleure élasticité. Les résines synthétiques diminuent l'hydrophilie, surtout la H et augmentent, généralement, l'élasticité du rentoilage. Les trois résines Rhodopas® assurent quasiment les mêmes forces de collage. La température du repassage, nécessaire pour coller les deux toiles lors du rentoilage, n'est malheureusement pas précisée. Cependant, il est convenu que l'utilisation du Rhodopas® impose au restaurateur de repasser l'œuvre en appliquant une température proche de 100 à 120 °C afin de réactiver l'adhésif et de procéder au collage des deux toiles [DE KEGHEL 1949]. Le paramètre de la température est bien entendu à considérer lorsqu'il s'agit de rentoilier une œuvre fragile.

Cette étude a été présentée au congrès de l'ICOM-CC à Ottawa, en 1981 et a fait l'objet d'un article publié dans les actes [GUILLY et al, 1981]. Par ailleurs, il semble que les échantillons aient été conçus par André Mielniczek. En effet, le devis du 12 décembre 1978 présenté à la DMF indique que Mielniczek a préparé deux « peintures fictives et doublages à la résine synthétique », et a fourni deux châssis de 65 x 92 cm, pour la somme de 2200 F<sup>155</sup>. On peut

émettre l'hypothèse que les doublages de Mielniczek ont été effectués pour l'expérience du SRMCC sur les doublages synthétiques que nous venons d'évoquer.

**1980 : Etude de l'opération de décatissage des toiles de doublage en lin. Analyse des caractéristiques des toiles décaties artisanalement et industriellement. Par le SRMCC et l'ITF.**

Au mois de février 1980, une seconde étude a été entreprise par le SRMCC et en collaboration avec l'ITF<sup>156</sup>. Il s'est agi de comparer les caractéristiques physiques de toiles de lin décaties industriellement et de toiles de lin décaties de façon artisanale. La précédente étude sur ce sujet, réalisée par le SRPMN et publiée en 1978, a montré qu'un double décatissage s'avérait être nécessaire mais que la nouvelle toile de rentoilage, même décatie, n'était pas inerte face aux variations hygrométriques<sup>157</sup>. Un décatissage industriel pouvait-il alors être plus efficace qu'un décatissage à la brosse et à l'eau chaude, réalisé par le rentoilage ? Les auteurs de ce rapport d'étude, M. Guilly, directeur du SRMCC, et messieurs Sotton et Chevalier, ingénieurs à l'ITF, rappellent qu'étymologiquement, le terme « décatissage signifie : élimination de l'apprêt ». L'objectif de cette opération est donc de stabiliser une toile de rentoilage en éliminant l'apprêt appliqué sur le tissu ; il s'agit d'obtenir « une stabilité dimensionnelle qui ne tolère plus aucun allongement de la toile » [GUILLY et al, 1981]. Dans l'industrie textile, le décatissage industriel est réalisé en plusieurs étapes successives d'humidification et de traitement à l'azote ou à l'ammoniaque. En revanche, le décatissage pratiqué par les rentoilageurs est effectué en six étapes. Deux rentoilageurs fréquemment en contrat avec le SRMCC, ont décati, simultanément, trois toiles, dans les locaux de la Manufacture des Gobelins<sup>158</sup>. Les gestes des rentoilageurs sont très précisément décrits, ils décatissent une fois les toiles puis les encollent avec de la colle de pâte. Les variations dimensionnelles des toiles sont alors relevées, la chaîne du tissu s'est davantage déformée que la trame<sup>159</sup>. Par la suite, les ingénieurs de l'ITF ont prélevé des échantillons de toiles décaties et encollées, tout comme des échantillons de toile brute (50 x 50 cm). Ces éprouvettes ont été soumises à des cycles climatiques et leurs variations dimensionnelles ont été mesurées. Une autre série de toiles, décaties industriellement, a fait l'objet des mêmes cycles climatiques et des mêmes mesures physiques. Les conclusions de l'étude montrent que les toiles décaties industriellement se comportent quasiment comme des toiles non décaties. Par ailleurs, les toiles décaties par les rentoilageurs présentent des caractéristiques spécifiques, elles ne sont pas soumises au fluage. Cependant, une différence de comportement a été observée entre le sens trame et le sens chaîne sur une des toiles, le sens trame s'est détendu dans des conditions humides. Les auteurs terminent leur article en précisant que la toile de rentoilage et la toile de l'œuvre devraient pourrions être montées dans le même sens afin d'éviter « certains inconvénients » mais que ce dernier point « fait l'objet d'une étude entre le SRMCC et l'ITF » [GUILLY et al, 1981]. En effet, MM. Guilly et Chevalier publient les résultats de cette seconde étude, intitulée *Influence de positions respectives des toiles de doublage et toile de support de peinture sur les propriétés de rentoilage à la colle*, dans les actes du colloque de l'ICOM-CC qui s'est déroulé à Copenhague en 1984.



### **1987 : la pénétration d'adhésifs au cours des opérations de 'refixage'**

Quelques années plus tard, en octobre 1987, un rapport d'étude sur la *pénétration d'adhésifs au cours des opérations de 'refixage'* complète les études menées par les services de restauration sur les adhésifs synthétiques. L'étude a pour objectif de mettre en évidence la pénétration et la répartition des adhésifs au cœur de la couche à consolider. Les auteurs appliquent de la colle de peau, de la colle d'esturgeon, de la colle de poisson et un alcool polyvinylique : le Rhodoviol® 14/135, à différentes concentrations et sur des échantillons composés de terre de Sienne, d'ocre rouge ou de blanc de Meudon. D'après leurs observations et leurs tests mécaniques, ils concluent que quelle que soit la concentration du Rhodoviol®, les résultats sont loin d'être satisfaisants et décident de ne pas poursuivre les essais avec cet adhésif. En revanche, leurs conclusions générales mettent en lumière le fait que la colle d'esturgeon a un meilleur pouvoir collant que la colle de peau, à concentrations égales.

Le rapport ne mentionne ni le nom des auteurs ni le numéro du contrat. On peut cependant supposer qu'il s'agisse d'un contrat entre le SRPMN et l'ITF car seul le SRPMN poursuit les études sur les adhésifs naturels. Par ailleurs, les rentoilages pratiqués dans l'atelier de restauration sont quasiment tous réalisés à la colle de pâte jusqu'en 1982. Il faut attendre cette date pour qu'un rentoilleur, M. Deschelette introduise le doublage au Plectol® B500 [BERGEON, 2004].

Le SRPMN poursuit ses investigations sur l'étude des colles de pâte et, le 9 janvier 1986, Ségolène Bergeon adresse le rapport d'activité de Joëlle Le Marec, coordinatrice entre l'ITF et le SRPMN dans le cadre du programme des colles de rentoilage, à M. Galey, Chef du bureau du Budget<sup>160</sup>. Le rapport rend compte de six mois de recherches : il contient une bibliographie sur le rentoilage traditionnel à la colle de pâte et le résultat d'une enquête menée auprès des rentoilleurs français. L'objectif du travail de Le Marec fut d'effectuer les prérequis pour permettre à l'ITF de mettre au point une « formule de colle standard ». Les adhésifs synthétiques n'étant pas évoqués, nous n'entrerons pas dans le détail de la bibliographie de Le Marec, somme toute très intéressante pour sa synthèse sur l'histoire du rentoilage. Par ailleurs, le rapport de la réunion du 24 juillet 1985 est joint au dossier. La réunion eut lieu entre les deux restaurateurs investis dans l'étude (Lepavec et Cellier) et les deux ingénieurs de l'ITF (Hagege et Tasdhomme). Une des discussions concerne les plastifiants ajoutés à la colle de pâte. A ce sujet, Hagege interroge les restaurateurs sur la possibilité d'introduire des produits synthétiques, comme le Rhodovinyle, dans la colle de pâte. Cellier et Lepavec montrent leur intérêt pour les synthétiques tandis que Tasdhomme rappelle que « l'acétate de polyvinyle est irréversible alors que l'alcool polyvinylique est stable. On l'utilise dans la restauration du papier » [LE MAREC, 1985]. Ce sujet peut paraître anecdotique mais la transmission orale des recettes d'atelier confirme l'adjonction de synthétiques, comme l'Alcamer® précédemment citée, dans la recette de la colle de pâte traditionnelle dès les années 1970 [NOUAILLE, 1998].

## **1987 : *Transpositions des peintures et doublages sur toiles en fibre synthétiques, étude SRMCC et ITF***

Le SRMCC, quant à lui, poursuit les études sur les différentes utilisations possibles des synthétiques. Ainsi, en novembre 1987, R. Hagege, ingénieur à l'ITF, rend son rapport d'étude sur les *Transpositions des peintures et doublages sur toiles en fibre synthétiques* à Mme France Dijoud, conservateur chargé du SRMCC<sup>161</sup>. L'objectif de la recherche est de comparer la stabilité des doublages réalisés sur toile de lin avec ceux sur toile de polyester. Pour cette étude, les échantillons sont préparés par des restaurateurs des Musées Classés et Contrôlés dont Mielniczeck. Ils sont ensuite soumis à des essais de relaxation pour quantifier le phénomène de fluage, tout comme à des essais climatiques pour suivre l'évolution de la tension subie par l'éprouvette lors des variations de température et d'humidité.

### **Préparation des échantillons**

Des toiles de lin, fabriquées par la société belge Libeco, montées sur un bâti tenseur reçoivent trois encollages à base de Plextol® B500 et un au Plexisol® P550. Pour les essais de relaxation, les toiles sont imprégnées de Plexisol® P550 ou de Plextol® B500 à 30 %, à 15 % en une ou deux couches, dans du White spirit ou dans l'eau. Ces quatre toiles sont comparées à des toiles de polyester encollées avec du Plextol® B500. Suivant les résultats, le Plexisol® P550 rigidifie davantage le textile que le Plextol® B500. En outre, le décatissage de la toile de lin favorise l'effet du Plexisol® P550 et, plus la toile est tendue, plus la relaxation est importante. Le Plexisol® P550 ralentit les variations de tension de la toile en la rigidifiant. Par ailleurs, pour l'étude comparative de doublages à froid, trois doublages sont effectués avec les trois toiles synthétiques :

- une toile en polyester de 250 g/m<sup>2</sup> vendue par Coisne et Lambert
- une toile de polyamide 66 de 360 g/m<sup>2</sup> vendue par Coisne et Lambert
- une toile de Kevlar® KV 2000 de 290 g/m<sup>2</sup> vendue par Coisne et Lambert

Alors que la moitié de la toile de lin a reçu du Plexisol® P550, du Rhodopas® 3B1M est pulvérisé sur son revers. Les vapeurs du mélange de solvants (éthanol, acétone et acétate d'éthyle) réactivent l'adhésivité du Plextol® B500 qui se trouve sur la toile de doublage permettant ainsi le collage sur la table basse pression. Les éprouvettes sont ensuite soumises à des variations climatiques tout en mesurant leur relaxation au cours des différents cycles.

Les résultats ont montré que les doublages sont stables et que les toiles de polyamide 66 ou de Kevlar sont moins soumises aux relaxations. Le Plextol® B500 « atténue l'amplitude des fluctuations de tension liées aux variations climatiques » sur la toile de polyester, améliore également du comportement du doublage sur Kevlar tandis qu' « il est totalement insignifiant (voire négatif) dans le cas d'un doublage sur du polyamide 66 » [DIJOU, HAGEGE, 1989].

Le Plexisol® P550 ralentit les variations de tension de la toile en la rigidifiant, phénomène d'autant plus important lorsque la toile (de l'œuvre) est doublée avec une toile synthétique hydrophobe comme le polyester alors que le polyamide ou le Kevlar® sont moins hydrophobes. Toujours en 1989 et en collaboration avec l'ITF, Alain Roche, restaurateur au SRMCC, publie les résultats d'une étude complémentaire qui a consisté à *Comparer des toiles de lin et de polyester utilisées dans le doublage des tableaux* [ROCHE, 1989]. Son étude confirme les résultats obtenus par la précédente étude et souligne le fait que les toiles de

polyester sont celles qui permettent de conserver les contraintes inhérentes à l'œuvre. Les toiles de polyester sont des supports inertes.

Ainsi, depuis la fin des années 1960 et surtout au cours des années 1980, les techniques développées en Hollande ou aux Etats Unis, tout comme les études menées par les services de restauration nationaux, ont contribué à modifier les pratiques des rentoileurs français. En revanche, peu de sources textuelles rendent compte de ces changements, hormis le livre d'Emile Rostain, les rapports d'étudiants et les mémoires de restauration conservés dans les archives du C2RMF à Versailles.

### **Quelques exemples concrets d'œuvres restaurées dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle**

Nous l'avons vu, les adhésifs synthétiques, utilisés pour la restauration des supports toile, au 20<sup>ème</sup> siècle, sont nombreux. Les sources textuelles font référence à l'emploi de vinyliques, d'acryliques mais également d'Araldite®<sup>162</sup> ou encore de colle Néoprène® [ARBUS et al, 2004].

Les analyses récentes pratiquées sur la toile de doublage du *Christ quittant le Prétoire*<sup>163</sup>, peint par Gustave Doré entre 1867 et 1872, révèlent la présence de polychloroprène, composé chimique de la colle néoprène [ARBUS et al, 2004]. A l'occasion de son acquisition, en 1960, par un collectionneur new-yorkais, *Le Christ quittant le Prétoire* est restauré. Malheureusement, cette intervention n'est pas documentée et, l'œuvre devant faire l'objet d'une seconde intervention de restauration, il fallut faire appel aux compétences de chimistes pour connaître la composition chimique des matériaux ajoutés lors de la première restauration [ARBUS et al, 2004] : l'œuvre a été doublée par une toile de lin préalablement encollée avec de l'acétate de polyvinyle puis collée avec du Néoprène® sur le revers de la toile originale [ARBUS et al, 2004]. Par ailleurs, le restaurateur a appliqué une épaisse couche de vernis synthétique dont la nature n'a pu être identifiée. L'intervention de restauration a alors consisté à redonner une bonne lisibilité de la couche picturale et à reprendre le doublage. Il a alors été nécessaire de prendre en considération les propriétés physico-chimiques des matériaux ajoutés dans les années 1960 pour établir le protocole de restauration. Les restaurateurs ont procédé au retrait du vernis avant de procéder au désentoilage. Sans entrer dans le détail du traitement, les restaurateurs support ont été contraints, afin d'effectuer un doublage efficace, d'utiliser d'autres adhésifs synthétiques, comme le Plexisol® P550 et le Plectol® D498. Par ailleurs, les restaurateurs intervenant sur la couche picturale ont utilisé du Paraloid B72 pour saturer les mastics de restauration, de la Mowilith®20 pour poser les premiers tons des retouches, elles-mêmes terminées par des couleurs au vernis Maimeri puis, plusieurs couches de vernis cétonique en guise de couche de finition. Les matériaux constitutifs du *Christ quittant le Prétoire* sont désormais imprégnés par :

- du polychloroprène<sup>164</sup>,
- De l'acétate de polyvinyle
- Du Plexisol® P550 qui n'est autre que du polyméthacrylate de butyle
- Le Plectol® D498, un mélange d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle
- Du Paraloid B72, un copolymère d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle
- De la Mowilith® 20, un alcool polyvinylique mou et de faible viscosité
- Et enfin, une résine cétonique.

Cet exemple d'œuvre restaurée et re-restaurée au 20<sup>ème</sup> siècle n'est pas le seul. Malheureusement, peu de restaurations sont documentées, même si depuis de nombreuses années la loi impose que les restaurateurs fournissent des rapports à la fin de chaque intervention. Parmi les dossiers d'œuvres conservés à Versailles, nous avons cependant recensé quelques exemples [DIJOURD, 2004] :

- *Madame de Senonnes*, peinte par Ingres et conservée au musée des Beaux-arts de Nantes, est confiée à Rouillet en 1967<sup>165</sup>. Le restaurateur aurait utilisé un adhésif synthétique sans aucune précision [DIJOURD, 2004].
- *Jeune dessinateur*, peint par Grimoux et conservé au musée des Beaux-arts d'Avignon a été transposé par Chauffrey et Muller puis par Rostain en mai 1969<sup>166</sup>. Les auteurs de cette intervention ont utilisé de l'Alcamer<sup>167</sup>.
- La *Composition cubiste*<sup>168</sup> peinte en 1913 par Picasso, a fait l'objet d'une intervention spéciale par Yves Lepavec, en 1978<sup>169</sup>. L'œuvre a été placée dans une enveloppe souple raccordée à une pompe à vide. Un système de chauffage par rayonnement infrarouge a ensuite permis de procéder à un doublage thermoplastique à la Mowilith®.
- La *Composition cubiste*<sup>170</sup> peinte en 1919, toujours par Picasso, a subi la même intervention que la précédente<sup>171</sup>.
- L'*Allée des peupliers près de Moret* peinte par Sisley, conservé au musée Masséna de Nice a été doublée en 1979 par André Mielniczek<sup>172</sup>
- Les *Cribleuses de blé*, œuvre peinte par Courbet et conservée au musée des Beaux-arts de Nantes a été doublée en 1984 par André Mielniczek. Le restaurateur a imprégné la toile originale d'acétate de polyvinyle, le Rhodopas M<sup>173</sup>, à 60 % dans l'acétate d'éthyle puis il a refixé les soulèvements avec de l'Elvacite<sup>174</sup> à 10 % dans du White spirit. Enfin il a procédé au doublage thermoplastique sur une toile de lin encollée avec de la Mowilith® 20<sup>175</sup>.
- Une seconde œuvre de Courbet, *La rencontre ou Bonjour M. Courbet*, conservée au musée Fabre de Montpellier a également été doublée par André Mielniczek, en 1979, avec du Rhodopas. Le traitement d'André Mielniczek s'est avéré insuffisant et en mai 2003, Claire Bergeaud refixe la couche picturale avec une autre résine synthétique<sup>176</sup>, le Primal AC33<sup>177</sup>.

Le rapport établi par Claire Grebille et Agnès Lamotte en mars 1982, concernant la série des toiles peintes du musée Saint-Denis de Reims : *la Vengeance du Christ*, indique que les restaurations ne sont pas satisfaisantes. Leurs conclusions exposent les inconvénients de l'utilisation des Mowilith®. En premier lieu, l'adhésif a pénétré dans le tissage de la toile originale et sa réversibilité est donc impossible. Par ailleurs, ces polymères synthétiques contiennent « des plastifiants de nature acide qui sont dangereux pour les fibres celluloses ». Enfin, la couche de colle n'est pas uniforme et, lors de variations hygrométriques, des phénomènes de cisaillement peuvent se produire à l'interface adhésif/toile originale, fragilisant ainsi les fibres de la toile [GREBILLE, LAMOTTE, 1992].

Par ailleurs, dès le mois de septembre 2005, les toiles de Reims et notamment celles restaurées par Alain Roche respectivement en 1987-1988 et 1989-1990, de la série de la *Vengeance du Christ : Le Jugement et la mort de Pilate* et *Les Juifs enchaînés et vendus* ont perdu leur souplesse et sont en partie satinées alors qu'il s'agit d'une technique picturale mate. Le restaurateur a utilisé, pour consolider la couche picturale, un mélange copolymères d'acétates de polyvinyles/acrylates commercialisés sous les marques Mowilith® DMC2 et DM5, dans trois volumes d'eau. En 2010, les toiles de Reims ont fait l'objet d'un appel d'offre pour qu'un restaurateur établisse un bilan sur leur état de conservation et elles feront l'objet d'une dérestauration/restauration prochainement.

En qualité de restauratrice du patrimoine, spécialisée en restauration de peintures, nous sommes fréquemment confrontée à l'utilisation des adhésifs synthétiques. Chaque année, une vingtaine de peintures doublées dans le passé doivent être traitées au sein de notre atelier. Les cas les plus délicats concernent les peintures contemporaines, réalisées dans les années 1960 et doublées dans les années 1980, notamment celles peintes par Simon Hantaï [CHEVALIER, 2009]. Ainsi, dans le cadre d'une allocation de recherche attribuée par le Centre national d'art contemporain, l'étude pour la dérestauration d'une peinture contemporaine *Etude I, suite pour Pierre Reverdy* fut menée en collaboration avec le C2RMF [CHEVALIER, 2006]. L'œuvre fut doublée et imprégnée d'acétate de polyvinyle en 1992, il s'agissait, dans le cadre de l'étude, de comprendre le vieillissement du PVAc puis de développer une méthodologie pour extraire le PVAc. Notre travail avec Simon Hantaï nous amena, quelques années plus tard, à poursuivre la recherche afin de développer une méthode pour restaurer le support toile de ses œuvres.

### **La Recherche en restauration du support toile des œuvres contemporaines : Simon Hantaï**

Né à Bia (Hongrie) en 1922, Simon Hantaï fréquente l'école des Beaux Arts de Budapest entre 1942 et 1949, avant de s'installer définitivement à Paris en 1949. Il expérimente de nombreux moyens d'expression comme le collage de papiers, de végétaux ou de feuilles d'or associés à des techniques de grattage et d'empreintes, de taches de couleur ou de pliage qui le mènent à créer des œuvres d'inspiration surréaliste et il ne tarde pas alors à rejoindre le groupe. André Breton préfacera d'ailleurs le catalogue de sa première exposition importante en 1953, à l'Etoile Scellée à Paris. C'est à l'occasion de l'exposition *Alice in Wonderland*, organisée par Charles Estienne, en mars 1955 à la galerie Kléber, qu'Hantaï rompt avec les Surréalistes et il s'oriente désormais vers le mouvement abstrait lyrique qui se développe. En mai 1956, la galerie Kléber dirigée par Jean Fournier lui consacre une exposition *Sexe Prime : Hommage à Jean-Pierre Brisset et autres peintures*. Dès lors, la galerie Fournier présente régulièrement les œuvres de Hantaï comme les *Mariales*. Celles-ci, exposées en 1962, montrent au public l'originalité de sa recherche artistique. Le pliage est une technique mais aussi une volonté d'expérimenter des champs nouveaux. Hantaï s'interroge sur le geste en peinture, peignant en aveugle *avec* la toile et non *sur* la toile<sup>178</sup>. Plus qu'une simple technique, ce mode d'expression est conçu comme une morale et une discipline qui ne laissent pas de place à la subjectivité : “ quand je plie, je suis objectif et cela me permet de me perdre ”<sup>179</sup>. Sa main dessine la forme, le plein et le vide. Entre 1960 et 1982, plusieurs séries vont alors se

succéder, répondant toutes à “ l’éloge de la main ”<sup>180</sup>. Chaque série correspond à une manière de plier la toile. Après les *Mariales* (1960-1962), les *Catamurons* (1963-1964), les *Panses* (1964-1965) et les *Meuns* (1966-1968), naissent les *Etudes* - au sens de variations musicales-, dédiées au poète Pierre Reverdy, réalisées entre 1968 et 1969. Apparaissent ensuite les *Aquarelles*, créées en 1971, puis, deux séries de *Blancs* entre 1971 et 1974 : *Blancs I* couverts de tons chauds et *Blancs II* aux variations froides. Enfin, la série des *Tabulas* et celle des *Laissées* entre 1972 et 1982.

Pour obtenir les effets de pliage, la toile de lin traditionnelle, trop épaisse et trop rigide<sup>181</sup>, est remplacée par un léger et simple drap métis de qualité “ Fleur bleue ”<sup>182</sup> encollé à la colle de peau<sup>183</sup>. L’artiste soumet alors la toile à une série de pliages puis applique la peinture colorée sur les zones découvertes de la toile repliée. Pendant le séchage de la peinture, la toile est dépliée, découvrant ainsi la couleur blanche préservée dans les replis, et révélant, en même temps que des variations de tonalités et d’épaisseurs de matière, une intrication de formes aiguës et contrastées. Les plages blanches, parcourues de nervures et de plis conservent la mémoire du processus de création. La composition colorée est alors choisie avant d’être cadrée. Les peintures de petit et moyen format sont montées sur des châssis extrêmement simples et légers fabriqués par l’artiste lui-même avec des tasseaux en bois de résineux<sup>184</sup>. En revanche, il était difficile de tendre les grands formats sans déformer les motifs peints aux angles et quelques compositions sont abandonnées par absence de solution matérielle à disposition pour les tendre sans déformation. Le statut de « peinture » n’est concédé à certaines toiles qu’après le montage sur châssis, et ce n’est qu’à cette étape de la création que Simon Hantaï signe enfin le tableau<sup>185</sup>.

La stratigraphie générale des peintures est composée de cellulose (la toile, qualité *Fleur Bleue*), de collagène (l’encollage à la colle de peau de lapin) et de pigments enrobés dans une résine acrylique, vinylique ou huileuse. Plusieurs marques de peintures ont été recensées dans l’atelier de l’artiste, certaines étaient composées d’un liant acrylique, comme Lascaux®, Pebeo®, Hyplar®<sup>186</sup>, Linel® et Liquitex®<sup>187</sup> ; d’autres d’un liant vinylique : Flashe®<sup>188189</sup>. Des pots d’encre sérigraphique ont également été relevés : Matrifa®, Wiederhold® et l’encre grasse satinée/opaque de chez Pebeo®. Les peintures au liant huileux : Valor®, Lucien Lefebvre Foinet® et Grumbacher® étaient également présentes, comme d’autres marques telles que la superlaque Ripolin 500®, les couleurs Helna® ou encore des tubes Rowney®. Il n’est pas certain que toutes les marques aient été employées par Simon Hantaï et n’oublions pas les couleurs d’aquarelle dont l’artiste s’est servi pour réaliser la série des *Aquarelles* vers 1971, avant de créer la série des *Blancs*. En revanche, il est probable que la fluidité des couleurs Linel® 777 « acrylique indélébile » ait séduit Hantaï quand il s’est agi de peindre la série des *Blancs*. La diversité chromatique du blanc, réservé par le pliage, dépend alors de la multiplicité des couleurs placées en vis-à-vis. La matière picturale fluide est appliquée en couleurs pures, favorisant ainsi la multiplicité des intensités de la couleur. Cette fluidité recherchée est valorisée par les peintures acryliques ou vinyliques. En revanche, les œuvres antérieures, les *Mariales*, les *Catamurons*, les *Panses* ou encore la série des *Etudes* ont été créées avec une matière picturale épaisse : de la peinture en bâtiment<sup>190</sup>, des couleurs à l’huile ou des encres sérigraphiques.

La recherche d'une matérialité simple se retrouve dans la simplicité de la stratigraphie des œuvres<sup>191</sup>. Nous l'avons souligné, Simon Hantaï a, depuis toujours, expérimenté de nouveaux matériaux, il s'interroge sur ce qu'il pourrait faire du matériau et il cherche à l'éloigner de « son aspect naturalisant », sa fonction première d'usage. Mais la modernité est liée à une matérialité appauvrie, portée par la liberté [HANTAÏ, 2008].

La pérennité des matériaux employés ou, plus généralement, la matérialité des œuvres, tout comme leur présentation ne cessèrent de préoccuper l'artiste. Les toiles de grand format devaient être montées sur châssis sans que les motifs ne soient déformés par le réglage de la tension. La toile *Fleur Bleue*, trop fine pour supporter de fortes tensions, devait être renforcée. Il faudrait que « le mur porte la toile, je recherche une solution matérielle pour que le processus final, celui du montage, donne l'impression que la peinture est portée par le mur, pour que nous ne ressentions pas de fragilité ». Au cours des années 1980, Hantaï a accepté de travailler avec un restaurateur de renom lorsqu'il s'est agi de monter les toiles de grand format. Plusieurs peintures ont été doublées avec de l'acétate de polyvinyle (PVAc) sur un support composé d'une toile de lin et d'une toile polyester ou parfois d'une couche de papier intermédiaire. Les interventions ont considérablement modifié l'aspect de la peinture, en gommant l'essentiel du processus de création de l'œuvre puisque la surface de la peinture est désormais totalement aplanie. En outre, l'aspect visuel a été sensiblement modifié, le PVAc migrant dans la couche blanche lors du doublage a provoqué des brillances ou des taches en surface, la couleur est devenue grisâtre. Enfin, les châssis originaux si caractéristiques ont été remplacés par des châssis à clés traditionnel, plus épais.

Les modifications de l'aspect original sont donc si importantes qu'elles dénaturent profondément le travail de l'artiste.

## **Résultat des recherches menées dans le cadre de l'allocation de recherche attribuée par le FNAC**

### **- Etude menée en 2004-2005**

Le premier objectif a donc consisté à étudier la possibilité de démonter le doublage et d'extraire une quantité suffisante de PVAc imprégnant la matière picturale afin de restituer les contrastes chromatiques et de relâcher suffisamment les tensions pour espérer retrouver les plis structurels de la toile.

Nous l'avons vu, les analyses de la matière picturale et de l'adhésif de doublage ont été effectuées avec différentes méthodes : microspectrographie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (Py-GC) et microfluorescence X (MFX)<sup>192</sup>. Elles ont permis de caractériser la couche blanche, constituée de pigments d'oxyde de titane dans un liant acrylique ainsi que la couche noire obtenue avec un pigment de noir d'os lié dans une huile siccatrice. Elles ont également confirmé l'emploi de PVAc comme adhésif de doublage, tout en montrant que la couche picturale en est profondément imprégnée. Les observations et les clichés réalisés en lumière ultraviolette révèlent enfin la présence de repeints<sup>193</sup> et la cartographie des dépôts de PVAc sur la surface et sur les chants de la toile.

Comme la couche blanche acrylique est elle-même sensible aux solvants du PVAc, il était impossible d'effectuer les tests directement sur l'œuvre et ils ont été réalisés sur un échantillon fourni par Simon Hantai.

Cet échantillon a été découpé en cinq éprouvettes : quatre d'entre elles ont été doublées avec une émulsion de PVAc puis montées sur châssis afin de reproduire le traitement subi par la peinture, la cinquième servant de témoin de l'état originel.

Il faut cependant noter que, selon le résultat des analyses, la couche noire de l'échantillon est une peinture vinylique et non une huile, comme sur l'œuvre originale<sup>194</sup>. On peut donc raisonnablement penser qu'un traitement applicable à l'échantillon, où le liant de la couche noire et l'adhésif de doublage sont similaires, sera *a fortiori* applicable - et moins risqué - sur l'œuvre elle-même.

Les éprouvettes doublées ont été exposées à un vieillissement accéléré : la première et la deuxième en éclairage artificiel<sup>195</sup>, la deuxième et la troisième ont subi plusieurs cycles de variations thermo-hygrométriques<sup>196</sup>. Enfin, la quatrième n'a subi aucune simulation de vieillissement. Ce protocole a pour objectif de comparer l'impact de la lumière et des variations thermo-hygrométriques sur la dégradation de l'acétate de polyvinyle puisqu'il est connu que ce polymère subit des modifications chimiques en vieillissant.

Ainsi, le phénomène de dégradation de l'acétate de polyvinyle, sous l'effet des UV comme dans l'obscurité, se produit à température ambiante et se traduit par une désacétylation progressive. La réaction est caractérisée par la libération d'une molécule d'acide acétique accompagnée par la formation d'une double liaison au sein du réseau moléculaire<sup>197</sup>. La formation de doubles liaisons provoque un jaunissement progressif du matériau puis des ruptures dans la chaîne du polymère. A l'étape suivante, les chaînes rompues se réorganisent en un réseau réticulé et insoluble avec apparition de fonctions acides.

Les différentes étapes de l'expérience ont sensiblement modifié l'aspect des échantillons, comme le montrent les mesures colorimétriques effectuées sur les différentes éprouvettes (figure 25).

La perception de la couleur peut être caractérisée par trois paramètres définis par la Commission internationale de l'éclairage CIE (1976) : la teinte, la saturation et la clarté : la teinte est exprimée par les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  ; la saturation mesure la pureté de la couleur et, *a contrario*, la quantité de blanc présente dans cette couleur ; sa valeur est donnée par  $C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ . Quant à la clarté, elle permet de définir la luminosité de la zone colorée et elle est donnée par la valeur  $L^*$ <sup>198</sup>.

Les écarts de couleur  $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ , ont été calculés pour les blancs et les noirs, avant et après le doublage, et à chaque étape de vieillissement<sup>199</sup>.

La moyenne des écarts de couleur ( $\Delta E$ ), calculée pour chaque étape de l'expérience, montre que l'adhésif de doublage a sensiblement modifié l'aspect visuel de la couche picturale, puisque les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 2, seuil à partir duquel une variation devient perceptible à l'œil (figure 40).

Le doublage seul provoque un abaissement significatif de la clarté.

L'exposition aux UV a modifié les noirs et les blancs en diminuant la quantité de jaune et donc en augmentant la quantité de bleu.



Quant aux cycles HR/T, ils ont provoqué un jaunissement des blancs sans toutefois modifier les noirs. Cependant, la valeur de la clarté a baissé et les écarts de couleur sont très importants (jusqu'à 9,68).

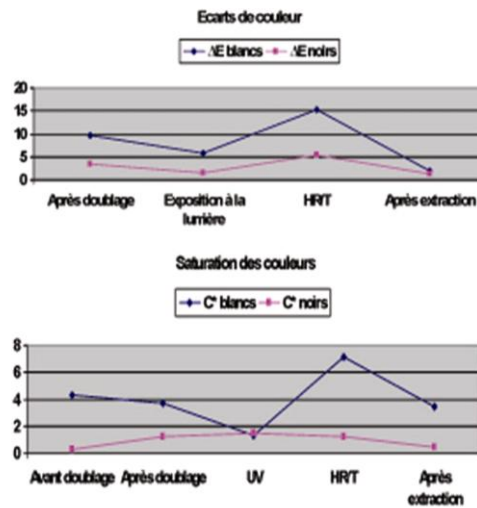


Figure 25 : écarts de couleur et saturation

## Mise au point d'un procédé d'extraction de l'acétate de polyvinyle

Les premiers vieillissements artificiels terminés, les tests de solubilité pratiqués sur la couche picturale et sur l'adhésif de doublage, montrent que l'éthanol est le solvant le mieux adapté. Les échantillons ont été soumis à différents degrés d'intervention, allant du simple allègement de la couche de PVAc en surface jusqu'à un retrait, sur la face comme sur le revers. Il fallait cependant imaginer un procédé permettant d'extraire le PVAc du doublage sans risquer de solubiliser les liants de la couche picturale (respectivement vinylique et acrylique pour la couche noire et la couche blanche). L'éthanol ne peut être mis en contact avec la surface de l'échantillon que très brièvement, le temps de ramollir l'acétate de polyvinyle de surface. La mise en œuvre la plus simple a donc consisté à utiliser une compresse de lycopode mouillée à l'éthanol en réduisant son temps d'action<sup>200</sup>.

L'échantillon est démonté de son châssis et les toiles de doublage sont décollées grâce à la vapeur d'eau tiède nébulisée entre la toile originale et les toiles de doublage (figure 26). Une forte quantité de PVAc est alors éliminée mécaniquement après son gonflement avec de la vapeur tiède, en frottant un chiffon ou avec un scalpel. L'avvers de la toile originale a ensuite été placé sur une table basse pression et la couche picturale est mise en contact avec une compresse de lycopode légèrement imbibée d'éthanol en intercalant un intissé de polyester. Le revers de la toile est également couvert par un intissé, une compresse de lycopode imbibée d'éthanol et un film de Mélinex<sup>®</sup>. L'aspiration, obtenue avec la table basse pression, permet d'accélérer l'évaporation de l'éthanol en contact avec la face de l'échantillon. En revanche, le Mélinex<sup>®</sup> a ralenti l'évaporation de l'éthanol en contact avec le revers.

Une dizaine de minutes est suffisante pour extraire le PVAc de la matière picturale et, l'intissé placé en contact avec la couche picturale afin de détecter une éventuelle migration de pigments noirs, colle légèrement à la compresse sans présenter de trace de pigment.

L'opération sur la table basse pression doit être renouvelée au moins à quatre reprises avant d'observer la libération des contraintes imposées par le PVAc à la toile. Les plis réapparaissent à ce stade de l'intervention.



Figure 26 a : revers de l'échantillon doublé et monté sur châssis



Figure 26 b : face de l'échantillon doublé et monté sur châssis



Figure 26 c : démontage de la première toile de doublage



Figure 26 d : retrait de la seconde toile de doublage



Figure 26 e : revers de l'échantillon après le retrait du doublage : PVAc restant sur le revers de la toile



Figure 26 f : élimination mécanique du PVAc, avant extraction sur la table

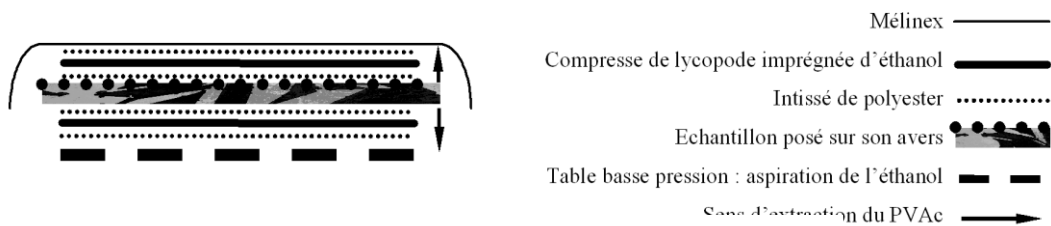


Fig. 26 g : schéma du procédé d'extraction du PVAc, sur table basse pression

Figure 26 : les étapes de l'expérience menée pour mettre au point un procédé d'extraction de l'acétate de polyvinyle sur table basse pression

### Contrôle après traitement

Les mesures colorimétriques effectuées après traitement sont proches de celles mesurées sur l'éprouvette témoin. Ainsi, la couche picturale a-t-elle retrouvé des contrastes proches de ceux existants à l'origine. Il est donc très probable que la méthode d'extraction, même partielle, permette d'éliminer l'adhésif de doublage présent à la surface de la couche picturale.

Le protocole d'extraction en surface de la couche picturale semble donner des résultats encourageants puisque la peinture retrouve un coloris et des contrastes satisfaisants. Par ailleurs, les plis structurels sont d'avantage lisibles alors que polyvinyle n'a probablement pas été entièrement extrait du support toile.

Le protocole mis au point a été appliqué sur un *Blancs* réalisé par Simon Hantaï en 1974 et rentoilé avec de l'acétate de polyvinyle dans les années quatre-vingt dix. L'œuvre de grandes dimensions (260 x 260 cm) a totalement retrouvé ses plis structurels après extraction du PVAc sur table basse pression et application de compresses d'éthanol (figure 27).

La seconde étape de l'étude a consisté à mettre au point d'un dispositif de montage sur un châssis adapté. Une œuvre de moyen format a alors été montée sur un châssis en aluminium à tapées en bois<sup>201</sup>. Le châssis devait être résistant à la tension mais plus léger qu'un simple châssis en bois. Par ailleurs, le montage de l'œuvre devait être réalisé sans tirer sur le support afin d'éviter de déformer les angles lors du montage tout en conservant la possibilité de tendre la toile en écartant les montants de façon régulière. Des bandes de tension en polyester blanc ont été collées à la Beva® film sur les bords de la toile originale. Pour les œuvres de grand format, il est préférable de monter, dans un premier temps, une toile de doublage aveugle sur le châssis (figure 27). Cette toile a une double fonction, celle d'assurer une accroche mécanique à la toile originale et celle d'être un écran lumineux, blanc, entre la l'œuvre et le mur d'exposition. Les bandes de tension sont alors montées sur le châssis avec des agrafes inoxydables et le châssis est ouvert régulièrement, dans les angles comme au niveau des traverses afin d'obtenir une surface plane tout en laissant visibles les plis structurels de l'œuvre.

Nous venons de le voir, les objectifs de cette étude ont été atteints et le protocole développé peut être appliqué sur un large corpus d'œuvres réalisées par Simon Hantaï et notamment sur l'*Etude* du MAC/VAL ou certainement sur d'autres œuvres elles aussi doublées avec de l'acétate de polyvinyle.



Figure 27 a : retrait de la toile de rentoilage après nébulisation d'eau tiède et compresses d'éthanol



Figure 27 b : après retrait de la toile et extraction du PVAc



Figure 27 c : châssis aluminium et toile de doublage aveugle en polyester blanc

Figure 27 : montage d'une toile de Simon Hantaï après l'extraction du PVAc

### - Etude menée en 2008-2009

Dans la continuité de l'étude précédente, la recherche fut poursuivie pour étudier une nouvelle méthode de renfort des toiles de l'artiste, à l'aide de matériaux de restauration réversibles et dont le vieillissement n'altère pas les matériaux originaux.

Souhaitant que « le mur porte la toile », Simon Hantaï nous a demandé d'initier une série d'expérimentations autour du marouflage avec des couches de papier intercalées, qui prennent en compte le devenir de l'entité matérielle de ses peintures.

La requête de l'artiste consistait à renforcer la toile de qualité « fleur bleue » avec deux couches de papier puis à coller l'ensemble sur une toile de polyester blanche qui porterait le montage. Pour respecter l'entité matérielle des œuvres, il était primordial d'employer des adhésifs compatibles avec les matériaux originaux et qui n'entraînent pas de dégradation de l'œuvre en vieillissant. Par ailleurs, le montage devait être parfaitement réversible sans que des moyens drastiques ne soient employés pour dérestaurer, dans le futur, la toile marouflée. Nous avons étudié le vieillissement chimique des matériaux employés en reproduisant la stratigraphie du montage final. A cet effet, des vieillissements artificiels furent nécessaires.

### Protocole

Nous avons souhaité étudier le vieillissement et la pénétration de deux adhésifs susceptibles d'être employés.

- colle d'amidon
- colle de poisson. Lors de notre préprogramme, nous avons émis l'hypothèse de tester la colle d'esturgeon. Cependant, cette dernière est relativement chère et longue à préparer. Nous avons préféré tester une colle moins onéreuse, susceptible d'être employée à l'avenir pour doubler des grands formats, en grande quantité. Par ailleurs, les propriétés de la colle d'esturgeon et celles de la colle de poisson sont relativement proches.
- mélange de colle d'amidon et de colle de poisson

Le mélange composé de colle de poisson et de colle d'amidon présente l'avantage d'avoir un bon pouvoir collant apporté par la colle de poisson tandis que l'amidon apporte la souplesse au film sec. Enfin, il s'agit d'un mélange exempt de coloration, condition *sine qua non* pour un adhésif appliqué au revers des toiles blanches et fines de Simon Hantaï.

### Préparation des échantillons

La toile représentative d'une œuvre peinte par Simon Hantaï fut une toile de qualité « fleur bleue » mixte **coton/lin** que Daniel Hantaï, le fils de l'artiste, nous a offert pour nous permettre de mener à bien l'expérience (Figure 28)<sup>202</sup>. Elle fut collée sur une toile de renfort ou de doublage en **polyester** blanc<sup>203</sup>. Une ou deux couches de papier japon 9 g sont collées entre les deux toiles. Les colles testées, l'amidon ou la colle de poisson, furent préparées séparément puis mélangées à une température de 40°C. Le mélange ainsi obtenu était composé d'amidon et de collagène, une composition comparable à celle de la colle de pâte traditionnelle mais dont l'avantage était d'être translucide. Le collage fut réalisé sur table basse pression. La table basse pression présente l'avantage de maintenir les matériaux en contact lors du collage. En effet, les toiles (hormis le polyester), les papiers et les colles sont hydrophiles, leurs variations dimensionnelles sont importantes entre l'état humide et l'état

sec. Le séchage des matériaux devait être contrôlé par la dépression de la table aspirante. Enfin, Zsu Zsa Hantaï, l'épouse de l'artiste, a souhaité que nous réalisions un essai sur une toile peinte de sa collection et nous l'a confiée (Figure 30). L'objectif de cet essai était de vérifier que la mise en œuvre pouvait être appliquée à des *Mariales*, à des *Panses* ou à des *Catamurons* dont le pli ne doit pas être aplani lors du marouflage ou doublage.

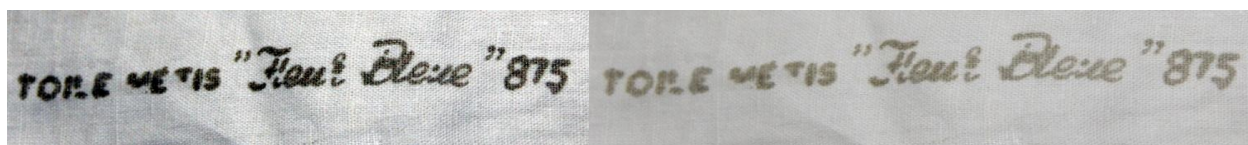


Figure 28 : tampon de la marque de la toile utilisée par Simon Hantaï

Sept échantillons ont été préparés en différentes proportions amidon / colle de poisson et en nombre variable de couches de papier Japon (Figure 29).

Cahier des charges pour la colle	
<b>Réversible</b> avec un solvant qui n'altère ni le liant acrylique, vinylique, encre de sérigraphie ou huileux	Adhésif autre que l'acétate de polyvinyle (Mowilith®), qu'une résine acrylique (Plectol® B500) ou que la Beva®
Absence de modification de la <b>composition matérielle du support</b> (cellulose, amidon, collagène)	Adhésif composé d'amidon et de collagène
Absence de <b>modification optique</b>	Adhésif transparent
<b>Rigidité</b> et <b>collage</b> satisfaisants	Adhésif au pouvoir collant fort
Un mélange composé de <b>colle d'amidon</b> et de <b>colle de poisson</b>	

Nom de l'échantillon	Amidon (%)	Colle de poisson (%)	Papier Japon (nombre de couches)
<b>AP 5/10 J</b>	5	10	1
<b>AP 5/10 JJ</b>	5	10	2
<b>AP 10/5 J</b>	10	5	1
<b>AP 10/5 JJ</b>	10	5	2
<b>AP 10/10 J</b>	10	10	1
<b>AP 10/10 JJ</b>	10	10	2
<b>P 10 JJ</b>	0	10	2

Figure 29 : tableau récapitulatif des échantillons de marouflage réalisés en 2008-2009





Mélanges de colles



Positionnement des toiles « fleur bleue » sur la toile de polyester tendue sur un bâti.



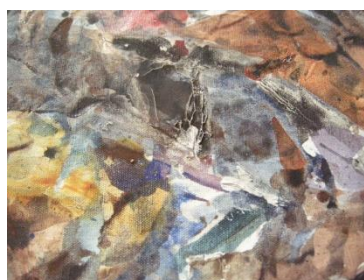
Toiles sur la table basse pression en aspiration. Les plis de la toile peinte sont conservés.



Après séchage



Revers de la toile peinte avant montage



Face de la toile après montage

Figure 30 : les étapes du marouflage

Chaque échantillon a été réalisé en double puis découpé avant d'être tendu sur un châssis en bois. Une série fut placée dans l'enceinte de vieillissement tandis que l'autre a été gardée dans l'obscurité, à température et humidité ambiantes stables, en guise de référence. En revanche, la toile peinte montée avec le mélange AP 10/10 et deux couches de papier japon, n'a pas fait l'objet d'un vieillissement artificiel.

### Le vieillissement artificiel

Il s'est fondé sur des cycles où l'humidité et la température furent les seules variables puisqu'il s'agissait de faire vieillir un adhésif de doublage localisé entre deux toiles, à l'abri de la lumière. Le vieillissement fut effectué au C2RMF, dans une enceinte dont le taux d'humidité ou la température sont contrôlables (Figure 31)<sup>204</sup>.

Le protocole choisi pour le vieillissement des échantillons fut celui élaboré à l'occasion d'une étude sur le vieillissement de colles de rentoilage<sup>205</sup>. Il simule un vieillissement représentatif

d'environ 20 à 25 années de vieillissement naturel. Sa validation s'est fondée sur la comparaison de résultats d'analyse obtenus sur des objets réellement vieillis durant un nombre d'années et des conditions connus, avec ceux obtenus sur des échantillons de mêmes colles vieilles artificiellement.

Les cycles programmés :

Cycle n°1	Cycle n°2	Cycle n°3	Cycle n°4	Cycle n°5
80°C, 40%RH, 54h	80°C, 40%RH, 54h	80°C, 80%RH, 168h	80°C, 40%RH, 54h	20°, 30%, 48h
80°C, 80%RH, 54h	80°C, 80%RH, 54h		80°C, 80%RH, 54h	20°, 80%, 48h
20°C, 70%RH, 54h	20°C, 70%RH, 54h		20°C, 70%RH, 54h	20°, 50%, 48h,
20°C, 40%RH, 54h	20°C, 40%RH, 54h		20°C, 40%RH, 54h	20°, 30%, 48h

Figure 31 : tableau récapitulatif du cycle de vieillissement

Les échantillons ont subi les quatre premiers cycles. A l'issue de la première série de vieillissements, une défaillance des sondes de température ainsi qu'un dysfonctionnement du circuit d'eau ont été observés. Ainsi, il est difficile de savoir si les quatre cycles programmés se sont déroulés correctement. Il est probable que l'humidité relative n'ait pas dépassé 50 ou 60%. Les dégradations observées à l'issue de ce premier vieillissement sont certainement corrélées aux variations de température et à des variations d'humidité comprises entre 40 et 60%.

Après réparation et calibration de l'enceinte, les échantillons ont donc été soumis au cinquième cycle (température fixée à 20°C et humidité relative variable). Nous souhaitons savoir si de fortes variations d'humidité provoqueraient l'apparition de décollements (Figure 32).



Figure 32 : échantillons vieillis de toiles marouflées

### Examens et analyses

Les examens et analyses furent réalisés par Mlle Emmanuelle Prest, en stage de Master I de chimie avec M. Jean-Jacques Ezrati au C2RMF. Emmanuelle Prest fut aidée par Dominique Bagault, Anne-Solène Le Hô, Olivier Marescot, Elsa van Eslande et Aurélia Chevalier. Mlle Prest a étudié les effets du vieillissement artificiel en analysant les échantillons avec différentes techniques, incluant la microscopie optique et électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la colorimétrie.



### Premières observations

Un changement de couleur était discernable à l'œil nu sur tous les échantillons. Cependant, chaque échantillon a évolué différemment, notamment à partir du second cycle de vieillissement : la couleur beige clair avant vieillissement a évolué vers un beige plus foncé, vers le marron ou même le jaune. Certains échantillons évoluent de manière hétérogène (P10JJ, AP10/5JJ), d'autres de manière relativement homogène (AP10/5J, AP10/10J, AP10/10JJ). L'hétérogénéité observée est certainement liée à l'hétérogénéité de la couche de colle.

Par ailleurs, des plis ou des cloques ont été observés sur certains échantillons. Sur l'échantillon P10JJ, un pli d'environ 4 cm est apparu après le second cycle, mais il ne s'est pas allongé lors des cycles suivants. Il s'agit probablement d'un décollement qui s'est résorbé lorsque l'humidité a désorbé. Sur les échantillons AP10/10J et AP5/10JJ la cloque observée pourrait être un amas de matière et elle n'a pas évolué au cours des vieillissements.

Après le dernier cycle, qui était destiné à étudier l'influence seule de l'humidité, aucun décollement ne fut observé. En outre, les modifications de couleur furent relativement faibles.

### Coupes stratigraphiques et microscopie optique

Les coupes stratigraphiques permirent de comparer la structure des échantillons, avant et après vieillissement. Quant à l'observation sous lumière UV, elle permit de localiser la colle au sein de la stratigraphie.

#### *Echantillons non vieillis*

L'observation de certaines coupes stratigraphiques, sous éclairage UV, atteste de la migration de la colle au sein de la toile de Hantaï. Plus la colle est fluide, plus la pénétration est importante. En revanche, la pénétration est quasiment nulle sur l'échantillon AP 10/10 JJ.

#### *Echantillons vieillis*

Les coupes stratigraphiques des échantillons vieillis nous indiquent que les couches de papier restent liées à la toile « originale » tandis que l'interface papier/toile de polyester se désolidarise.

Par ailleurs, la couleur de la toile « originale » a été modifiée par le vieillissement et l'écart de couleur entre les deux toiles apparaît clairement sur les coupes stratigraphiques. Le jaunissement de la toile a été quantifié en colorimétrie.

Les colles se sont également colorées. Alors qu'elles étaient translucides à l'application, elles sont devenues brunes.

Ainsi, la coloration des échantillons est liée à la présence de colle au cœur de la toile « originale » suite à la migration.

Enfin, la structure des deux toiles est nette et ordonnée sur la coupe stratigraphique de l'échantillon vieilli, les matériaux semblent s'être rigidifiés (Figures 33 et 34).

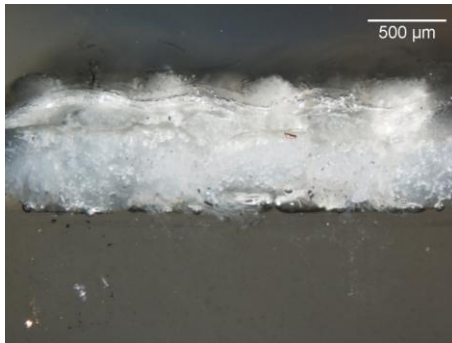


Figure 33 : échantillon P10JJ avant vieillissement

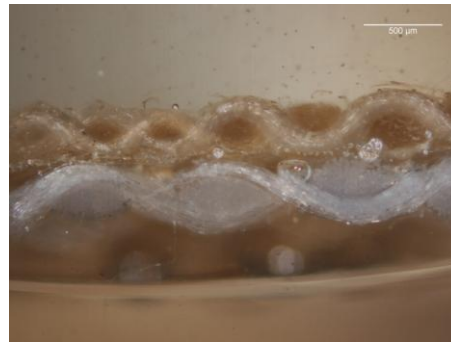


Figure 34 : échantillon P10JJ après vieillissement

Les essais de démarouflage ou démontage du doublage ont confirmé les observations faites sur les coupes stratigraphiques. En effet, la toile de polyester était aisément réversible tandis que les papiers japon restaient collés au revers de la toile « originale ».

### Colorimétrie

Nous l'avons souligné, les différentes étapes du vieillissement ont modifié l'aspect des échantillons, comme le montrent les mesures colorimétriques effectuées sur les différentes éprouvettes avec le Gonio-spectro-photo-colorimètre sans contact NCS Ruby<sup>206</sup>.

- Sa fonction goniomètre permet de mesurer l'état de surface d'un matériau mais nous ne l'avons pas employée.
- Sa fonction spectrophotomètre, permet d'obtenir la courbe de réflexion de l'objet étudié.
- Sa fonction colorimètre nous a permis d'obtenir les coordonnées  $L^*a^*b^*$  de la couleur mesurée.

Pour les échantillons de couleur hétérogène, les mesures ont été réalisées sur les zones les plus foncées. La mesure n'est donc pas représentative de l'échantillon dans son ensemble, mais de la dégradation maximale observée sur l'échantillon. La courbe ci-dessous représente la moyenne des écarts de couleur ( $\Delta E$ ) de chaque échantillon cycle après cycle (Figure 35).

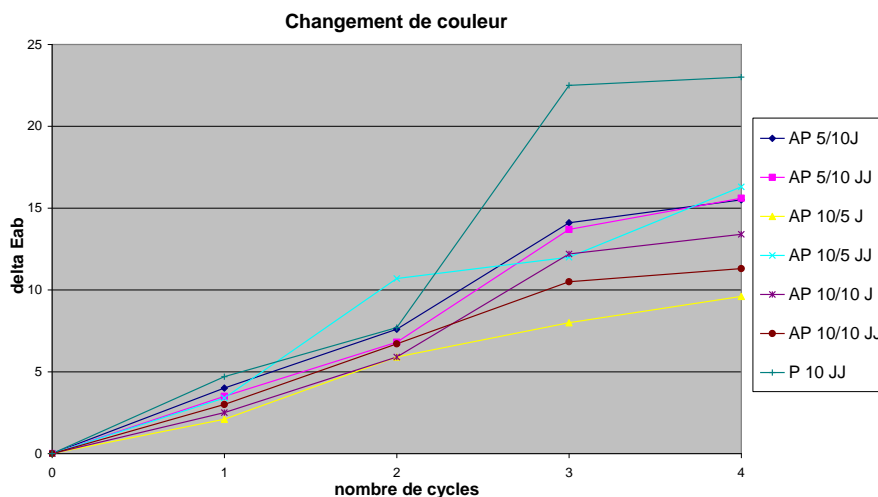


Figure 35 : moyenne des écarts de couleur pour chaque échantillon

La comparaison de l'évolution des écarts de couleurs montre que plus la proportion de colle de poisson est importante, plus la valeur du  $\Delta E$  est grande. Ainsi, l'échantillon P10JJ présente un  $\Delta E$  très élevé. L'épaisseur de papier japon n'a que peu d'influence, excepté pour les échantillons AP10/5J et AP10/5 JJ ou AP 10/10 JJ. Les mélanges 50/50 amidon/colle de poisson offrent des résultats satisfaisants et plus la couche de papier est importante, moins le  $\Delta E$  est grand.

### Analyses Infrarouge (IRTF)

Les analyses chimiques en infrarouge eurent pour objectif de relever les éventuelles modifications chimiques encourues au sein des échantillons après leur vieillissement<sup>207</sup>.

L'interprétation des résultats a été effectuée par comparaison des différents spectres obtenus sur les constituants des échantillons avant et après vieillissement<sup>208</sup>.

La première série de mesures fut destinée à relever séparément les spectres de tous les éléments constitutifs des échantillons, afin qu'ils nous permettent de référencer les matériaux avant leur vieillissement (toile de polyester, toile « originale », papier japon, colle de poisson et amidon).

- Composés cellulotiques

Le papier japon, l'amidon (amylose et amylopectine) et la toile « originale » sont des composés cellulotiques (polymères du glucose). Par conséquent les spectres de ces matériaux sont relativement similaires.

- Colle de poisson

La colle de poisson est un composé protéinique. Il est impossible de déterminer la structure de la protéine par infrarouge, car la structure très complexe entraîne le recouvrement de nombreuses bandes d'absorption.

- Toile « originale »

La toile « originale » est une toile mixte composée de 87% de cellulose pour les fils de coton et 72 à 82 % pour les fils de lin.

- Toile de polyester

Les spectres des toiles de polyester, avant et après vieillissement, sont comparables. Ainsi, nous pouvons en conclure que le polyester n'a subi aucune modification lors du processus de vieillissement artificiel.

A la lecture des spectres, peu de modifications ont été relevées après le vieillissement.

Les résultats obtenus en infrarouge ne nous permettent pas de d'expliquer clairement les phénomènes induits par le vieillissement des échantillons. La technique semble peu adaptée. En effet, les compositions des composés étudiés sont très proches et de surcroît, les matériaux sont mélangés. De plus, il est communément admis que la limite de détection d'un composé en infrarouge est de l'ordre de 5% en masse, ce qui correspond à un ordre de grandeur de proportions des matériaux en mélange. Les mesures effectuées devront donc être complétées à l'avenir par d'autres méthodes comme des analyses en infrarouge sur coupes cryométriques. Il serait ainsi possible de réaliser une mesure en pointant précisément à l'intérieur d'une strate de l'échantillon. En complément, une chromatographie devrait être envisagée afin d'identifier

les protéines présentent dans la colle de poisson ou les éventuels réarrangements moléculaires survenus pendant le vieillissement.

Les mélanges AP 10/5 et AP 10/10, composés de colle d'amidon et de colle de poisson en des proportions différentes, semblent convenir pour le montage des toiles de Simon Hantaï. Les couches de papier rigidifient le montage, tel que le souhaitait l'artiste. Elles offrent en outre, une barrière à la pénétration des adhésifs de doublage et minimisent les modifications optiques au cours du vieillissement.

Cependant, nous ne savons pas si les modifications optiques observées sont dues à la dégradation de la toile « originale » ou bien à la dégradation d'une des deux colles voire les deux. Par ailleurs, il est probable que la dégradation des matériaux ait favorisé l'apparition de fonctions acides, responsables du jaunissement. Ainsi serait-il judicieux de substituer le papier japon par un papier à réserve alcaline. Après vieillissement, les résultats optiques pourraient être radicalement différents et comparés.

En outre, des échantillons devraient être analysés après leur dérestauration. Nous pourrions ainsi affirmer ou infirmer l'innocuité des matériaux employés pour doubler les toiles. Une étude complémentaire devrait être menée.

La réversibilité du montage fut également testée après le vieillissement des éprouvettes au moyen d'une table basse pression décrite dans le rapport établi en 2004. La toile de polyester est aisément réversible et se retire mécaniquement. En revanche, les couches de papier japon nécessitent que de l'humidité soit apportée. Par ailleurs, les papiers sont fins (9 g) et ils se délitent. Ainsi, leur élimination est relativement longue. La réversibilité d'un papier à réserve alcaline devrait être plus aisée.

Cette étude a fait l'objet d'une communication orale et d'un article à l'occasion du colloque organisé par la **SFIIC**, *Dialogue avec Simon Hantaï autour de la question de l'accrochage*, Art d'aujourd'hui, Patrimoine de demain, Conservation et Restauration des Œuvres Contemporaines, 13èmes journées d'études de la SFIIC, Paris, INP, 24-26 juin 2009.

Bien que les recherches récentes montrent que l'usage des adhésifs synthétiques provoquent des dégradations irréversibles et qu'il est difficile de les éliminer lors des interventions de dérestauration, les restaurateurs français ne sont pas les seuls à utiliser des synthétiques. En effet, l'analyse des réponses à un questionnaire, adressé aux restaurateurs du monde entier, réalisé par une équipe de restaurateurs et de scientifiques de la National Gallery montre que les PVA en dispersions aqueuses, les acryliques en dispersion et surtout la BEVA® 371 en gel ou en film, sont très utilisés par les professionnels [ACKROYD et al, 2002]. Un autre questionnaire, réalisé par le groupement européen LabS TECH<sup>209</sup> [BOUTAINE, 2005] et adressé en 2004 à plusieurs restaurateurs, a montré que les quelques français qui ont bien voulu répondre, utilisent fréquemment du Plexisol® P550<sup>210</sup>, quelques fois du Rhodopas B<sup>211</sup>, de la Mowilith® 80<sup>212</sup> et du Primal AC33<sup>213</sup>.

Alors que ces questionnaires confirment l'utilisation des vinyliques et des acryliques par les restaurateurs, les sources textuelles scientifiques montrent que ces polymères synthétiques subissent des modifications chimiques en vieillissant.

Ainsi, le phénomène de vieillissement de l'**acétate de polyvinyle**, sous l'effet des UV comme dans l'obscurité, se produit à température ambiante et il se traduit par une désacétylation. Cette réaction est caractérisée par la formation de doubles liaisons au sein du réseau moléculaire, accompagnée par la libération d'une molécule d'acide acétique [PETIT, VALOT, 1987]. La formation de doubles liaisons confère une légère coloration au polymère alors que les chaînes formées lors de la polymérisation se rompent pour laisser la place à un phénomène de réticulation qui rend le polymère insoluble en provoquant l'apparition de fonctions acides. Par ailleurs, les fonctions esters, présentes sur l'acétate de polyvinyle, sont sensibles à l'hydrolyse tout comme à la saponification. Dans des conditions de conservation humides, le PVAc, présent au cœur des matériaux d'une œuvre peinte, est susceptible de se transformer en alcool polyvinylique avec libération d'acide acétique. Des fonctions alcooliques se forment alors le long de la chaîne du polymère et modifient les propriétés de l'adhésif en le rendant davantage sensible aux microorganismes [PETIT, VALOT, 1987]. Pour finir, la stabilité thermique du PVAc est faible et au delà de 150°C, on observe un dégagement d'acide acétique [FONTANILLE, GNANOU, 2002].

Les films d'**alcool polyvinylique** jaunissent à des températures supérieures à 100°C, ils réticulent en formant des ponts éther-oxyde qui les rendent durs et insolubles dans l'eau ou dans tout autre solvant organique. Leur insolubilité peut également être provoquée par l'action des rayons ultraviolets. Dans un environnement acido-basique, les groupes hydroxyles extrêmement réactifs, contribuent à la réticulation du monomère et donc à son insolubilité [HORIE, 1987]. Par ailleurs, les PVAI réagissent avec les polyaldéhydes et les polyacides pour former des composés insolubles ou avec des sels métalliques (qui entrent dans la composition de quelques pigments) et certains colorants, surtout en présence de lumière, pour former des molécules complexes elles-mêmes insolubles. Enfin, l'hygroscopicité de l'alcool polyvinylique le rend sensible à l'humidité [HORIE, 1987].

En revanche, l'étude du vieillissement des **polymères acryliques** est plus complexe. Nous l'avons vu, les dispersions ou les solutions acryliques peuvent être constituées d'un homopolymère, d'un mélange d'homopolymères ou de copolymères. Le nombre de combinaisons est d'autant plus grand que l'industrie chimique ajoute divers composés comme des plastifiants, des colloïdes protecteurs, des biocides, des tensioactifs, des agents tampon de pH, des épaississants et des émulsifiants [PETIT, ROIRE, VALOT, 1999]. D'une manière générale, plusieurs études ont montré que le polyméthacrylate de méthyle ne jaunit pas mais qu'il se forme de fines craquelures sur la surface des films [PETIT, VALOT, 1987]. En revanche, le méthacrylate d'isobutyle et le méthacrylate d'isopropyle jaunissent sous l'effet des rayons ultraviolets [PETIT, VALOT, 1987]. Une étude comparative entre le Plextol® B500<sup>214</sup>, les Rhoplex AC33<sup>215</sup> et AC234 puis les adhésifs Lascaux 360HV<sup>216</sup> et 498 HV<sup>217</sup>, a montré que ces dispersions aqueuses jaunissaient dans le temps, conséquence de la formation de doubles liaisons conjuguées [DUFFY, 1989]. Par ailleurs, la résistance mécanique des Rhoplex et des résines Lascaux était élevée, rendant difficile la réversibilité d'un doublage de

contact. Cependant, Duffy termine son article en proposant une étude plus longue, considérant que ses échantillons n'ont pas été suffisamment longtemps soumis au vieillissement artificiel.

Le vieillissement des polymères synthétiques employés couramment en France pour réaliser des doublages a fait l'objet d'une série d'expérimentations dans le cadre de notre recherche. Il s'est agi d'étudier les vieillissements de la Beva® film, des Mowilith® DMC2 et DM5, du Plextol® B500 et du Plexisol® P550 (Cf. § 3.1, p. 113).

### **Le rôle des laboratoires français**

Depuis le début du 21<sup>ème</sup> siècle, les missions des laboratoires français sont clairement identifiées dans les programmes 175 et 186 de la loi organique relative aux lois de finances L.O.L.F. Cette loi est assimilable à une Constitution financière et elle remplace le précédent cadre établi en 1959. Promulguée le 1<sup>er</sup> août 2001, la L.O.L.F. est progressivement entrée en vigueur pour s'appliquer à toute l'administration depuis 2006. Concernant le patrimoine, les missions des différentes administrations, comme les musées de France, sont définies par le programme 175, axe n°3 tandis que les missions de la recherche culturelle et culture scientifique sont établies dans le programme 186, axe n°1.

Le programme 186, action n°1 intitulée Recherche en faveur des patrimoines, définit les domaines des actions de recherche. Le premier axe de la politique de recherche au ministère de la Culture et de la Communication entend soutenir l'enrichissement des connaissances. La politique décrite dans le texte de loi vise à « **développer les recherches appliquées concernant la préservation, la restauration et la valorisation du patrimoine culturel national** ». Par ailleurs, le texte de loi précise que « La recherche scientifique constitue le fondement indispensable à toute politique des patrimoines. Elle permet de faire progresser les connaissances et les méthodes, d'organiser les données descriptives en garantissant la qualité et l'homogénéité sur le territoire, de disposer de moyens techniques performants de datation, d'analyse et d'évaluation des procédés de conservation et de restauration, d'élaborer des instruments de recherche pour les fonds et les collections, de moderniser les outils de stockage, traitement, recherche et diffusion des ressources numérisées, d'éclairer les décisions en étudiant les besoins et usages des utilisateurs. Ces recherches s'effectuent dans des services centraux et déconcentrés, des services à compétence nationale du ministère de la culture (laboratoire de recherche des monuments historiques-LRMH, centre de recherche et de restauration des musées de France-C2RMF, département des recherches archéologiques subaquatiques et sous-marines), dans des établissements publics sous tutelle (Bibliothèque Nationale de France, musée du Louvre) ou cotutelle (institut national d'histoire de l'art-INHA, institut national de recherches archéologiques préventives-INRAP), dans des groupements d'intérêt public (Centre interrégional de conservation et de restauration du patrimoine à Marseille-CICRP, Arc Nucléart), dans des unités de recherche associant des universités et de grands organismes (CNRS, CEA), dans des services patrimoniaux dépendant de collectivités territoriales. Elles associent des partenaires privés à but non lucratif et peuvent faire appel à des restaurateurs ou à des sociétés prestataires » [PLF, 2006]<sup>218</sup>. Le rapport établi par le Député Christian Kert présente quelques exemples de recherches et de restaurations médiatisées pour finalement recommander que « les liens entre le monde de la restauration et

celui de la recherche universitaire » soient renforcés. Concernant les peintures, le Député préconise que les techniques d'examen sans prélèvement soient favorisées ou que les traitements des lacunes soient minimalistes. Les produits employés par les restaurateurs devraient faire l'objet de tests préalables poussés : « des progrès restent à réaliser dans ce domaine, controversé, de la restauration ». Quant aux restaurateurs, ils devraient « participer à la recherche sur les techniques d'exécution, la connaissance des matériaux, la mise au point des traitements et des protocoles. Le restaurateur est, en effet, celui des acteurs de la chaîne qui côtoie au plus près les œuvres ». Les quelques lignes du rapport concernant la recherche appliquée à la conservation-restauration laissent entendre qu'elle est quasiment inexistante. Il est également rapporté que le Centre de recherche et de restauration des musées de France-C2RMF « souhaite réactiver son programme de travail sur les produits à destination des pigments, des colles et des vernis ».

Le département recherche du C2RMF, dont les objectifs ont été redéfinis par l'Arrêté du 16 décembre 1998, a pour mission de « caractériser les techniques et leur évolution dans le temps, d'identifier les pigments, liants et vernis, d'étudier leurs altérations, de détecter les modifications sur les œuvres, les repeints, les restaurations et les ajouts anciens, d'assurer enfin une conservation optimale et d'aider à la restauration des œuvres » [MENU, 1995]. Une équipe de soixante personnes est aujourd'hui dirigé par Michel Menu. Les scientifiques du laboratoire développent des méthodes analytiques invasives et non invasives qui améliorent la connaissance des matériaux des œuvres. Il partage son activité pour :

- l'expertise des œuvres à la demande des conservateurs des musées de France
- l'assistance à la restauration
- une recherche et un développement méthodologique

Les trois axes d'importance relative équivalente se complètent et interagissent en permanence. Le dernier axe a justifié l'association du C2RMF avec le CNRS, institut de chimie (UMR 171) avec une deuxième évaluation en Sciences Humaines et Sociales.

Au sein du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques-LRMH, dirigé par Mme Isabelle Pallot-Frossard, trente cinq personnes sont chargées d'étudier le patrimoine bâti. Leurs activités principales concernent l'étude des mécanismes d'altération de la pierre, du bois, du vitrail, de la peinture murale, du textile ou encore du béton. Ils réalisent également des études préalables à la restauration ou encadrent des chantiers en édictant des conseils aux restaurateurs ou en collaborant au comité scientifique.

Le Centre interrégional de conservation et de restauration du patrimoine-CICRP regroupe vingt huit personnes : des ingénieurs en physique ou en chimie, des conservateurs, des photographes-radiologues, des documentalistes, des techniciens et du personnel administratif. L'équipe du CICRP offre aux propriétaires des œuvres (musées de France, Monuments Historiques, archives, bibliothèques, centres d'art ou Fonds régionaux d'art contemporains) un diagnostic, une étude préalable, des conseils et des préconisations. En outre, il réalise des programmes d'études et de recherches liées aux problématiques de l'altération des matériaux ou de leur conservation. Les travaux de recherche en cours concernent l'infestation des adhésifs de rentoilage par le *Stegobium paniceum* ou encore les altérations thermiques des peintures de chevalet, l'altération des pigments des œuvres contemporaines, l'étude des

préparations rouges des peintures de chevalet du sud de la France des 17 et 18<sup>ème</sup> siècles, sans oublier le noircissement des pigments au plomb dans les œuvres peintes (sur mur) : élaboration d'une technique de restauration par irradiation laser.

Le Centre de Recherche sur la Conservation des Collections-CRCC est davantage spécialisé dans la connaissance et la conservation des matériaux constitutifs des arts graphiques, de la photographie ou des supports audio et vidéo. Fondé en 1963 sous l'appellation de Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques CRCDG, Bertrand Lavédrine dirige aujourd'hui une équipe de 28 personnes. Les scientifiques du laboratoire étudient les processus de dégradation des encres, des papiers ou des gélatines, avant de déterminer une intervention curative adaptée. En outre, un de leurs axes de recherche concerne la conservation préventive des objets. A cet effet, des études sont menées sur la manière idoine de conserver les objets à l'abri de la lumière ou des polluants. Plusieurs sujets font l'objet de recherches : les mycotoxines, les collections d'histoire naturelle en fluide, la conservation de l'art contemporain, les encres ferrogalliques, la conservation du patrimoine photographique ou les papiers asiatiques.

A travers la synthèse des programmes de recherche présentés, aucun des quatre principaux laboratoires du patrimoine ne travaille sur le vieillissement des colles de rentoilage/doublage ou sur l'amélioration des méthodes de dérestauration des peintures sur toile.

Au regard des altérations provoquées par la dégradation des résines synthétiques, il nous est apparu urgent de développer une méthode efficace et non invasive pour dérestaurer les toiles rentoilées ou doublées dans le passé. L'emploi de technologies innovantes apparaissait être une alternative intéressante pour remédier aux risques encourus par les méthodes traditionnelles.

## **2.2. La nécessité de développer un programme de recherche**

Nous avons constaté que les laboratoires nationaux ne proposent pas de programme de recherche sur le comportement des matériaux employés par les restaurateurs de peintures et encore moins sur l'amélioration des méthodes de dérestauration. Le nombre de rentoilages s'est certes infléchi concomitamment à l'enrichissement des collections par les conquêtes napoléoniennes mais ce nombre n'a cessé d'augmenter au 20<sup>ème</sup> siècle. La matérialité d'un grand nombre de peintures sur toile a alors totalement été transformée par l'ajout de produits de restauration organiques, désormais intégrées dans la stratigraphie « moderne » de l'œuvre. La nouvelle stratigraphie évoluée, elle se dégrade, et aujourd'hui, la quasi-totalité des peintures qui nécessitent une intervention de conservation-restauration ont été restaurées au moins une fois dans leur passé. Les résines synthétiques sont de plus en plus difficiles à extraire, plus le temps passe, plus les solvants efficaces sont lourds et dangereux pour les matériaux originaux comme le liant pictural. Afin de parfaire l'extraction des résines dégradées par solubilisation, le restaurateur emploie une lame pour racler le matériau partiellement solubilisé.

Ainsi, l'action chimique altère le liant tandis que l'action mécanique de la lame (scalpel ou couteau) élimine les fibres de la toile et provoque des vibrations aux interfaces de la couche picturale. L'absence de méthode appropriée à l'extraction des colles de rentoilage est un



exemple, d'autres problématiques de conservation-restauration pourraient mettre en exergue le besoin de recherche dans le domaine.

Cependant, la recherche en conservation-restauration des peintures implique que les acteurs connaissent les matériaux constitutifs sur lesquels ils travaillent. Que les acteurs soient de formation scientifique, spécialisés en chimie et en physique, ou qu'ils soient issus d'une formation d'histoire de l'art, ils doivent comprendre la manière dont les matériaux ont été assemblés par l'artiste et être capables de la situer la création dans son contexte historique. Autrement dit, comprendre la stratigraphie d'une peinture implique qu'un ensemble de connaissances soit confronté : des connaissances historiques issues des sciences humaines et des connaissances chimiques ou physiques issues de sciences exactes. En outre, lorsque la recherche concerne l'amélioration des méthodes de conservation-restauration, la connaissance des pratiques de restauration est ainsi fondamentale. La recherche en conservation-restauration devrait être pluridisciplinaire, au même titre que l'acte de restaurer [BERGEON, 1992].

La construction d'un programme de recherche nécessite que le réseau au sein duquel la recherche va se dérouler soit identifié et qu'une méthodologie soit établie afin d'organiser un protocole adapté. Un restaurateur de peintures et historien de l'art, possédant de bonnes bases en chimie ou en physique, présente des compétences pluridisciplinaires. Il lui faudra cependant identifier le réseau de compétences, nécessaire pour développer le programme puisqu'il n'existe pas à ce jour, de structure scientifique permettant d'accueillir des chercheurs en conservation-restauration au niveau doctoral.

Lorsque la recherche touche le domaine de l'innovation et qu'elle peut aboutir à une commercialisation, la conception du programme structure la recherche afin qu'elle réponde aux besoins des futurs utilisateurs. Une structure telle que le Laboratoire de Conception de Produits et Innovation (LCPI) est indispensable. Le LCPI entend qu'« Innover, c'est rechercher une nouveauté utile, c'est orienter son imagination vers des réalisations concrètes. L'innovation n'est pas une abstraction, elle est réfléchie et tient compte de ce qu'il est possible de réaliser et de commercialiser »<sup>219</sup>. En outre, « le laboratoire développe également une activité de Transfert et Valorisation de la Recherche vers les entreprises et d'incubateur de projets ». Ainsi avons-nous construit notre programme grâce aux outils scientifiques offerts par la conception et l'innovation.

### **2.3. Convaincre les leaders d'opinion-compétences externes**

Dans l'optique de faciliter l'interaction entre chaque acteur, la formalisation des collaborations était nécessaire, tout comme l'identification des leaders [MABILE, 2002].

#### Processus général

L'identification des leaders d'opinion n'est pas forcément immédiate et le développement d'un réseau relationnel apparaît souvent nécessaire. Ainsi, pour identifier les interlocuteurs spécialisés, il est nécessaire de faire appel à des connecteurs plus ou moins proches des interlocuteurs en termes de compétences. Avant toute mise en relation, le connecteur devra être convaincu du bien fondé de la requête. Pour le convaincre, l'opérateur adaptera la

présentation de sa recherche aux compétences de son interlocuteur en présentant des mots clés, susceptibles de susciter l'intérêt ou la compréhension. Cependant, une recommandation n'est pas simplement fondée sur la validité scientifique de la requête, elle se base sur une relation de confiance entre les individus. La relation établie antérieurement entre le connecteur et l'interlocuteur étant elle-même fondée sur la relation de confiance, l'opérateur devra convaincre le connecteur qu'il est digne de confiance [SAÏD, 2009]. Lorsque le connecteur aura établi la relation entre l'opérateur et l'interlocuteur, l'opérateur se devra d'informer et de remercier le connecteur et de présenter le projet en adaptant sa présentation à la spécificité de l'interlocuteur. Par la suite, l'opérateur se devra d'entretenir les liens de collaboration, d'information et de gestion du projet en cours de réalisation tandis que l'interlocuteur lui apportera les moyens et les compétences si l'accord est établi.

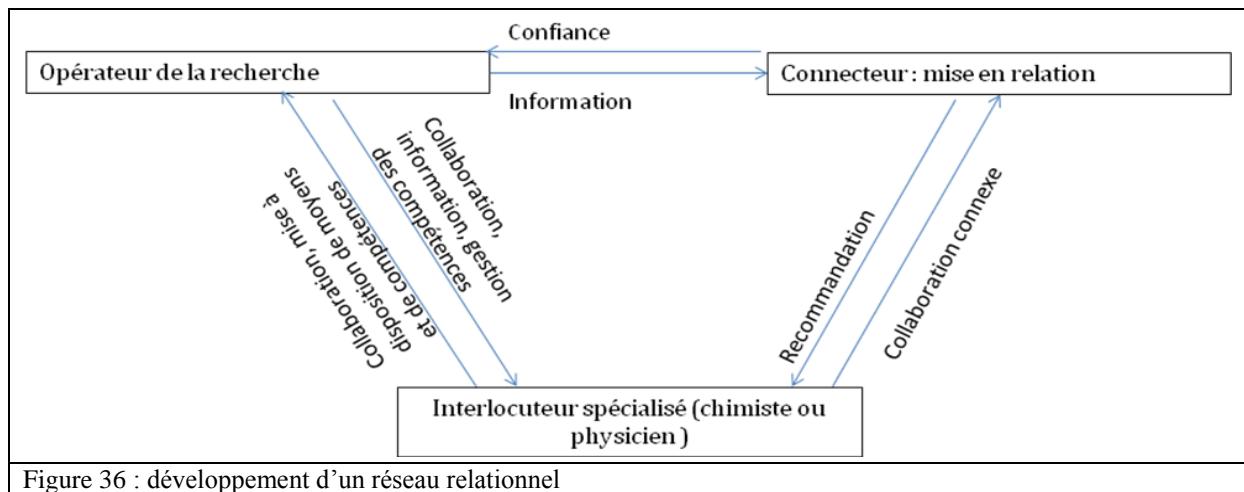


Figure 36 : développement d'un réseau relationnel

### Le cas particulier de notre recherche

Sachant que la conception d'un protocole d'application des technologies innovantes pour la conservation-restauration des supports toile fait appel à des compétences en physique et en chimie et que les laboratoires français ne proposent pas de programme en ce sens, il nous fallait identifier des interlocuteurs spécialisés hors de nos frontières. Leurs projets devaient approcher notre problématique mais seuls des connecteurs pouvaient être au fait de leurs recherches. Ainsi avons-nous sollicité trois principaux connecteurs : Michel Menu, physicien et Chef du département recherche au C2RMF ; Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007), Prix Nobel en 1991 et Directeur de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris depuis 1976<sup>220</sup> ; et bien entendu, le Professeur Robert Duchamp, physicien, Ingénieur Arts et Métiers et Directeur du LCPI, notre Directeur de recherche.

Michel Menu nous a mis en relation avec des interlocuteurs spécialisés en physique des lasers comme le Professeur Michael Stuke, Directeur du Research Group Laser Chemical Processing au Max Planck Institute for Biophysical Chemistry à Göttingen en Allemagne ; le Professeur Gérard Mourou, Directeur du Laboratoire d'Optique Appliquée en 2007 et Directeur de l'Institut Lumière Extrême aujourd'hui ; Gilles REY, ingénieur au LOA et le

Professeur Costas Fotakis, Directeur de l'Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH), Heraklion, Crete, Greece.

Pierre-Gilles de Gennes nous a permis d'entrer en relation avec le Professeur Piero Baglioni, un de ses anciens étudiants, chimiste et Directeur du « Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase », CSGI à l'Université de Florence

Robert Duchamp a établi un lien étroit avec Mme Nelly Micheletti et le Docteur Alessandro Zanini, Chef de projet pour le développement des lasers en conservation-restauration de l'entreprise El.En. Sans oublier le lien organique qui s'est créé avec l'équipe du Laboratoire de Conception de Produits et Innovation, notamment avec le Professeur Améziane Aoussat, Directeur du LCPI Paris pour nous permettre de développer l'axe de la recherche : un protocole cohérent pour l'innovation. En outre, trois étudiants en master ont collaboré au projet : Sébastien Moisan, étudiant - master de recherche ; Jean-Baptiste Joly, élève ingénieur et Vincent Noguier, étudiant en Master de Recherche Innovation, Conception et Ingénierie.

Une collaboration a également été entreprise avec les enseignants chercheurs Maîtres de conférences du LCPI : le Professeur Carole Bouchard et le Docteur Jean-François Omhover, spécialisé en Réalité Virtuelle.

### 3. Hypothèses de résolution- Validation des technologies par un protocole d'application

#### 3.1. Identification du besoin

Ainsi, pour convaincre les leaders d'opinion, nos futurs partenaires, il fut nécessaire d'identifier clairement les besoins technologiques de la recherche.

Le besoin se résume en quelques points :

- Eliminer ou extraire les colles sans dégrader les fibres de la toile originale par action mécanique et par action chimique
- Eliminer ou extraire les colles sans dégrader les couches picturales par action mécanique (vibrations, effet thermique ou autre) ou par action chimique (pénétration du solvant, solubilisation du liant ou autre)
- Abaisser le coût de l'intervention en abaissant le temps de l'intervention
- Limiter les risques de contamination de l'homme (intoxication par le plomb, par les solvants) de l'environnement (conditionnement des déchets dans des sacs d'aspirateurs)

En d'autres termes, notre hypothèse de résolution technique devait prendre en compte les matériaux originaux de la peinture, les matériaux dégradés apportés par l'ancienne restauration, un aspect économique de l'intervention, sans omettre les risques sanitaires tant pour l'homme que pour l'environnement. Le laser et les gels issus des nanotechnologies furent sélectionnés pour remplacer l'action mécanique du scalpel et l'action chimique des gels classiques.

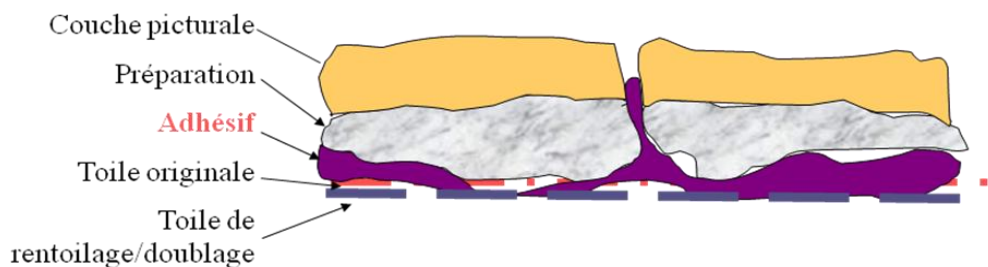


Figure 37 : stratigraphie d'une peinture doublée ou rentoilée

Nous l'avons souligné, **l'action mécanique** du scalpel permet d'éliminer les adhésifs de rentoilage/doublage, tandis que **l'action chimique** des gels chargés d'un solvant, permet de rompre les molécules intra et intermoléculaires des colles. En conséquence, notre objectif a consisté à rechercher un outil susceptible d'avoir une action mécanique sur les colles ou un autre qui nous permette de rompre les liaisons moléculaires par action chimique, en évitant toute altération des matériaux originaux.

Notre étude préliminaire nous a menés vers la science des lasers pour remplacer l'action mécanique du scalpel. En revanche, pour remplacer l'action chimique des solvants, nous nous sommes orientés vers la chimie nanomoléculaire.

D'une manière plus générale, le besoin consistait à établir un protocole pour que les nouvelles technologies, en physique ou en chimie, puissent être appliquées au domaine de la conservation-restauration des peintures sur toile.

### **3.2. Les technologies qui pourraient être importées pour répondre au besoin : les nanotechnologies et les lasers**

#### **3.2.1 Les nanotechnologies utilisées dans le domaine du patrimoine**

Depuis le début des années 2000, le groupe CSGI de l'Université de Florence, lance des programmes de recherche pour améliorer les méthodes de restauration dans le domaine des peintures murales, celui de la consolidation des bois gorgés d'eau ou encore le domaine des arts graphiques comme la désacidification du papier. Pour la plupart des recherches, les nanotechnologies sont employées, telles que les nanoparticules de chaux dévolues à la consolidation des enduits de fresques. Depuis 2005/2007, le CSGI développe des nanogels imprégnés de microémulsions ou de solutions micellaires pour extraire des polymères synthétiques comme le Paraloid B 72, un consolidant acrylique employé pour la restauration des peintures murales<sup>221</sup>. Les microémulsions ou les solutions micellaires sont schématiquement des nano-gouttes des solvants organiques dispersés dans l'eau et stabilisés par un tensioactif (o/w microémulsions). Ces systèmes présentent deux avantages, comparativement aux solvants organiques purs,

- Le nanogel permet de contrôler la diffusion des solvants et d'en limiter l'action à l'adhésif qui doit être solubilisé. La solubilisation se produit au cœur des nano-gouttes et à leur interface avec l'eau. Ainsi, le milieu aqueux dispersant est une barrière hydrophile qui prévient la pénétration des polymères dans le support poreux.
- Les nanogels chargés ont la propriété de ne laisser aucun résidu sur la surface sur laquelle ils sont appliqués, à contrario des gels couramment employés.
- Ils contiennent très peu de solvants organiques et sont donc beaucoup moins toxiques pour le restaurateur.

#### **3.2.2. Les lasers utilisés dans le domaine du patrimoine**

L'histoire de l'utilisation des lasers pour le nettoyage des œuvres patrimoniales remonte aux années 1970<sup>222</sup>. En testant l'holographie sur une sculpture vénitienne en marbre John Asmus réalise que le laser à rubis pulsé, de forte puissance et émettant dans les proches infrarouges ( $\lambda = 690 \text{ nm}$ ) permettait d'éliminer une croute noire de surface. Asmus ne se limita pas à cette expérience, persuadé des grandes possibilités d'action des lasers dans le domaine de la conservation-restauration, il poursuivit ses tests sur des objets en cuir, des fresques ou encore des vitraux. En France, l'équipe du LRMH constituée de Geneviève Oriol et Béatrice Vergès-Belmin ou au Royaume-Uni, Larson, Cooper et Emmery du Centre de Conservation des musées de Liverpool ou à l'Université de Loughborough développèrent l'emploi du laser Nd :YAG, notamment pour nettoyer les sculptures en marbre, le calcaire, les terres cuites, et le métal. Emmery et Pouli étudièrent le phénomène de décoloration induit par l'effet laser et notamment comment conserver la patine sur les sculptures en marbre. La production de lasers fut lancée par les compagnies comme Quantel en France, Quanta System en Italie ou Lynton au Royaume-Uni. En Italie, les scientifiques du CNR tels que Salimbeni, Siano et Pini

contribuèrent à ce que El.En (filiale de Quanta System) produise des lasers avec des durées de pulse plus longs et mieux adaptés au nettoyage des sculptures en marbres. Les exemples de recherches sur l'utilisation des lasers pour le nettoyage des œuvres patrimoniales se succèdent : en 1989, un Nd:YAG fut employé pour nettoyer une surface en marbre, puis des objets en argent ou encore des vitraux. Quelques années plus tard, en 1992, une étude comparative sur les différents lasers et leur efficacité fut menée. Il s'agissait de comparer un laser krypton (KrF) excimer ( $\lambda = 248$  nm), un laser à colorants ( $\lambda = 590$  nm), un Nd:YAG Q-switched ( $\lambda = 1,060$  nm) et un laser CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,600$  nm) afin d'éliminer des incrustations noires de la surface d'une sculpture en marbre. Plusieurs laboratoires européens concentrent leurs efforts sur la compréhension des effets laser-matière et sur l'utilisation des lasers en conservation-restauration comme le groupe crétois IESL-FORTH (Institut of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas) fondé par Costas Fotakis et Vassilis Zafirooulos. En Octobre 1995, le consortium international Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA) fut créé à l'initiative de Costas Fotakis afin que les physiciens spécialisés en laser puissent présenter et partager leurs travaux [FOTAKIS et al., 2007]. Concernant le domaine de la peinture, beaucoup ont travaillé sur le nettoyage de la peinture murale ou sur le nettoyage des peintures de chevalet notamment pour ce qui concerne l'ablation des vernis. Peu de recherches ont été menées cependant dans le domaine de la restauration du support des œuvres. Un programme mené dans la seconde moitié des années 1990 consistait en l'élimination d'adhésifs ou d'encre présents à la surface de papiers. Des scientifiques internationaux (néerlandais, allemands, irlandais) se sont regroupés pour former un consortium dévoué à l'étude du nettoyage des papiers avec des lasers. L'équipe, constituée grâce à un financement européen, 'Paper Restoration using Laser Technology' (PARELA, EVK4-CT-2000-30002), a testé plusieurs lasers : les Nd:YAG et un Excimer UV. Une première investigation concernant l'élimination de la colle de rentoilage fut publiée en 1999 à l'occasion du 12<sup>ème</sup> congrès triennal de l'ICOM-CC qui s'est déroulé à Lyon. Les auteurs ont éliminé une colle de pâte grâce à un laser excimer avec une longueur d'onde dans l'UV à 248 nm [SPENCER et al., 1999]. Une seconde recherche fut présentée au colloque Lacona IV en 2005. Il s'est agissait d'éliminer de la colle de rentoilage dite « Beverone » avec un laser Nd:YAG dans l'infrarouge à 1064 nm [ANDRIANI et al., 2005]. Hormis ces deux recherches qui concernent le revers des peintures sur toile, l'utilisation des lasers en restauration de peintures est toujours à l'étude, notamment pour l'élimination des repeints ou des vernis [PARASKEVI POULI, 2010].

### 3.3. La technologie des gels

#### 3.3.1. Les solvants et les gels

##### Les solvants

Le principe de la méthode chimique pour éliminer une couche de colle repose sur la solubilisation de la colle tout en évitant que les matériaux originaux de la peinture ne soient altérés. Deux paramètres doivent être pris en compte par le restaurateur : la solubilité différentielle des matériaux et la mise en œuvre de la solubilisation.

D'un point de vue physico-chimique, le phénomène de dissolution est lié aux procédés du solide et au solvant employé. Pour que le solvant soit efficace, deux paramètres fondamentaux sont à prendre en considération : le pouvoir solvant et la volatilité. Le solvant s'insère dans le réseau macromoléculaire du polymère, le fait gonfler puis le dissout en créant des interactions avec les molécules constitutives. Tel est le cas de la colle de pâte dissoute par de l'eau tiède ou celui d'un acétate de polyvinyle gonflé avec de l'éthanol. Le pouvoir solvant implique l'aptitude du solvant à former des interactions avec le substrat.

On peut définir la solubilisation d'un matériau par différentes propriétés. Nous nous appuyerons sur l'ouvrage de C. Reichardt dont nous donnons ici les grandes lignes [REICHARDT, 1969]. Quatre types de solvants peuvent être distingués :

La première classification dépend de leur nature chimique. On distingue alors les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les amines, les éthers, les cétones, etc. Leur nature chimique joue un rôle primordial sur leur pouvoir dissolvant puisqu'un solvant dissout un composé de nature similaire. Une deuxième classification est établie selon les propriétés physiques des solvants, soit leur point d'ébullition, leur volatilité et leur viscosité. Par ailleurs, un solvant qui possède un moment dipolaire constant est dit solvant dipolaire par opposition aux solvants apolaires dépourvus de moment dipolaire. Ceux dont la constante diélectrique est élevée, sont dits polaires tandis que ceux dont la constante diélectrique est faible sont qualifiés de non polaires. La polarité d'un solvant peut être mesurée par son pouvoir solvatant qui dépend de la somme des interactions intermoléculaires.

Quant aux liaisons intermoléculaires, il s'agit de forces établies entre molécules dont la valence est saturée, également appelées forces de van der Waals. Les différents types de liaisons intermoléculaires sont réparties en deux groupes, le premier comprend les forces d'orientation (interactions électrostatiques), l'induction (attraction dipôle/dipôle induit) et de dispersion ou de London (principe de l'interaction entre dipôle inducteur et dipôle induit) qui ne sont pas spécifiques et non saturables [REICHARDT, 1969]. Notons que plus un solvant possède un indice de réfraction élevé, plus sa polarisabilité optique est grande et plus il développe des forces de dispersion importantes.

Concernant le second groupe, il comprend les forces de liaisons hydrogènes (qui peuvent aussi être des liaisons intramoléculaires) et celles de transferts de charges (interactions entre

donneurs d'électrons qui possèdent une énergie d'ionisation basse) qui sont des forces spécifiques et saturables. Les hydrocarbures aromatiques sont des solvants  $\pi$ -donneurs possédant un système électronique  $\pi$  isolé, tandis que les alcools, les amines, les éthers et les cétones sont des n-donneurs possédant une paire d'électrons libres qui ne participe pas à une liaison.

D'une manière générale, la capacité d'un solvant à rompre les liaisons cohésives intermoléculaires fait appel aux paramètres de polarité tandis que le mécanisme chimique intramoléculaire (liaisons covalentes, liaisons ioniques) est qualifié d'ionisation et de dissociation. Les forces intermoléculaires sont bien moins fortes que les liaisons intramoléculaires.

Mais pour être efficace, le matériau à solubiliser doit présenter une polarité similaire à celle du solvant. Les forces intermoléculaires peuvent être de type polaire (polaire protique et posséder au moins un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif comme l'oxygène ou l'azote ou polaire aprotique et ne posséder aucun atome d'hydrogène directement lié à l'oxygène ou l'azote). Les liaisons hydrogènes sont également qualifiées de liaisons polaires.

Les solvants peuvent être qualifiés en fonction de leur interaction spécifique avec le soluté et selon Parker [PARKER, 1962], deux groupes spécifiques coexistent. Les solvants dipolaires aprotiques et les solvants dipolaires protiques. Un troisième groupe, celui des solvants apolaires aprotiques s'ajoute à cette première classification.

- Le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétone ou la N-méthylpyrrolidone appartiennent à la classe des solvants aprotiques dipolaires. Ils possèdent une constante diélectrique importante ( $\epsilon > 15$ ) et un moment dipolaire important ( $\mu > 2,5$  D), ils ne créent pas de liaison hydrogène même s'ils possèdent des atomes d'hydrogène.

- L'eau, l'ammoniac, les alcools, les acides carboxyliques et les amides non substituées (formamide) appartiennent au groupe de solvants protiques dont la particularité est de posséder des radicaux dont un atome d'hydrogène est lié à un atome électronégatif comme l'oxygène ou l'azote et interagissent comme des donneurs de liaison hydrogène (excepté l'acide acétique).

- Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ou leurs dérivés halogénés, les amines tertiaires et le sulfure de carbone sont classés dans les solvants apolaires aprotiques, leur moment dipolaire est faible ( $\mu = 0$  à 2 D) ainsi que leur constante diélectrique ( $\epsilon < 15$ ). Leur interaction avec le soluté est due aux forces d'orientation, d'induction et de dispersion.

- Quelques solvants échappent à cette classification comme l'éther, les esters carboxyliques, les amines primaires et secondaires [REICHARDT, 1969].

Pour déterminer le solvant le mieux adapté, les restaurateurs français se réfèrent principalement à deux méthodes, la première fut établie par Mme Masschelein-Kleiner dans les années 1980 et publiée sous la forme d'un cours de conservation intitulé « Les solvants » en 1992 [MASSCHELEIN-KLEINER, 1992]. La deuxième fut établie par Paolo Cremonesi et paru en 2004 sous l'intitulé « L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome » [CREMONESI, 2004]. La première méthode consiste en une liste de solvants tests à utiliser



avant l'élimination du matériau. La liste propose cinq catégories relatives à l'action souhaitée : « nettoyage superficiel », « élimination d'un vernis résineux en couches fines ou épaisses », « élimination d'un surpeint huileux », « élimination d'une colle ou d'un surpeint protéique » et « élimination d'une colle ou d'un surpeint polysaccharide ». Ainsi, 22 mélanges sont-ils proposés. Cependant, certains mélanges contiennent des solvants chlorés dangereux pour la santé comme pour l'environnement ou des solvants aromatiques à forte rétention comme le toluène et la diméthyle formamide ou des acides comme l'acide formique. En outre, ces solvants pénètrent au cœur des couches picturales en les altérant.

La deuxième méthode, celle préconisée par Paolo Cremonesi, s'appuie sur les travaux réalisés par R. L. Feller [FELLER, 1972]. Dans la méthode de Feller, dix-sept mélanges sont proposés, élaborés à partir de combinaisons de toluène, de cyclohexane et d'acétone, puis classés selon leur force de dispersion (*fd*) par ordre décroissant. Des tests sont ensuite pratiqués sur l'œuvre pour solubiliser le matériau dégradé.

*fd* : force de dispersion

*fh* : force de liaison hydrogène

*fp* : force d'interaction dipolaire

Les trois valeurs sont reportées sur le triangle de Teas<sup>223</sup> et le nouveau mélange peut être déterminé graphiquement sur le triangle (Figure 38), en choisissant des solvants inoffensifs pour les matériaux originaux comme le dammar (Figure 39) [MASSCHELEIN-KLEINER, 1992]<sup>224</sup>.

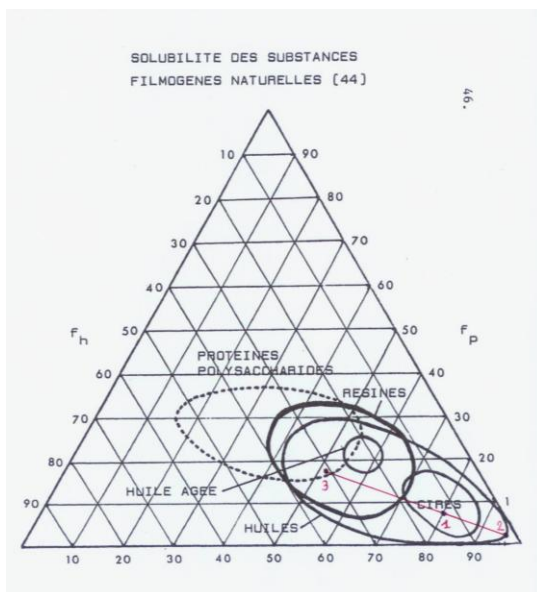


Figure 38 : exemple de tracé déterminant le mélange sur le triangle de Teas

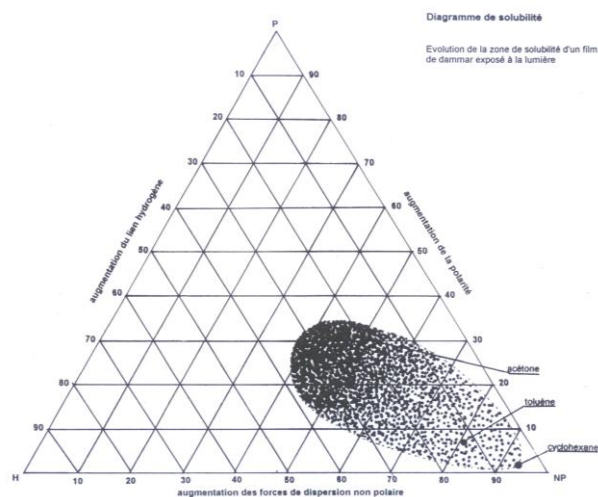


Figure 39 : aire du dammar sur le triangle de Teas

Les paramètres de solubilité du mélange  $aA + bB$  sont :

$$fd \text{ mélange} = (a \times fd_a) + (b \times fd_b)$$

$$fh \text{ mélange} = (a \times fh_a) + (b \times fh_b)$$

$$fp \text{ mélange} = (a \times fp_a) + (b \times fp_b)$$

Cependant, le toluène est toxique, sa tension superficielle est élevée et sa pénétration relativement importante [MASSCHELEIN-KLEINER, 1992]. Pour cette raison, il est important de rechercher un mélange de solvants moins pénétrant, plus volatil mais présentant des paramètres de solubilité proches de ceux d'un mélange efficace.

Pour éviter que le toluène ne soit employé, Cremonesi établit des mélanges de solvants tests composés de Lignoïne, d'acétone et d'éthanol. Le principe est le même, lorsqu'un mélange est sélectionné par l'utilisateur, ce dernier reporte les paramètres de solubilité du mélange sur le triangle de Teas, représentation graphique des paramètres de solubilité. Depuis peu, Maurizio Coladonato et Paola Scarpitti de L'Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro (ex Istituto Centrale per il Restauro) à Rome, ont élaboré un triangle de Teas interactif<sup>225</sup>.

### Les gels

Nous l'avons souligné, la solubilité n'est pas le seul paramètre à prendre en compte lorsqu'il s'agit d'éliminer une couche de colle dégradée. La mise en œuvre de la solubilisation ou de l'extraction est un paramètre essentiel. En effet, les matériaux originaux sont des matériaux organiques poreux et toute diffusion de solvant à travers les couches peut entraîner des dégâts à long terme. Ainsi, l'application d'un gel chargé de solvant permet de limiter le phénomène de diffusion. L'idéal serait de contrôler la pénétration du solvant afin qu'il ne touche pas les molécules des couches sous-jacentes au substrat qui doit être solubilisé.

Pénétration d'un solvant :

La pénétration d'un solvant est un phénomène qui peut être décrit de la manière suivante et qui accompagne d'autres actions à prendre en compte : migration, diffusion, évaporation.

La pénétration d'un solvant dépend de sa tension superficielle  $\gamma$  : force résultante (de forces d'attraction entre les molécules du liquide) dirigée à l'intérieur du liquide ; de l'angle de mouillage  $\cos\theta$  et de la viscosité  $\eta$  qui se mesure à partir de la vitesse d'écoulement du liquide à travers un tube de diamètre déterminé. La viscosité quant à elle, dépend des interactions entre les molécules du liquide ou de la grosseur des molécules.

A titre indicatif, les solvants peuvent être classés dans trois catégories :

- **solvants très pénétrants :  $80 > \gamma / \eta > 60$** 
  - acétone, méthyle éthyle cétone
- **solvants pénétrants :  $60 > \gamma / \eta > 40$** 
  - toluène, xylène, méthyle isobutyle cétone, méthanol, iso-octane
- **solvants peu pénétrants :  $40 > \gamma / \eta > 20$** 
  - cyclohexane, di-acétone alcool

La diffusion :

Rappelons que toute matière apparemment statique est le siège de micro mouvements dits browniens, quel que soit l'état physique du matériau. Plus la température augmente, plus l'agitation moléculaire augmente. Plus l'agitation moléculaire est importante, plus les

liquides sont entraînés à l'intérieur du solide. Il n'en résulte pas forcément un phénomène de solubilisation mais un phénomène de gonflement du réseau macromoléculaire est à prévoir. La diffusion se déroule principalement au cœur des matériaux organiques, préférentiellement dans les zones amorphes.

Pour éviter toute diffusion du solvant ou pour limiter son évaporation, le solvant est retenu à la surface du polymère emprisonné dans un gel.

Ainsi, plusieurs systèmes ont été développés, notamment par Richard Wolbers ou Paolo Cremonesi. Wolbers enseigne ses méthodes au Master de Conservation restauration des biens cultures à Paris I Panthéon Sorbonne depuis une dizaine d'années tandis que Cremonesi enseigne à l'INP depuis 2002. Ainsi, leurs méthodes de nettoyage ne sont appliquées que par un faible pourcentage des restaurateurs. Quatre étudiants sont diplômés chaque année dans chacune des formations (INP et Paris I), ce qui représente une population d'environ quatre-vingt personnes formées à la restauration de peintures au cours des dix dernières années. Le nombre des restaurateurs est estimé à 600 praticiens en peinture, ce qui représente 13,3 % de la population. La grande majorité utilise donc la méthode de Mme Masschelein-Kleiner même si quelques-uns se perfectionnent en assistant à des conférences ou à des formations professionnelles dispensées à l'INP.

Les gels peuvent être d'une grande utilité lorsqu'un polymère est long à solubiliser, lorsqu'il nécessite de gonfler avec d'être éliminé mécaniquement. Concrètement, une colle de pâte altérée pourra être mise à gonfler avec un dérivé cellulosique pour la phase gel et de l'eau pour la phase solvant. Le gel sera appliqué une dizaine de minutes selon l'épaisseur de la colle puis, l'ensemble colle de pâte gonflée-gel cellulosique humide, sera raclé avec une lame. Pour les cas plus compliqués, lorsque l'adhésif est difficile à solubiliser telle que la céruse, le restaurateur utilisera d'autres systèmes qui lui permettront d'éliminer la couche de colle.

### **3.3.2. Les gels Wolbers ou Cremonesi**

La vitesse d'évaporation des solvants est diminuée lorsqu'ils sont introduits dans un agent gélifiant, leur diffusion est réduite, le mouillage de la zone traitée est plus important, le temps d'application peut être augmenté et l'application peut être contrôlée, locale ou étendue.

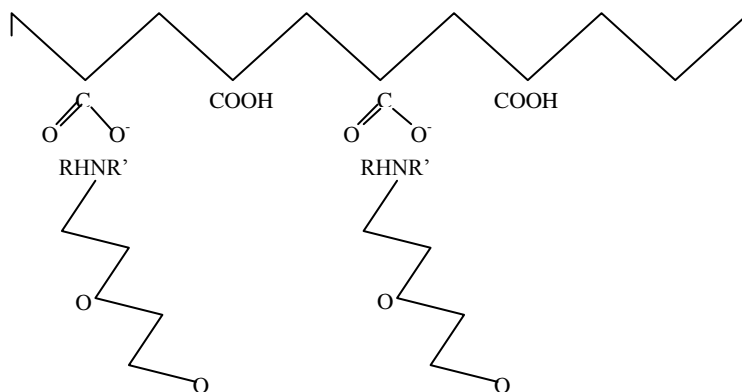
Les éthers de cellulose, plus ou moins hydrophiles selon leur degré de substitution avec des radicaux alkyls, ont été développés pour gélifier des solvants polaires comme des solvants apolaires. Pour réaliser des gels polaires, la méthylcellulose ou Tylose® est utilisée, comme l'hydroxypropylcellulose ou Klucel®, l'hydroxypropylméthylcellulose, ou HPMC, à des concentrations comprises entre 2 et 5 % d'eau.

Pour les solvants polaires comme l'alcool ou le diméthylsulfoxyde, la Klucel G® sera préférée, entre 2 et 10 %. Concernant les solvants moins polaires, soit les cétones, les esters ou les hydrocarbures aromatiques, l'éthylcellulose EC N300® est utilisée à 6/10 %. Les éthers de cellulose cités sont des molécules neutres (pH 7) et présentent une viscosité comprise entre 2000 et 5000 cps. L'acide polyacrylique commercialisé sous le nom de Carbopol® présente un haut poids moléculaire, il s'agit d'un polymère à longues chaînes. Pour obtenir l'état de gel, la molécule acide est neutralisée par une base comme l'ammoniac, de la triéthanolamine ou de la soude NaOH. Sous l'action de la base, les groupements carboxyliques sont ionisés, les charges négatives se repoussent et les chaînes se déroulent. Il est alors possible de concevoir des gels de différents pH à forte viscosité pour une concentration de 1 à 1,5 %.

Les savons de résine ABA-TEA (acide abiétique et tri-éthanolamine) et savon de la bile DCA-TEA (acide désoxycholique et tri-éthanoamine) sont des tensioactifs particuliers (ils abaissent la tension de surface du liquide). Ils sont respectivement employés pour solubiliser des polymères bi-terpéniques tricycliques tels que les résines copal et les sandaraques ou les tri-terpènes tétra et pentacycliques tels que les résines dammar, mastic et élémi. Ces savons de résines sont peu utilisés pour éliminer les colles de rentoilage ou de doublage qui contiennent rarement de polymères terpéniques.

D'autres tensioactifs particuliers, des « gels solvants » ont été développés dans les années 1980 par Richard Wolbers pour éliminer les vernis résineux, les surpeints huileux ou les cires. Les « gels solvants » sont composés de Carbopol® auquel on ajoute un agent neutralisant : de l'Ethomeen®, une base organique de la famille des amines aux propriétés tensioactives ou de la triéthanolamine (Figure 40). Si de l'Ethomeen® C12 est employée, le gel sera apolaire, tandis qu'avec de l'Ethomeen® C25, le gel sera polaire. Lorsque le Carbopol® est déroulé par la base, le solvant idoïne pour la solubilisation du matériau est alors additionné : de l'isopropanol ou de l'alcool benzylique pour éliminer un vernis résineux ; du diméthylsulfoxyde pour éliminer des surpeints huileux ; du toluène pour éliminer de la cire.

Figure 40 : Carbopol® neutralisé par la triéthanolamine



Les gels mentionnés ci-avant ont principalement été conçus pour nettoyer la surface des peintures relativement peu poreuses, a contrario du revers des peintures sur toile. Les auteurs préconisent clairement de rincer la surface nettoyée avec le gel après l'élimination du matériau dégradé. En effet, les composants des gels peuvent interagir à long terme avec les matériaux originaux comme les films de peinture. Si les gels sont appliqués sur un adhésif de rentoilage ou de doublage, le rinçage est également inévitable (solvants polaires comme l'alcool, solvants moins polaires tels que les esters ou l'eau) et le solvant employé à cet effet pénétrera dans les interstices du tissage de la toile originale. Lorsque l'eau pénètre entre les fils de la toile, elle provoque un gonflement des fibres en se fixant à la cellulose (Cf. supra p.24) qui peut induire un phénomène de transposition de la couche picturale. Sans compter que le gel peut établir des liaisons chimiques avec la cellulose du tissage et rester lié. Ainsi, les gels mous développés pour le nettoyage des couches picturales par Wolbers ou Cremonesi présentent un risque s'ils sont utilisés pour éliminer des adhésifs de rentoilage ou de doublage.

### 3.3.3. Les gels durs élaborés dans les années 2000 par Piero Baglioni

Suite à des pluies incessantes et abondantes, le fleuve florentin l'Arno déborde de son lit inondant d'eau et de boue la ville de Florence en novembre 1966. L'eau et la boue atteignent cinq mètres de haut et envahissent les musées, les bibliothèques et bien entendu les églises comme Santa Croce. Le patrimoine florentin est alors en danger, l'eau provoque des dégâts considérables sur les œuvres allant jusqu'à la perte de la matière picturale et donc l'image de chefs d'œuvres. Le monde entier mobilise, les États-Unis, à l'initiative du sénateur Ted Kennedy créent le C.R.I.A. (Committee for the Rescue of Italian Art), tous les laboratoires de restauration publics florentins fusionnent pour former l'historique Opificio dei Medici connu sous le nom de l'Opificio delle Pietre Dure. Les peintures murales qui ornaient les murs des églises, devaient être consolidées en urgence et une résine acrylique : du Paraloid® B72 fut employé. Aujourd'hui, les remontées d'humidité par capillarité sont récurrentes. Ainsi, l'humidité emprisonnée dans la maçonnerie ou dans les enduits des fresques tente de s'évaporer par la plus grande surface des murs en contact avec l'humidité ambiante. L'eau tente alors de traverser les couches de peinture mais la couche de résine acrylique imperméable bloque son passage. Les forces exercées par l'eau provoquent ainsi le détachement de plaques d'épaisseurs plus ou moins fines de Paraloid® B72/peinture. La matière picturale se détache alors peu à peu.

Ainsi, face à l'ampleur du problème et surtout face à la complexité de la situation, le département de chimie de l'Université de Florence entame un programme de recherche pour extraire les polymères synthétiques, qu'ils appartiennent à la famille des vinyliques ou à celles des acryliques. L'équipe de Piero Baglioni, le Consortium CSGI a donc étudié une méthode pour extraire chimiquement et physiquement les polymères synthétiques vieillis avec des microémulsions ou des solutions micellaires imprégnées dans des gels durs exempts de résidus [BAGLIONI, 2010]. L'article publié en 2003 présente les premiers résultats obtenus sur la solubilisation des polymères synthétiques [BAGLIONI, 2003]. Il précise que les résines étudiées étaient de du poly(éthyle méthacrylate/méthyle acrylate) et un copolymère : 70 % de poly(éthyle méthacrylate/méthyle acrylate) et 30 % d'éthyle méthacrylate/méthyle acrylate, autrement dit le Paraloid B72. Par la suite, d'autres résines acryliques furent étudiées tout comme l'acétate de polyvinyle. La recherche montre que les résines synthétiques peuvent être solubilisées avec une microémulsion constituée d'une phase dite chimiquement « huileuse », le p-xylène tandis que les vinyliques avec une microémulsion dont la phase « huileuse » est composée de nitro-diluant. Les deux phases grasses sont incorporées dans une phase maigre, du propylène carbonate et du 1-pentanol grâce à un tensioactif, le SDS (sodium dodécyl sulfate). L'acétate de polyvinyle fut éliminé avec une solution micellaire composée de 1-pentanol et de propylène carbonate. La phase dite grasse est alors minoritaire, ce qui rend le processus moins toxique que les processus classiques de solubilisation. Cette première étude initia un programme plus large, incorporant la mise en œuvre du nettoyage.

Ainsi, une deuxième recherche avait pour objectif de développer un gel susceptible de permettre le contrôle de la diffusion de la solution micellaire ou de la microémulsion pendant l'opération de solubilisation. Par ailleurs, un autre objectif majeur concernait l'absence de résidus laissés par le gel. Le fruit de ce programme sur les « nanomagnetic sponges » ou éponges nanomagnétiques fut publié en 2007 [BAGLIONI, 2007]. Les auteurs indiquent que

la matrice du gel est constituée d'acrylamide et de bis-acrylamide. Des microémulsions et des solutions micellaires ont été introduites dans le réseau tubulaire du gel avant qu'il ne soit appliqué à la surface de l'adhésif à extraire. La composition des solutions micellaires ou celle des microémulsions a été modifiée et aucun résidu n'a été laissé sur la surface de la peinture après que le polymère synthétique ait été éliminé.

Les recherches développées par le Professeur Baglioni ne consistent pas en l'extraction de colles de rentoilage ou de doublage mais elles sont, d'un point de vue physico-chimique, extrêmement proches de notre problématique. En effet, les colles de doublage appartiennent aux mêmes familles chimiques que les consolidants vinyliques ou acryliques appliqués sur les peintures murales. Par ailleurs, une fresque est un assemblage de matériaux minéraux poreux sur lequel il est préférable de ne laisser aucun résidu et de contrôler la pénétration des solvants. La toile d'une peinture requiert les mêmes exigences, sa porosité favorise la pénétration des solvants, il est donc important de contrôler la diffusion des solvants et de ne laisser aucun résidu sur sa surface ou aux interstices du tissage.

### **3.4. La technologie des lasers**

Nous l'avons souligné, les lasers Nd :YAG ou les Er :YAG sont utilisés pour éliminer les résidus minéraux présents sur les monuments tandis que les lasers Excimer sont expérimentés pour éliminer des couches de résines organiques transparentes, les vernis. La similitude entre les matériaux qui firent l'objet de recherches et les colles de rentoilage, nous orienta pour élaborer notre méthode. L'action mécanique du scalpel était potentiellement substituable par l'action d'un laser et l'action chimique des gels actuels par celle des nanogels.

#### **3.4.1. Le principe de l'ablation laser**

##### Qu'est-ce qu'un laser ?

Les premiers résonateurs optiques (interféromètres) sont inventés par Charles Fabry et Alfred Pérot en 1890 tandis que le postulat de l'émission stimulée est émis par Albert Einstein en 1917<sup>226</sup>. Il faut attendre 1950 avant que le pompage optique ne soit développé par Alfred Kastler (Prix Nobel de physique en 1966) tandis que la première théorie du système fut émise en 1958 Ch. H. Townes et A. L. Shawlow, ils adaptent les précédentes théories comme celle du pompage optique aux longueurs d'ondes du visible. Enfin, le premier laser fut réalisé par Théodore Maiman en Californie, en 1960. Il s'agissait d'un laser à rubis qui absorbe l'énergie de l'éclair produit par le flash et la réémet en partie sous forme de lumière [HOTTOIS, 1998]. Un an plus tard, Ali Mortimer Javan met au point un laser-gaz (hélium et néon) puis en 1966, Peter Sorokin construit le premier laser-liquide<sup>227</sup>.

Un laser est constitué de 3 éléments principaux :

- d'un médium (du gaz, un liquide ou un semi-conducteur) ;
- un résonateur optique ou amplificateur optique ;
- une source d'énergie qui apporte l'énergie nécessaire à l'amplification. Celle-ci peut être une décharge électrique dans le cas des lasers à gaz, un flash lumineux très intense dans le cas

des lasers à solide, une réaction chimique dans le cas de lasers chimiques ou un courant électrique dans le cas des lasers à semi-conducteurs.

A l'occasion de nos expérimentations, nous avons utilisé des lasers à gaz comme le laser Excimer et des lasers à solide comme le Nd :YAG (Cf. p143).

Dans le cas du Nd :YAG, la matrice est constituée d'un grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG), elle est ensuite dopée par un ion, du néodyme,  $\text{Nd}^{3+}$ . Dans le cas d'un Nd :YAG que nous avons utilisé, il émettait une longueur d'onde de 1064 nm. D'autres appareils étaient capables d'émettre autant dans le proche infrarouge que dans l'ultraviolet. Un autre laser, employé au Laboratoire d'Optique Appliquée, était constitué d'un amplificateur saphir dopé au titane pour produire des impulsions femtosecondes ( $10^{-15}$ s) et émettre des bandes d'absorption centrée sur 488 et 560 nm avec un spectre d'émission centré à 800 nm.

Concernant les lasers-gaz, l'excimer ArF fut testé au FORTH Institute. Excimer est la contraction de deux termes anglais « excited dimer » signifiant que la molécule excitée est composée de deux atomes, dans le cas de l'ArF, il s'agit d'un exciplexe, molécule composée des deux atomes différents : l'argon et le fluor qui sont liés à l'état excité. Après l'émission du photon, l'exciplexe se dissocie et le photon n'est pas réabsorbé.

### **Action du laser**

#### Les paramètres du laser :

- La puissance

Il est d'usage de distinguer les lasers de puissance, capables de fournir une énergie de l'ordre du Joule en une seconde, et les lasers de faible puissance « soft lasers » employés notamment en médecine pour leur capacité à fournir une plus faible énergie.

- La fluence

La fluence  $F$  représente l'énergie émise par unité de surface et s'exprime en Joules par  $\text{cm}^2$ ,  $\text{J}/\text{cm}^2$ .

- la longueur d'onde

- le temps de pulse

L'acheminement du faisceau est réalisé par un bras articulé, système de miroirs entre la source et le point d'application, ou par fibres optiques de l'ordre de  $200\mu\text{m}$  de diamètre. Les durées d'impulsions sont quant à elles comprises entre la microseconde  $\mu\text{s}$  ( $10^{-6}$ ) et le femto seconde fs ( $10^{-15}$ ). Il est également possible de faire varier la longueur d'onde d'un même laser (laser à colorants), on parle alors d'accordabilité de l'appareil<sup>228</sup>.

### **3.4.2 Choix des lasers**

Les matériaux que nous étudions, les colles de nature organique ou la céruse, sont constitués d'un assemblage d'ions et d'électrons. Les électrons proches du noyau ou du cœur des ions lui sont fortement liés et possèdent une énergie de liaison de l'ordre de plusieurs centaines d'eV. Ces électrons ne sont pas accessibles aux rayonnements lumineux des lasers. En revanche, les électrons de valence sont partagés entre les ions et donc plus ou moins localisés. Plus faiblement liés, ils sont plus accessibles aux rayonnements visible ou UV [PETITE, 2005].

D'une manière générale, l'« action d'un flux de matière ou d'un rayonnement sur la surface d'un corps entraîne une perte de substance de celui-ci par décomposition chimique, changement d'état ou érosion mécanique. L'ablation de matériaux appropriés déposés à la surface d'un corps permet d'en réduire l'échauffement pendant une durée limitée »<sup>229</sup>.

Rappelons que les colles de rentoilage ou de doublage que nous souhaitons éliminer sont collées sur un tissu de cellulose, lui-même lié aux couches picturales. Ainsi était-il indispensable de considérer les phénomènes physico-chimiques induits par les lasers avant de choisir ceux qui pouvaient être testés. Il nous fallait éviter d'introduire toute vibration

Après irradiation de la matière par le faisceau, une partie de l'énergie est absorbée et transformée en chaleur. En conséquence, l'effet thermique que nous souhaitons éviter pour l'ablation des colles de rentoilage, doit être évalué.

$$t_{th} = 1/(D_{th} \times \alpha^2) \quad t_{th}: \text{ temps de diffusion thermique}$$

Les matériaux organiques ont des valeurs de  $\alpha$  et  $D_{th}$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec et  $\alpha$  est de l'ordre de  $10^2$  cm<sup>-1</sup> pour les acryliques qui présentent une faible absorption et  $10^5$  cm<sup>-1</sup> et forte absorption.

L'effet photochimique est créé par des impulsions de faible puissance mais de longue durée, l'effet thermique est obtenu avec des impulsions moyennes sur des durées moyennes et l'effet photo-ablatif est provoqué par des durées courtes et des puissances élevées (Figures 41 et 42). C'est le cas des lasers ultra-violetts qui procèdent par photo-ablation. Quant à l'effet électromécanique, il est induit par des durées extrêmement courtes, de l'ordre de la pico seconde ( $10^{-12}$ ) ou de la femto seconde ( $10^{-15}$ ), évitant ainsi de provoquer un effet thermique. En somme, plus le temps de pulse est court et l'énergie par unité de surface est grande, plus l'effet thermique est réduit, voire inexistant. Dans ce cas, l'absorption du rayonnement n'est plus linéaire et des effets multiphotoniques sont provoqués. Le champ électrique est très élevé, ce qui permet d'atteindre un grand nombre d'électrons pour créer un plasma sans que la température ne s'élève. Dans le cas des lasers de courte impulsion, l'absorption du faisceau lumineux est dite multiphotonique, les électrons sont mis en mouvement sans que les ions ne réagissent entre eux. L'ablation est provoquée par un phénomène d'explosion coulombienne du réseau [AUDOUARD, 2008]. Lorsque le matériau est transparent, telle une résine synthétique, l'impulsion ultra brève induit un mécanisme d'ionisation non linéaire qui peut conduire à la création de porteurs libres [MERMILLOD-BLONDIN, 2007]<sup>230</sup>.



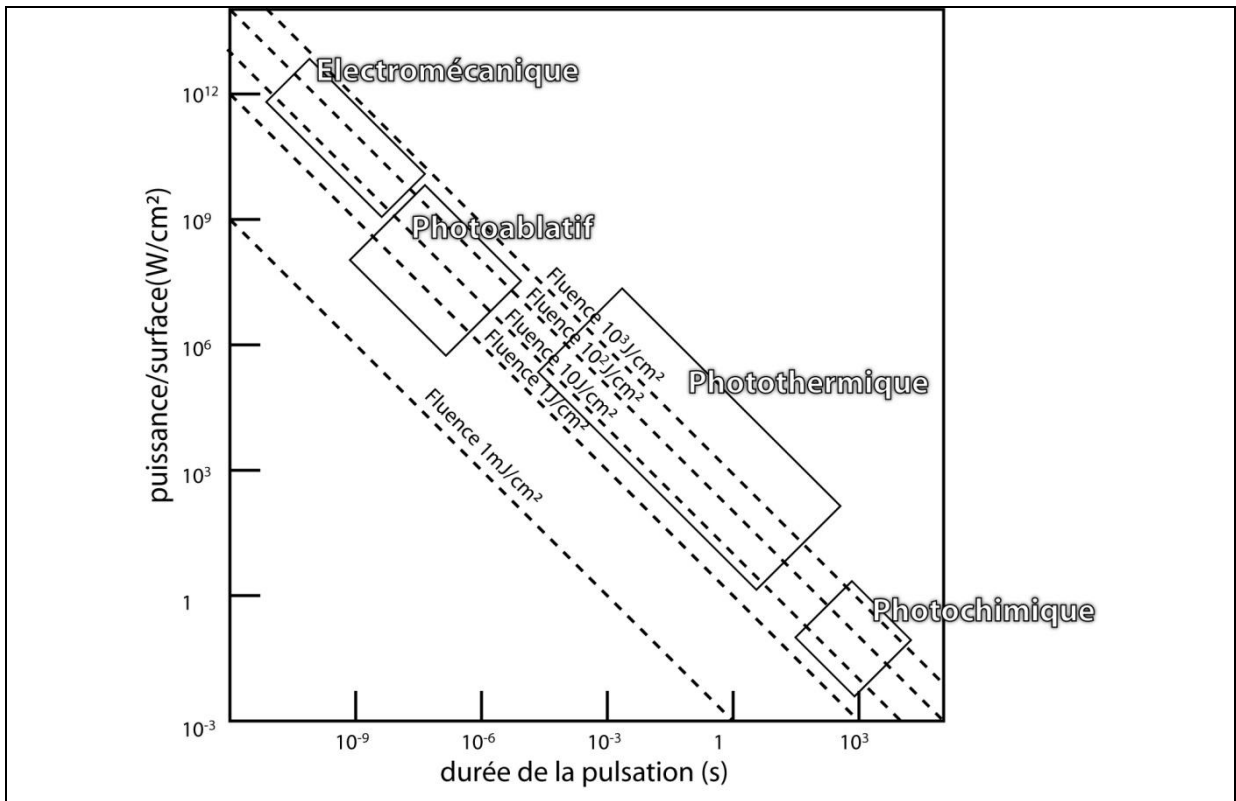


Figure 41 : diagramme des effets induits par les lasers en fonction de la durée du pulse et de la quantité d'énergie par unité de surface

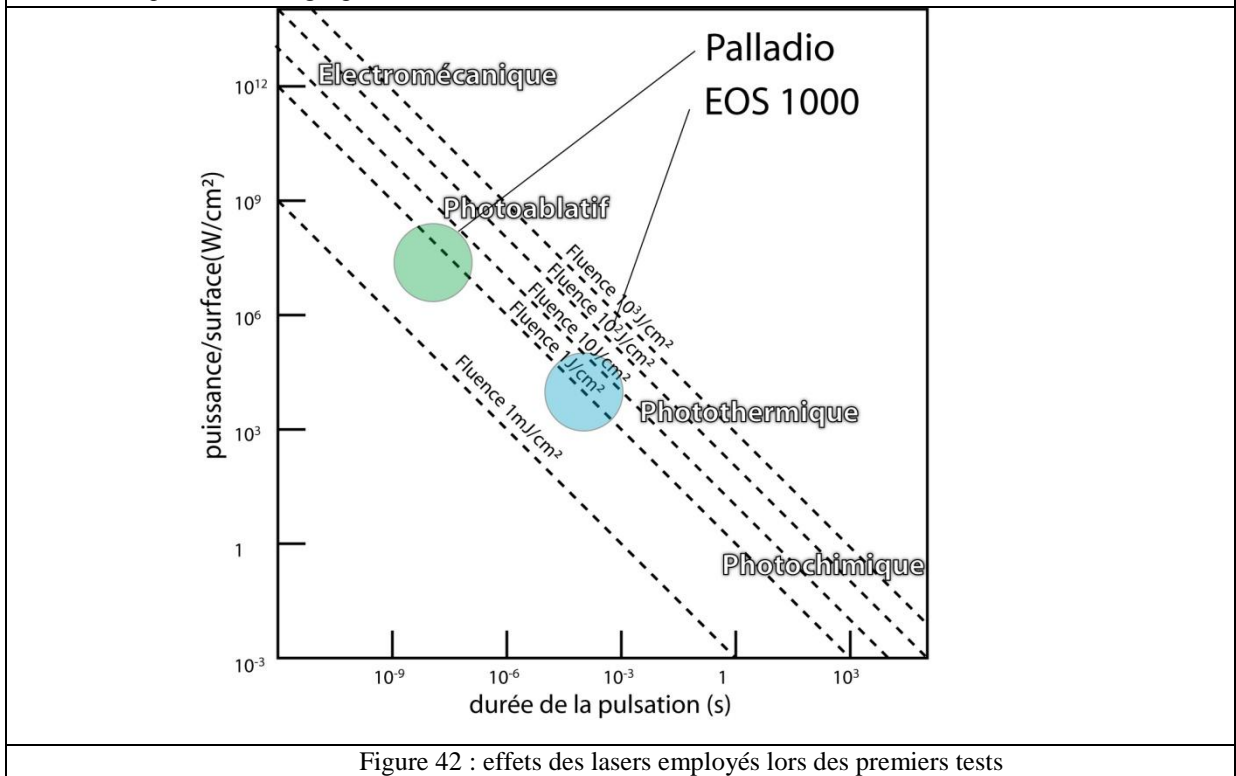


Figure 42 : effets des lasers employés lors des premiers tests

<i>Type de Laser</i>	<i>Forme abrégée</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>	<i>Durée de l'impulsion</i>
<b>Excimer</b>	ArF (Argon/Fluor) KrF (Krypton/Fluor) XeCl (Xénon/Chlore) XeF (Xénon/Fluor)	193 (UV) 248 (UV) 308 (UV) 351 (UV)	Quelques ns 500 fs
Rubis	Cr:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	694 (VIS)	
Nd :YAG	Nd:YAG	1064 (IR)	De la ns à la ps
Erbium YAG	Er:YAG	2940 (IR)	
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	10600 (IR)	

Sachant qu'il était préférable d'éviter tout effet photochimique ou éventuellement l'effet photothermique, il apparaissait préférable de tester des lasers au temps de pulse de l'ordre de la femtoseconde ou de la nanoseconde. Les lasers Palladio, Excimer UV et femtoseconde correspondaient à ces critères (Figure 43).

## Troisième partie : Modèle méthodologique

### 1. Méthodologie générale

L'élaboration d'un programme de recherche ne saurait être réalisée sans que des connaissances pluridisciplinaires n'aient été acquises par le chercheur. En effet, une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques de la matérialité de l'œuvre implique que les problématiques soient appréhendées selon différents axes.

Le domaine de l'Histoire de l'art, et plus particulièrement l'histoire des techniques artistiques, fournit des informations sur la matérialité de l'œuvre.

Le domaine des sciences exactes permet de comprendre les interactions physico-chimiques inhérentes aux matériaux originaux tout comme celles induites par les matériaux apportés lors de la restauration. Enfin, le domaine de la restauration, entendons la maîtrise du métier, reste l'élément conducteur de la recherche en conservation-restauration, c'est là que l'on précise la définition de la problématique de la recherche. Par l'interaction des trois disciplines, la recherche aborde l'ensemble des aspects, des questions et trouve des applications dans le futur. Par ailleurs, puisque le domaine de la recherche en conservation-restauration est peu exploré, il apparaît indispensable que les différents experts des trois disciplines contribuent au développement de la recherche et soient aussi associés à son développement.

Nous l'avons souligné, les outils et procédés actuels employés pour éliminer les colles de rentoilage sont issus d'une longue tradition. Alors qu'il est nécessaire de procéder à l'extraction des colles dégradées, les méthodes, basées sur l'élimination mécanique ou sur la solubilisation par action de gels chimiques, ne sont pas sans dommages pour les peintures. Notre approche critique des méthodes de désentoilage nous a conduit à formaliser une problématique scientifique qui révèle la nécessité de développer un programme de recherche pour améliorer les méthodes de conservation-restauration des peintures. Mais l'élaboration d'un programme ne pouvait être établie sans l'aide de partenaires chimistes et physiciens dont le centre d'intérêt pouvait s'apparenter à notre sujet. Ainsi fut-il indispensable de déterminer précisément la nature des verrous technologiques puis de les confronter à un état de l'art de l'emploi des nouvelles technologies en conservation-restauration telles que les lasers et les nanogels.

La synthèse des informations recueillies nous permet de proposer un modèle méthodologique applicable à tout autre sujet de recherche en conservation-restauration (Figure 44).

L'objectif étant de proposer un modèle pour que les technologies innovantes soient appliquées à la conservation-restauration des œuvres patrimoniales. Ainsi, lorsque les acquis ont été définis, une première étape d'expérimentations fut nécessaire pour affiner l'hypothèse scientifique. Dans le cas de notre recherche, la première partie expérimentale a consisté à tester la technologie laser et la technologie des gels. L'état de l'art de la technologie laser nous permit de choisir quelques lasers qui avaient fait l'objet de recherches en conservation-restauration d'œuvre patrimoniales tels qu'un Nd :YAG Q-Switched, un Nd :YAG Short free running et un Er :YAG. Puis, les nanogels imprégnés de microémulsions ou de solutions micellaires employés pour extraire le Paraloid B72 furent testés sur les mêmes échantillons

que ceux qui firent l'objet de tests lasers. L'étape suivante a consisté à affiner les expérimentations, notamment pour enrichir nos connaissances des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le vieillissement des matériaux que nous devons ablater et pour comprendre l'interaction laser/matière ou gel/matériau.

Ainsi, la seconde partie de nos expérimentations élargissait les connaissances du programme pour que la matérialisation du concept soit précise et applicable par les utilisateurs futurs : les restaurateurs. Dans un premier temps, il fut nécessaire de définir un protocole d'application de la technologie laser à la restauration et dans un second temps, un autre protocole d'application, celui des nanotechnologies fut déterminé. Le concept du système, basé sur l'emploi des lasers puis des nanotechnologies, accompagné de l'automatisation du procédé pouvait être envisagé avant d'être proposé à la communauté des restaurateurs.

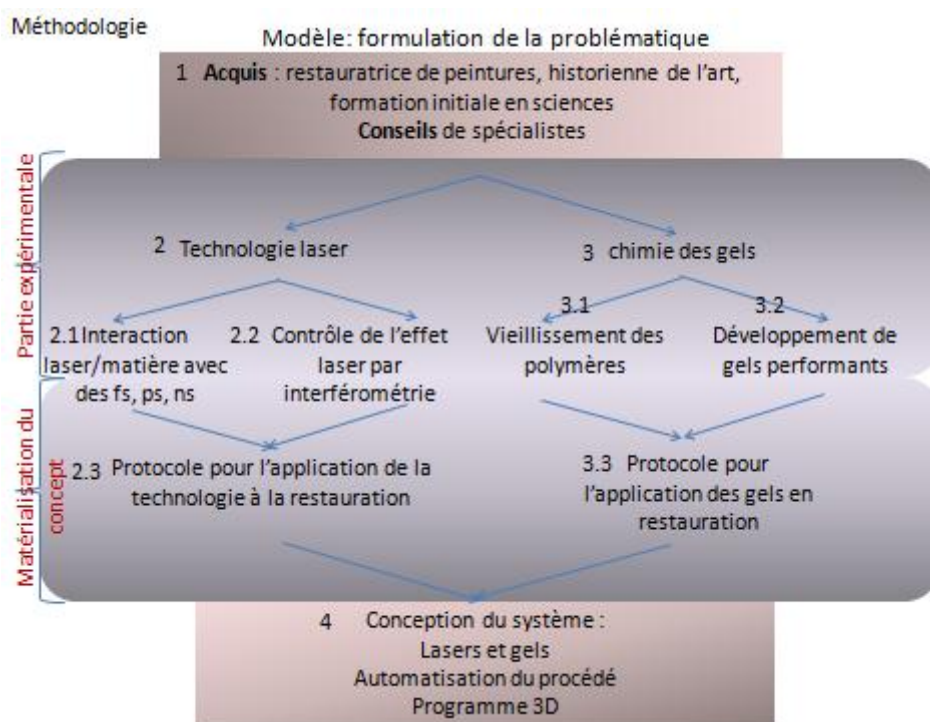


Figure 44 : Méthodologie proposée

## 2. Mise en place d'un réseau opérationnel : les partenariats scientifiques et industriels

Pour convaincre les leaders d'opinion, le moyen le plus simple était de lancer des essais préliminaires courts et simples de mise en œuvre. La diffusion des premiers résultats, à travers des publications ou des communications orales fut importante. Elle nous a permis d'acquérir du crédit auprès de nos partenaires. Ainsi, lorsque nous nous sommes rendus à l'Université de Florence, au CGSI, les échantillons emportés étaient prêts pour l'expérience avant même que celle-ci n'ait été programmée. Convaincu du bien fondé de notre recherche, le Professeur Baglioni a immédiatement été enthousiasmé par le projet.

L'objectif de l'expérience était de réaliser des premiers tests de nettoyage sur les colles de rentoilage/doublage avec des micro-émulsions ou des solutions micellaires en nanogels. Les différents systèmes testés devaient guider nos futures recherches. En effet, différents systèmes avaient fait l'objet de recherches par le CGSI, il nous fallait partir sur la base de leurs premières expériences afin d'adapter les systèmes à notre problématique et surtout à la solubilité des colles de rentoilage/doublage.

Pour accéder à la technologie laser, il nous fallait mettre en place des partenariats et des programmes de recherche. Ainsi avons-nous envisagé des partenariats avec des institutions, publiques ou privées, qui nous permettraient d'obtenir un financement et d'échanger les connaissances en le domaine. Une convention entre le LCPI et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France nous semblait indispensable puisque le C2RMF est une institution publique qui a vocation de développer de nouvelles technologies applicables aux objets du patrimoine. Bien que le C2RMF ne développe pas de programmes de recherche dans le domaine de la restauration, il apparaissait être un expert référent. Le C2RMF et le CPI ont alors signé une collaboration qui permit à trois étudiants du CPI, d'approfondir leurs connaissances dans le domaine patrimonial. Il fut alors indispensable de développer un programme de recherche financé par l'Europe, entre le CPI, le C2RMF et un industriel de la technologie laser. Les entreprises El. En. et RTM, leaders sur le marché italien, ont souhaité étendre leurs applications au domaine patrimonial et ont développé des lasers appliqués au nettoyage d'objets mobiliers et immobiliers patrimoniaux. L'entreprise El. En., nous a ainsi prêté trois lasers (2 Nd :YAG et 1 Er :YAG) afin de réaliser des essais préliminaires, sur lesquels le projet devait s'appuyer. Mme Nelly Micheletti, coordinatrice dans le cadre de ce programme, nous a permis d'effectuer les premiers essais. Le projet s'inscrivait dans le cadre d'une recherche R & D afin de permettre aux entreprises El. En. et RTM de développer des lasers appliqués à la restauration des peintures. En outre, une collaboration scientifique fut établie avec Michael Stuke de l'institut Max Plank, f. biophysikalische Chemie, à Göttingen, Allemagne. Le partenariat démarra en 2007 et le programme de recherche avait pour objectif de nettoyer les peintures vernies d'une résine synthétique avec un laser. Autrement dit, il s'agissait d'éliminer sélectivement une couche de PVAc. Un autre programme laser, cette fois en collaboration avec Gérard Mourou et le LOA, Laboratoire d'Optique Appliquée fut monté sous la forme d'un PNRC.

### **3. Préparation des expérimentations**

L'objectif commun de toutes les collaborations technologiques avec les différents partenaires était « l'élimination de la colle », soit un acte technique sur un support. Ainsi, les expériences devaient être menées sur des échantillons identifiés et identiques ou reproductibles afin de pouvoir comparer les résultats. La préparation des expérimentations devait nécessairement débiter par l'identification chimique des colles de rentoilage/doublage vieillies et la compréhension de leurs phénomènes de vieillissement.

### **3.1. Compréhension de l'état physico-chimique d'une colle de rentoilage/doublage dégradée**

Pour deux raisons au moins, il fut nécessaire d'étudier précisément le vieillissement des adhésifs employés dans le cadre du rentoilage ou du doublage de nos éprouvettes. Dans un premier temps, nous souhaitions comprendre clairement les mécanismes physico-chimiques de transformation des polymères au cours de leur vieillissement. En améliorant ces connaissances, nous optimisions les expériences d'extraction avec les gels ou les expériences d'ablation avec les lasers. En effet, les paramètres de solubilité d'une résine vieillie sont différents de ceux d'une résine fraîche. Sachant que le vieillissement de la matière organique dépend des cycles de température ou l'hygrométrie auquel il a été soumis, les adhésifs ont été placés dans une enceinte thermohygrométrique. Nous, souhaitions connaître le degré d'altération des colles de rentoilage ou de doublage qui ne jouent plus leur rôle cohésif au cœur des rentoilage/doublages de nos éprouvettes et, par analogie, des peintures rentoilées/doublées. Dans un second temps, la compréhension du processus de dégradation des résines nous permettait de fabriquer des échantillons reproductibles sur lesquels nous pouvions tester les nanogels et les lasers.

Pour étudier les phénomènes de vieillissement, une collaboration fut formalisée entre le LCPI, le C2RMF et le CSGI à Florence. Le travail fut mené en étroite collaboration avec David Chelazzi, doctorant en chimie au CSGI puis post-doctorant au C2RMF entre septembre 2007 et juillet 2008.

#### **En amont : préparation du subjectile sur lequel les expérimentations vont être menées**

Le projet fut constitué de deux phases. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur le vieillissement artificiel et l'avons étudié sur éprouvettes. Les échantillons furent fabriqués à l'atelier Chevalier, ils reproduisaient la stratigraphie d'une toile rentoilée ou doublée. Les échantillons nous ont permis de comprendre la dégradation, dans un cas réel, aux interfaces toile de rentoilage/adhésif/toile originale ainsi qu'au cœur même des colles appliquées sur lames de verre. Les adhésifs choisis furent ceux couramment employés par les rentoiliers : la colle de pâte, deux résines vinyliques, deux résines acryliques et un mélange de résines. En revanche, le vieillissement de la céruse n'a pas été étudié, son mode de vieillissement est lié à celui de l'huile de lin, bien connu aujourd'hui et trop long à reproduire. Les tests de dégagement furent réalisés sur des échantillons de céruse naturellement vieillie. Notre protocole de vieillissement artificiel s'est fondé en prenant appui sur la littérature existante. Par la suite, les phénomènes de vieillissement ont été analysés avec différentes méthodes, comprenant la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec l'analyse X élémentaire (EDX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la colorimétrie, la calorimétrie à balayage différentielle (DSC), la thermogravimétrie différentielle (DTG) et la chromatographie. Enfin, la colle vieillie artificiellement a été comparée à des échantillons de colles vieillies naturellement, provenant d'œuvres rentoilées dans le passé.

Pour compléter notre recherche ou pour établir des corrélations probantes entre le vieillissement artificiel des échantillons et le vieillissement naturel, des tableaux des 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles furent rentoilés/doublés avant d'être vieillis artificiellement. Nous étions ainsi en présence de matériaux picturaux vieillis naturellement (comme la cellulose de la toile), en contact avec un adhésif de rentoilage/doublage vieilli artificiellement. Les données expérimentales recueillies pouvaient être comparées pour connaître précisément les mécanismes de dégradation ou l'impact des produits de dégradation sur les matériaux originaux d'une œuvre. En outre, les peintures rentoilées/doublées vieillis artificiellement pouvaient être employées pour tester les méthodes de nettoyage avec les gels ou les lasers.

### **3.2. Les échantillons**

Les éprouvettes étaient constituées de deux toiles de lin collées l'une à l'autre avec un adhésif de rentoilage/doublage : de la colle de pâte, de la Beva® en film, de la Mowilith® DMC2, de la Mowilith® DM5, du Plectol® B500 et du Plexisol® P550. Les échantillons furent placés dans une enceinte thermohygro-métrique au département recherche du C2RMF. L'expérience en matière de restauration des peintures prouve que le vieillissement altère la solubilité des polymères, nous devons générer des conditions proches de celles du vieillissement naturel.

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus sur les échantillons de toile et limiter les paramètres à l'adhésif seul, les colles ont également été appliquées sur une lame de verre avant de subir le même vieillissement artificiel que les échantillons cités ci-dessus.

Enfin, des toiles peintes provenant de notre collection ont été caractérisées avant d'être rentoilés/doublés avec les mêmes colles que celles employées pour la fabrication des éprouvettes. Les tableaux rentoilés/doublés ont pu être vieillis artificiellement selon la même procédure que celle utilisée pour les éprouvettes.

#### **1) Colle de pâte :**

Traditionnellement, le rentoilage français consiste à utiliser une toile de lin et de la colle de pâte.

La colle de pâte [ROSTAIN, 1980] fut préparée sur la base d'un mélange de farine de froment<sup>231</sup>, de farine de seigle<sup>232</sup> et de colle de peau<sup>233</sup>. Du miel d'acacia a servi d'assouplissant et du fluorure de sodium fit office d'antifongique.

La farine contient quelques protéines - des albumines solubles dans l'eau, des globulines, des prolamines et des glutéines<sup>234</sup>-, ainsi que, principalement, des glucides - de l'amidon, des pentosanes, de la cellulose et des sucres réducteurs -, et quelques lipides - de l'acide palmitique, de l'acide oléique, une forte proportion d'acide linoléique et de l'acide linoléique.

#### **2) Beva® 371 en film :**

Le Beva® est un mélange de différents polymères organiques, nous avons choisi d'utiliser la Beva® en film thermocollable à 80°C [BORGIOLOI et al., 2005]:

- EVA (éthylène vinyle acétate) copolymère Elvax 150 (DuPont)
- EVA copolymère A-C 400 (Allied)
- Laropal K80 (BASF), résine cétonique

- Celloyn 21 (Hercules), ester phtalique du acide hydroabiétique
- Paraffine

### **3) Mowilith® DMC2<sup>21</sup>:**

Il s'agit d'un copolymère d'acétate de vinyle (65%) et de maléate dibutyle (35%) en émulsion aqueuse. Le maléate dibutyle joue un rôle de plastifiant interne. Un éther de cellulose et un tensioactif (non spécifié) participent également de la composition.

### **4) Mowilith® DM5<sup>21</sup>:**

Un copolymère d'acétate de vinyle (65%) et d'acrylate de *n*-butyle (35%) en émulsion aqueuse. L'acrylate de *n*-butyle joue le rôle de plastifiant interne.

Dans le cadre du doublage, les deux Mowilith® (DMC2 et DM5) sont généralement employées en mélange.

### **5) Plextol® B500<sup>21</sup>:**

Un copolymère d'acrylate d'éthyle (60%) et de méthacrylate de méthyle (40%) en émulsion aqueuse. La présence de méthacrylate d'éthyle est à envisager.

### **6) Plexisol® P550<sup>21</sup>:**

Du poly(méthacrylate de butyle) (40%) en solution dans des hydrocarbures.


## **3.3. Protocole de vieillissement artificiel**

Notre objectif était de réaliser un vieillissement artificiel représentatif du vieillissement naturel. Le vieillissement artificiel ne devait pas provoquer l'apparition de produits de dégradation qui ne se forment pas naturellement. Nous nous sommes basés sur des sources bibliographiques pour développer notre procédure tout en contrôlant les phénomènes chimiques en cours de vieillissement [BERGER, 1984]. Les résultats obtenus par vieillissement artificiel ont ensuite été comparés avec ceux relevés sur des échantillons vieillis naturellement ou, des données expérimentales provenant de précédentes études sur toile, papier et bois (i.e. les principaux matériaux à base de cellulose dans le patrimoine).

La littérature scientifique propose de nombreuses études sur le vieillissement artificiel des polymères synthétiques mais elles sont menées dans le domaine industriel et reproduisent des conditions thermo hygrométriques extrêmes. Toutefois, une étude de Berger et Zeliger [BERGER et al., 1984] reporte une méthode basée sur des cycles thermo hygrométriques variables, réalisés dans l'obscurité. Partant de l'expérience de Berger et Zeliger, nous avons envisagé des cycles aux variations courtes et brutales qui pourraient se produire dans un lieu de conservation non contrôlé (Figure 45). En effet, une œuvre conservée chez un collectionneur, dans les salles d'un château ou dans un musée non climatisé, peut être soumise aux variations brutales imposées par le climat extérieur (en été, alternance de chaud/humide, chaud/sec ou en hiver, alternance de froid/humide et froid/sec).



Les cycles de vieillissement ont été appliqués successivement dans l'enceinte :

<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 80°C, 40%RH, pendant 54h</li> <li>2) 80°C, 80%RH, pendant 54h</li> <li>3) 20°C, 70%RH, pendant 54h</li> <li>4) 20°C, 40%RH, pendant 54h</li> <li>5) 80°C, 40%RH, pendant 54h</li> <li>6) 80°C, 80%RH, pendant 54h</li> <li>7) 20°C, 70%RH, pendant 54h</li> <li>8) 20°C, 40%RH, pendant 54h</li> <li>9) 80°C, 80%RH, pendant 168h</li> </ol>	
<p>Figure 45 : cycles de vieillissement</p>	<p>Figure 46 : enceinte du C2RMF</p>

Les effets de chaque cycle de vieillissement furent contrôlés par colorimétrie, spectrométrie infrarouge (FTIR), thermogravimétrie différentielle (DTG), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et chromatographie à pyrolyse (Py-GC).

### 3.4. Résultats

#### Colle de pâte

Le vieillissement de la colle de pâte, posée sur toile ou sur verre, a été étudié avec les techniques suivantes : FTIR, DTG, DSC.

#### Principe de la colorimétrie

La colorimétrie fut utile pour quantifier les variations chromatiques observées sur la toile échantillon et sur les adhésifs, pendant leur vieillissement. En effet, une variation de couleur indique qu'une réaction chimique s'est produite au sein du polymère et nous laisse supposer que l'intensité de la modification chromatique est corrélée à l'avancement du processus de dégradation. Soulignons que la modification chromatique d'un polymère pourrait, si le polymère a pénétré les matériaux originaux, engendrer une modification optique de l'œuvre.

La toile de lin présente une surface colorée hétérogène, constituée de fils plus ou moins beige/bruns. En conséquence,  $\Delta E^*$  est souvent élevé et dix mesures furent nécessaires, sur chaque échantillon. Le  $\Delta E^*_{vu}$  d'une toile exempte de colle avoisine la valeur 3 entre deux zones de même couleur, la différence de couleur est alors visible par l'œil humain. Il est d'usage de considérer qu'un  $\Delta E^*_{vu} > 3$  est clairement perceptible, et qu'un  $\Delta E^*_{vu} = 8$  est une différence chromatique importante.

Les échantillons de toile encollée de colle de pâte ont progressivement jauni au cours des cycles de vieillissement artificiel. A l'issue du cycle 8 (432 heures), le  $\Delta E^*$  est de  $9 \pm 2$ , il atteint  $12 \pm 1$  à la fin du cycle 9 (600 heures). Quelle que soit la durée du cycle,  $L^*$  diminue et

$a^*$  ou  $b^*$  augmentent. Concernant les films de colle vieillis sur lames de verre, les changements de couleur sont également très importants. La colle de pâte prend une couleur jaune/brune, son  $\Delta E^*_{vu}$  est de 40 à la fin du cycle 8, et 49 à la fin du cycle 9. De grandes variations de  $a^*$  et de  $b^*$  ont été observées alors que  $L^*$  diminue.

### 3.5. Interprétation : hypothèses élaborées avec David Chelazzi

Comparativement à ce qui fut observé sur les échantillons d'autres adhésifs, les variations colorimétriques de la colle de pâte sont les plus importantes. La variation chromatique peut être corrélée à la réaction de Maillard. En effet, une réaction se produit entre les fractions glucosidique et protéinique de la colle. Le groupement carbonyle du sucre réagit avec le groupe amine de l'acide aminé, produisant des glucosylamines N-substituées et de l'eau. Les glucosylamines subissent un réarrangement d'Amadori pour former des cétosamines. Les cétosamines peuvent ensuite réagir selon trois différents chemins réactionnels : formation d'eau et de réductones, formation de diacétyl et de pyruvaldéhyde, formation de polymères marrons (contenant de l'azote) et de mélanoidines. La vitesse de la réaction dépend en premier lieu de la nature des réactifs. Plus le sucre réducteur est gros, plus la réaction se réalise difficilement. Les pentoses comme le ribose sont donc plus réactifs que les hexoses comme le glucose, le galactose ou le fructose. Les sucres composés comme le maltose ou le lactose sont un assemblage d'au moins deux molécules de sucre. Ils sont moins réactifs que les sucres simples ou que l'amidon, composé de nombreuses molécules de glucose [GRANDHEE et al., 1991]. Pour l'acide aminé, plusieurs facteurs sont importants. La lysine, qui a deux fonctions amines, est plus réactive que les autres acides aminés. Pour les autres, plus la fonction amine est éloignée de la fonction acide carboxylique, plus l'acide aminé est réactif. Pour les acides aminés suivants, l'ordre décroissant de réactivité est : lysine, acide glutamique, proline. Toutes les réactions intervenant dans la réaction de Maillard sont dépendantes du pH, le réarrangement d'Amadori nécessite un pH acide et la synthèse des réductones un pH basique. Le pH optimal se situe donc entre 6 et 10. Concernant l'humidité relative, l'eau est indispensable à certaines étapes de la réaction mais elle est aussi l'un des produits. Par conséquent, si l'humidité relative est supérieure à 60%, les réactions de déshydratation sont inhibées, et si l'humidité relative est en dessous de 30%, la réaction est inhibée par l'absence du solvant eau. La condition optimale est une proportion de 30 à 60% d'eau dans le milieu. Enfin, plus la température augmente, plus la vitesse de la réaction est importante [HARRISON et al., 2005].

En considérant ces premières hypothèses, les échantillons vieillis furent analysés par spectroscopie infrarouge. Les transformations des films sur toile furent délicates à détecter car les spectres de la cellulose se superposent à la plupart des signaux de la colle. L'analyse des films sur verre fut plus aisée, elle a permis de mettre en évidence des modifications dans la région des 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 47). En particulier on peut observer le développement d'un épaulement prononcé à 1608  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissant après le cycle 9 du vieillissement. Une bande similaire a été détectée lors d'une étude sur les produits dus à la réaction de Maillard entre le glucose et la glycine [YAYLAYAN et al., 1998]. On attribue la bande à une conjugaison étendue des liaisons C=C au sein des polymères formés après le réarrangement d'Amadori.

L'épaulement est aussi attribué partiellement à la formation des carboxyles. Après le vieillissement, une bande à  $1312\text{ cm}^{-1}$  s'est également formée et elle peut être attribuée à la liaison C-H dans le groupe  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  [SEYMOUR et al., 1992].

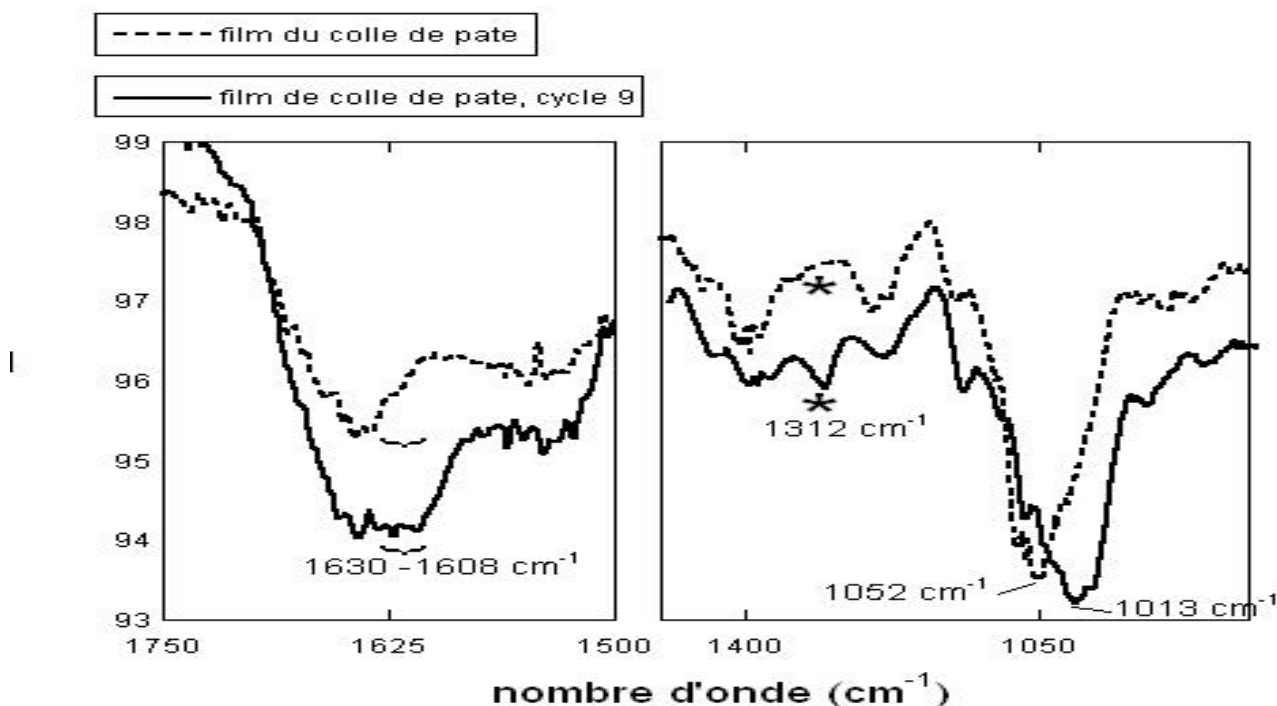


Figure 47 : comparaison entre les spectres FTIR d'un film de colle de pâte sur verre avant le vieillissement (---) et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (—). Les régions  $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  sont reportés.

D'autres informations nous furent données par analyse thermique différentielle : la figure 48 montre des courbes de thermogravimétrie différentielle enregistrées sur des films de colle de pâte au cours des différentes phases du vieillissement artificiel. Toutes les mesures ont été réalisées sous azote, et les échantillons ont été chauffés entre  $30^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ . La vitesse de la perte de poids de l'échantillon en cours de chauffage est reportée sur l'axe y ; la température de chauffage est reportée sur l'axe abscisses. La figure de gauche (Figure 47), montre la superposition entre les courbes DTG d'un film de colle non vieilli et celles d'un film vieilli après le cycle 8. On relève des décalages de la température là où la pyrolyse est la plus rapide. Cette température, dite température maximale de pyrolyse ( $T_{\text{max}}$ ) est liée à l'état de conservation du polymère. Par ailleurs, des études conduites sur du papier et sur de la cellulose, ont montré que la formation d'acides ou de fonctions oxydées sur les fibres facilite la pyrolyse [BAGLIONI et al., 2006]. L'acidité catalyse les réactions de déshydratation, qui forment la première étape de la dégradation thermique de la cellulose. Par conséquent, l'énergie thermique demandée pour ces réactions est inférieure [CHELAZZI et al., 2006]. L'oxydation affaiblit les liaisons 1-4 entre les monomères<sup>29,30</sup> ; une énergie inférieure induit leur rupture thermique, d'où la diminution de la  $T_{\text{max}}$ .

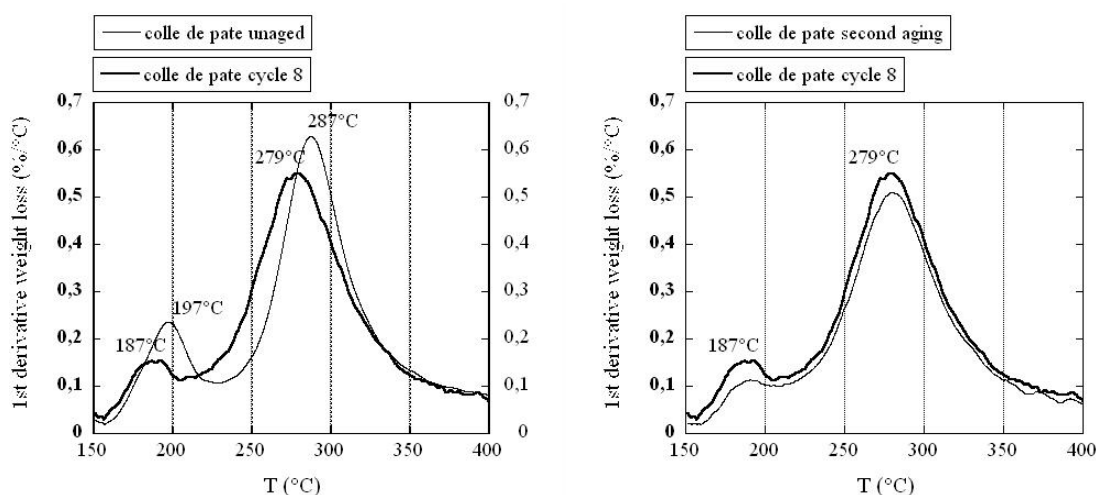


Figure 48 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de colle de pâte sur verre, avant le vieillissement/après le cycle 8 (à gauche), et après le cycle 8/après le cycle 9 de vieillissement artificiel (à droite).

Les produits formés lors de la dégradation acide ou suite à l'oxydation ont, en outre, des poids moléculaires inférieurs. Par ailleurs, leur décomposition se produit avec une énergie thermique inférieure [LEBLANC et al., 2008], [KAPUSNIAK et al., 2007]. L'acidité catalyse également l'hydrolyse de la cellulose, formant ainsi des chaînes plus courtes.

Concernant la colle non vieillie deux événements thermiques ont été observés :

- un pic plus intense avec une  $T_{max}$  de 287°C. Cette température est compatible avec la pyrolyse de l'amidon ou avec celle de la fraction protéinique de la colle (des albumines solubles, des globulines, des prolamines et des glutéines). On peut alors supposer que l'événement thermique observé est dû à la pyrolyse, superposée des deux fractions [LEBLANC et al., 2008].

- un pic moins intense centré à une  $T_{max}$  de 197°C, peut-être lié à la pyrolyse des fractions sucre ou protéique avec des poids moléculaires inférieurs.

Une autre hypothèse consiste à penser que le pic soit dû à la libération de l'eau formée par l'estérification de l'amidon par les acides gras [KAPUSNIAK et al., 2007].

Chaque pic des colles vieilles montre une diminution de 8 à 10°C de  $T_{max}$ , ce qui peut indiquer une dépolymérisation des sucres pendant le vieillissement. La diminution maximale est atteinte après le cycle 8, à partir duquel les valeurs sont stables. Après le cycle 8, les pics sont également plus irréguliers et élargis, indiquant la formation de composés. Considérons également que la complexité des pics après le vieillissement peut être due au comportement différentiel des fractions sucre et protéinique : si pour les sucres on a fait l'hypothèse d'une dépolymérisation, il est connu que le gluten donne, avec la température, une réticulation consécutive à la formation de ponts disulfures S-S [HERNANDEZ-MUNOZ et al., 2004]. On peut en effet noter (Figure 49) que la courbe de DTG de la colle vieillie montre un épaulement vers 300°C, probablement due à la fraction protéinique.

L'analyse DSC des films de colle appliqués sur lame de verre illustre un pic endothermique vers 55-60°C (Figure 49). Ce pic est souvent attribué à la gélatinisation du gluten et il est connu [BENGOECHEA et al., 2007] que le phénomène est lié au vieillissement physique (enthalpie de relaxation), un effet connu pour les polymères synthétiques [DROZDOV, 2001].

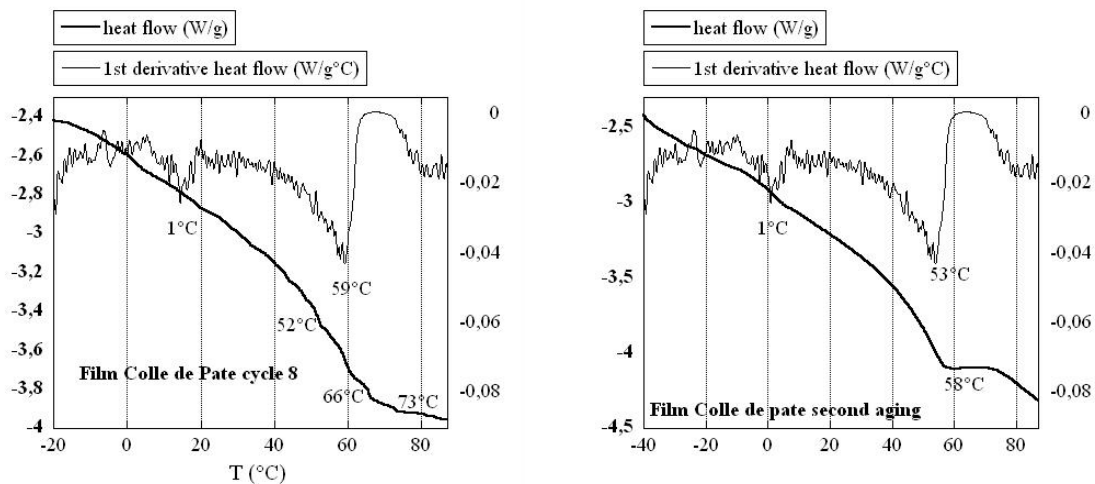


Figure 49 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de colle de pâte sur verre, après le cycle 8 (à gauche), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (à droite). Le flux de chaleur (endothermique vers le bas) est représenté en gras, et la dérivé première du flux en ligne claire.

En conclusion, la dépolymérisation et les réactions de Maillard peuvent entraîner la formation de produits dangereux pour les fibres de la toile. L'analyse DTG, conduite sur les échantillons de toile encollée puis vieillie, a montré une attaque de la cellulose. La figure 50 présente les courbes de DTG, avant et après le vieillissement artificiel complet (neuf cycles), d'une toile encollée. Chaque courbe illustre un seul événement thermique, soit un pic dû à la pyrolyse de la cellulose de la toile, avec un épaulement à température inférieure due à l'hémicellulose. Cet épaulement cache le pic de pyrolyse de la colle, qui est beaucoup moins intense. Avant le vieillissement, la  $T_{\max}$  de la cellulose de la toile est de  $361^{\circ}\text{C}$ , température typique d'une cellulose récente. Après le vieillissement, la  $T_{\max}$  descend à  $338^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{\max} = 23^{\circ}\text{C}$ ). Notons que, sans la présence de la colle, le vieillissement artificiel produit un  $\Delta T_{\max}$  de  $9^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à  $352^{\circ}\text{C}$  (incertitude expérimentale sur la  $T_{\max}$  est de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Un  $\Delta T_{\max}$  de  $23^{\circ}\text{C}$  indique une forte dégradation de la cellulose. Des valeurs similaires ont été obtenues pour la cellulose d'échantillons de bois et de papier acidifiés ou oxydés<sup>28,29</sup>, et pour des toiles de la fin du 19<sup>ème</sup> - début 20<sup>ème</sup> siècle qui ont subi une oxydation par vieillissement naturel [VERVET et al., 2006]. La relation entre la  $T_{\max}$  et le degré de polymérisation de la cellulose (DP) devra faire l'objet d'une étude complémentaire. La baisse de  $15^{\circ}\text{C}$  de la  $T_{\max}$  d'échantillons de cellulose oxydés correspond à des diminutions du DP de 85-90%<sup>30</sup>. Quand le DP diminue de plus de 70%, les propriétés mécaniques de la cellulose sont fortement réduites.

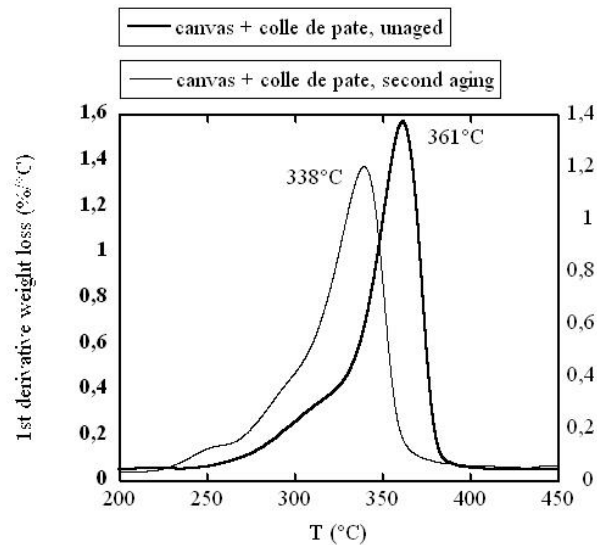
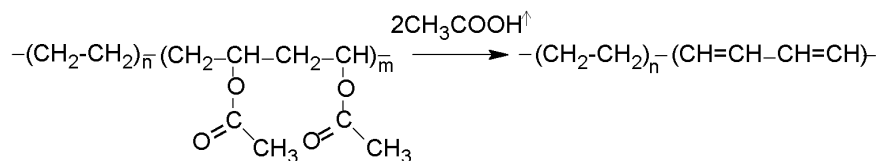


Figure 50 : comparaison entre les courbes de DTG d'une toile traité avec la colle de pâte, avant le vieillissement artificiel (en gras), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (ligne claire).

### Beva® 371

Le vieillissement artificiel a traduit des changements chromatiques sur la toile encollée de Beva® film et sur les films d'adhésifs posés sur lame de verre. Avant le vieillissement artificiel, l'adhésif ne modifie pas la couleur de la toile, mais dès le cycle 1,  $\Delta E^*$  (entre une zone traitée avec l'adhésif et une zone non traitée) est de  $8 \pm 3$ . Les valeurs sont proches de  $10 \pm 5$  à la fin du cycle 9 ( $L^*$  diminue, alors que  $a^*$  et  $b^*$  augmentent). Les films montrent également une altération graduelle : après le cycle 8,  $\Delta E^*$  (entre la référence, du verre sans adhésif posé sur une feuille blanche, et l'échantillon, du verre avec l'adhésif, posé sur la même feuille) est seulement de 4. Après le cycle 2, le jaunissement du film est évident, et après le cycle 9,  $\Delta E^*$  augmente jusqu'à 9. Le jaunissement de l'adhésif est dû à la perte des fonctions acétate par formation d'acide acétique, suivie de l'apparition de doubles liaisons conjuguées, selon la réaction :



L'analyse IRTF a mis en évidence le développement, en cours de vieillissement, d'un fond d'absorption dans la région entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 51). Le même phénomène a été observé lors d'une étude sur le vieillissement artificiel des acryliques synthétiques, et attribué au stretching C=C [MILIANI et al., 2002].

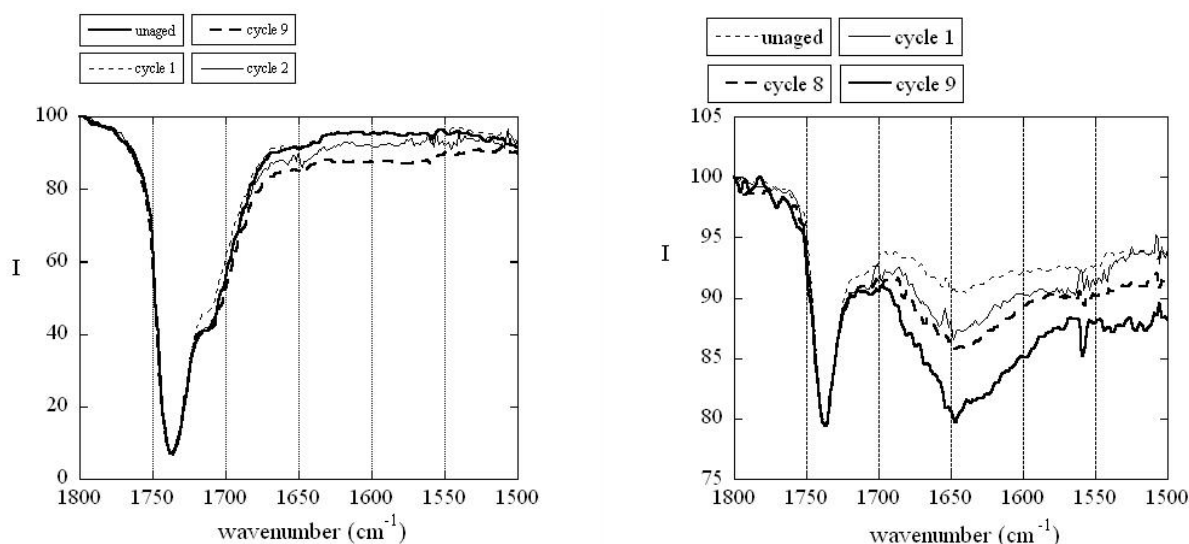


Figure 51 : spectres FTIR des échantillons de Beva® 371 sur verre (à gauche) et toile (à droite) en cours de vieillissement. Les spectres ont été normalisés entre 1500 et 1800cm<sup>-1</sup>.

Une diminution des absorptions entre 1700 et 1750 cm<sup>-1</sup> (C=O stretching) dû à la désacétylation de l'EVA était attendue mais cet effet n'a pu être mis en évidence, ce qui suggère que d'autres réactions ont eu lieu. L'intensité des absorptions dues aux liaisons C=O ne présente pas d'évolution nette avec le vieillissement. Les spectres IRTF reportés sur la Figure 51 ont été normalisés dans la région entre 1800 et 1500 cm<sup>-1</sup> afin de souligner la formation des liaisons C=C.

L'analyse thermique des films de polymère a mis en exergue certains effets du vieillissement artificiel. Les courbes de DSC (Figure 52), obtenues avec les échantillons de films de Beva® appliqués sur verre, sont relatives aux différentes étapes du vieillissement. La Beva® est un mélange assez complexe de composés et une seule température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) a été détectée, à 35°C. La courbe montre un pic endothermique à 65°C. Ces résultats étaient inattendus : la littérature rapporte une T<sub>g</sub> de -25/-30°C pour les copolymères EVA [MOTHÉ et al., 2006], [PARK et al., 2006], et de 50-100°C pour différentes résines aromatiques qui peuvent être utilisées comme épaississants. La température de fusion (T<sub>m</sub>) de l'EVA est indiquée entre 75 et 80°C. Après le cycle 8 du vieillissement artificiel la T<sub>g</sub> se décale à 44°C (l'indétermination est de ±1°C), alors que, après le cycle 9, une structure plus complexe se développe, formée par un pic à 39°C et un autre à 35°C. En outre, une faible transition vitreuse se développe à -22°C, après le cycle 8, ou plus encore marquée après le cycle 9. L'augmentation de la T<sub>g</sub> de 9°C suggère qu'une réticulation s'est produite, probablement au cœur des copolymères d'EVA. Une réticulation peut générer une structure moléculaire plus rigide, ce qui explique l'augmentation de la T<sub>g</sub> [SCHILLING, 1989]. La baisse de la T<sub>g</sub> de -22°C est difficile à expliciter. La littérature<sup>37</sup> indique que la T<sub>g</sub> des copolymères d'EVA mélangés avec des résines hydrocarbonées peut être difficile à détecter, selon la proportion EVA/résine et le poids moléculaire de la résine. Il est donc possible que la proportion des composés soit modifiée au cours du processus de vieillissement ainsi, la T<sub>g</sub> des copolymères EVA deviendrait visible.

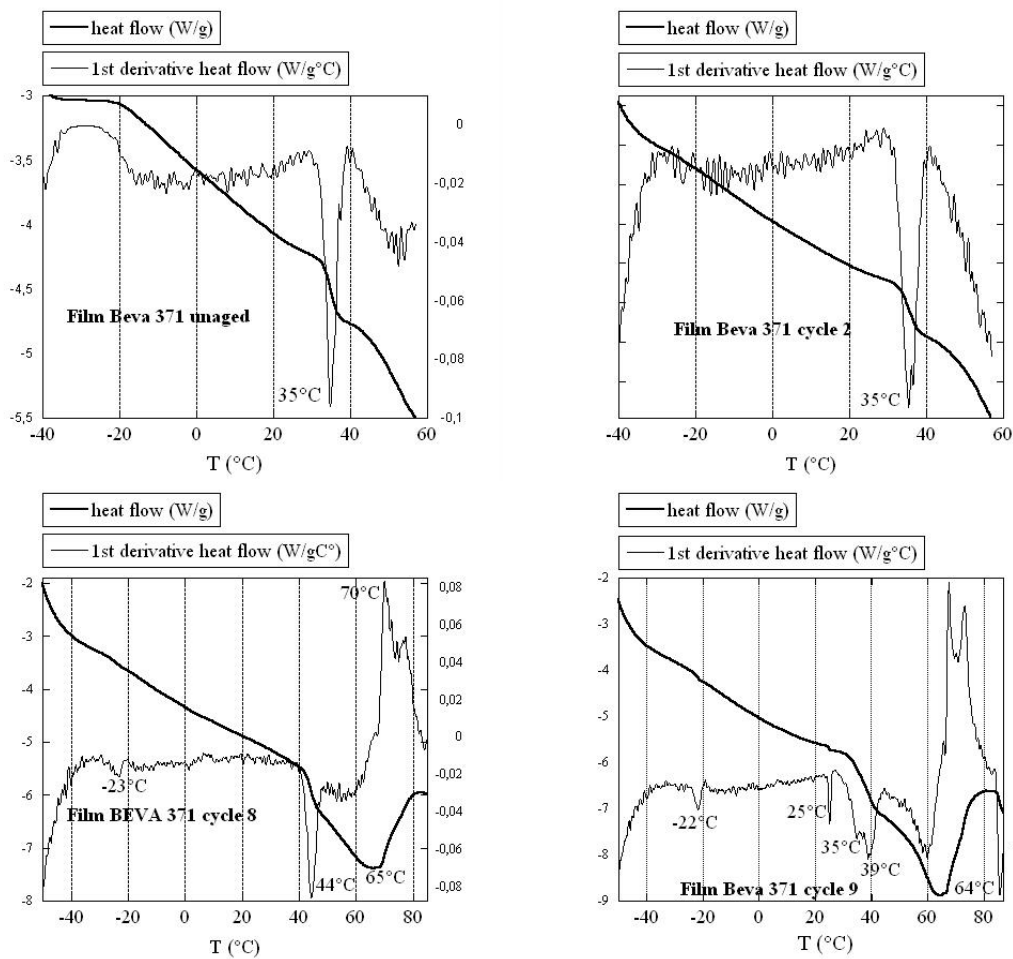


Figure 52 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Beva® 371 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), 8 (en bas à gauche) et 9 (en bas à droite) de vieillissement. Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.

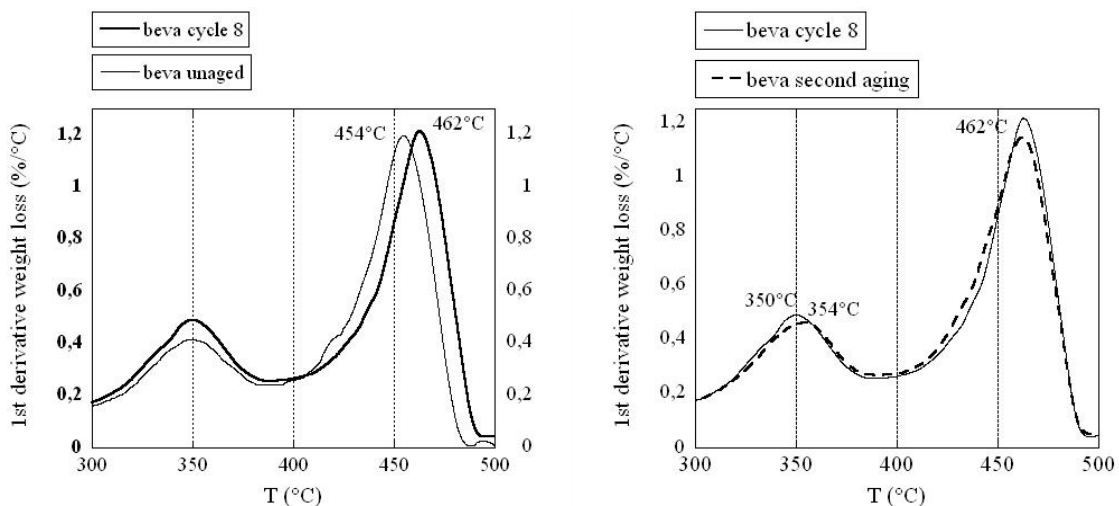
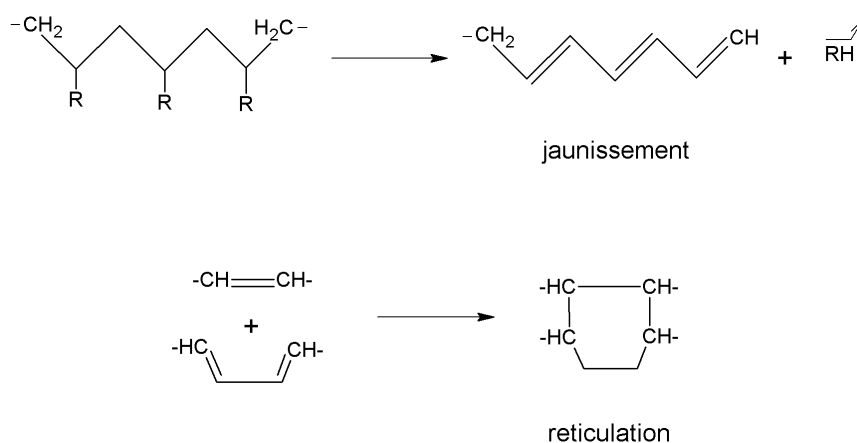


Figure 53 : courbes de DTG d'un film de Beva®371 posé sur verre en cours de vieillissement artificiel. À gauche, comparaison entre le film avant le vieillissement artificiel (ligne claire) et après le cycle 8 de vieillissement (en gras). À droite, comparaison entre le film après le cycle 8 (ligne claire) et 9 (en gras).

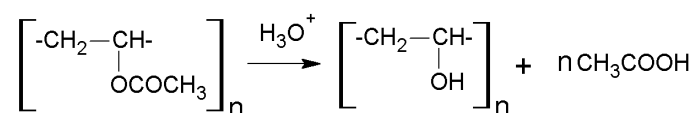


Les courbes DTG des films de Beva® posés sur verre (Figure 53) ont été relevées au cours des différentes étapes du vieillissement. La courbe d'un film non vieilli montre deux événements thermiques principaux centrés à 350 et 454°C. Les sources bibliographiques décrivent une décomposition en deux étapes pour les copolymères EVA [ALLEN et al., 2001], [MARCILLA et al., 2005]. La première vers 350°C, correspond à la pyrolyse des groupes acétates qui entraîne la formation d'acide acétique laissant un hydrocarbure poly-insaturé linéaire. La deuxième, vers 460°C, correspond à la rupture de la chaîne poly-insaturée et à la formation de nombreux hydrocarbures de poids moléculaire inférieur (alcanes et alcènes). Marcilla et al ont suggéré que la chaîne poly-insaturée formée après la première étape soit composée par des domaines « polyène », provenant des unités VA (vinyle acétate), et des domaines « polyéthylène » correspondant aux unités initiales de l'éthylène. De ces deux domaines pourraient résulter une pyrolyse différenciée, notamment en présence d'un catalyseur solide acide [MARCILLA et al., 2005].

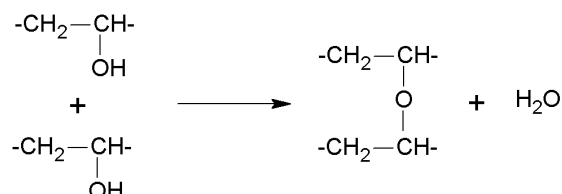
La décomposition thermique des autres composants de la Beva® 371 (résine cétonique Laropal K-80, ester phtalique d'acide hydroabiétique, paraffine et cire) favorise l'apparition de pics de pyrolyse à des températures d'environ 200-250°C, 350°C et 450°C<sup>235</sup>. Les deux pics observés ont été interprétés par conséquent comme la superposition de tous les événements thermiques décrits. Après le cycle 8, le deuxième pic de pyrolyse est décalé de 8°C vers des températures plus élevées, alors que la  $T_{max}$  du premier pic n'est pas altérée. Il est possible que cet effet soit dû à la réticulation également relevée en DSC. La réticulation suit la perte des fonctions acétiques due au vieillissement artificiel (la même perte cause le jaunissement), selon les réactions suivantes [VERDU et al., 1984] :



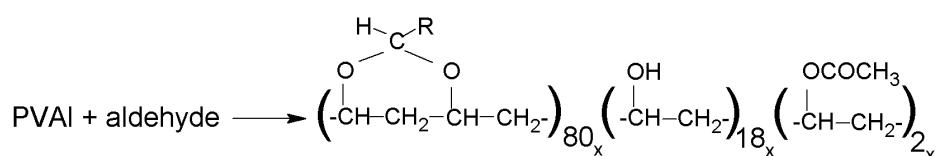
Les structures réticulées formées peuvent avoir une résistance thermique plus grande. Après le cycle 9, le premier pic de pyrolyse (à  $T_{max} = 350^\circ\text{C}$ ) montre un décalage de 4°C vers des températures plus hautes. Considérant que l'indétermination sur la  $T_{max}$  est de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , cet effet est négligeable. On peut supposer qu'il est dû à la formation d'alcool polyvinylique (PVAI) par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle (PVAc) ainsi qu'à la réticulation entre les molécules de PVAI ou entre le PVAI et des aldéhydes [HORIE, 1987], [SEYMOUR et al. 1992] :



d'où :



et/ou :



Lors d'une étude sur le vieillissement artificiel, réalisée par le Canadian Conservation Institute (CCI), l'émission d'acétaldéhyde a été révélée pour la Mowilith® DMC2, mais exempte pour la Beva®371 [DOWN et al. 1996].

En outre, l'émission d'acide acétique reportée pour les films de Beva® est assez faible. Notons cependant que les conditions de vieillissement artificiel étaient différentes et très faibles comparativement avec celles appliquées lors de notre étude. Les films vieillis par les Canadiens ont été tenus dans l'obscurité à 22°C et 45% HR, sans subir de cycles violents. Le développement d'acide acétique subsiste en tant qu'hypothèse valide pour expliquer l'effet du vieillissement des films de Beva® surtout lorsque les variations environnementales varient brutalement.

La Figure 54 illustre les courbes DTG des échantillons de toile, traitées avec la Beva®, avant et après vieillissement artificiel. Avant le vieillissement, la courbe montre un pic très intense à 361°C, dû à la pyrolyse de la cellulose non dégradée et un pic faible à 454°C, dû à la Beva®. Le pic de désacétylation de la Beva®, à 350°C, est complètement masqué par la pyrolyse de la cellulose. Après le cycle 9 de vieillissement, la  $T_{\text{max}}$  de pyrolyse de la cellulose diminue jusqu'à 353°C ( $\Delta T_{\text{max}} = 8^\circ\text{C}$ ). Cela indique qu'une attaque des fibres s'est produite par des composés acides et oxydants, produits par la dégradation. Le  $\Delta T_{\text{max}}$  calculé est sensiblement inférieur à celui obtenu pour la toile traitée avec la colle de pâte ( $\Delta T_{\text{max}} = 23^\circ\text{C}$ ). La Beva® présente probablement une résistance plus grande au vieillissement et développe moins de

produits nocifs pour la toile. La Figure 54 présente les courbes de DTG des échantillons de toile exempts d'adhésif, avant et après le vieillissement artificiel. Les cycles de température et d'humidité relative ont un effet sur la toile même si aucun adhésif n'est présent. La cellulose est attaquée par effet de l'oxydation et de l'hydrolyse et sa  $T_{\max}$  de pyrolyse diminue de 361 à 352°C ( $\Delta T_{\max} = 9^\circ\text{C}$ ). La dégradation produite sur les fibres non encollées est similaire à celle observée en présence de Beva®. Rappelons toutefois que le mécanisme de dégradation doit être différent. Une fibre recouverte d'un film de colle est moins exposée à l'oxygène et à la vapeur d'eau, les réactions à l'interface fibre-colle sont différentes de celles à l'interface fibre-air.

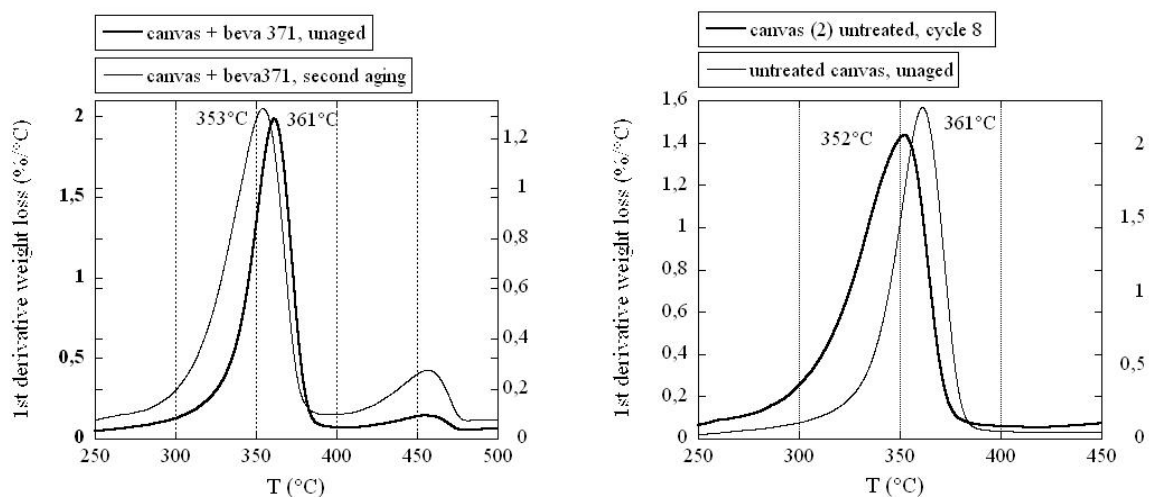


Figure 54 : à gauche - comparaison entre les courbes de DTG d'une toile traitée avec la Beva® 371, avant le vieillissement artificiel (en gras), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (ligne claire). À droite - comparaison entre les courbes de DTG d'une toile non traitée avec des adhésifs, avant le vieillissement artificiel (ligne claire), et après le cycle 8 de vieillissement artificiel (en gras).

### Mowilith® DMC2 et DM5

Les deux Mowilith® sont composés de PVAc, mais les copolymères sont différents. Les restaurateurs les emploient concomitamment pour doubler les peintures sur toile. Ainsi, les effets de leur vieillissement ont été analysés pour chaque adhésif avant d'être comparés. D'un point de vue optique : l'application de Mowilith® DM5 modifie la couleur de la toile. La différence est visible dès la fin du cycle 1 du vieillissement artificiel. Un fort jaunissement de la toile encollée avec la DM5 apparaît alors que la DMC2 ne jaunit pas. Les différences de coloration entre la DM5 et la DMC2 diminuent au cours du vieillissement. Après le cycle 8 le  $\Delta E^*$  entre une zone encollée et une zone non traitée est de  $9 \pm 3$  pour l'échantillon de DM5, et de  $6 \pm 2$  pour la DMC2. Après le cycle 9, le  $\Delta E^*$  est de  $9 \pm 2$  pour la DM5 et  $8 \pm 3$  pour la DMC2.

Le jaunissement peut s'expliquer par une désacétylation suivie de la formation de liaisons C=C conjugués, phénomène également observé avec la Beva®. Le graphique des spectres FTIR (Figure 55) révèle un épaulement vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  et un fond d'absorption dans la région  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , les deux phénomènes confirment la présence de liaisons C=C. Le développement de cette bande est souligné par la normalisation des signaux entre 1500 et

1800  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, l'intensité des bandes augmente graduellement dans le cas de la toile encollée de DM5, comparativement à celle encollée avec de la DMC2. Le phénomène est accru après le cycle 8 du vieillissement. Les échantillons de films de Mowilith® appliqués sur une lame de verre révèlent un comportement différent. Aucune modification importante de la couleur n'a été observée pour le film de DM5 après le cycle 8 ( $\Delta E^* = 3$  entre la référence et l'échantillon) et une variation minimale à la fin du cycle 9 ( $\Delta E^* = 4$ ) est relevée. En revanche, le film de DMC2 subit une variation importante dès la fin du cycle 8 ( $\Delta E^* = 6$ ), cette variation augmente à la fin du cycle 9 ( $\Delta E^* = 8$ ).

Les spectres FTIR du film de DM5 ne montrent pas de changements jusqu'à la fin du cycle 9 où une très légère augmentation du fond d'absorption, entre 1700 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , a été observée (Figure 55). Le spectre du film de DMC2 développe une bande à 1655  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 1536  $\text{cm}^{-1}$ . L'interprétation de la deuxième bande est plus difficile : les sources littéraires indiquent que cette fréquence est attribuée aux fonctions carboxylates même si le mécanisme de leur formation au sein du film de DMC2 n'est pas évident [DE LA RIE, 1988].

La perte des fonctions « acétate » reste encore l'hypothèse la plus probable pour expliquer la première étape du vieillissement des Mowilith®, phénomène identique avec la Beva®. Cependant, après désacétylation, la dégradation des Mowilith® semble suivre des mécanismes différents.

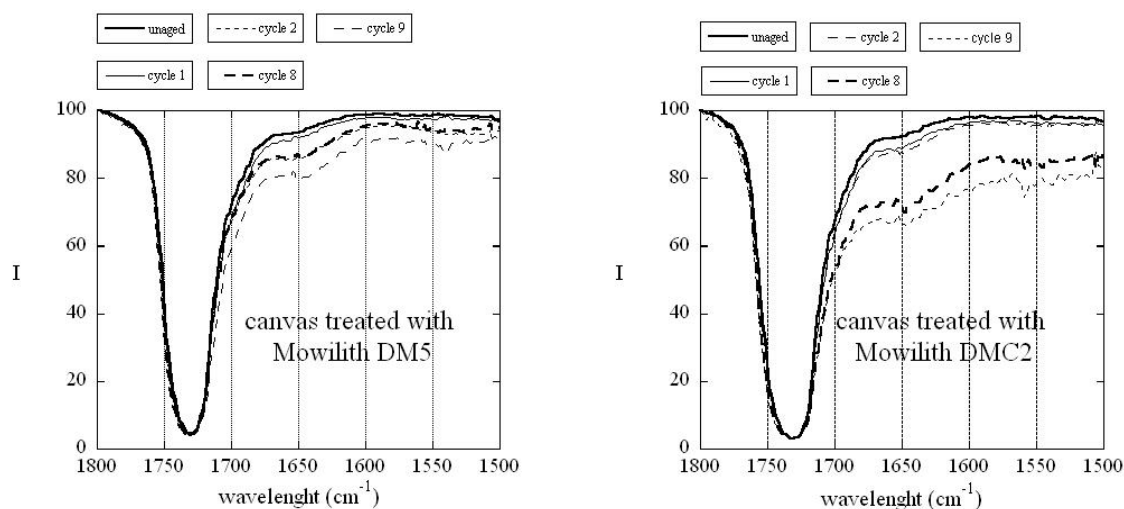


Figure 55 : spectres FTIR d'échantillons de toile encollée de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite) en cours du vieillissement artificiel. Les spectres ont été normalisés entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

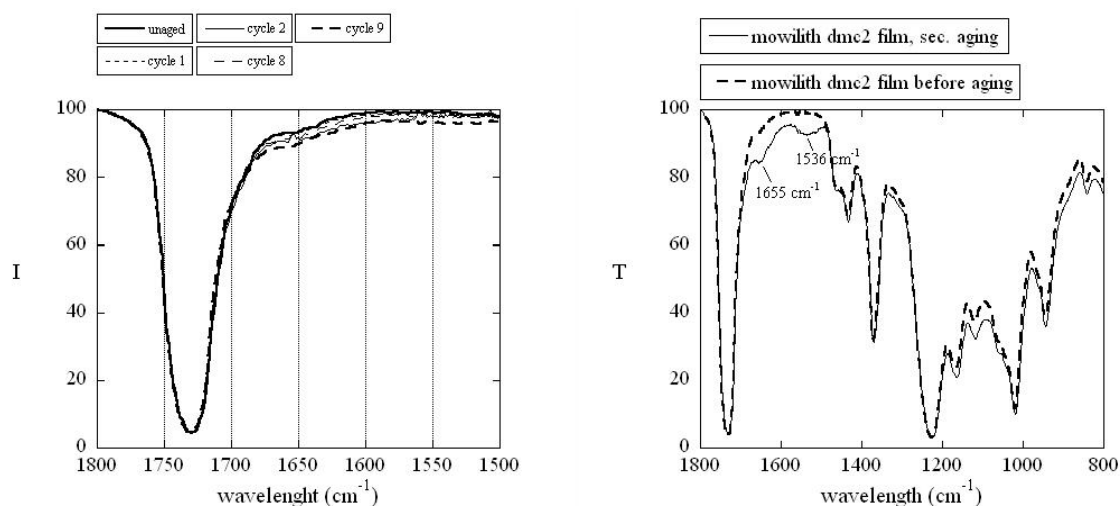


Figure 56 : spectres FTIR d'échantillons de films de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite) posés sur lame de verre, en cours du vieillissement artificiel. Les spectres ont été normalisés entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 56 présente les courbes de DSC d'un film en cours de vieillissement artificiel. Avant le vieillissement, on peut observer une  $T_g$  de  $10^\circ\text{C}$ , cohérente avec celle reportée dans les sources littéraires. La  $T_g$  ne varie pas à chaque cycle ; à la fin du cycle 9, deux autres transitions vitreuses apparaissent, à  $-21^\circ\text{C}$  et à  $38^\circ\text{C}$ . Une  $T_g$  constante suggère que la désacétylation n'est pas suivie d'une réticulation, comme observé pour la Beva®. L'interprétation des deux nouvelles  $T_g$  est ambiguë. L'hypothèse la plus probable concerne la formation de régions de cristallines différentes induites par le vieillissement. Les régions cristallines ont une  $T_f$  plus haute alors que les régions amorphes ont une  $T_g$  plus basse. Il est possible que certaines régions du film ne soient pas affectées par le vieillissement et que leur  $T_g$  reste proche de  $10^\circ\text{C}$  (Figure 57). Une deuxième hypothèse consiste à penser que le phénomène de réticulation entre en compétition avec le phénomène de dépolymérisation, à l'intérieur du film de DM5. Le premier phénomène doit contribuer à la formation de composés à haute  $T_g$  alors que le deuxième phénomène favorise la formation de fractions à poids moléculaire plus faible et une  $T_g$  plus basse.

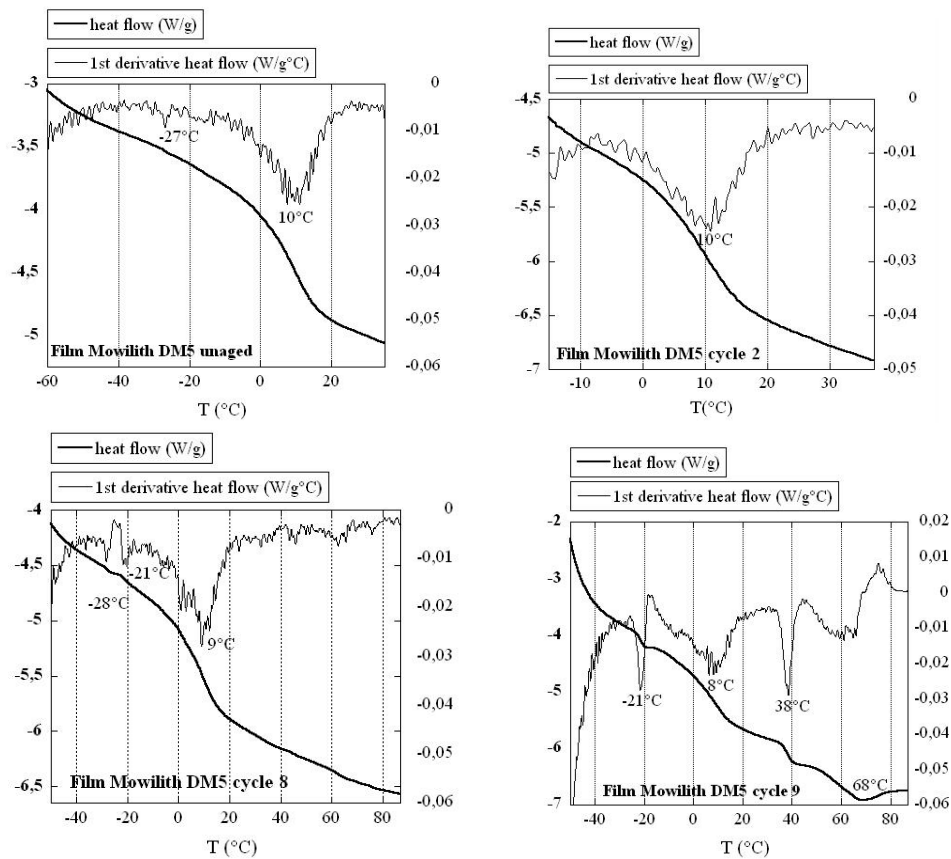


Figure 57 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Mowilith® DM5 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), cycle 8 (en bas à gauche) et cycle 9 (en bas à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.

L'analyse DTG du film de DM5 semble confirmer la première hypothèse : la formation de régions cristallines et de régions amorphes.

Les courbes de DTG (Figure 58) présentent trois événements thermiques. Le premier correspond au pic de faible amplitude élargi entre 220 et 250°C, il est certainement dû à la libération d'ester n-butyle qui provient des chaînes de butyle acrylate. Il s'en suit la formation d'acide polyacrylique<sup>236</sup>.

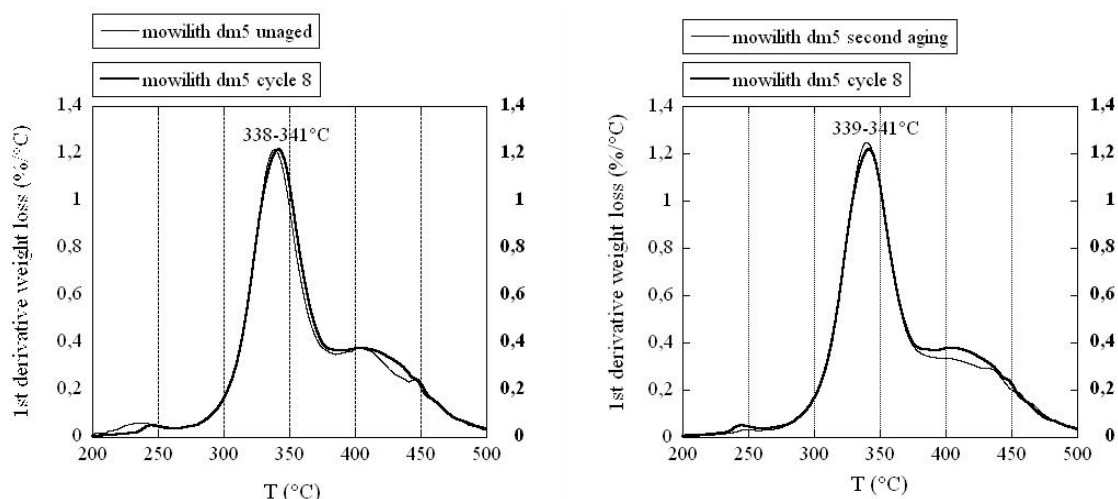


Figure 58 : Comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Mowilith® DM5 sur verre. À gauche, la comparaison entre les courbes du film avant le vieillissement (ligne claire) et après le cycle 8 (en gras). À droite, la comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (en gras) et 9 (ligne claire).

Le deuxième pic est très intense et apparaît autour de 340°C, il est probablement dû à la désacétylation du vinyle acétate<sup>237</sup>. Le troisième pic est moins intense, élargi entre 380 et 500°C. Ce troisième pic est dû à la superposition de la pyrolyse du polyène issu du vinyle acétate avec la pyrolyse de l'acide polyacrylique provenant de l'acide carboxylique<sup>47</sup>. La  $T_{max}$  du premier et du deuxième pic ne change pas lors du vieillissement artificiel. La pyrolyse superposée du polyène et de l'acide polyacrylique montre une structuration plus évidente avant le vieillissement et après le cycle 9. Une éventuelle réticulation/dépolymérisation serait peut-être responsable des pics apparus entre 380 et 500°C.

Les résultats de l'analyse thermique suggèrent des hypothèses similaires pour les films de DMC2. Les analyses en DSC et DTG sont reportées Figure 59 et 60.

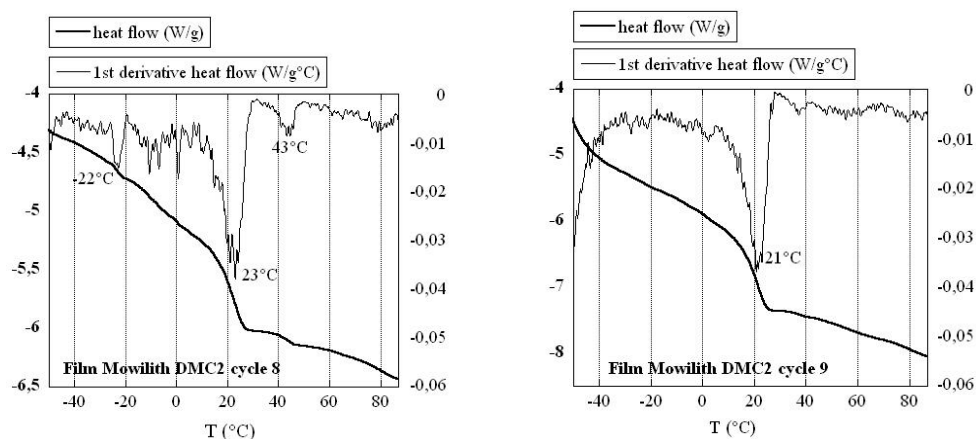


Figure 59 : Comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Mowilith® DMC2 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), 8 (en bas à gauche) et 9 (en bas à droite) de vieillissement. Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.

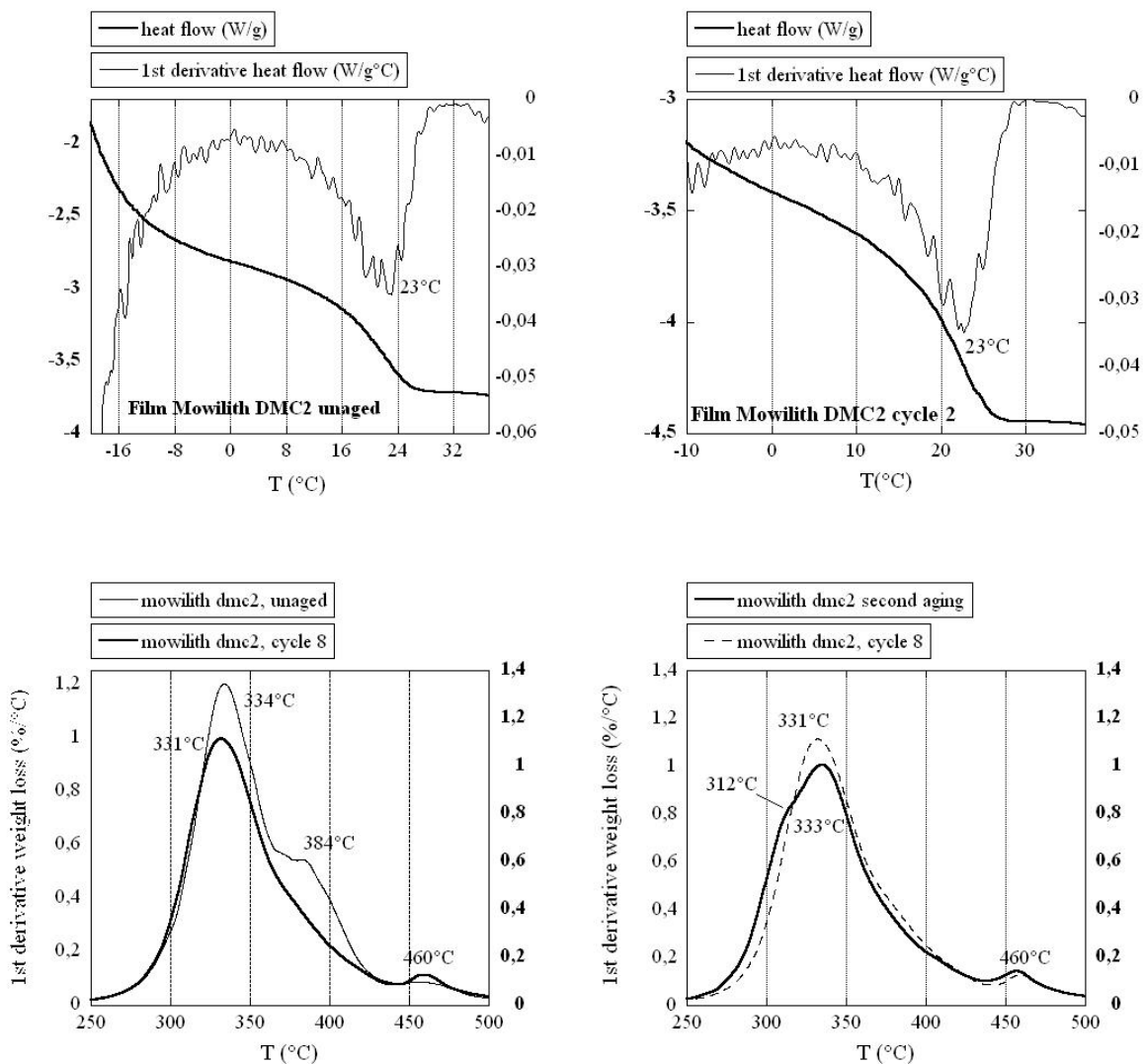


Figure 60 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Mowilith® DMC2 sur verre. À gauche, la comparaison entre les courbes du film avant le vieillissement (ligne claire) et après le cycle 8 (en gras). À droite, la comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (en trait) et 9 (en gras).

La Tg détectée par DSC est de 23°C, alors que les sources bibliographiques proposent 13°C [BORGIOI et al., 2005]. Comme observé avec l'analyse FTIR, aucun changement n'est évident avant le cycle 8. Après le cycle 8, des modifications similaires à celles du DM5 sont présentes : une Tg se développe à -22°C, et une autre à 43°C alors que la Tg principale reste à 23°C. Des régions cristallines et des régions amorphes se sont certainement formées lors du vieillissement. Notons que les nouvelles Tg semblent être réversibles : après le cycle 9, la courbe de DSC se superpose à celle du polymère non vieilli. Un réarrangement structurel dû à la permanence du film aux hautes températures (80°C) pour un temps prolongé est envisageable. Les différences de comportement entre la DMC2 et la DM5 sont probablement liées à la présence d'un copolymère différent (maléate dibutyle plutôt que l'acrylate de n-butyle).

Le comportement de la DMC2, relevé sur les courbes de DTG est similaire à celui de la DM5. La courbe montre un changement après le cycle 8, soit une forte diminution de l'épaulement



vers 384°C ou sur la fin du pic de désacétylation du PVAc. La perte de fractions de dibutyle maléate peut expliquer le phénomène. De la même façon que pour la DM5, les  $T_{\max}$  de désacétylation et de pyrolyse des chaînes des polyènes restent stables en cours du vieillissement. Après le cycle 9, un épaulement se développe vers 312°C, sur le pic de désacétylation, suggérant ainsi la présence de fractions dépolymérisées.

### **Analyse d'un PVAc vieilli naturellement**

Un échantillon de PVAc fut prélevé sur le revers d'un tableau en cours de restauration. Il s'agissait d'une huile sur toile peinte par William Graux (1889-1967) en 1935, *Les Méandres de la Seine*, conservée à l'Ecomusée de Saint-Nazaire. L'œuvre fut conçue pour décorer le paquebot Normandie et collée, avec de la céruse, sur les murs du salon de musique. Le Paquebot fut réquisitionné par l'US Navy en 1939, avant d'être transformé en navire de guerre. La peinture de William Graux et toutes les œuvres du paquebot sont alors déposées. Dès lors, la peinture est montée sur châssis avec des bandes de tensions collées avec du PVAc. L'œuvre est ensuite vendue et conservée dans une collection particulière avant d'être léguée au Musée des Arts décoratifs qui la mit en dépôt à l'Ecomusée de Saint-Nazaire. L'histoire matérielle des *Méandres de la Seine*, nous permet d'affirmer que le PVAc a vieilli naturellement pendant une cinquantaine d'années, subissant les variations climatiques d'un appartement surchauffé ou froid du collectionneur privé (appartement que nous avons visité à l'occasion du legs). Ainsi, le PVAc prélevé sur le revers de l'œuvre fut analysé par DSC (Figure 61 à gauche).

Le graphique présente une  $T_g$  à 26°C et une autre plus faible à 3°C. Il pourrait s'agir d'un mélange de Mowilith® DMC2 (en pourcentage élevé) et de DM5. Les légères différences qui existent entre les  $T_g$  de l'échantillon et celles de nos modèles sont certainement liées à une composition commerciale différente. Les deux  $T_g$  ne semblent pas affectées par le vieillissement naturel. Cependant, la courbe illustre une transition vitreuse prononcée à (-)18°C, évènement que nous avons observé avec la DM5 et la DMC2 de nos échantillons après leur vieillissement artificiel. L'observation d'un évènement similaire confirme que le protocole choisi pour notre vieillissement artificiel est représentatif d'un vieillissement naturel.

Les spectres FTIR de l'échantillon de colle de pâte, ceux de l'échantillon de PVAc vieilli naturellement et ceux de la Mowilith® MDC2 vieilli artificiellement (jusqu'au cycle 9 compris) ont été comparés (Figure 61). On relève la présence de la bande caractéristique des liaisons C=C vers 1655  $\text{cm}^{-1}$  dans les trois cas, notamment clairement distincte à 1640  $\text{cm}^{-1}$  pour la colle de pâte.

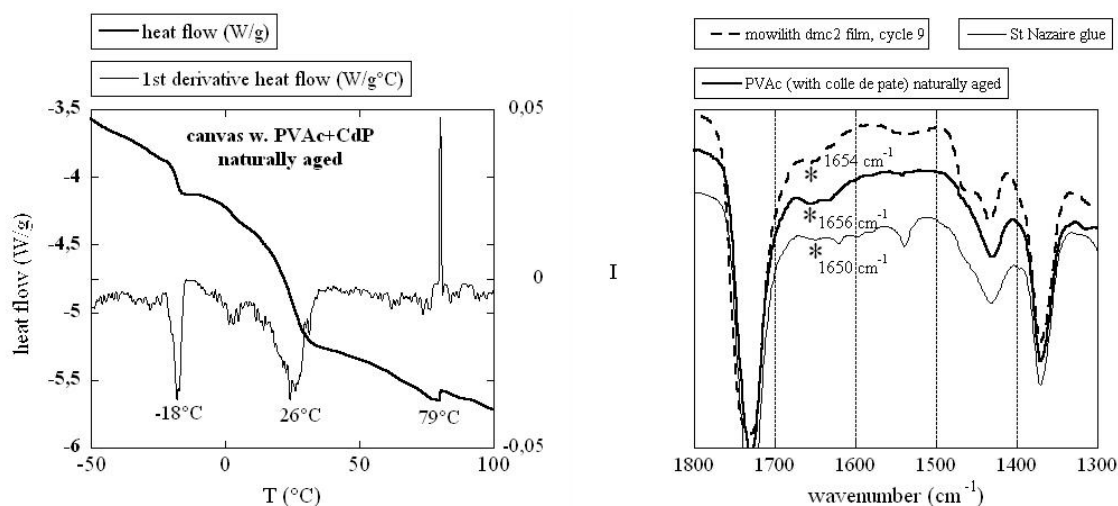


Figure 61: à droite, courbe DSC d'un échantillon de polyvinyle acétate (avec de la colle de pâte) vieilli naturellement pendant 50 ans, provenant du revers d'une toile. À gauche, spectres FTIR d'un film de Mowilith® DMC2 vieilli artificiellement (cycle 9, en gras traité), comparé avec deux cas de PVAc vieilli naturellement pendant 50 ans (en gras et en ligne claire).

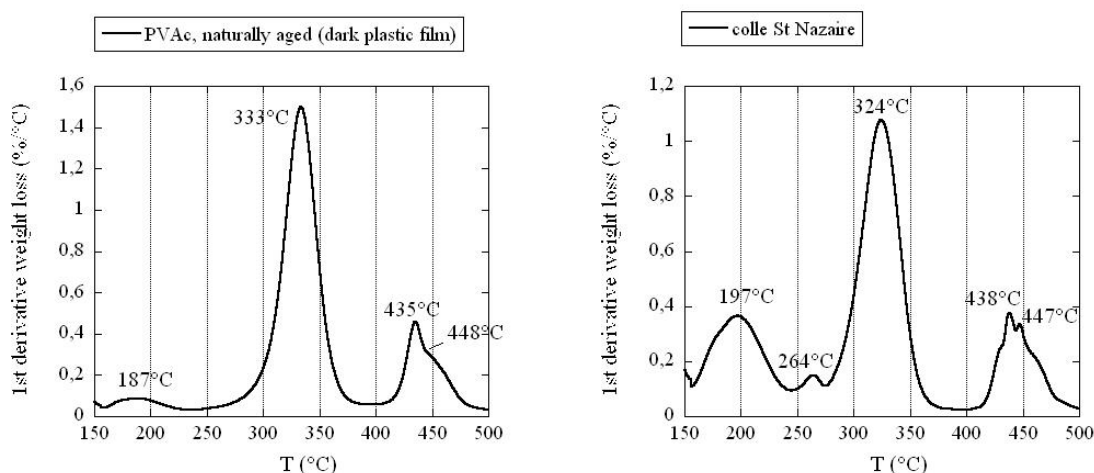


Figure 62 : courbes de DTG d'échantillons de polyvinyle acétate (avec de la colle de pâte) vieillis naturellement pendant 50 ans.

Des effets similaires obtenus par vieillissement artificiel ont été observés par DTG (Figure 62). La première courbe montre une  $T_{\max}$  de désacétylation à 333°C, correspondant à la présence de Mowilith® DMC2 comme composant principal. Aucune diminution ni augmentation de la  $T_{\max}$  n'est notable. Notons également qu'aucun épaulement à 384°C n'est apparu, comme ce fut le cas pour nos films modèles vieillis artificiellement. Le pic de désacétylation est encore plus symétrique que celui de l'échantillon de DMC2 après le cycle 8 du vieillissement artificiel (Figure 62). Le pic de désacétylation de la fraction de DM5 est probablement caché. Le comportement thermique après 400°C est également intéressant : la convolution entre 410 et 480°C doit être due à la superposition de la pyrolyse des polyènes formés par la dégradation de la DMC2 ou de la DM5. Un pic plus étroit apparaît à 435°C, il est possible que sa présence soit lié à la pyrolyse de produits de dégradation. Le pic élargi entre 160 et 230°C peut être dû à la pyrolyse des fractions sucrées plus légères de la colle de

pâte et sa  $T_{max}$  de  $187^{\circ}\text{C}$  a la même valeur que celle observée avec les films de colle vieillis artificiellement après les cycles 8 et 9. La présence de colle de pâte a été confirmée par FTIR.

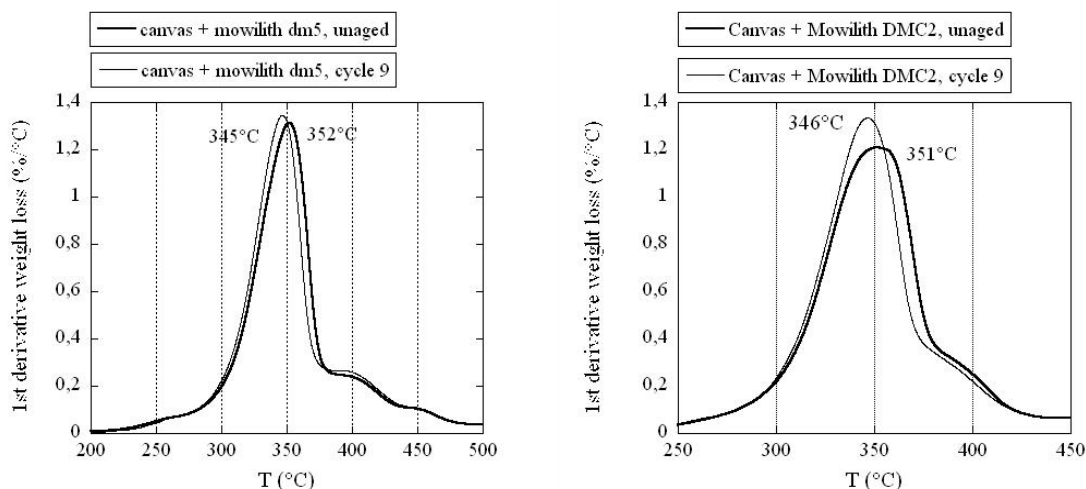


Figure 63: courbes de DTG d'échantillons de toile encollées avec de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite). Les courbes des échantillons non vieillis (en gras) et après le cycle 9 du vieillissement artificiel (ligne claire) ont été reportées.

La deuxième courbe (échantillon de PVAc vieilli naturellement) ne présente pas d'épaulement au niveau du pic de désacétylation de la DMC2, mais la  $T_{max}$  a baissé de  $10^{\circ}\text{C}$ , à  $324^{\circ}\text{C}$ , indiquant probablement une dépolymérisation. Les deux pics à  $197^{\circ}\text{C}$  et  $264^{\circ}\text{C}$  peuvent être attribués à la présence de colle de pâte. On peut supposer que la fraction sucrée de la colle est plus dégradée de la fraction protéique, sa  $T_{max}$  de pyrolyse en est diminuée, phénomène également observé sur les échantillons vieillis artificiellement.

L'analyse DTG a également permis d'évaluer les effets de la dégradation des films de Mowilith® sur les fibres de la toile lors du vieillissement artificiel. Les résultats obtenus sont similaires, qu'il s'agisse de DM5 ou de DMC2 (Figure 63). Même avant le vieillissement, la  $T_{max}$  de pyrolyse de la cellulose est diminué de  $9^{\circ}\text{C}$  à  $361^{\circ}\text{C}$ , elle passe à  $351-352^{\circ}\text{C}$ . Ces effet est induit par la présence d'un composé acide sur la cellulose de la toile. Les Mowilith® ont un pH de 4 à 5, probablement responsable d'une acidité résiduelle qui influence la pyrolyse. Après le vieillissement artificiel, les fibres ont été acidifiées par l'émission d'acide acétique, leur  $T_{max}$  de pyrolyse diminue jusqu'à  $345-346^{\circ}\text{C}$ . La diminution totale de la  $T_{max}$ , comparativement à d'une cellulose fraîche, est de  $15-16^{\circ}\text{C}$ , ce qui représente le double des valeurs observées dans le cas d'une toile encollée avec de la Beva® 371 ( $\Delta T_{max} = 9^{\circ}\text{C}$ ). Les résultats montrent que les Mowilith® dégradent davantage la cellulose, comparativement à la Beva® 371 en film.

### Plextol® B500 et Plexisol® P550

Les deux formulations sont relativement différentes mais elles sont toutes deux à base d'acrylates.

Le jaunissement qui s'est produit lors de l'application de la colle sur la toile est, d'un point de vue colorimétrique, proche de celui induit par la Mowilith® DMC2. Les 8 premiers cycles de

vieillessement ont engendré des variations de couleur relativement importantes ( $\Delta E^* = 4 \pm 2$  pour le Plexisol®,  $5 \pm 2$  pour le Pextol® et  $\Delta E^* = 9 \pm 2$  pour les deux adhésifs après le cycle 9). Les films posés sur la lame de verre témoignent également d'un jaunissement mais de moindre intensité (pour le Plexisol® P550,  $\Delta E^* = 3$  après les cycles 8 et 9 et pour le Pextol® B500,  $\Delta E^* = 2$  après les cycles 8, 5 et 9).

Les spectres FTIR (Figure 64) sont caractéristiques des films avant leur vieillissement et après le cycle 2.

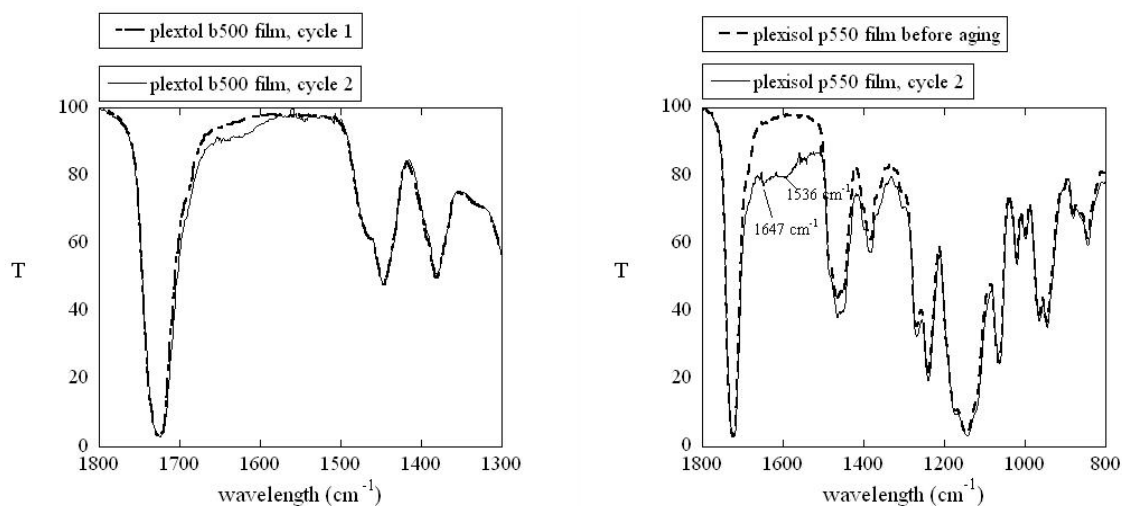
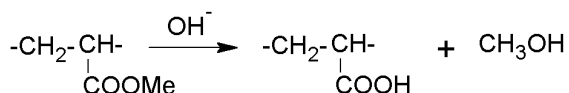


Figure 64 : à gauche, spectres FTIR de films de Plexitol® B500 après les cycles 1 et 2 de leur vieillissement artificiel. À droite, les spectres des films de Plexisol® P550 avant leur vieillissement et après le cycle 2. Les spectres ont été normalisés entre 1800 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Le film de Plexitol® présente une légère bande qui s'est développée entre 1580 et 1690  $\text{cm}^{-1}$ , elle semble liée à la formation de liaisons conjuguées C=C, phénomène également observé avec les vinyliques. Le spectre du Plexisol® montre un fond d'absorption plus étendu, allant jusqu'à 1500  $\text{cm}^{-1}$  et accompagné d'une bande qui émerge de la convolution à 1536  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic rappelle celui observé sur graphique du film vieilli de DMC2 et attribué aux carboxylates. Les acrylates peuvent réagir par hydrolyse selon la réaction [SEYMOUR et al., 1992]:



Les fonctions carboxyliques fournissent des fonctions carboxylates. Les sources bibliographiques indiquent que le pH d'un film de Plexisol® P550 reste proche de la neutralité  $\sim 6.6$  si les conditions de température et d'humidité relative sont stables et que le film est resté dans l'obscurité. En revanche, un film de Plexitol® B500, même si à l'origine il s'agissait d'une émulsion alcaline, peut devenir acide (pH compris entre 4.0 et 4.5) au cours des 3 premières années de sa conservation [DOWN et al. 1996].

La réactivité à l'hydrolyse d'un carbone primaire (comme un groupe méthyle) est plus forte que celle d'un carbone secondaire (comme un groupe éthyle ou butyle) [BORGIOI et al. 2005]. Rappelons que le Plextol® B500 est déclaré comme étant un mélange d'éthyle acrylate (60%) et de méthyle méthacrylate (40%). Le Plexisol® P550 est une solution de *n*-butyle méthacrylate. En considérant ces informations, nous nous attendions à observer une formation de groupes carboxyles plus importante avec le Plextol® qu'avec le Plexisol® mais l'analyse FTIR semble suggérer le contraire.

Les sources bibliographiques fournissent des valeurs discordantes de Tg de ce copolymère qu'est le Plextol® B500. Borgioli et Cremonesi [BORGIOI et al. 2005] proposent une Tg de 9°C, tandis que Tigh et Evren donnent la Tg d'un mélange 1.5/1 d'EA/MMA proche de 33°C [TIGH et al. 2005]. Nos analyses décèlent une Tg de 36°C pour un film de Plextol® non vieilli (la Tg est faible et difficile à détecter) (Figure 65). Après le deuxième cycle de vieillissement, une nouvelle Tg se développe à -2°C, la diminution s'accroît au cours des cycles suivants.

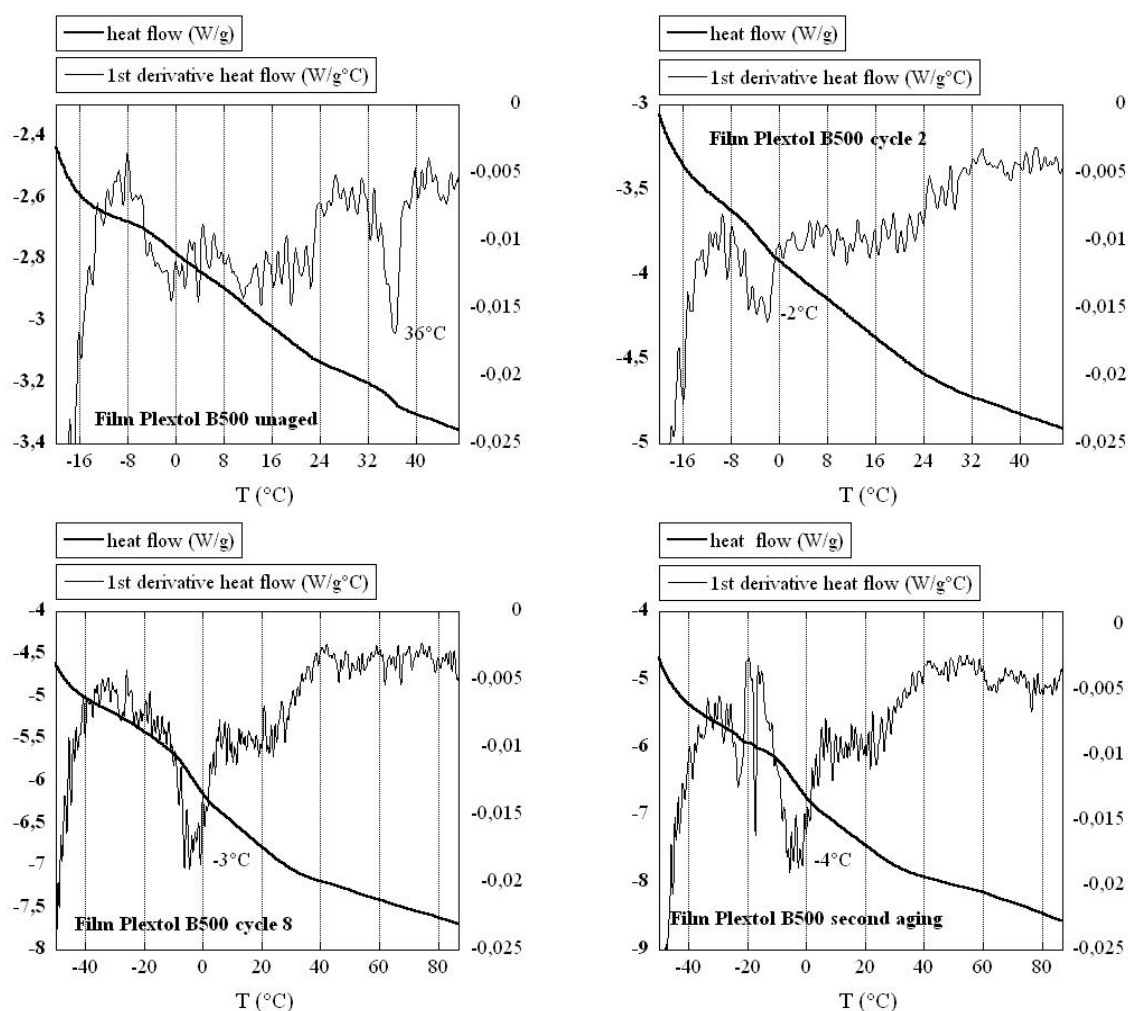


Figure 65 : Comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Plextol® B500 sur lame de verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), après le cycle 8 (en bas à gauche) et le 9 (en bas à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.

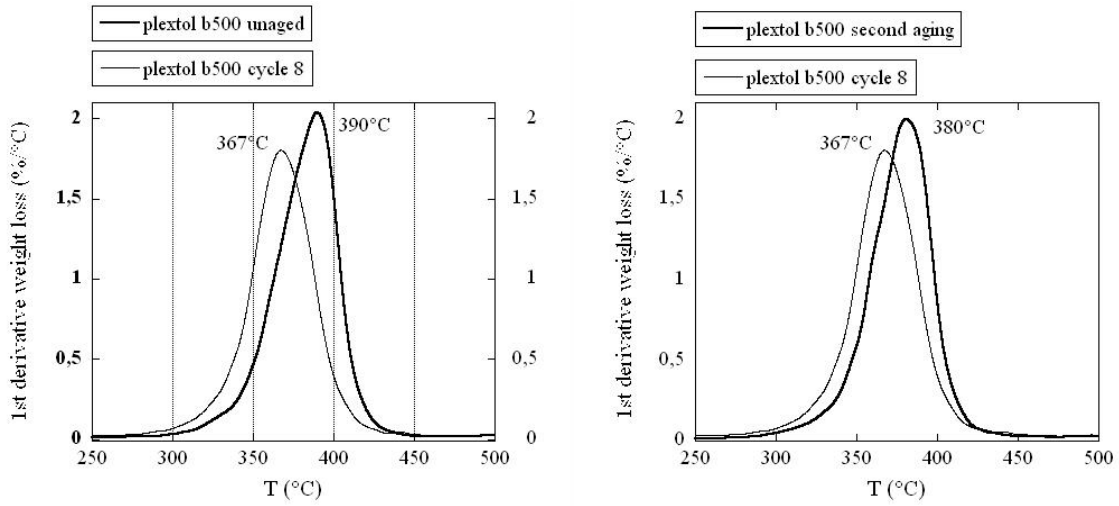


Figure 66 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Plextol® B500 sur lame de verre. À gauche, comparaison entre les courbes du film avant son vieillissement (en gras) et après le cycle 8 (ligne claire). À droite, comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (ligne claire) et 9 (en gras).

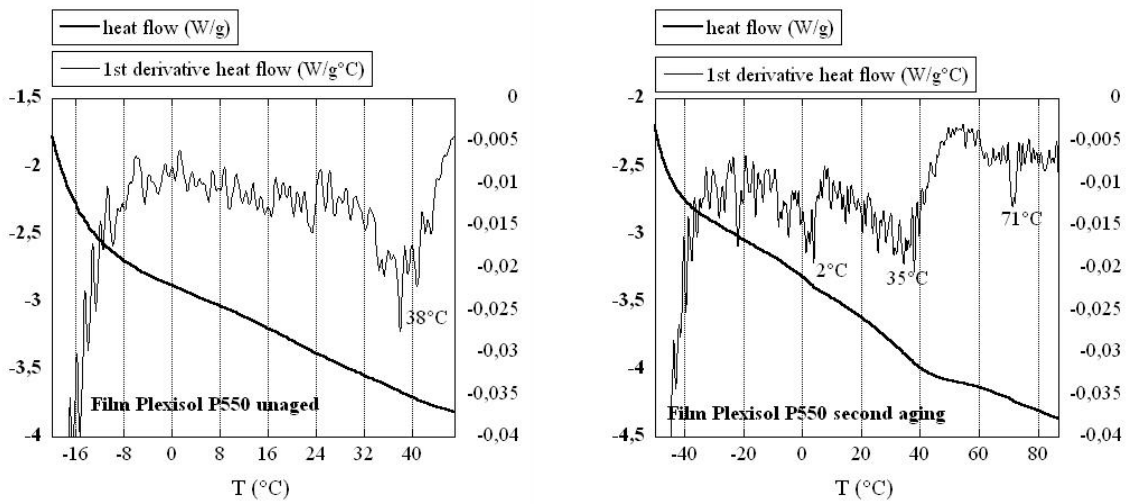


Figure 67 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Plexisol® P550 sur lame de verre, avant le vieillissement artificiel (à gauche) et après le cycle 9 (à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.

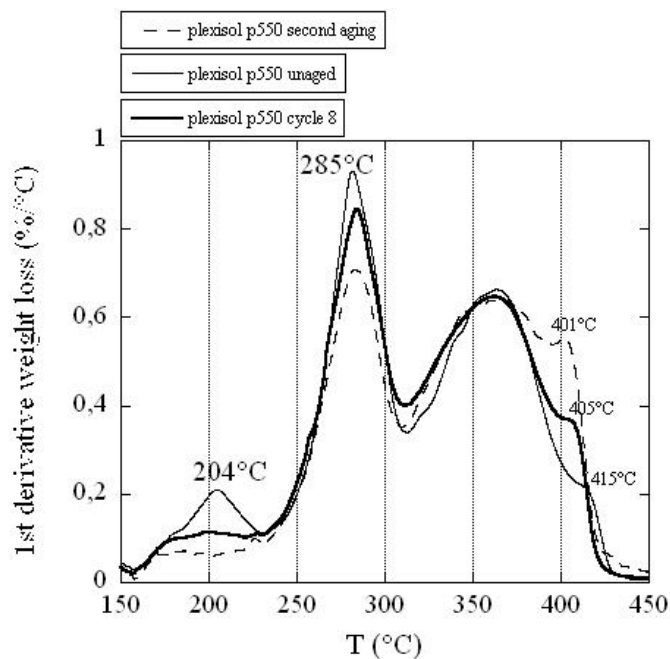


Figure 68 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Plexisol® P550 sur lame de verre en cours de vieillissement artificiel. La courbe en ligne claire correspond au film non vieilli, la courbe en gras correspond au film après le cycle 8 et la courbe en pointillés correspond au film après le cycle 9.

Le comportement en DSC du Plexitol® B500 suggère qu'une forte dépolymérisation a eu lieu dès le deuxième cycle du vieillissement. L'analyse DTG a montré des effets similaires. La courbe d'un film non vieilli de Plexitol® montre un pic légèrement asymétrique, avec un maximum à 390°C (Figure 66). Les sources bibliographiques reportent, pour le poly-éthyle acrylate, une évolution des produits volatiles dès 300°C, avec une  $T_{\max}$  de 392°C sous azote [NEILL, 1995]. La  $T_{\max}$  de pyrolyse du poly-méthyle méthacrylate sous azote est reportée à 375°C [LAACHACHI et al. 2004]. La courbe enregistrée est effectivement compatible avec la superposition des deux évènements thermiques. La  $T_{\max}$  diminue en cours de vieillissement, jusqu'à 367°C, après le cycle 8. Cependant, après le cycle 9, la  $T_{\max}$  augmente à nouveau jusqu'à 380°C. Une compétition entre le processus de dépolymérisation et celui de la réticulation se produit en cours de vieillissement.

Des études menées sur différents acrylates ont montré que les méthacrylates sont plus sensibles à la dépolymérisation (le plus résistant est le PMMA), alors que les acrylates sont plus sensibles à la réticulation [BORGIOLOI et al. 2005]. La réticulation se produit par scission homolytique d'une liaison C-H puis par fixation à une autre chaîne. Les acrylates montrent une réactivité différente à la réticulation qui dépend de leur substitut stérique : les dérivés iso-butyle possèdent un carbone tertiaire, ils sont donc moins stables Tandis que les dérivés méthyle possèdent un carbone primaire, ils sont donc plus stables.

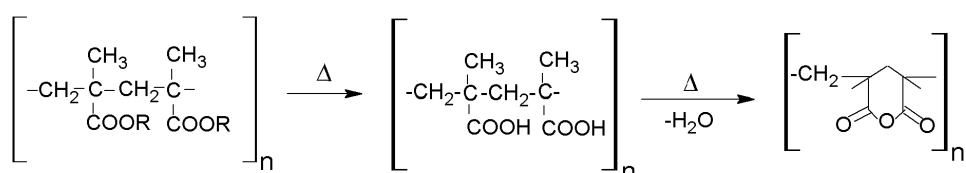
L'analyse DTG de nos échantillons semble indiquer que la dépolymérisation prévaut dans la première phase du vieillissement, alors que la réticulation domine dans la deuxième.

L'analyse DSC du Plexisol® P550 n'a pas conduit à des résultats inattendus. La courbe du film d'adhésif posé sur verre, analysé avant vieillissement artificiel, montre une T<sub>g</sub> à 38°C, résultat concordant avec la transition vitreuse reportée par les sources bibliographiques pour le *n*-butyle méthacrylate [RAUT, 2000]. Aucun changement ne se produit lors des 8 premiers cycles de vieillissement. Après le cycle 9, la T<sub>g</sub> diminue légèrement (jusqu'à 35°C) et deux autres transitions vitreuses, très faibles, apparaissent à 2°C et à 71°C. L'apparition des deux transitions vitreuses pourrait être liée au développement de produits amorphes de faible et de haut poids moléculaire (Figure 67).

En revanche, l'analyse DTG ne concorde pas avec les informations fournies par les sources bibliographiques. Le poly *n*-butyle méthacrylate est sensé se décomposer thermiquement en une seule étape, caractérisé par une perte de poids prononcée vers 300°C [GARDENAS et al. 1993].

Nos analyses ont montré que le phénomène était plus complexe. Le pic le plus intense est à 285°C, sa T<sub>max</sub> ne change pas au cours du vieillissement (Figure 68). Son intensité est relative, comparativement à l'autre bande de la pyrolyse qui diminue après les cycles 8 et 9. Cette bande est une convolution de pyrolyse avec une T<sub>max</sub> de 362°C et des épaulements à 320, 340 et 350°C. Après 390°C, on registre un épaulement avec une T<sub>max</sub> de 415°C. La T<sub>max</sub> diminue en cours de vieillissement, jusqu'à 405°C après le cycle 8 et 401°C à la fin du cycle 9. La courbe du film non vieilli montre également un pic à 204°C qui disparaît progressivement avec le vieillissement et après le cycle 8, ce pic n'est plus visible.

Un comportement thermique assez similaire est reporté pour la décomposition sous azote du poly éthyle méthacrylate, dans conditions expérimentales similaires aux nôtres<sup>238</sup>. Dans l'étude, le premier pic, vers 200°C, est attribué à la perte de groupes labiles présents sur les terminaisons des chaînes. Le deuxième et le troisième pic, à 280-300°C et 410°C, sont respectivement attribués à la formation d'acide poly méthacrylique anhydride :



PMAcrylate

PMAcryl acid

PMAcryl anhydride

Le quatrième pic, à 440°C, est attribué à la décomposition de la chaîne principale, déjà partiellement dégradée, qui contient les groupes anhydrides. L'étude reporte également que, en augmentant le poids moléculaire du PMMA, l'intensité du premier pic diminue, alors que celle du quatrième augmente. La diminution de la T<sub>max</sub> du quatrième pic que nous avons observé est plus difficile à expliquer. La diminution du deuxième pic est assez bien expliquée surtout si on considère qu'une émission de méthyle méthacrylate a été reportée pour le Plexisol® P550 au cours du vieillissement dans l'obscurité [DOWN et al. 1996].



Les effets du Plextol® et du Plexisol® sur la toile ont été analysés par DTG. Les courbes des échantillons de toiles encollées avec les polymères avant et après le vieillissement artificiel sont présentées (Figure 69).

Notons que la toile encollée de Plextol® présente une  $T_{max}$  de pyrolyse de la cellulose stable à 362°C (valeur typique du lin non encollé échantillon) avant et après le vieillissement.

La couche de Plextol® n'aurait donc pas émis de produits dommageables pour la cellulose. La toile fut écrantée par le film de Plextol®, son interaction avec l'oxygène ou la vapeur d'eau ne s'est pas reproduite.

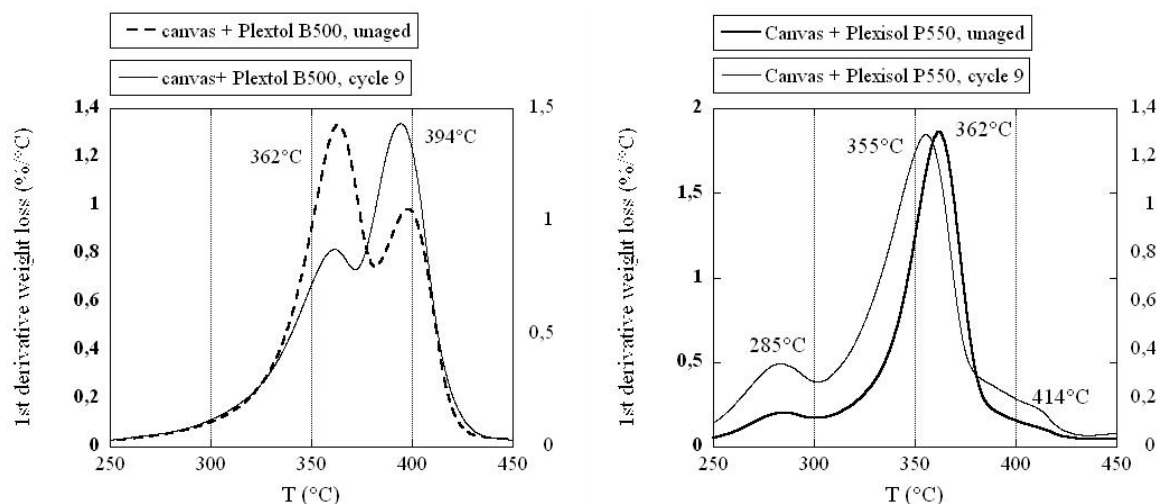


Figure 69 : (à gauche) courbes de DTG d'échantillons de toile encollées avec du Plextol® B500. La courbe en trait gras correspond à l'échantillon non vieilli, la courbe en ligne claire à l'échantillon après le cycle 9 du vieillissement artificiel. A droite, les courbes de DTG d'échantillons de toile traités avec du Plexisol® P550. La courbe en gras correspond à l'échantillon non vieilli, la courbe en ligne claire correspond à l'échantillon après le cycle 9 du vieillissement.

Les produits émis par un film de Plextol®, reportées dans l'étude des Canadiens déjà citée, sont constitués d'éthanol, de toluène, de xylène et d'eau [DOWN et al. 1996], aucune attaque de la cellulose n'était attendue.

La diminution de la  $T_{max}$  du Plextol®, soit à 398°C avant le vieillissement et 392-394°C après les cycles 2, 8 et 9, est surprenante. Le phénomène peut s'expliquer par une dépolymérisation graduelle.

Concernant la toile encollée de Plexisol®, la  $T_{max}$  de pyrolyse de la cellulose est de 362°C après l'application de la colle et son séchage. Cependant, elle diminue jusqu'à 355°C après le vieillissement artificiel. La diminution ( $\Delta T_{max} = 7^\circ\text{C}$ ) est comparable à celles observées sur une toile encollée de Beva® 371 ( $\Delta T_{max} = 8^\circ\text{C}$ ) ou non encollée ( $\Delta T_{max} = 9^\circ\text{C}$ ).

La formation des fonctions acides et la perte d'acide méthacrylique semble l'hypothèse la plus probable pour expliquer l'attaque observée sur les fibres de cellulose. Concernant le film de Plexisol® les produits émis sont constitués de méthyle méthacrylate, de toluène, d'eau, et de produits inconnus [DOWN et al. 1996].

Notons que les intensités relatives des pics de pyrolyse à 285 et 414°C du Plexisol® sont similaires à celles observées avec le film sur verre après le cycle 9 de vieillissement même si la  $T_{\max}$  du deuxième pic ne diminue pas.

### Conclusion

Le vieillissement artificiel a mis en évidence une différence de comportement entre les adhésifs analysés. Le tableau ci-après résume les effets observés (Figure 70) :

Adhésifs	$\Delta E$ (toile)	$\Delta E$ (verre)	$\Delta T_{\max}$ cellulose (°C)	Réticulation/ Dépolymérisation	Représentativité du vieillissement artificiel
<b>Colle de Pâte</b>	12	44	23	oui/oui	oui
<b>Beva® 371</b>	7	4	8	oui/non	à vérifier
<b>Mowilith® DM5</b>	9	2	16	réarrangements structurels	oui
<b>Mowilith® DMC2</b>	7	4	15	réarrangements structurels	oui
<b>Plextol® B500</b>	8	4	0	oui/oui	à vérifier
<b>Plexisol® P550</b>	8	5	7	oui/ ?	à vérifier
<b>Toile vierge</b>	3 ou moins	-	9	non/oui	-

Figure 70 : synthèse des résultats

«  $\Delta E$  (toile) » représente la différence de couleur pour une zone encollée avant et après son vieillissement artificiel ; «  $\Delta E$  (verre) » est la différence de couleur d'un film d'adhésif posé sur une lame de verre de microscope, avant et après vieillissement artificiel du film ; «  $\Delta T_{\max}$  cellulose » est la diminution de la température maximale de pyrolyse  $T_{\max}$  de la cellulose d'une toile sans adhésif avant et après son vieillissement.

Pour conclure, la colle de pâte jaunit davantage que les autres colles et les résines synthétiques présentent toutes le même degré de jaunissement en fin de cycle. Notons que la Beva® 371 et la Mowilith® DM5 ont montré une vitesse de jaunissement plus rapide que les autres adhésifs.

Notons également que le processus de dégradation des colles entraîne une dégradation des fibres de toile de lin. L'action est hiérarchisée, la colle de pâte dégrade davantage que les Mowilith® DM5 et DMC2, elles-mêmes davantage que la Beva® 371 et le Plexisol® P550 eux-mêmes davantage que le Plextol® B500.

La colle de pâte, s'est avérée être l'adhésif le moins stable et le moins résistant au vieillissement. La dépolymérisation des fractions sucrées observée sur deux échantillons vieillis naturellement s'est également produite lors du vieillissement artificiel.

Concernant notre protocole de vieillissement artificiel, il est représentatif du vieillissement naturel des deux Mowilith® (DM5 et DMC2) ou de celui de la colle de pâte (Figure 70).

Afin de terminer l'étude, il serait nécessaire de se procurer puis d'analyser des échantillons de Beva® 371, Plexisol® P550 et Plextol® B500 vieillis naturellement, éléments que nous n'avons pas trouvés. Des mesures de rhéologie permettraient de confirmer ou d'infirmer les phénomènes de réticulation ou dépolymérisation des films d'adhésif vieillis.

A l'issue de notre étude sur le vieillissement des colles de rentoilage/doublage, les expérimentations avec les lasers et celles avec les nanotechnologies furent menées sur les mêmes échantillons. L'objectif était d'appliquer les nouvelles technologies sur des adhésifs connus chimiquement et représentatifs de ce que pourrait être une colle de rentoilage vieillie naturellement. Il va de soi que l'action du faisceau laser n'entraîne pas les mêmes phénomènes sur une colle de pâte fraîche et sur une colle de pâte vieillie. En outre, l'étude menée sur le vieillissement artificiel a montré que les colles de rentoilage ou de doublage dégradent progressivement les fibres de cellulose des toiles originales et qu'il est donc important d'éliminer ces adhésifs, surtout lorsque les peintures ont été rentoilées ou doublées sans raison majeure. Un des exemples récents concerne une œuvre de Kees Van Dongen rentoilée dans les années 1960 après que l'œuvre ait été volée au musée de l'Annonciade à Saint-Tropez. *Les Femmes à la Balustrade* furent rentoilées à la colle de pâte alors que leur support ne présente aucune déchirure. Nous l'avons désentoilée et avons extrait la colle sur table basse pression pour interrompre la dégradation des fibres et pour restituer les échanges gazeux normaux entre les matériaux originaux et leur environnement climatique du lieu de conservation [CHEVALIER, 2009].

## Quatrième partie : Expérimentations

### 1. Essais préliminaires

Nous avons orienté notre recherche en explorant une méthode physique : les lasers Nd :YAG, Er :YAG et Excimer UV déjà expérimentés par le passé. L'effet des lasers a été comparé à des méthodes chimiques innovantes : les solutions micellaires et les microémulsions gélifiées.

Pour esquiver le problème du séchage et du vieillissement naturel de la céruse, l'expérience a été menée sur des échantillons de toile couverte de céruse dans les années 1950. Les échantillons de colle de pâte (colle de pâte sur toile de lin) et ceux couverts d'acétate de polyvinyle, PVAc, ont subi un vieillissement thermo-hygro-métrique réalisé au C2RMF. Par ailleurs, Simon Hantaï nous a offert des chutes de toiles peintes en 1969 recouvertes d'une couche de PVAc (Cf. § 00). Ainsi, la stratigraphie picturale des échantillons de PVAc est-elle composée d'une couche préparatoire blanche à l'acrylique, surmontée d'une couche vinylique noire, l'ensemble a été doublé avec de la Mowilith® DM5 sur une toile de lin. Trois cycles à 54h 10°C et 70 % d'humidité relative (HR), 54h à 40°C et 10 % d'HR puis 54h à 80°C et 70 % d'HR ont été appliqués à tous les échantillons.

#### 1.1. Premières expérimentations avec les lasers

Pour dégager la céruse ou la colle de pâte, nous avons testé deux Nd :YAG : le *Palladio* (Short Free Running,  $\lambda = 1064$  nm ou 532 nm,  $f = 2, 4, 10$  ou 20 Hz,  $\tau = 8$  ns,  $\varnothing = 7$  mm,  $Q = 190$  mJ / 320 mJ, à action photomécanique) et l'Eos 1000 (Short Free Running,  $\lambda = 1064$  nm,  $f = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15$  ou 20 Hz,  $\tau = 130$   $\mu$ s,  $\varnothing = 5$  mm,  $Q = 100$  mJ, à action photomécanique). Puis, un Er : YAG DEKA (Long Q-Switched Lasers,  $\lambda = 2940$  nm,  $f = 7, 10, 15$  Hz,  $\tau = 150$  ns,  $\varnothing = 2$  mm,  $Q = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$  ou 100 mJ, à action photo thermique) que l'entreprise italienne El.En nous a prêté (Figure 71). En revanche, pour éliminer la couche de PVAc, un Excimer UV fut testé par Michael Stuke au Max Planck Institut de Göttingen. Les essais ont été menés à différentes énergies, en variant diamètre de spot et durée de pulse (Cf. p 148).

La céruse pouvait être rapidement et efficacement éliminée avec le Nd :YAG Eos 1000 ( $Q=258$  mJ;  $\lambda=1064$  nm,  $\varnothing=5$  mm,  $H=25$  cm,  $\tau = 130$   $\mu$ s) (Figure 71). La colle de pâte fut efficacement nettoyée avec le *Palladio* ( $Q=258$  mJ;  $\lambda=532$  nm,  $\varnothing=7$  mm,  $H=25$  cm,  $\tau$  8ns) (Figures 72 et 73). En revanche, l'expérience a clairement démontré que le laser Er :YAG possédait un effet photothermique dangereux pour les fibres de la toile et nous n'avons pas poursuivi les essais (Figures 74 et 75). Le temps des pulses, de l'ordre de 150 ns était trop long à cette longueur d'onde. Les effets de l'action photomécanique de deux Nd :YAG ont rapidement été convaincants, tout comme ceux de l'Excimer UV sur le PVAc. La surface des échantillons a alors été contrôlée sous microscope optique et au microscope électronique à balayage MEB. L'ablation de la couche superficielle de PVAc, présente sur les couches colorées, fut effective par ablation/spallation combinées, à 248 nm, par un seul ou plusieurs pulses d'une durée de 500 fs et d'une fluence de l'ordre de 300 mJ/cm<sup>2</sup> (Cf. p 152).

Un spot homogène a été sélectionné en MEB, son énergie était, à 248 nm, de 60 mJ sur  $2.8 \times 7.5 \text{ mm}^2$  résultant d'une action avec une fluence de  $290 \text{ mJ/cm}^2$  et une durée de pulse de 10 ns.

	Nd : YAG		Er : YAG
	Palladio	EOS 1000	DEKA
<b>Longueur d'onde</b>	$\lambda = 1064$ ou $532 \text{ nm}$	$\lambda = 1064 \text{ nm}$	$\lambda = 2940 \text{ nm}$
<b>Durée pulse</b>	<b>8 ns</b>	<b>130 <math>\mu\text{s}</math></b>	<b>150 ns</b>
<b>Fréquences</b>	<b>2, 4, 10, 20 Hz</b>	<b>1,2,3,...,10,15,20Hz</b>	<b>7, 10, 15 Hz</b>
<b>Diamètre spot</b>	$\varnothing = 7 \text{ mm}$	$\varnothing = 1.5 - 10 \text{ mm}$	$\varnothing = 2 \text{ mm}$
<b>Energie</b>	<b>190 - 320 mJ</b>	<b>100 mJ</b>	<b>10,20,...,90,100 mJ</b>
<b>Action</b>	<b>Photomécanique</b>	<b>Photomécanique</b>	<b>Photothermique</b>

Figure 71 : caractéristiques techniques des lasers prêtés par El.En

### Résultats obtenus avec le Nd:YAG

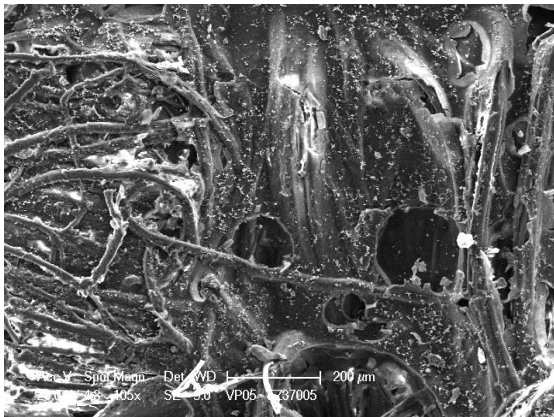


Figure 72 : Nd:YAG; Q=258 mJ;  $\lambda=1064 \text{ nm}$ ,  $\varnothing=5 \text{ mm}$ , H=25 cm,  $\tau = 130 \mu\text{s}$

La céruse a été éliminée, seuls de micro résidus du plomb subsistent.



Figure 73 : Nd:YAG; Q=258 mJ;  $\lambda=532 \text{ nm}$ ,  $\varnothing=7 \text{ mm}$ , H=25 cm,  $\tau 8\text{ns}$

La colle de pâte a été éliminée en totalité.

## Résultats obtenus avec l'Er:YAG



Figure 74 :  $Q=30$  mJ,  $\lambda=2940$  nm,  $\varnothing=2$ mm,  $f=10$  Hz

La cêruse a été brûlée par le faisceau laser

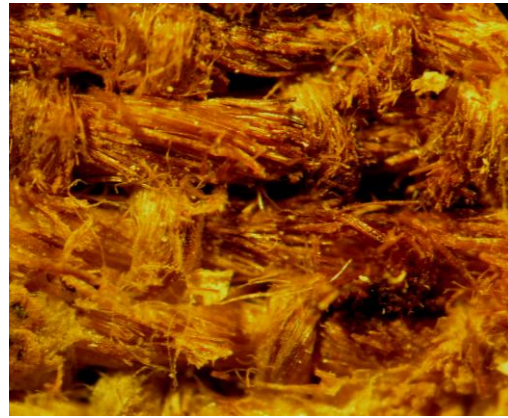


Figure 75 :  $Q=30$  mJ,  $f=10$  Hz,  $\varnothing=2$  mm,  $\lambda=2940$  nm

La colle de pâte et les fibres de la toile ont été brûlées

### Discussion sur les résultats obtenus avec les lasers

A l'issue des essais avec les lasers, la surface des zones traitées a été observée au MEB et analysées par microscopie IRTF, en mode ATR. Par ailleurs, des analyses du degré de polymérisation de la cellulose, par thermogravimétrie, nous ont permis d'évaluer l'état de conservation des fibres de la toile, après les avoir nettoyées au laser.

#### *Résultats expérimentaux des lasers*

L'observation sous microscope optique de la zone de colle de pâte touchée avec le Nd:YAG, révèle un degré de nettoyage satisfaisant. Seuls quelques îlots de résidus organiques subsistent dans les interstices du tissage. L'examen de l'échantillon au MEB confirme que l'action photomécanique du Nd:YAG a éliminé la totalité de la colle de pâte mais quelques fibres semblent avoir été rompues. Par ailleurs, les résultats de l'analyse par IRTF révèle la présence de résidus de colle à la surface des fibres. Des analyses en ATR, nous ont permis de comparer différents spectres. Celui obtenu sur la toile est très proche de celle de la zone nettoyée avec le Nd:YAG, confirmant ainsi l'efficacité du nettoyage. En revanche, l'obtention d'une bande caractéristique des fonctions amides, présentes dans la molécule de collagène, nous permet de constater que des résidus de colle de pâte subsistent à la surface. Un examen, par thermogravimétrie, de l'état de conservation de la cellulose, nous paraissait alors indispensable. En effet, des recherches récentes sur la dégradation de la cellulose, ont mis en exergue que la température maximale de pyrolyse des polymères est liée au degré de polymérisation : les chaînes du polymère se fragmentent pour donner des oligomères qui nécessitent moins d'énergie lors de la dégradation thermique. Leur présence est indiquée par une température de pyrolyse plus basse.

Les analyses de thermogravimétrie différentielle DTG, effectuées sur les échantillons de toile/colle de pâte, avant et après le nettoyage avec le Nd:YAG *Palladio* ( $Q=258$  mJ;  $\lambda=532$  nm,  $\varnothing=7$  mm,  $H=25$  cm,  $\tau$  8ns), n'ont pas révélé de baisse de la température maximum  $T_{\max}$  de pyrolyse (Figure 76). Les températures maximales résultantes étaient respectivement de  $345^{\circ}\text{C}$  et  $346^{\circ}\text{C}$ , ce qui indique qu'aucune rupture de chaîne consécutive ou qu'aucune

dépolymérisation de la cellulose ne s'est produite sous l'effet du *Palladio*. Il en fut de même pour les zones de céruse nettoyées avec le Nd :YAG Eos 1000 (Q=258 mJ;  $\lambda$ =1064 nm,  $\varnothing$ =5 mm, H=25 cm,  $\tau$  = 130  $\mu$ s), les  $T_{\max}$  avant et après nettoyage étaient toutes deux de 336°C. L'observation des échantillons au microscope optique révèle une surface nettoyée tandis que l'analyse au MEB, montre des micro-résidus de carbonate basique de plomb, éléments de la céruse (Figure 72). Enfin, les résultats de l'analyse thermogravimétrique ne présentent pas de modification de  $T_{\max}$  de pyrolyse. En revanche, l'analyse en ATR, indique que de l'huile de lin est toujours présente sur la surface des fibres. L'huile provient de la couche de céruse et s'est certainement accumulée à la surface de la toile, par migration. Nous pouvons en conclure que l'utilisation des deux Nd :YAG a été efficace et n'a pas endommagé les fibres de cellulose.

Les résultats concordent avec ceux obtenus par Kolar et al. sur le papier traité avec un Nd :YAG, dans des conditions opératoires similaires aux nôtres [KOLAR, 2000]. Le degré de polymérisation (DP) des fibres de cellulose, après le nettoyage de la zone avec le laser, a diminué de manière négligeable. Ces résultats confirment que le Nd :YAG, appliqué à la bonne longueur d'onde et temps de pulse, ne détériore pas les fibres de cellulose. Il est cependant important de souligner que les analyses en thermogravimétrie ou en viscosimétrie sont des analyses globales, la fibre est analysée dans son intégralité et il est impossible d'obtenir des informations précises sur la surface de la fibre.

## Conclusion

L'expérience permet de conclure que la réversibilité de la céruse, comme celle de la colle de pâte peuvent être assurées par l'action des lasers infrarouge (Nd :YAG) et que la réversibilité des acétates de polyvinyle appliqués lors du doublage d'une toile est effective avec un laser Excimer UV nanoseconde à 248 $\mu$ m ou avec un laser femtoseconde émettant dans les UV. En revanche, l'Er :YAG ne peut pas être employé dans le cadre de notre problématique, son action photothermique n'est pas adaptée aux matériaux sur lesquels nous travaillons. Les clichés sous loupe binoculaire et l'imagerie MEB ont montré que le nettoyage des trois adhésifs (céruse, colle de pâte ou acétate de polyvinyle) était moins dommageable (avec un laser approprié et correctement paramétré) pour la toile que l'emploi d'une technique traditionnelle telle que le scalpel. L'analyse de la surface des fibres de toile qui était couverte de céruse, avant l'application du Nd :YAG, a cependant révélé la présence de résidus de microparticules de carbonate basique de plomb. L'IRTF révèle aussi la présence de résidus de colle de pâte. L'analyse des échantillons de toile couverte de céruse ou de colle de pâte, par thermogravimétrie a montré que les lasers Nd :YAG ne provoquaient pas de dépolymérisation de la cellulose, puisque la  $T_{\max}$  de pyrolyse reste inchangée, avant ou après l'action du laser (Figure 76). Cependant, nous avons réalisé ces premières expériences sur des échantillons exempts de couche préparatoire ou de couche picturale pour limiter le nombre de paramètres et simplifier l'interprétation des résultats. L'étude d'une éventuelle transmission de l'énergie à l'intérieur des matériaux, qui pourrait se propager sous la forme d'une onde vibratoire, doit être effectuée avant de valider l'emploi de laser pour nettoyer le revers de peintures sur toile anciennement rentoilées.

	$T_{max}$ en °C
<i>Toile/colle de pâte vieillie</i>	304 et 345
<i>Colle de pâte/Nd :YAG</i>	346
<i>Colle de pâte/Er :YAG</i>	356
<i>Toile</i>	346
Figure 76 : analyses en DTG	

L'acquisition de connaissances approfondies a mis en évidence la complexité des paramètres que nous devons prendre en compte lors de la recherche. Bien que les premiers essais lasers fussent visuellement convaincants, il fallait replacer leur application dans un domaine concret, celui du nettoyage des toiles peintes. Nous venions de constater que les colles pouvaient être globalement ablatées par l'effet d'un laser approprié, il fallait affiner notre protocole d'un point de vue scientifique et ainsi tester tous les lasers dont la longueur d'onde est comprise entre 535 et 193 nm, avec des temps de pulse différents.

## **1.2. Expérimentations avec l'Excimer UV et le laser femtoseconde**

### **Le cas particulier de l'Excimer UV**

L'objectif de ces essais était d'aborder l'élimination d'une résine vinylique avec un laser UV pulsé. Il en a résulté que ce type de polymère pouvait être ablaté sous certaines conditions de fluences [SRINIVASAN, 1982], [SRINIVASAN et al., 1982], [KAWAMURA et al., 1982] <sup>239,240,241</sup>. En deçà d'une certaine puissance  $\Phi_{thr}$ , qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  du laser et du temps de pulse ou durée de l'impulsion  $\tau$ , l'élimination se produit grâce à un phénomène d'ablation. En revanche, sous d'autres conditions, l'élimination par spallation a été observée, laissant apparaître la couche sous-jacente au film du polymère éliminé. Les essais furent entrepris sur des échantillons de toile peinte par Simon Hantaï recouverts d'acétate de polyvinyle PVAc. Plusieurs phénomènes ont été observés :



### a) Elimination par ablation

Lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  est de 157 nm et le temps de pulse de 10 ns, l'absorption est forte, la pénétration du faisceau est de l'ordre de 50 à 100 nm (Figure 77 et 78).

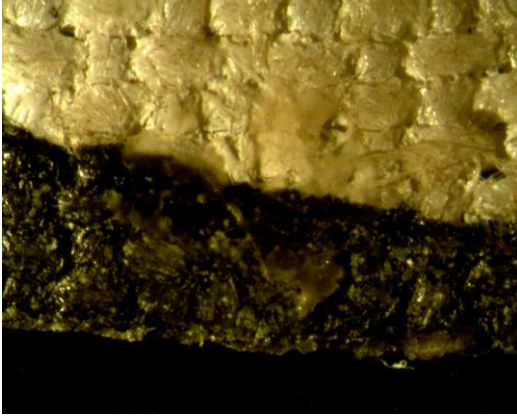


Figure 77 : PVAc éliminé de la surface d'une couche colorée,  $\lambda = 157$  nm,  $\tau = 10$  ns

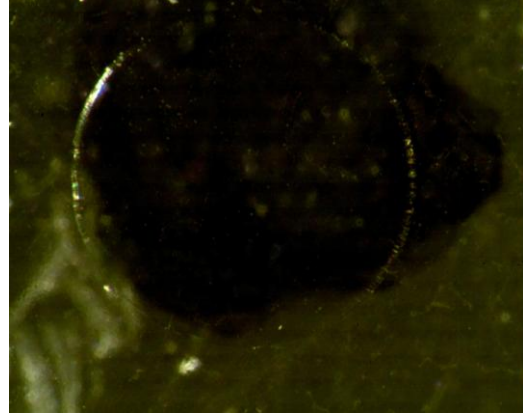


Figure 78 : PVAc pur éliminé,  $\lambda = 157$  nm,  $\tau = 10$  ns, taux de pénétration de l'ordre de 100 nm par impact

L'estimation du taux de pénétration d'un spot à 157 nm avec un temps de pulse de quelques ns est présentée en fonction de la fluence sur le tableau ci-après (Figure 79). Sur des échantillons de toile peinte par Simon Hantai, le liant original a été identifié comme étant du poly-méthacrylate de méthyle pur. Ainsi, les courbes nous donnent les valeurs pour lesquelles un spot touche le PVAc ou le liant original en PMMA.

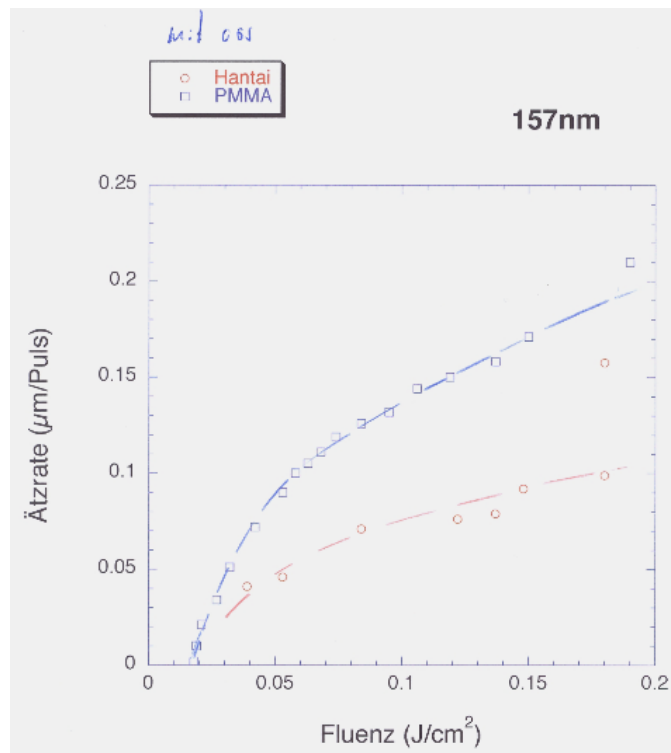


Figure 79: taux de pénétration d'un spot à 157 nm,  $\tau =$  quelques ns, présenté en fonction de la fluence

### Exemples d'expositions à une longueur d'onde de 157 nm :

La partie inférieure de chaque image a été exposée à une longueur d'onde de 157 nm. Il s'agit d'une couche de PVAc qui recouvre une peinture en PMMA réalisée par Simon Hantaï. Chaque zone a reçu 10 pulses avec une fluence de 150 mJ/cm<sup>2</sup> (Figure 80), 50 mJ/cm<sup>2</sup> (Figure 81) et 40 mJ/cm<sup>2</sup> (Figure 82).

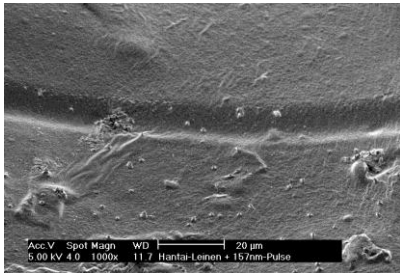


Figure 80 : élimination de PVAc,  $\lambda = 157$  nm,  $F = 150$  mJ/cm<sup>2</sup>

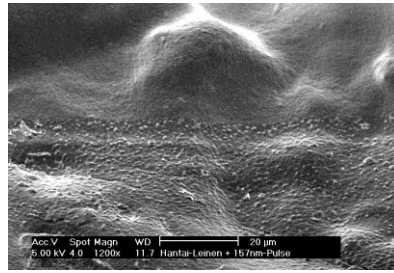


Figure 81 : élimination de PVAc,  $\lambda = 157$  nm,  $F = 50$  mJ/cm<sup>2</sup>

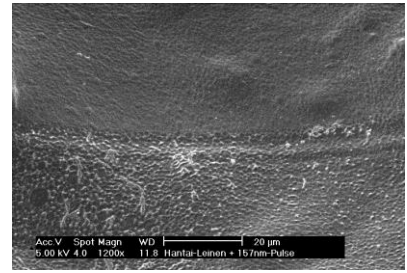


Figure 82 : élimination de PVAc,  $\lambda = 157$  nm,  $F = 40$  mJ/cm<sup>2</sup>

Lorsque la longueur d'onde est de 193 nm et la durée de l'impulsion de 10 ns, le faisceau peut toucher le PVAc comme les couches de peintures sous-jacentes. Le même cas de figure se présente lorsque la longueur d'onde est de 248 nm (respectivement Figures 83 et 84). Dans ce cas précis, que l'on emploie une longueur d'onde de 193 nm ou une longueur d'onde de 248 nm, toutes deux avec une durée d'impulsion de 10 ns, il est primordial de déterminer la valeur-seuil à partir de laquelle seule la couche de PVAc supérieure est touchée.

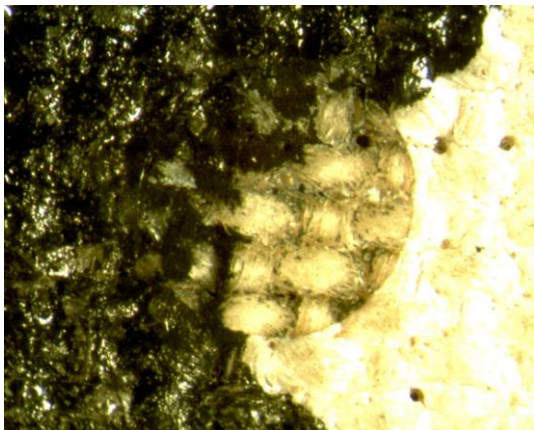


Figure 83 : élimination de PVAc,  $\lambda=193$  nm,  $\tau = 10$  ns



Figure 84 : élimination de PVAc,  $\lambda=248$  nm,  $\tau = 10$  ns

L'estimation du taux de pénétration d'un spot à 193 nm avec un temps de pulse de quelques ns est présentée en fonction de la fluence sur le tableau ci-après (Figure 85).

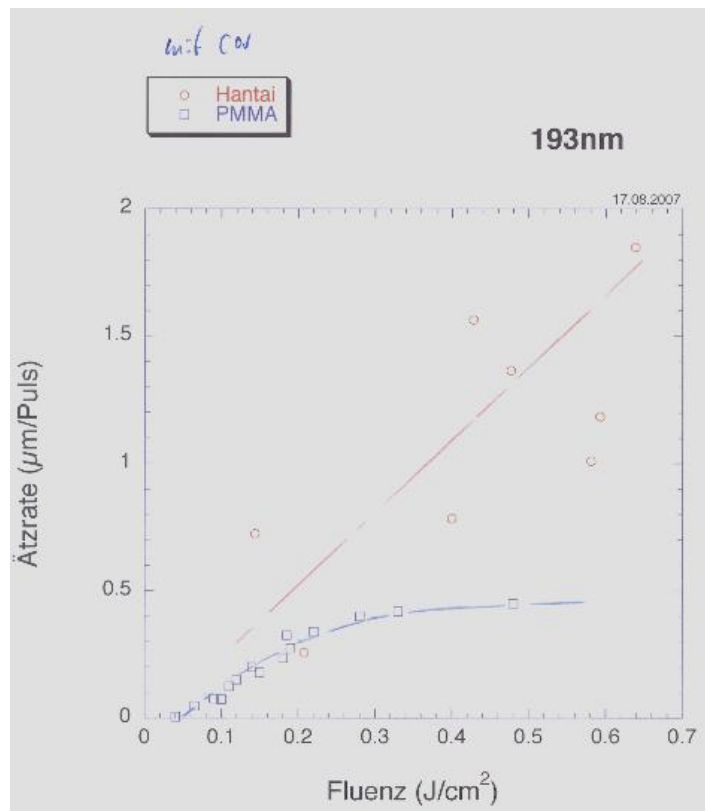


Figure 85: taux d'enlèvement d'un spot à 193 nm,  $\tau$  = quelques ns, présenté en fonction de la fluence

### Exemples d'irradiation à 193nm :

Les couches de PVAc ont été irradiées avec un faisceau à 193 nm par une succession de 10 pulses. La fluence était respectivement de 430 mJ/cm<sup>2</sup> et de 480 mJ/cm<sup>2</sup> (Figures 86 et 87). Aucune spallation n'a été observée.

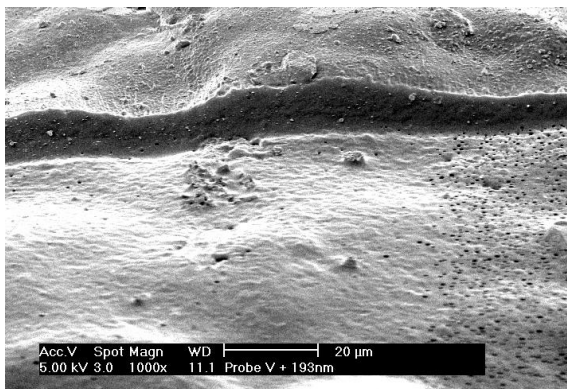


Figure 86 : élimination de PVAc,  $\lambda = 193$  nm,  $F = 430$  mJ/cm<sup>2</sup>

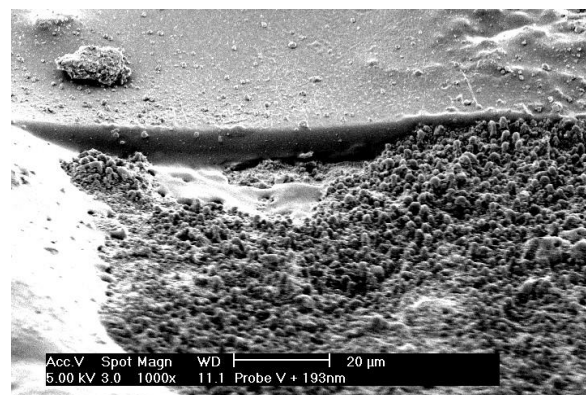


Figure 87 : élimination de PVAc,  $\lambda = 193$  nm,  $F = 480$  mJ/cm<sup>2</sup>



Sous une certaine fluence et pour une épaisseur de film donné, une longueur d'onde de 248 nm peut être employée pour éliminer sélectivement le PVAc. Le phénomène observé est un phénomène combiné d'ablation et de spallation. Le PVAc est toujours présent sur la zone brillante à droite du cliché alors qu'il a été complètement éliminé sur la zone de gauche (Figure 88). Quelques impacts avec une fluence de l'ordre de 300 mJ/cm<sup>2</sup> suffisent. L'expérience a été répétée sur un échantillon de PVAc pur en appliquant une énergie de 60 mJ sur une aire de 2.8 x 7.5 mm<sup>2</sup>, une fluence de 290 mJ/cm<sup>2</sup> et à une longueur d'onde de 248 nm (Figure 89).

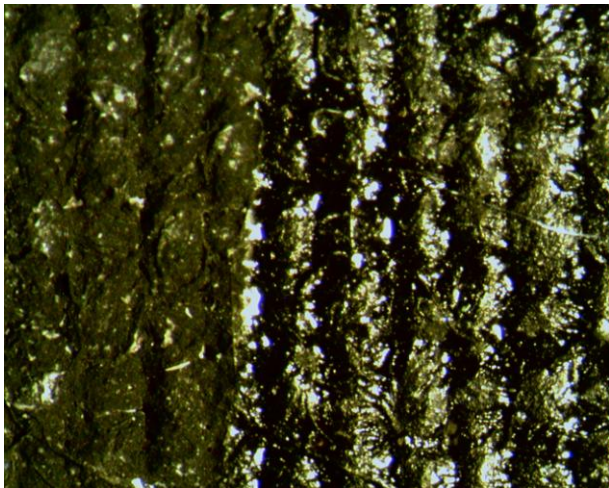


Figure 88 : élimination de PVAc,  $\lambda=248$  nm, F = 300 mJ/cm<sup>2</sup>

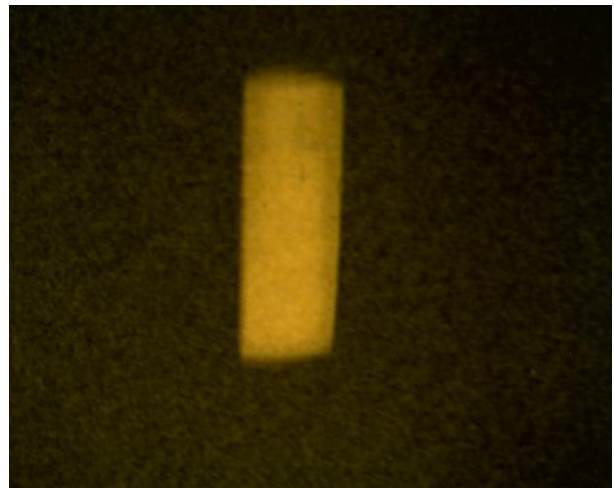


Figure 89 : élimination de PVAc, spot laser relativement homogène, F=290 mJ/cm<sup>2</sup>,  $\lambda = 248$  nm

Un faisceau laser à 248 nm permet d'éliminer sélectivement une couche de PVAc, il suffit d'ajuster la fluence (Figures 90 et 91).

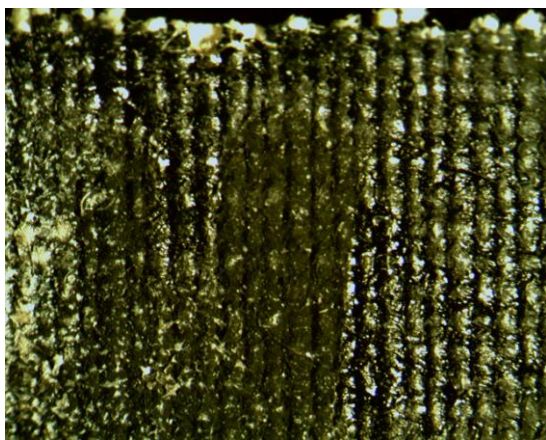


Figure 90: élimination de PVAc, exposition partielle de la zone aux rayonnements UV, F= 300 mJ/cm<sup>2</sup>

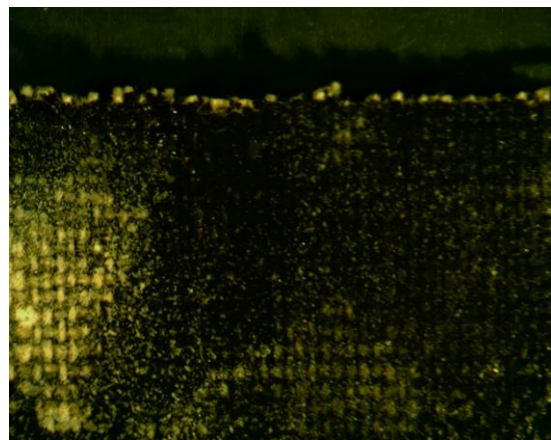


Figure 91: élimination de PVAc, exposition d'une zone plus large, F= 300 mJ/cm<sup>2</sup>

L'estimation du taux de pénétration d'un spot à 248 nm est présentée en fonction de la fluence sur le tableau ci-après (Figure 92).

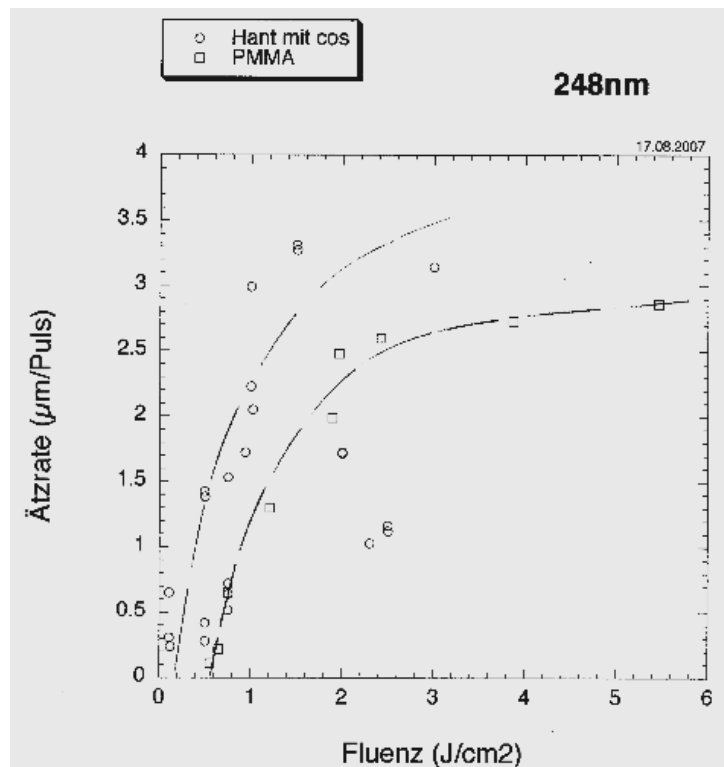


Figure 92 : taux d'enlèvement d'un spot à 248 nm,  $\tau = 10$  ns, présenté en fonction de la fluence

### b) Élimination par spallation

L'illustration de l'action du laser à 248 nm avec un temps de pulse de 10 ns a été prise par imagerie au MEB sous un angle de  $60^\circ$  (Figure 93). La puissance nécessaire pour éliminer le PVAc était inférieure à celle nécessaire pour éliminer le PMMA. La totalité de la couche de PVAc a été éliminée sur la zone à droite par spallation tandis que la partie à gauche est toujours recouverte.

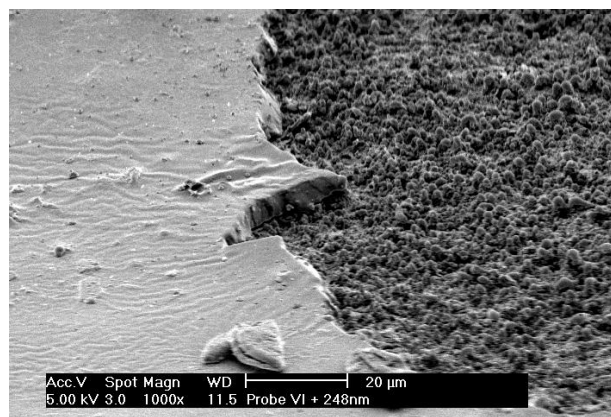


Figure 93: élimination de la couche de PVAc à droite du cliché

### Le cas particulier du laser Femtosecond émettant dans les UV:

Le phénomène consécutif à l'irradiation de la couche de PVAc avec un faisceau à 248 nm et un temps de pulse de 500 fs (Figure 94) était différent de celui précédemment observé à 248 nm et un temps de pulse de 10 ns. L'élimination de la couche de PVAc fut consécutive d'un phénomène de spallation.

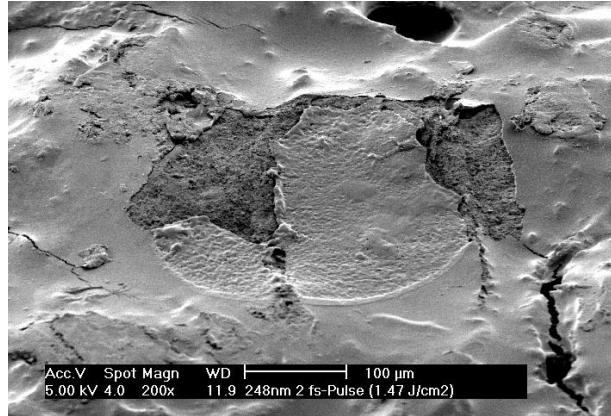


Figure 94: élimination de PVAc, 2 pulses à 248 nm,  $\tau = 500$  fs, élimination par spallation.

L'estimation du taux d'enlèvement d'un spot à 248 nm et un temps de pulse de 500 fs est présentée en fonction de la fluence sur le tableau ci-après (Figure 95).

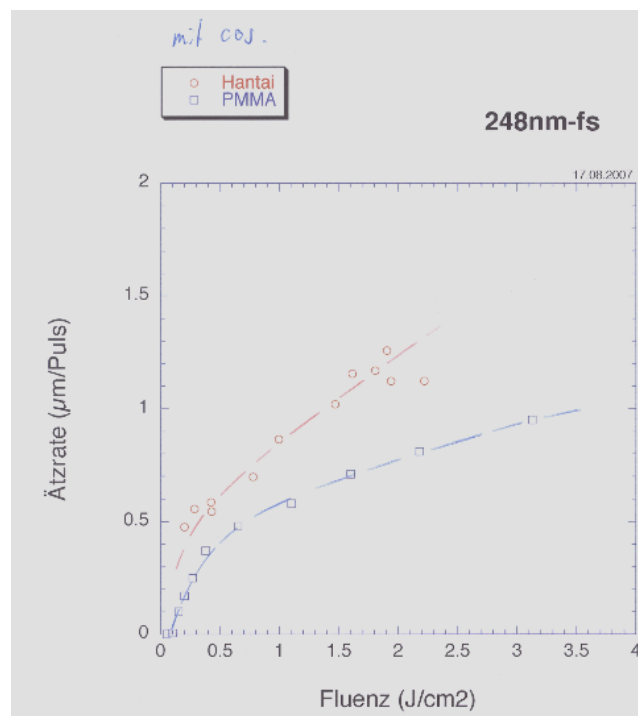


Figure 95: taux d'enlèvement d'un spot à 248 nm,  $\tau = 500$  fs, présenté en fonction de la fluence

La puissance nécessaire pour éliminer le PVAc est également inférieure à celle nécessaire pour éliminer le PMMA, même avec un temps de pulse de 500 fs. Par ailleurs, les taux de pénétration, dans la couche de PVAc, des rayonnements UV sont inférieurs à ceux relevés

pour le PMMA. En conséquence, l'élimination d'une couche de PVAc sus-jacente à une couche de PMMA, est réalisable lorsque la fluence est adaptée.

Notons que l'exposition des polymères aux radiations UV entraîne des réactions chimiques qui sont aisément identifiables par des méthodes d'analyses telles que la spectrométrie de masse [LARCIPRETE et al., 1987] ou en IRTF [Kueper et al., 1989]. L'incidence des pulses courts a été démontrée [KUEPER et al., 1987] incluant l'ablation de 2 photons à 248 nm, notamment dans le cas du [KUEPER et al., 1987] et le temps d'action dynamique a été mesuré pour beaucoup de matériaux [PREUSS et al., 1993]. La photofragmentation pathways d'un modèle de PMMA sous l'action d'une irradiation UV a également été identifiée [KUEPER et al., 1990]. Une fusion peut se produire mais en fixant soigneusement les conditions d'exposition [STUKE et al., 1993].

Pour conclure, l'élimination sélective d'une couche de PVAc appliquée sur une couche colorée enrobée dans un liant de PMMA est envisageable avec un laser UV. La longueur d'onde doit être de 248 nm et la fluence contrôlée pour que le faisceau ne pénètre pas dans la couche de PMMA sous-jacente. Une étude complémentaire serait cependant nécessaire afin de mettre en relation les différents paramètres cités avec l'épaisseur de la couche qui doit être éliminée. Une autre étude pourrait consister à approfondir le mécanisme de l'élimination de la résine de PVAc afin de comprendre si le phénomène est une ablation ou une spallation. Dans le cas d'une élimination sélective de deux couches superposées et donc plus ou moins bien liées mécaniquement, l'interface n'étant pas toujours identifiable, il serait nécessaire de contrôler l'action du laser et de vérifier qu'aucune particule de PMMA n'a été éliminée. Le contrôle par analyse simultanée de la « plume » ou de la composition du plasma serait intéressant.

Concernant notre recherche qui consiste à éliminer les colles de rentoilage ou de doublage, nous savions à cette étape des tests préliminaires que les résines synthétiques pouvaient être éliminées avec un laser Excimer UV et un temps de pulse de 10 ns ou avec un laser femtoseconde et une longueur d'onde de 248 nm. Deux types de lasers étaient identifiés pour la suite de nos expérimentations. Il nous restait à tester ces deux lasers sur une couche de colle appliquée sur de la toile et déterminer les paramètres optimum sans danger pour la cellulose de la toile.

### **Caractéristiques du laser femtoseconde du LOA**

Une autre série de tests fut menée, en septembre 2007, au Laboratoire d'Optique Appliquée LOA avec Gilles Rey. L'objectif était d'agir sur la céruse et sur la colle de pâte avec un laser femtoseconde et donc de réduire la durée des pulses pour éviter tout effet thermique qui pourrait se dissiper sur les fibres de la toile.

Une des thématiques développées au LOA, notamment par Gilles Rey est d'étudier et de développer des sources laser infrarouges à 800 nm ultra-brèves (de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes) et ultra-intenses (de l'ordre du TeraWatt) (Figure 96). La récurrence est comprise entre 10 Hz et 1 kHz, deux installations pilotes sont montées au sein du laboratoire. En outre, l'équipe du LOA étudie les interactions laser/matière, qu'il s'agisse de gaz ou de matière solide (protons, XUV, électrons) (Figures 97 et 98).

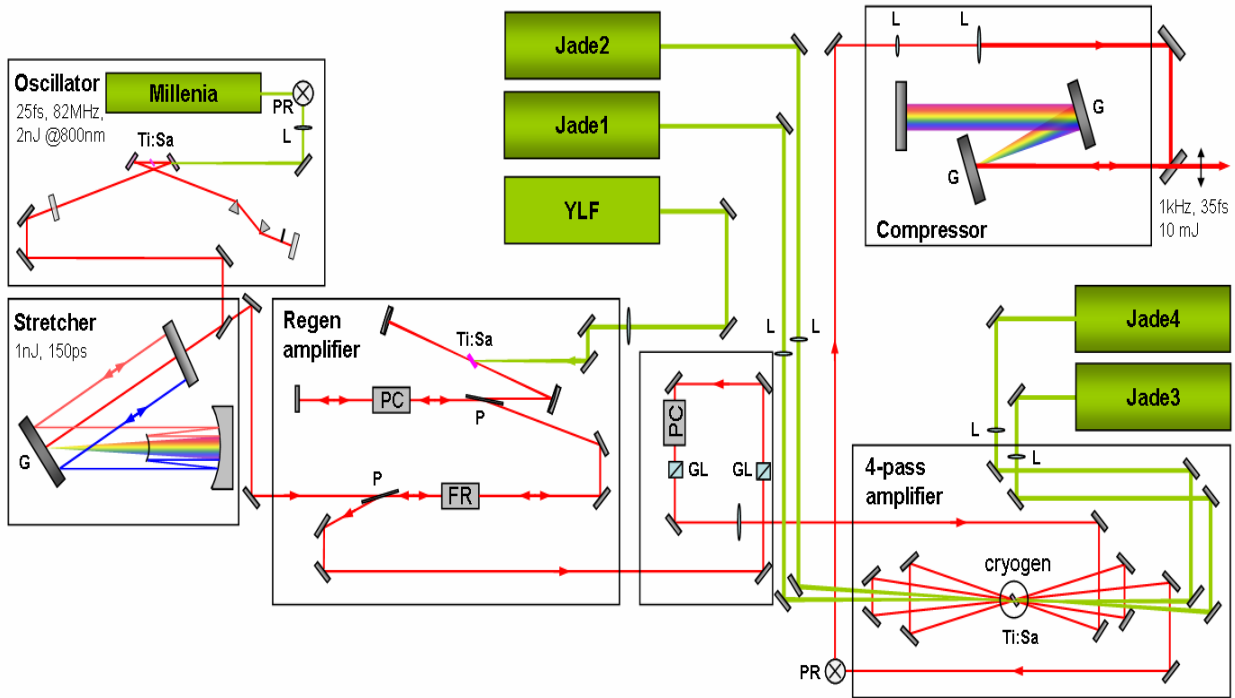


Figure 96 : La chaîne Laser 10mJ, 35 fs, 1 kHz

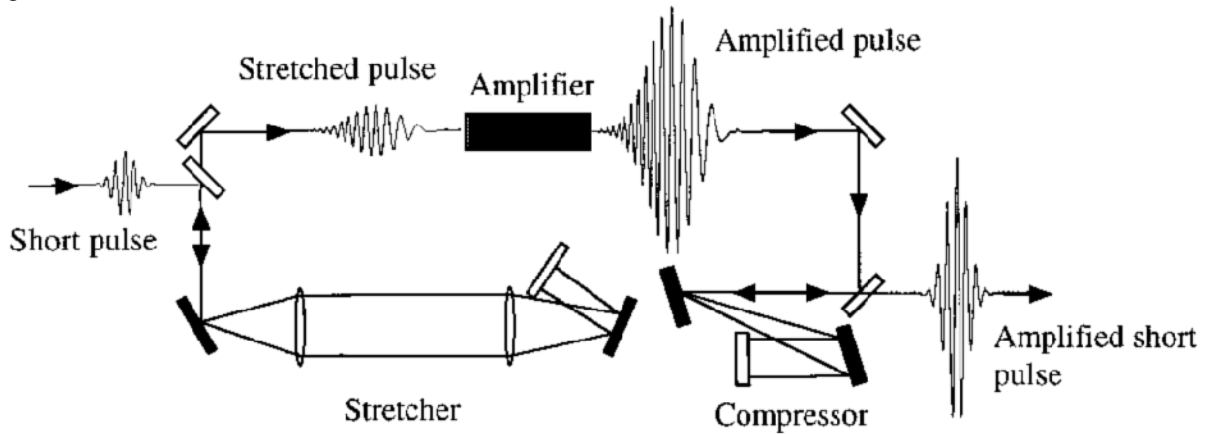
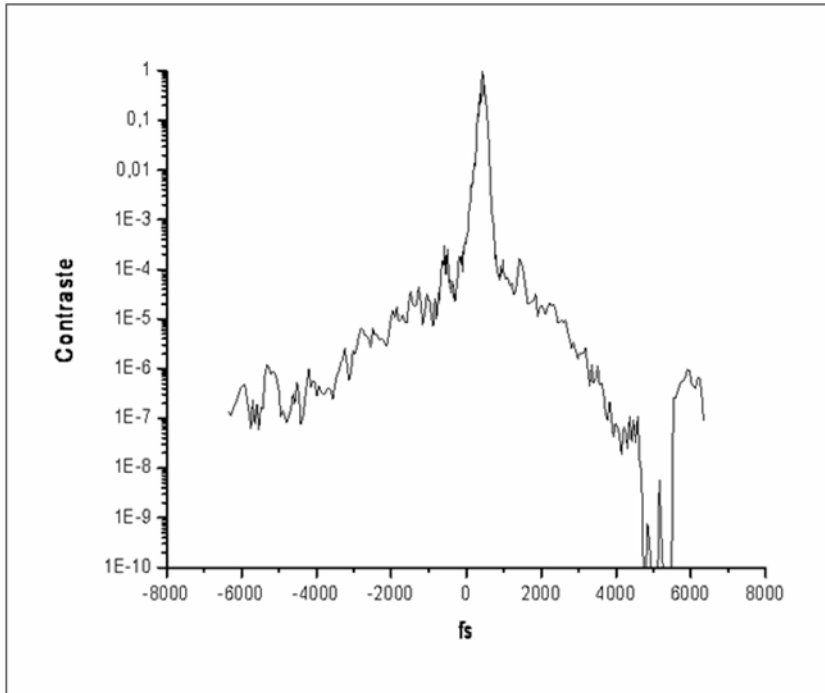


Figure 97 : SYSTEME D'AMPLIFICATION A DERIVE DE FREQUENCE TECHNIQUE CPA

Le système permet une amplification dans les milieux solides inférieure au seuil de dommages  
D. Strickland & G. Mourou, Optics communication Vol 56 1985





- Energie : 10 mJ
- Durée : 35 fs
- Puissance : ¼ TW
- Fréquence : 1 kHz
- Diamètre non focalisé : 30 mm

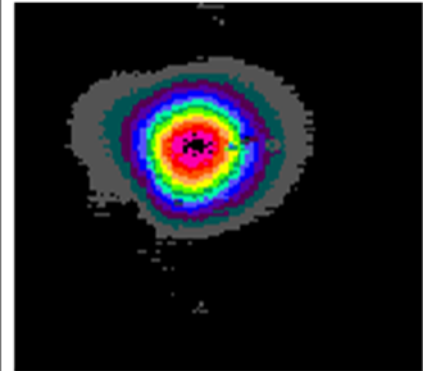


Figure 98 : Caractéristiques du faisceau Laser

Les échantillons de céruse testés furent les mêmes que ceux préalablement utilisés pour faire nos essais avec les lasers Nd :YAG et Er :YAG. Un impact d'une fluence de 0,2 J/cm<sup>2</sup> suffit à éliminer un spot de 0,2 mm de diamètre (Figure 99). La surface de la toile était couverte d'une couche d'encollage (probablement de la colle de peau) puis d'une couche de céruse (blanc de plomb et huile). L'action du faisceau est sélective et permet d'éliminer totalement la couche de céruse (Figure 100).

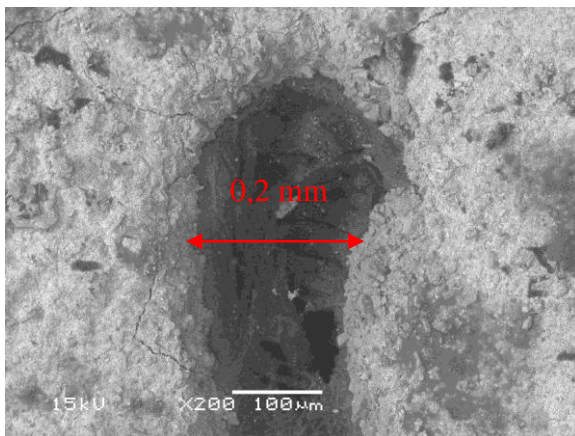


Figure 99 : élimination de céruse, 40 fs,  $\Phi$ : 200  $\mu$ m,  $\lambda$ : 800 nm, F~0,2 J/cm<sup>2</sup>

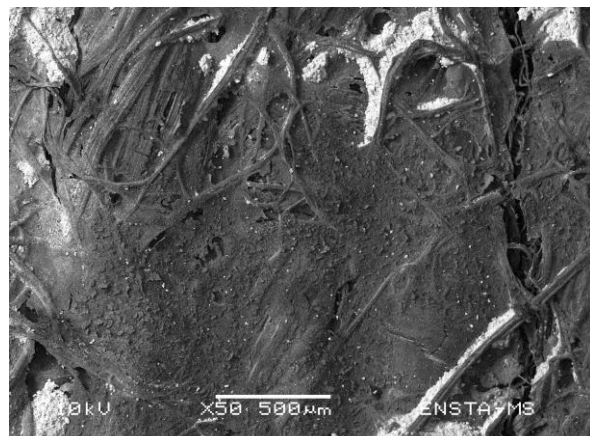


Figure 100 : élimination de céruse, 40 fs,  $\Phi$ : 200  $\mu$ m,  $\lambda$ : 800 nm, F~0,2 J/cm<sup>2</sup>

En augmentant légèrement la fluence,  $F \sim 0,25 \text{ J/cm}^2$ , la surface d'une toile couverte de colle de pâte (Figure 101) est totalement nettoyée (Figure 102). Notons qu'aucune des fibres des échantillons soumis à l'action du laser femtoseconde n'a subi de dommage.

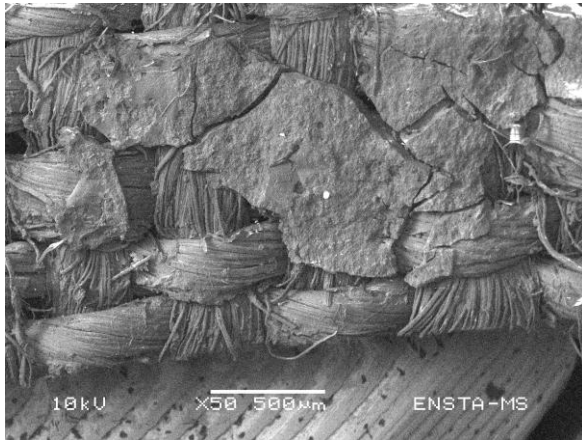


Figure 101 : couche de colle de pâte en imagerie MEB

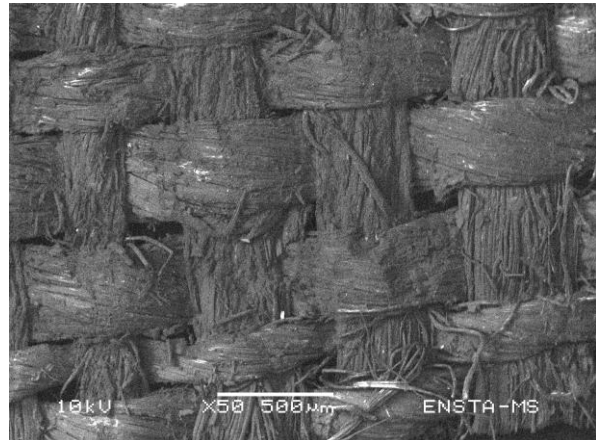


Figure 102 : élimination de colle de pâte, 40 fs,  $\Phi$ : 220  $\mu\text{m}$ ,  $\lambda$ : 800 nm,  $F = 0,25 \text{ J/cm}^2$

### Conclusion générale des premiers essais

La céruse était éliminée avec des longueurs d'ondes de 1064 nm et 800 nm, quant à la colle de pâte, il nous fallait employer les trois longueurs d'onde de 1064 nm, 532 nm ou 800 nm. Le PVAc, testé au Max Planck Institut, était éliminé avec un laser émettant dans les UV, soit une longueur d'onde de 248 nm, voire 193 nm. La longueur d'onde adaptée à chaque matériau était plus ou moins déterminée, il nous fallait affiner notre protocole, notamment en faisant varier la durée des pulses et réduire ainsi tout risque d'effet thermique. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Figure 103).

Matériaux ablatés	$\lambda$	F	$\tau$	Résultats
céruse	2940 nm	0,942 J/cm <sup>2</sup>	150 ns	non
céruse	1064 nm	0,67 J/cm <sup>2</sup>	8 ns	oui
céruse	800 nm	0,2 J/cm <sup>2</sup>	40 fs	oui
Colle de pâte	532 nm	0,67 J/cm <sup>2</sup>	8 ns	oui
Colle de pâte	800 nm	0,25 J/cm <sup>2</sup>	40 fs	oui
Colle de pâte	2940 nm	0,942 J/cm <sup>2</sup>	150 ns	non
Colles synthétiques	2940, 1064, 800, 532		40 fs, 8 ns, 150 ns	non

Figure 103 : tableau récapitulatif des premiers essais lasers

Par ailleurs, l'action des lasers a été comparée à des techniques innovantes basées sur l'emploi de microémulsions et de solutions micellaires.

### 1.3. Essais préliminaires avec les nanogels

Les premiers essais avec les nanogels furent réalisés en 2007 au CSGI. En collaboration avec l'équipe du Professeur Baglioni, 6 systèmes furent testés pour solubiliser la céruse, la colle de pâte et le PVAc. Les échantillons soumis à l'expérience étaient les mêmes que ceux employés pour tester les lasers Nd :YAG. La céruse avait vieilli naturellement pendant plus d'une cinquantaine d'années, la colle de pâte fut vieillie artificiellement ainsi que les deux échantillons de PVAc, l'un appliqué sur une couche colorée de PMMA par Simon Hantaï et l'autre, de la Mowilith DM5, appliqué directement sur une toile de lin.

Les systèmes testés étaient constitués de :

- 1) Un gel dit "physique" imbibé d'une **microémulsion**. La phase gel est constituée d'un dérivé cellulosique, de la méthyle cellulose. La phase active de la microémulsion (hydrophobe) était du p-xylène ; les surfactants, du SDS (sodium dodécyl sulfate) et du 1-PeOH comme co-surfactant. La microémulsion est dite « maigre », elle contient un faible pourcentage de principe actif « hydrophobe ».
- 2) Le même gel fut également imbibé d'une **solution micellaire**. La solution micellaire était constituée de propylène carbonate (PC) en guise de phase active ; de SDS et de 1-PeOH comme surfactant ou co-surfactant. Il s'agit d'un système aqueux qui contient un faible pourcentage de propylène carbonate.
- 3) Un gel physique aqueux dont la composition contient de l'alcool polyvinylique (PVAI) imbibé de pyrrolidone en tant que solvant.
- 4) Un gel physique aqueux de PVAI additionné d'un initiateur de réticulation, du borax. Le gel fut chargé de cyclohexanone.
- 5) Un gel chimique constitué d'un réseau d'acrylamide/bisacrylamide en solution aqueuse catalysé avec du persulfate et de la tétra méthyle éthylène diamine. Le gel fut chargé de la microémulsion du système 1.
- 6) Enfin, un gel chimique obtenu par catalyse d'acrylamide/bisacrylamide par de la tétra méthyle éthylène diamine puis chargé avec la solution micellaire du système 2.

## Tests sur la colle de pâte

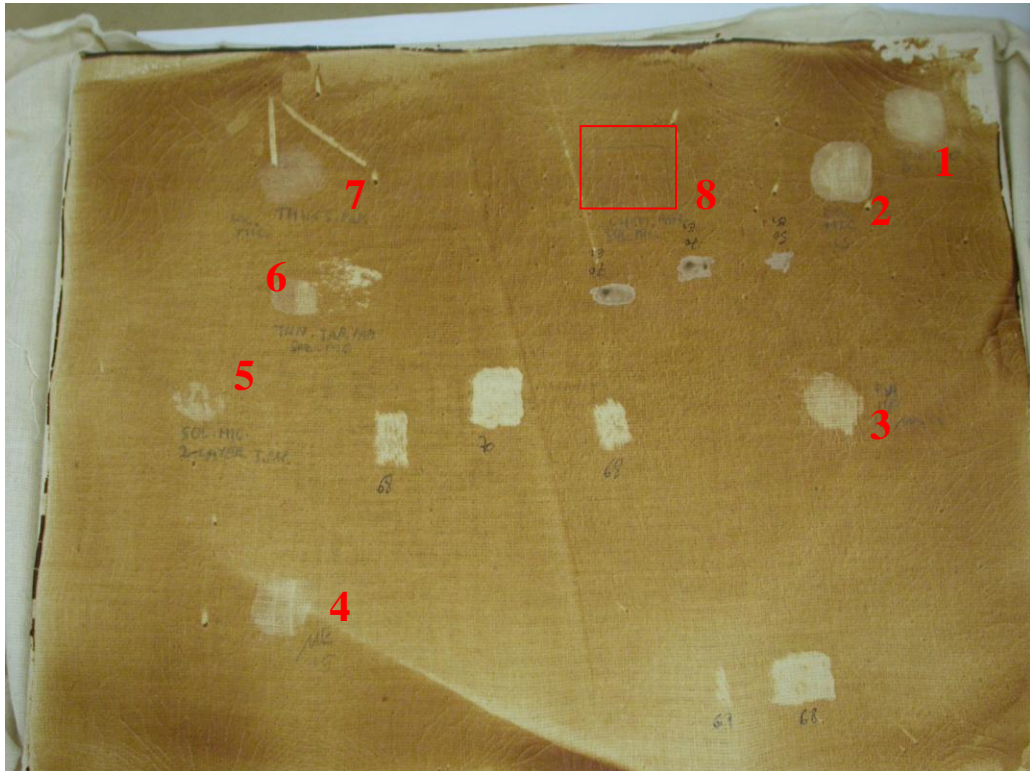


Figure 104 : Premiers tests avec les nanogels sur la colle de pâte

Après l'application du gel, la surface fut nettoyée avec un coton roulé sur bâtonnet, imbibé dans du white spirit. La surface était mouillée par la microémulsion grasse ou la solution micellaire aqueuse, ce qui indique que celle-ci a diffusé sur la surface de la colle de pâte.

### Description des zones tests (Figure 104)

1- Le système 2 a été appliqué 5 minutes puis 15 minutes après que le gel ait été changé.

2- Le système 2 a été appliqué 15 minutes.

Dans les deux cas, l'action du gel fut efficace mais nous obtinrent une solubilisation partielle de la colle de pâte. L'observation au microscope optique révéla le nettoyage de la surface des fibres de la toile, laissant apparaître des résidus de colle entre les interstices du tissage. Par ailleurs, l'analyse en micro FTIR mit en évidence la présence de résidus de gels sur les fibres. Nous avons alors une preuve que tout nettoyage réalisé avec une méthode traditionnelle telle que l'emploi de dérivés cellulosiques pour faire gonfler la colle avant de racler la surface de la toile, laisse des résidus emprisonnés entre les fibres constitutives des fils.

3- Le système 3 fut appliqué 15 minutes. La solubilisation fut encore moins efficace qu'avec le système 2 et les analyses en micro FTIR ont également révélé la présence de résidus.

- 4- Le système 1 fut appliqué 15 minutes. La solubilisation fut moins efficace et les résidus toujours présents.
- 5- Le système 2 fut appliqué 15 minutes mais cette fois, deux couches de papier japon furent intercalées entre le gel et la surface de la colle. L'objectif étant de solubiliser la colle sans laisser de résidus. La solubilisation s'est produite mais des résidus furent également décelés.
- 6- Le système 2 fut appliqué 15 minutes sur une couche de papier japon fin. La solubilisation s'est produite mais des résidus furent également décelés.
- 7- Le système 2 fut appliqué 15 minutes sur une couche de papier japon épais. La solubilisation fut faible mais aucun résidu ne fut décelé.
- 8- Enfin, le système 6 fut appliqué sur une couche de papier japon fin. Une légère solubilisation fut observée et aucun résidu décelé en micro FTIR.

#### Conclusion :

La solubilisation de la colle de pâte est efficace lorsque les gels de cellulose sont appliqués sur sa surface, les propriétés « mouillantes » du gel sont bonnes mais des résidus ont été identifiés malgré un rinçage poussé. Les gels chimiques ne possèdent pas de bonnes propriétés mouillantes, phénomène à mettre en relation avec la consistance solide du gel. En revanche, aucun résidu n'a été laissé sur la surface de la zone traitée.

#### Tests sur la cêruse (Figure 105)

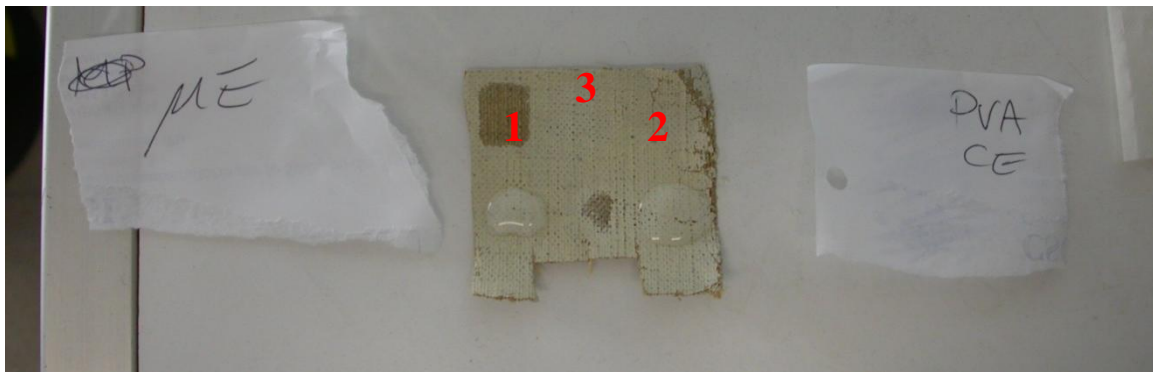


Figure 105 : Premiers tests avec les nanogels sur la cêruse

- 1- Système 1 appliqué directement sur la surface pendant 15 minutes
- 2- Système 2 appliqué pendant 15 minutes. Dans les deux cas, aucune action n'a été observée.
- 3- Système 3 appliqué pendant 15 minutes. La solubilisation est bonne mais des résidus sont encore présents sur la surface de la toile.



Tests réalisés sur un échantillon de toile peinte par Simon Hantai (Figure 106)

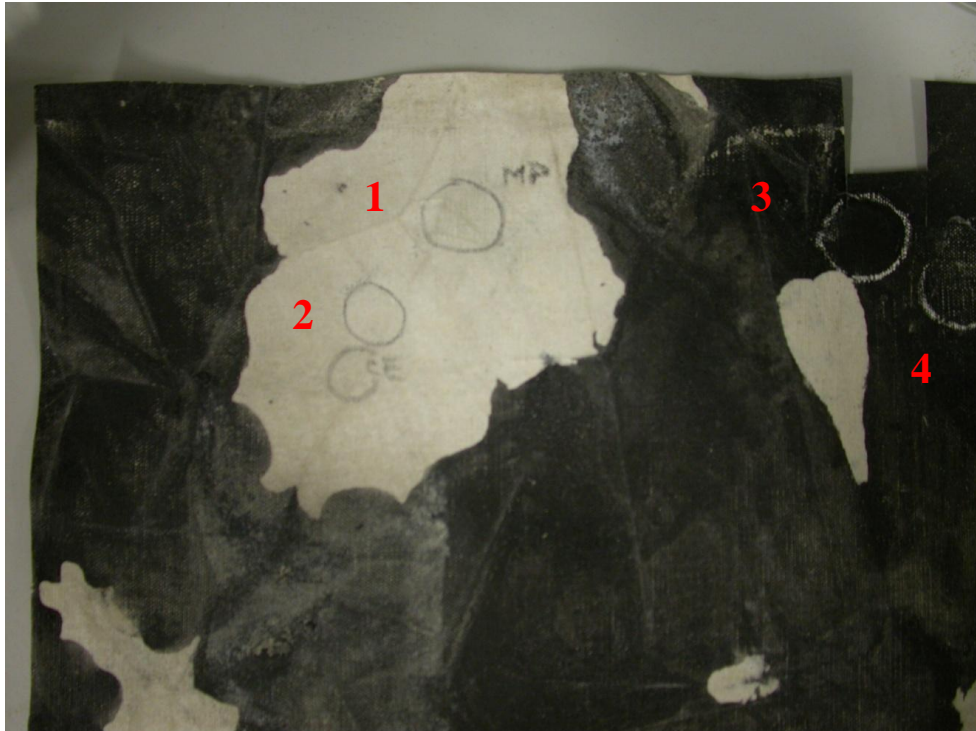


Figure 106 : premiers tests avec les nanogels sur le PVAc

Quatre systèmes ont servi de test sur un objet réel : une toile peinte par Simon Hantai, recouverte de PVAc (Figures 106 et 107)

- 1- Système 3 appliqué pendant 15 minutes. Le PVAc est solubilisé tout comme le liant acrylique sous-jacent. Par ailleurs, des résidus de gel ont été identifiés.
- 2- Système 4 appliqué pendant 15 minutes. Le PVAc et le liant acrylique ont été solubilisés. Des résidus restent à la surface de la zone traitée.
- 3- Système 2 appliqué pendant 20 minutes, directement sur la surface. Le PVAc et une partie du liant acrylique ont été solubilisés mais des résidus de gel subsistent.
- 4- Système 1 appliqué pendant 20 minutes, directement sur la surface. Le PVAc et le liant acrylique ont été solubilisés. Des résidus restent à la surface de la zone traitée.

Tous les systèmes testés pour solubiliser le PVAc furent efficaces mais nous n'avons pu solubiliser sélectivement le PVAc et laisser l'acrylique sur la surface de la toile. D'autres systèmes devaient être développés : la microémulsion et la solution micellaire

## Seconde série de tests effectués sur la toile peinte par Simon Hantai

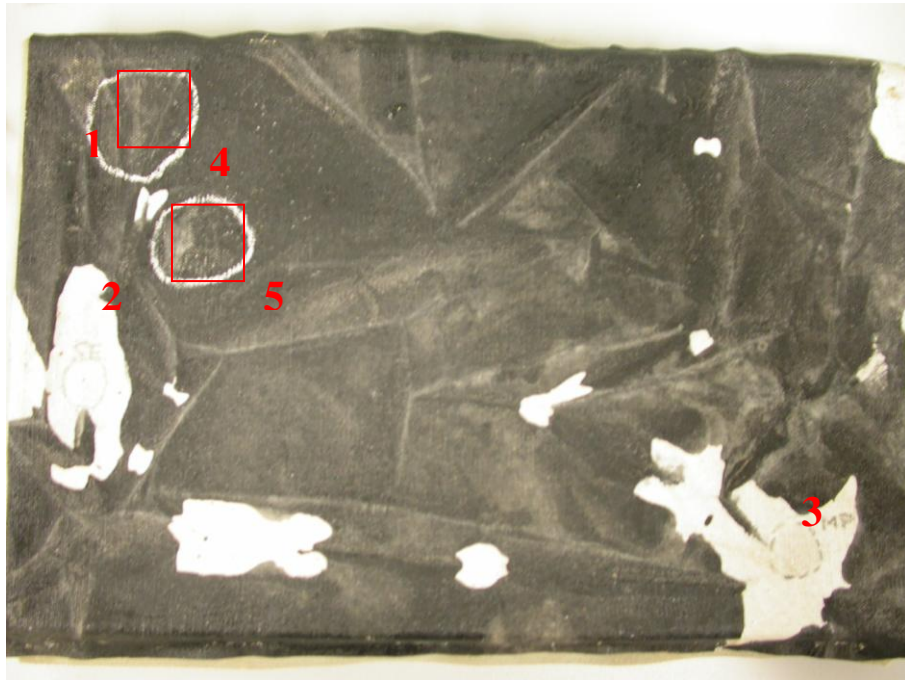


Figure 107 : localisation des essais réalisés pour les essais avec les nanogels

Cinq autres systèmes furent évalués (Figure 107).

- 1- Système 2 appliqué 20 minutes, directement sur la surface. Le PVAc et une partie du liant acrylique ont été solubilisés mais des résidus de gel subsistent.
- 2- Système 1 appliqué pendant 20 minutes, directement sur la surface. Le PVAc et une partie du liant acrylique ont été solubilisés mais des résidus de gel subsistent.
- 3- Système 3 appliqué directement sur la surface pendant 15 minutes. Le PVAc et une partie du liant acrylique ont été solubilisés mais des résidus de gel subsistent.
- 4- Système 6 appliqué 15 minutes sur une feuille de papier japon. Les analyses FTIR n'ont révélé aucun résidu mais la solubilisation était quasi inexistante.
- 5- Système 5 appliqué pendant 15 minutes sur une feuille de papier japon fin. Les analyses FTIR n'ont révélé aucun résidu mais la solubilisation était quasi inexistante.

Les gels chimiques ont, comme précédemment, montré des propriétés de mouillabilité insuffisantes mais ils ne laissent aucun résidu sur la surface. Le système qui permettrait de solubiliser sélectivement le PVAc n'a pas encore été déterminé.

## Tests sur une couche de PVAc appliqué directement sur une toile de lin (Figure 108)

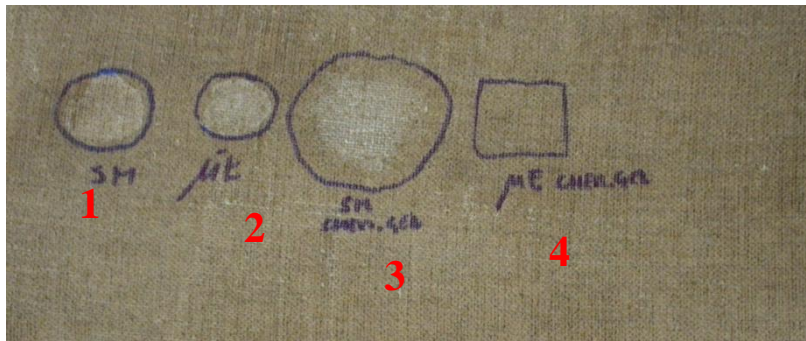


Figure 108 : localisation des essais avec les nanogels sur du PVAc appliqué sur une toile

Trois systèmes furent testés sur une toile de lin imprégnée de PVAc (Figure 108).

- 1- Application du système 2, directement sur la surface pendant 30 min.
- 2- Application du système 2, directement sur la surface pendant 30 min.
- 3- Application du système 6 sur une feuille de papier japon intermédiaire pendant 15 minutes
- 4- Application du système 5 sur une feuille de papier japon intermédiaire pendant 15 minutes

Les quatre tests furent convainquants, le PVAc a été correctement solubilisé et aucun résidu de gel ou de PVAc ne fut détecté sur la surface de la toile pour les tests 5 et 6.

A l'issue des premiers tests réalisés avec les microémulsions et les solutions micellaires incorporées dans les nanogels, nous devons poursuivre la recherche pour améliorer les systèmes. Les systèmes constitués de gel cellulosique laissent des résidus sur la surface de la zone solubilisée, même lorsqu'une feuille de papier japon a été intercalée. Ces gels ne feront donc l'objet d'aucune investigation ultérieure. Les gels de PVAI offrent des résultats probants mais des résidus sont également détectés, nous ne poursuivrons pas leur étude.

En revanche, les nanogels (acrylamide/bisacrylamide) ne laissent aucun résidu. Lorsqu'ils sont incorporés de microémulsion, ils solubilisent le PVAc et l'acrylique ; incorporés de solution micellaire, ils solubilisent la colle de pâte, le PVAc et l'acrylique. Le résultat de la solubilisation n'étant pas parfait, il est nécessaire de poursuivre la recherche avec les systèmes 5 et 6 afin de solubiliser les colles de rentoilage ou de doublage qui sont composées de colle de pâte, de résine acrylique ou de PVAc (Figure 109). La poursuite des essais fera l'objet d'une seconde série d'expérimentations.



	Colle de pâte		Céruse		PVAc sur PMMA		PVAc sur toile	
<b>μémulsion/gel cellulosique</b>				0	R	SSS	R	SSS
<b>Solution micellaire/gel cellulosique</b>	R	SSS		0	R	SSS	R	SSS
<b>Pyrolidone/gel PVAI</b>	R	SSS	R	SSS			R	SSS
<b>Cyclohexanone/gel PVAI</b>							R	SSS
<b>μémulsion/nanogel</b>					0	SSS	0	S
<b>Solution micellaire/nanogel</b>	0	S			0	SSS	0	S

Figure 109 : tableau récapitulatif des premières expérimentations avec les nanogels. R signifie « Résidus » et S « solubilisation ».

## 2. Deuxième série d'expérimentations

Les premiers essais ont permis d'émettre des hypothèses sur l'interaction laser/matière. Chaque colle présente un spectre d'absorption qui lui est propre, elle absorbe à une certaine longueur d'onde. En conséquence, chaque colle devait être ablatée avec une longueur d'onde qu'elle était susceptible d'absorber. Par ailleurs, la durée du pulse et l'énergie projetée par pulse (la fluence) devaient être appropriées à l'épaisseur de la colle ou à son degré de polymérisation, sans que les matériaux originaux, ni les fibres de la toile, ne soient altérés par le faisceau. Nous devions réaliser des expériences sur chaque colle avec des lasers de différentes longueurs d'ondes et en faisant varier certains paramètres comme la fluence ou la durée du pulse. La deuxième phase d'expérimentation fut menée à l'Institut des Structures Electroniques et des Lasers (IESL), à la Fondation pour la Recherche et la Technologie Hellas (FORTH) dirigé par Costas FOTAKIS à Héraklion en Crète, Grèce. Plusieurs séries d'expérimentations furent menées à FORTH, en collaboration avec Costas Fotakis et Vivi Pouli.

### Expérimentations au FORTH

De petits carrés de 4 x 4 cm de chaque colle furent montés sur un porte échantillon en carton blanc. Placé devant la tête du laser à une distance paramétrée, l'échantillon était déplacé latéralement. Cinq lasers (Figure 110) furent alors testés sur chaque adhésif vieilli artificiellement selon le protocole défini préalablement (Cf. p 116) : la colle de pâte (Figures 111 à 122), la céruse (Figures 124 à 131), la Beva® film (Figures 133 à 142), les Mowilith® DMC2 (Figures 144 à 152) et DM5 (Figures 154 à 163) ainsi que le Plexisol P550 (Figures 165 à 174) et le Plectol® B500 (Figures 176 à 184).

Laser	Modèle	Caractéristiques
Excimer KrF		248 nm - 500 fs
Nd:YAG	EKSPLA SL312M	355 nm - 150 ps
Nd:YAG	Palladio	532nm - 20 ns
Excimer ArF	Compex	193nm - few ns
Excimer KrF	LPX	248nm - 35 ns

Figure 110 : récapitulatif des lasers testés au FORTH

**Les résultats sont présentés ci-après sous forme de clichés photographiques**

**a) Elimination de la colle de pâte**

**- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda$  : 193 nm,  $\tau$  de quelques ns**

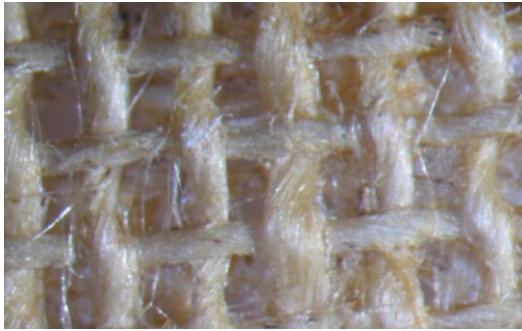


Figure 111 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 193 nm,  $F$  : 1,7 J/cm<sup>2</sup>. 40 pulses, Ablation <sup>-</sup>

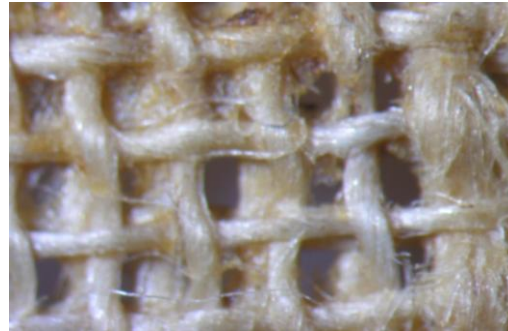


Figure 112 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 193 nm,  $F$  : 2,5 J/cm<sup>2</sup>. 40 pulses, Ablation <sup>-</sup>

**- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs**



Figure 113 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F$  = 1,12 J/cm<sup>2</sup>. 10 and 40 pulses, Ablation <sup>+</sup>



Figure 114 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F$  = 2,6 J/cm<sup>2</sup>. 10 and 40 pulses, Ablation <sup>+</sup>

**- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm,  $\tau$  = 35 ns**



Figure 115 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F$  = 1,78 J/cm<sup>2</sup>. 10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

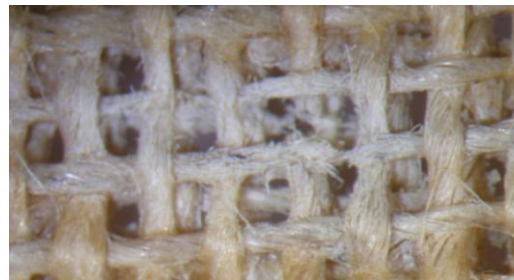


Figure 116 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F$  = 1,78 J/cm<sup>2</sup>. 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

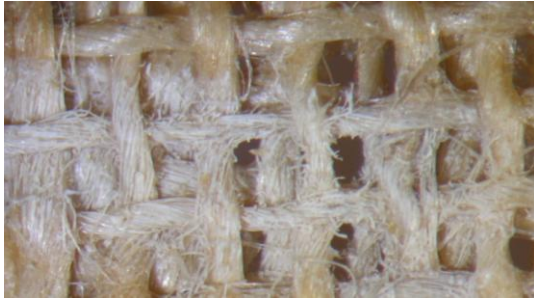


Figure 117 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,49 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues



Figure 118 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,49 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

**- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau = 150 \text{ ps}$**

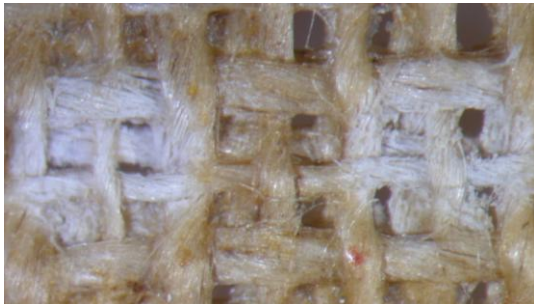


Figure 119 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .40 et 10 pulses, Ablation <sup>++</sup>

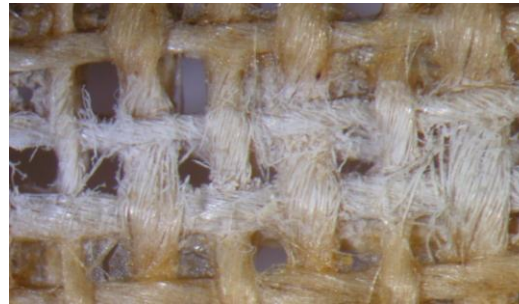


Figure 120 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ . 5 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

**- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau = 20 \text{ ns}$**



Figure 121 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ , 5 pulses, Ablation <sup>+++</sup>



Figure 122 : élimination de la colle de pâte,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ , 5pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

L'élimination de la colle de pâte avec le laser Excimer ArF, ( $\lambda$  : 193 nm) est faible mais meilleure avec l'Excimer femtoseconde, notamment lorsque la fluence atteint  $2,6 \text{ J/cm}^2$  ce qui est une valeur relativement importante. Les résultats ont été récapitulés dans un tableau présenté ci-après (Figure 123).

Les résultats expérimentaux satisfaisants sont donc :

- Excimer KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 35 \text{ ns}$ ,  $F = 1.78 \text{ J/cm}^2$ )
- Palladio Nd :YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 20 \text{ ns}$ ,  $F = 1.87 \text{ J/cm}^2$ )
- laser femtoseconde ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau = 40 \text{ fs}$ ,  $F = 0.25 \text{ J/cm}^2$ )



$\lambda$ nm	$\tau$	F J/cm <sup>2</sup>	Résultat
193	25 ns	1,7	Faible ablation
		2,5	Faible ablation
248	500 fs	0,595	Ablation +
		1,12	Ablation +
		2,6	Ablation ++
248	35 ns	1,78	Ablation +++
		2,49	Ablation + Fibres rompues
355	150 ps	2	Ablation ++
		3,2	Ablation + Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Ablation ++
532	20 ns	1,87	Ablation +++
		3,15	Ablation + Fibres rompues
800	40 fs	0,25	Ablation +++
2940	150 ns	0,955	Résultat destructeur

Figure 123 : récapitulatif des résultats obtenus sur la colle de pâte

## b) Elimination de la cêruse

- avec le laser Excimer ArF ,  $\lambda$ :193 nm,  $\tau$  = quelques ns



Figure 124 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 193 nm, 1,7 J/cm<sup>2</sup>, 40 pulses, aucun effet



Figure 125 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 193 nm, 2,5 J/cm<sup>2</sup>, 40 pulses, aucun effet

- avec les lasers Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs et 35 ns

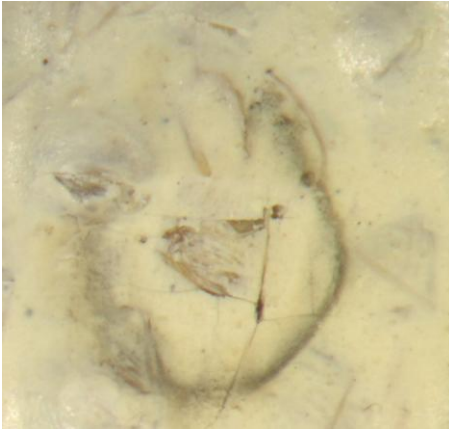


Figure 126 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 248 nm, 1,12 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, 500 fs, aucun effet

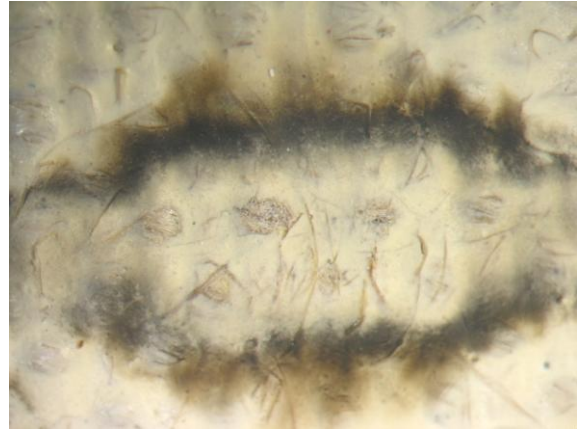


Figure 127 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 248 nm, 2,6 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, 35 ns, aucun effet

- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau$  = 150 ps

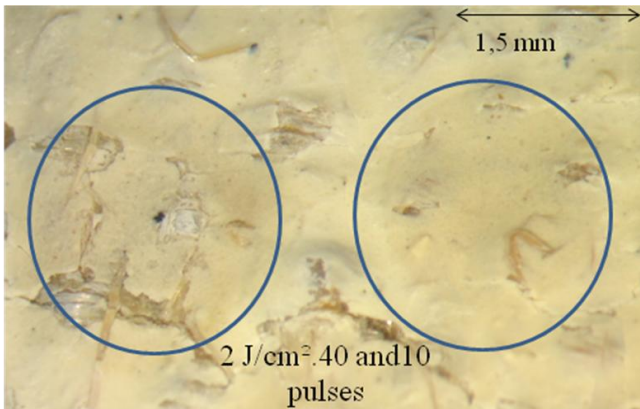


Figure 128 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 355 nm, aucun effet

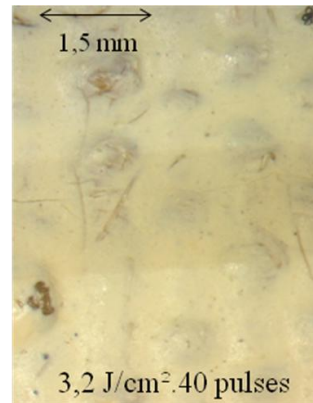


Figure 129 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 355 nm, aucun effet

- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau$  = 20 ns



Figure 130 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 532 nm, F = 1,87 J/cm<sup>2</sup>.5 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

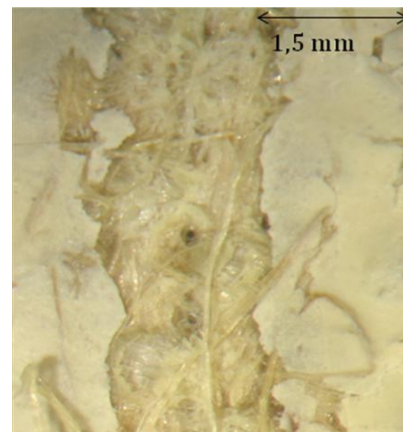


Figure 131 : élimination de la cêruse,  $\lambda$  : 532 nm, F = 3,15 J/cm<sup>2</sup>.5 pulses, Ablation <sup>++</sup>

La synthèse des résultats est présentée ci-après (Figure 132).

$\lambda$	$\tau$	Fluence F	Qualité du résultat
193 nm	Quelques ns	1.7 et 2.5 J/cm <sup>2</sup>	Aucun résultat
248 nm	500 fs et 35 ns	1.12 et 2.6 J/cm <sup>2</sup>	Aucun résultat
355 nm	150 ps	2 et 3.2 J/cm <sup>2</sup>	Aucun résultat
532 nm	20ns	1,87 J/cm <sup>2</sup>	Ablation +++

Figure 132 : récapitulatif des résultats efficaces

### c) Elimination de la Beva® film

- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda$  : 193 nm,  $\tau$  de quelques ns



Figure 133 : élimination de la Beva®,  $\lambda$  : 193 nm, F = 1,7 J/cm<sup>2</sup>.10 pulses, Ablation <sup>+</sup>

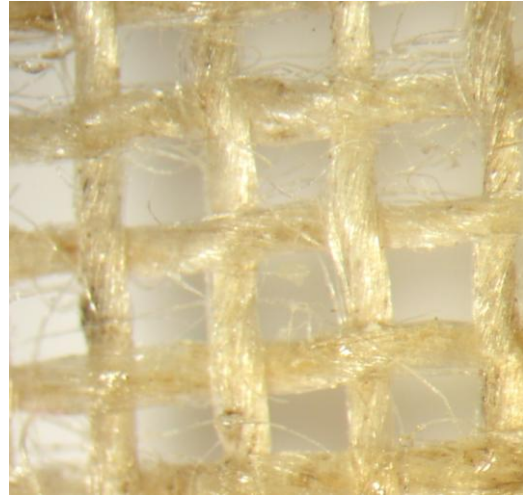


Figure 134 : élimination de la Beva®,  $\lambda$  : 193 nm, F = 2,5 J/cm<sup>2</sup>.10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs

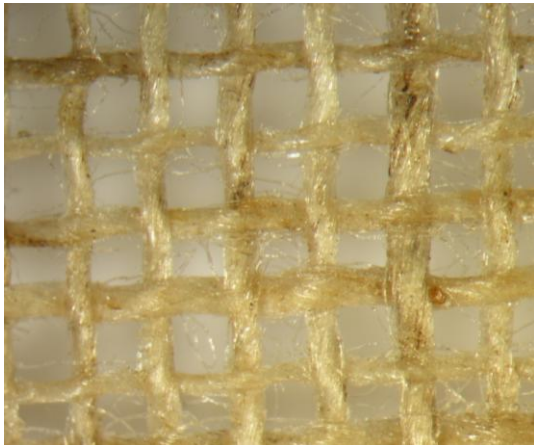


Figure 135 : élimination de la Beva®,  $\lambda$  : 248 nm, F = 1,12 J/cm<sup>2</sup>.10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

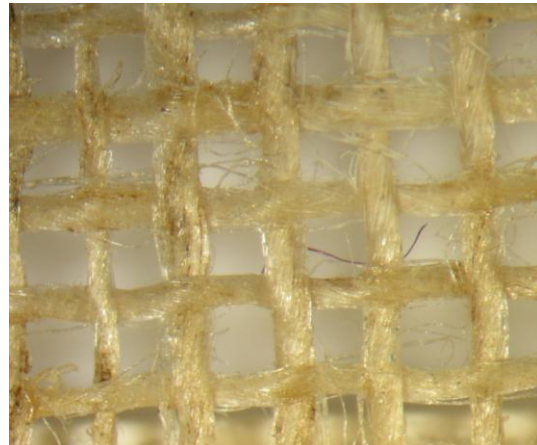


Figure 136 : élimination de la Beva®,  $\lambda$  : 248 nm, F = 1,12 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>



- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda : 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 35 \text{ ns}$

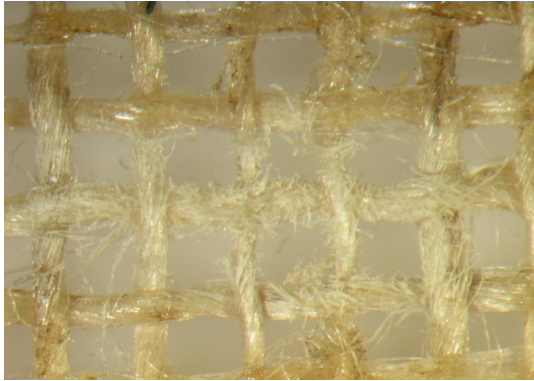


Figure 137 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 248 \text{ nm}$ ,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

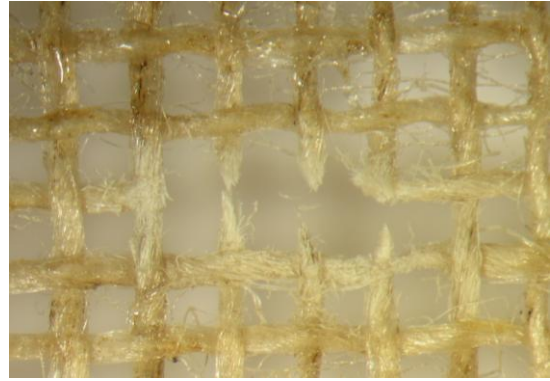


Figure 138 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 248 \text{ nm}$ ,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda : 355 \text{ nm}$ ,  $\tau = 150 \text{ ps}$

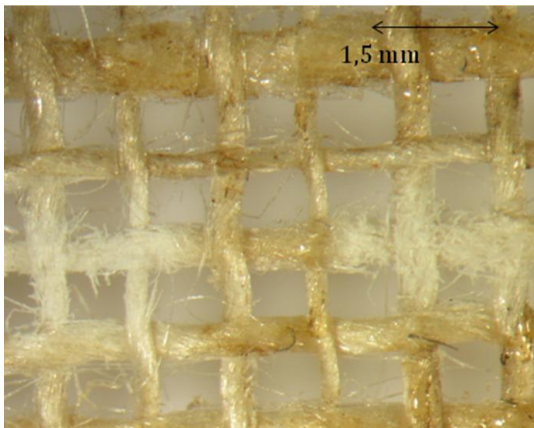


Figure 139 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 355 \text{ nm}$ ,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .10 and 40 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

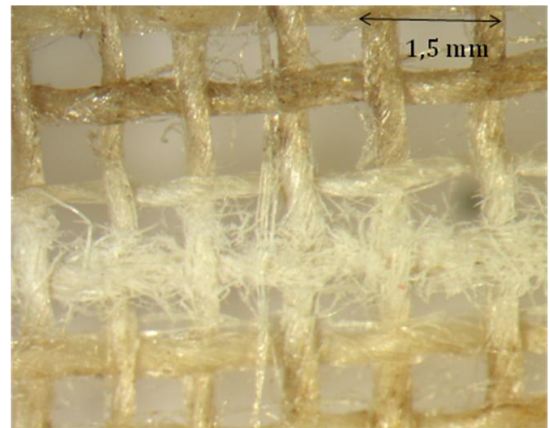


Figure 140 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 355 \text{ nm}$ ,  $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ . 2 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda : 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 20 \text{ ns}$

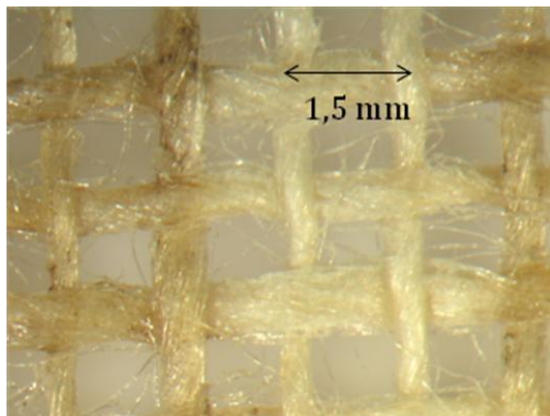


Figure 141 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 532 \text{ nm}$ ,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation <sup>+++</sup>, décoloration des fibres

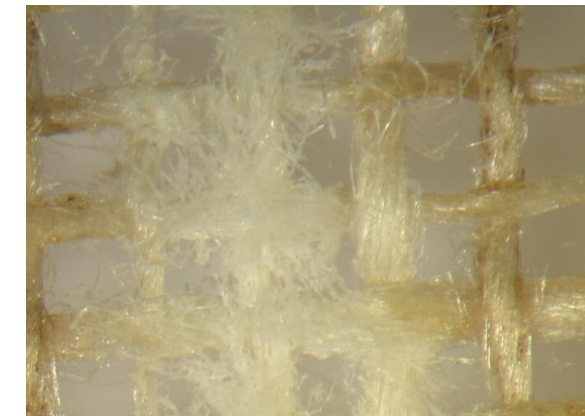


Figure 142 : élimination de la Beva®,  $\lambda : 532 \text{ nm}$ ,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues et décoloration des fibres

La synthèse des résultats est présentée ci-après (Figure 143).

Les résultats expérimentaux satisfaisants sont donc :

- Excimer ArF ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ,  $\tau = 25 \text{ ns}$ ,  $F = 2.5 \text{ J/cm}^2$ )



- Excimer KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 500 \text{ fs}$ ,  $F = 1.12 \text{ J/cm}^2$ )

- Excimer KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 500 \text{ fs}$ ,  $F = 2.6 \text{ J/cm}^2$ )

$\lambda \text{ nm}$	$\tau$	$F \text{ J/cm}^2$	Result
193	25 ns	1,7	Ablation ++
		2,5	Ablation +++
248	500 fs	0,595	Pas d'ablation
		1,12	Ablation +++
		2,6	Ablation +++
248	35 ns	1,78	Ablation + Fibres rompues
		2,49	Ablation + Fibres rompues
355	150 ns	2	Ablation + Fibres rompues
		3,2	Ablation + Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Ablation ++
532	20 ns	1,87	Ablation +++ Décoloration de la cellulose
		3,15	Ablation + Fibers broken
800	40 fs	0,25	Aucune action
2940	150 ns	0,955	Aucune action

Figure 143 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Beva® film

#### d) Elimination de la Mowilith® DMC2

- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda : 193 \text{ nm}$ ,  $\tau$  de quelques ns

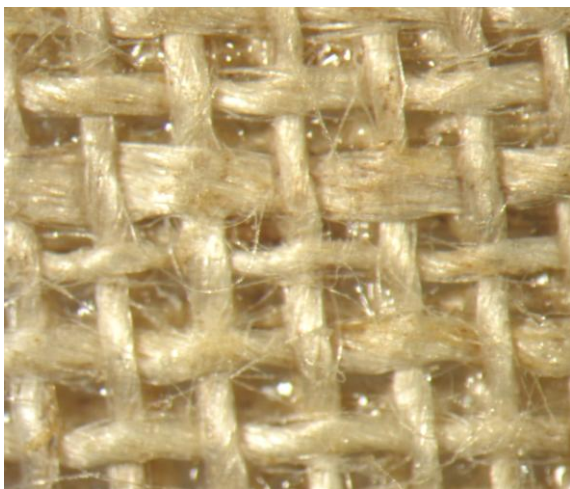


Figure 144 : F = élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda : 193 \text{ nm}$ ,  $1,7 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation +++



Figure 145 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda : 193 \text{ nm}$ ,  $2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation +++

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs

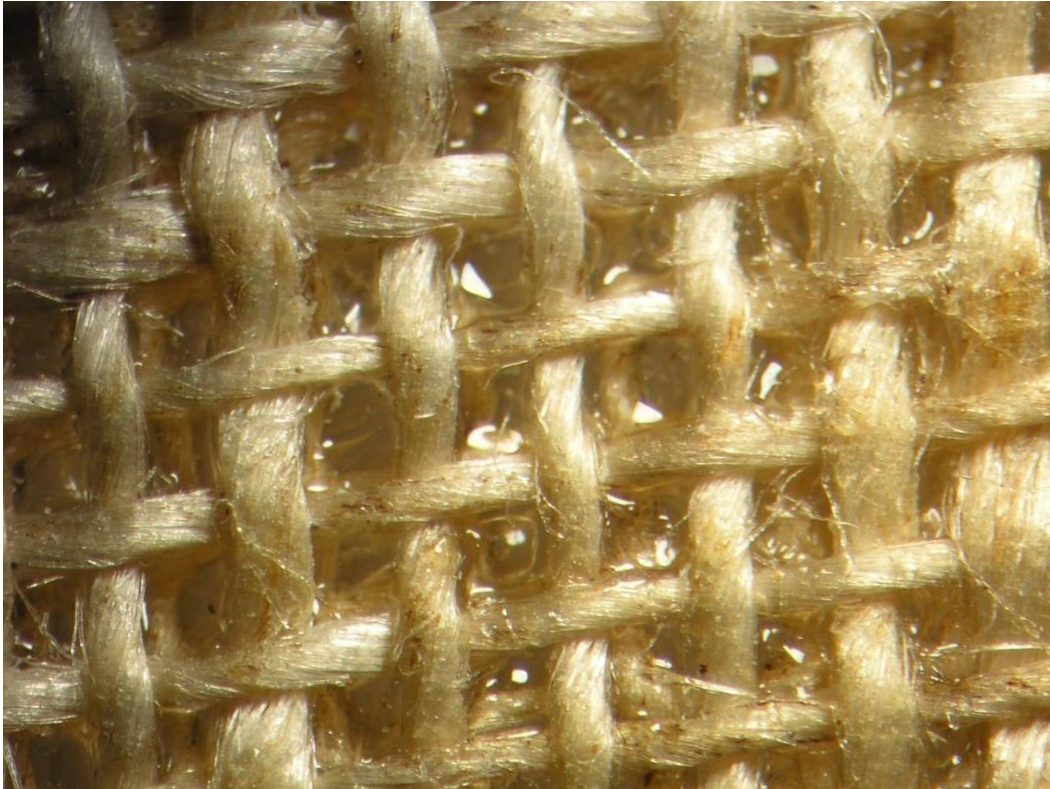


Figure 146 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm,  $\tau = 35 \text{ ns}$

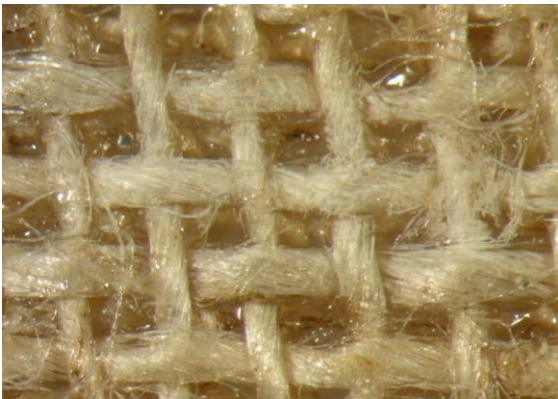


Figure 147 : F = élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 248 nm,  $1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>++</sup>, fibres rompues

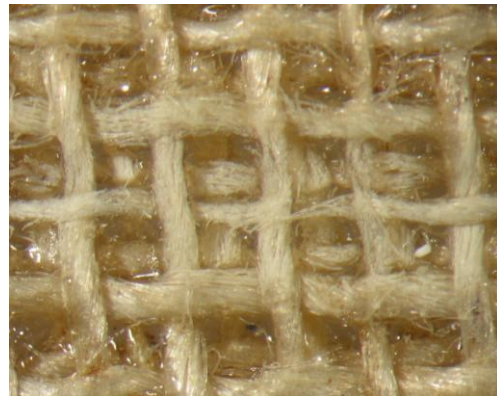


Figure 148 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>++</sup>, fibres rompues



- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau$  = 150 ps

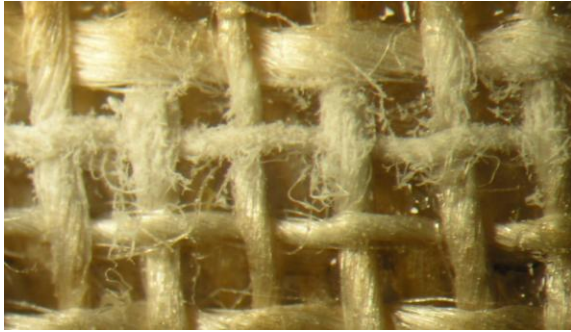


Figure 149 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation<sup>+</sup>, fibres rompues

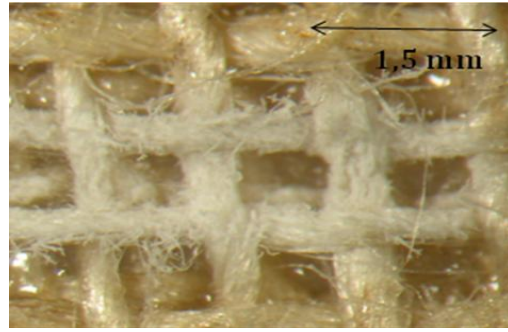


Figure 150 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation<sup>+</sup>, fibres rompues

- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau$  = 20 ns

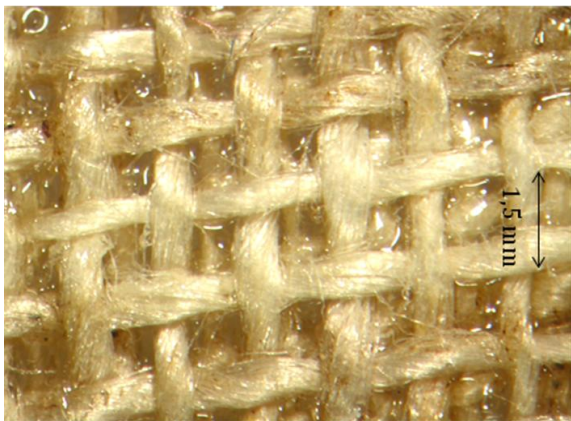


Figure 151 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres

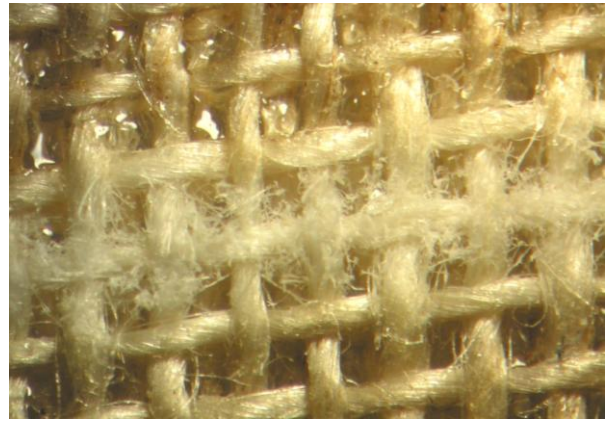


Figure 152 : élimination de la Mowilith® DMC2,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses Ablation<sup>+</sup>, fibres rompues

Les résultats ont été récapitulés dans un tableau présenté ci-après (Figure 153).

$\lambda$ nm	$\tau$	F J/cm <sup>2</sup>	Résultat
193	25 ns	1,7	Ablation +++
		2,5	Ablation +++
248	500 fs	0,595	Pas d'ablation
		1,12	Ablation +++
		2,6	Ablation ++
248	35 ns	1,78	Ablation +++ Fibres rompues
		2,49	Ablation ++ Fibres rompues
355	150 ps	2	Ablation + Fibres rompues
		3,2	Ablation + Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Aucune action
532	20 ns	1,87	Décoloration
		3,15	Ablation + Fibres rompues
800	40 fs	0,25	Aucune action
2940	150 ns	0,955	Aucune action

Figure 153 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Mowilith® DMC2

### e) Elimination de la Mowilith® DM5

- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda$  : 193 nm,  $\tau$  de quelques ns



Figure 154 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 193 nm, F = 1,7 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, aucun effet

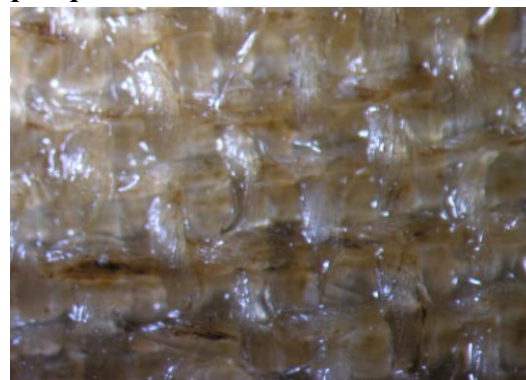


Figure 155 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 193 nm, F = 2,5 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, aucun effet



- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs

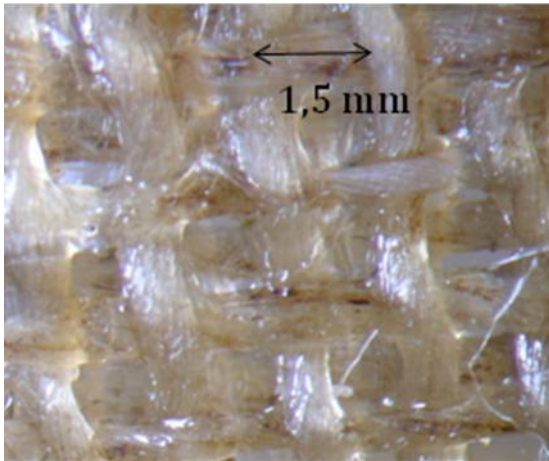


Figure 156 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>



Figure 157 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm,  $\tau = 35 \text{ ns}$

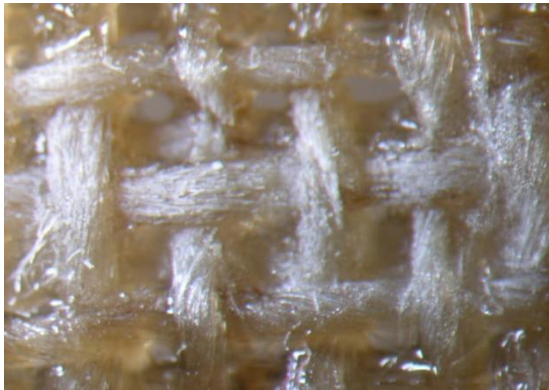


Figure 158 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>++</sup>



Figure 159 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau = 150 \text{ ps}$



Figure 160 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .40 et 10 pulses, Ablation <sup>++</sup>

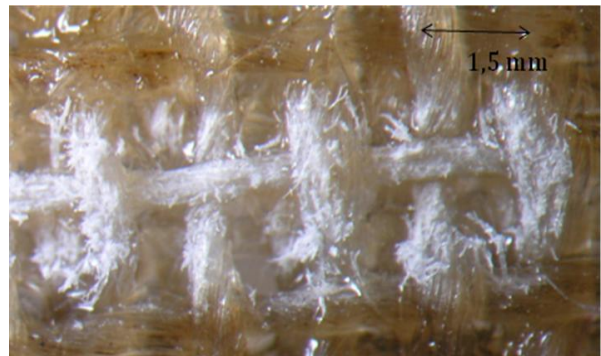


Figure 161 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation <sup>+</sup>, fibres rompues

- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau$  = 20 ns



Figure 162 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2 \cdot 5 \text{ pulses}$ , décoloration des fibres



Figure 163 : élimination de la Mowilith® DM5,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2 \cdot 5 \text{ pulses}$ , décoloration des fibres

La synthèse des résultats est présentée ci-après (Figure 164).

Un seul système est satisfaisant : l'Excimer FrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 35 \text{ ns}$ ,  $F = 2.5 \text{ J/cm}^2$ ).

$\lambda \text{ nm}$	$\tau$	$F \text{ J/cm}^2$	Résultat
193	25 ns	1,7	Aucune action
		2,5	Aucune action
248	500 fs	0,595	Aucune action
		1,12	Ablation ++
		2,6	Ablation ++
248	35 ns	1,78	Ablation ++
		2,49	Ablation +++
355	150 ps	2	Ablation ++
		3,2	Ablation + Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Aucune action
532	20 ns	1,87	Décoloration
		3,15	Décoloration Fibres rompues
800	40 fs	0,25	Aucune action
2940	150 ns	0,955	Aucune action

Figure 164 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Mowilith® DM5



### f) Elimination du Plexisol® P550

- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda$  : 193 nm,  $\tau$  de quelques ns

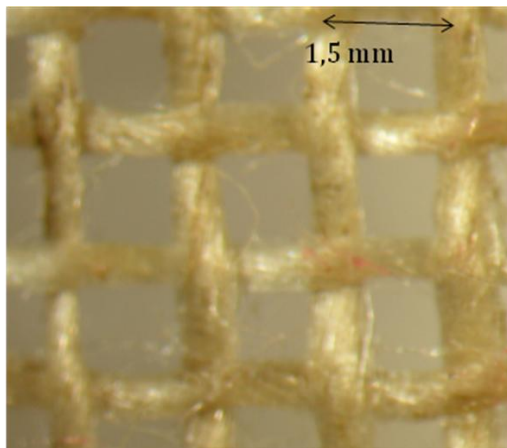


Figure 165 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 193 nm,  $F = 1,7 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, aucun effet

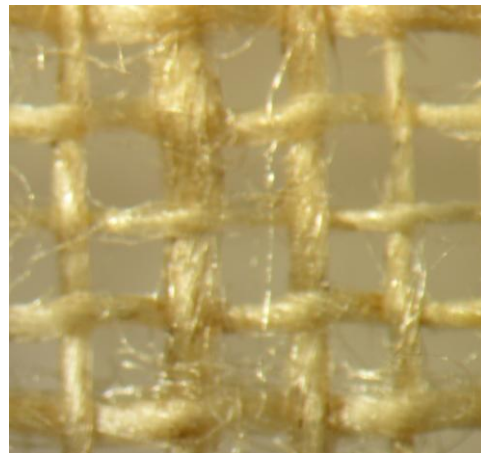


Figure 166 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 193 nm,  $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, aucun effet

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs

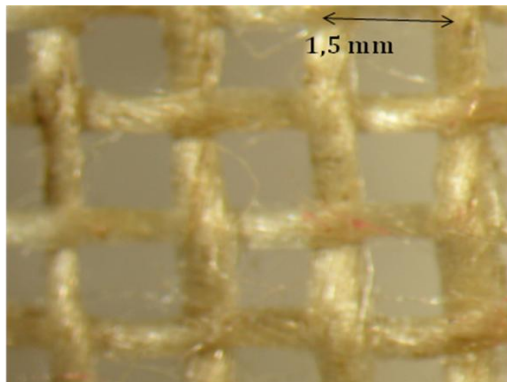


Figure 167 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation<sup>+++</sup>

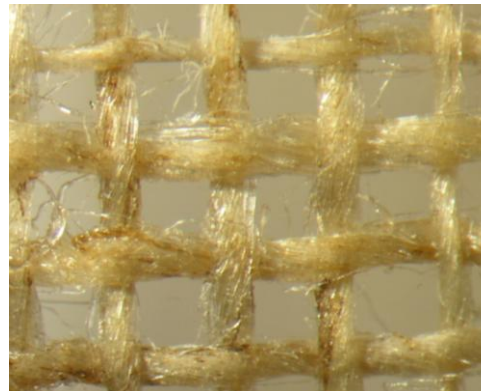


Figure 168 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,6 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation<sup>+++</sup>

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm,  $\tau = 35 \text{ ns}$

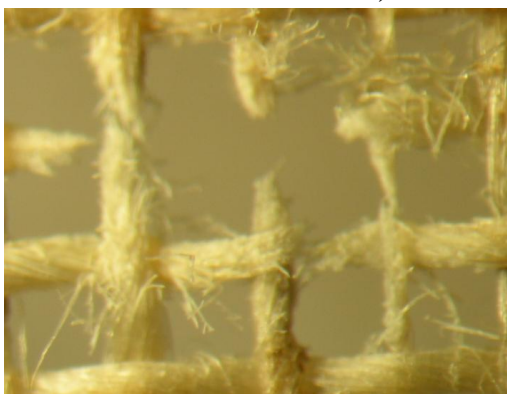


Figure 169 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, fibres rompues

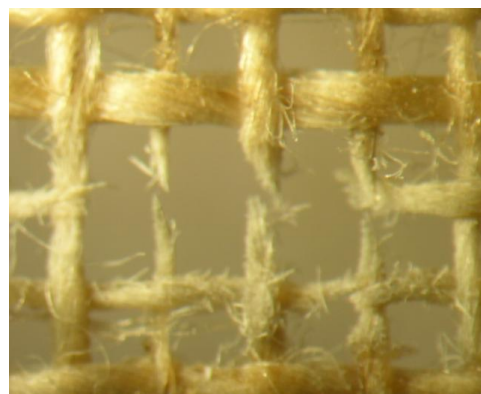


Figure 170 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, fibres rompues

**- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau$  = 150 ps**

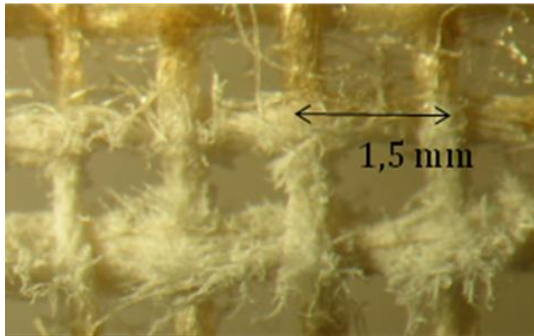


Figure 171 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, fibres rompues

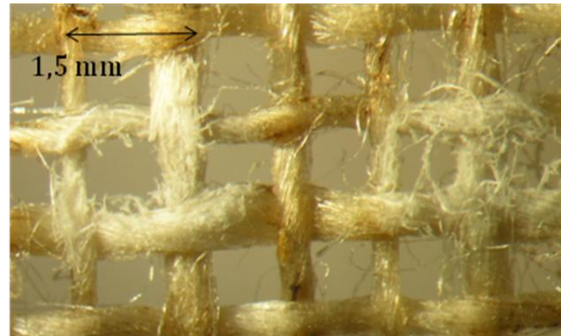


Figure 172 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .40 and 10 pulses, fibres rompues

**- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau$  = 20 ns**

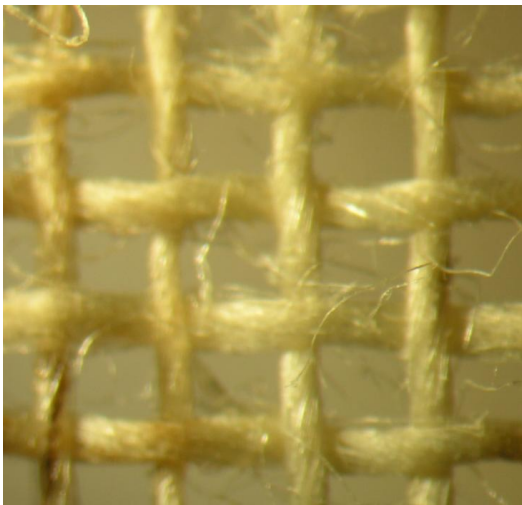


Figure 173 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres



Figure 174 : élimination du Plexisol® P550,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses, décoloration des fibres

La synthèse des résultats est présentée ci-après (Figure 175).



$\lambda$ nm	$\tau$	F J/cm <sup>2</sup>	Résultat
193	25 ns	1,7	Aucune action
		2,5	Aucune action
248	500 fs	0,595	Aucune action
		1,12	Ablation +++
		2,6	Ablation +++
248	35 ns	1,78	Fibres rompues
		2,49	Fibres rompues
355	150 ps	2	Fibres rompues
		3,2	Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Aucune action
532	20 ns	1,87	Décoloration
		3,15	Décoloration Fibres rompues
800	40 fs	0,25	Aucune action
2940	150 ns	0,955	Aucune action

Figure 175 : récapitulatif des résultats obtenus sur le Plexisol P550

### g) Elimination du Plectol® B500

- avec le laser Excimer ArF,  $\lambda$  : 193 nm,  $\tau$  de quelques ns

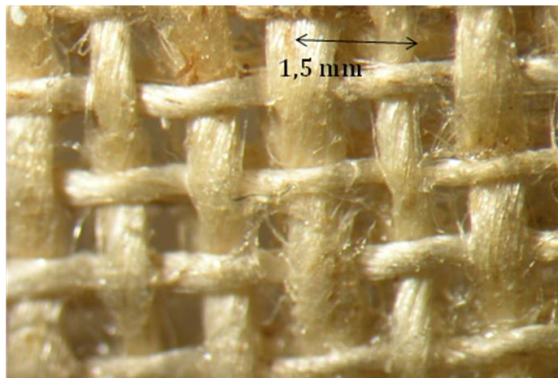


Figure 176 : élimination du Plectol® B500,  $\lambda$  : 193 nm, F = 1,7 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, aucun effet



Figure 177 : élimination du Plectol® B500,  $\lambda$  : 193 nm, F = 2,5 J/cm<sup>2</sup>.40 pulses, aucun effet

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm, 500 fs

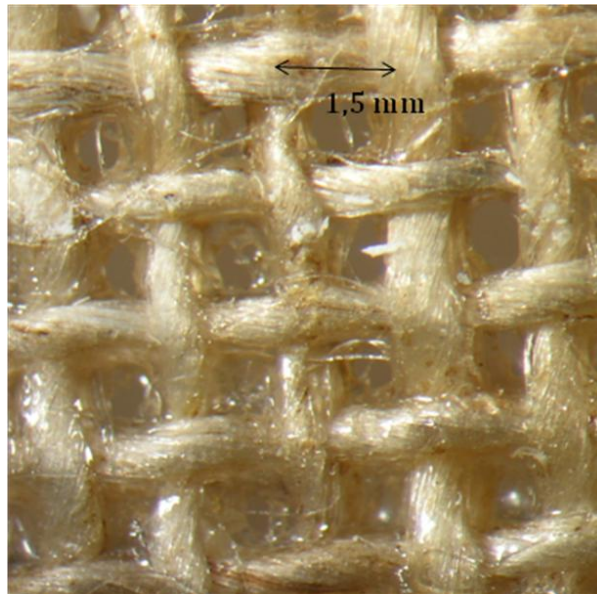


Figure 178 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,6 \text{ J/cm}^2$ . 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Excimer KrF,  $\lambda$  : 248 nm,  $\tau = 35 \text{ ns}$



Figure 179 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ . 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

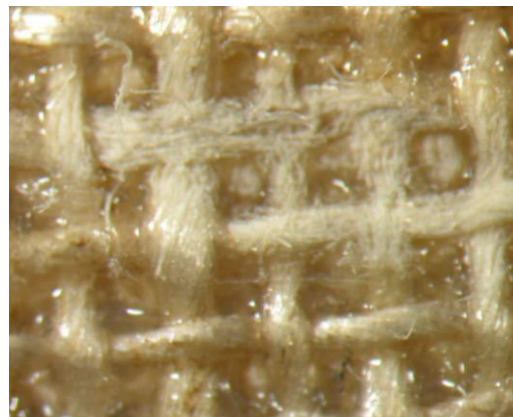


Figure 180 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 248 nm,  $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ . 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>

- avec le laser Nd:YAG,  $\lambda$  : 355 nm,  $\tau = 150 \text{ ps}$

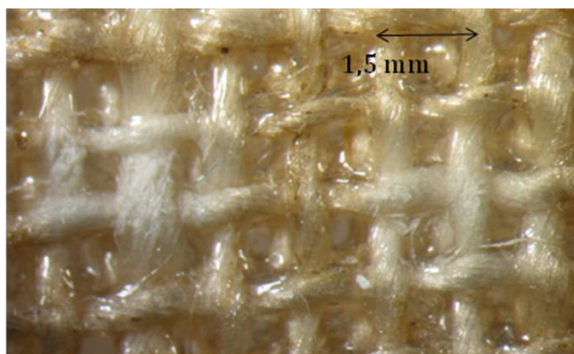


Figure 181 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ . 40 et 10 pulses, fibres rompues

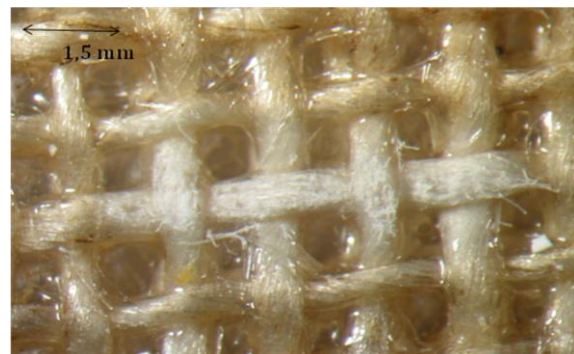


Figure 182 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 355 nm,  $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ . 10 pulses, fibres rompues

- avec le laser Nd :YAG,  $\lambda$  : 532 nm,  $\tau$  = 20 ns

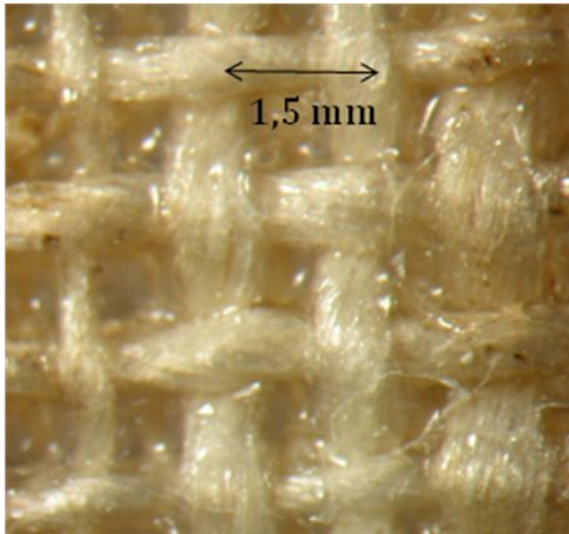


Figure 183 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres

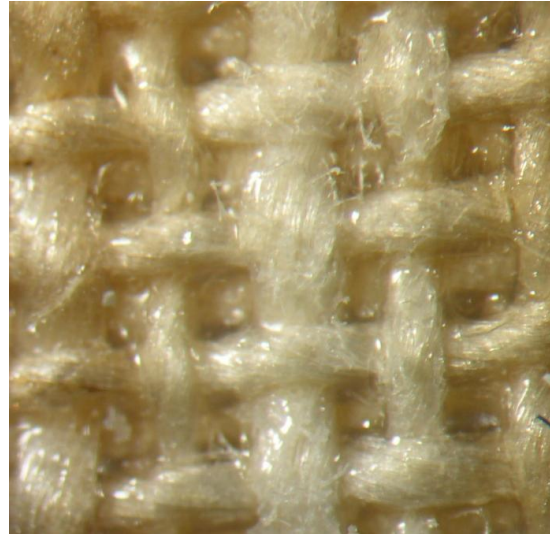


Figure 184 : élimination du Plextol® B500,  $\lambda$  : 532 nm,  $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres

La synthèse des résultats est présentée ci-après (Figure 185).

Les résultats expérimentaux satisfaisants sont donc :

- Excimer KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 500 \text{ fs}$ ,  $F = 1.12 \text{ et } 2.6 \text{ J/cm}^2$ )
- Excimer KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 35 \text{ ns}$ ,  $F = 1.78 \text{ J/cm}^2$ )

$\lambda \text{ nm}$	$\tau$	$F \text{ J/cm}^2$	Résultat
193	25 ns	1,7	Aucune action
		2,5	Aucune action
248	500 fs	0,595	Aucune action
		1,12	Ablation +++
		2,6	Ablation +++
248	35 ns	1,78	Ablation +++
		2,49	Fibres rompues
355	150 ps	2	Fibres rompues
		3,2	Fibres rompues
532	8 ns	0,67	Aucune action
532	20 ns	1,87	Décoloration
		3,15	Décoloration Fibres rompues
800	40 fs	0,25	Aucune action
2940	150 ns	0,955	Aucune action

Figure 185 : récapitulatif des résultats obtenus sur le Plextol® B500

## Conclusion sur les expérimentations avec les lasers

Le tableau 186 synthétise les résultats précédents et permet de choisir les conditions expérimentales les plus satisfaisantes pour extraire les adhésifs.

### Résultats généraux

$\lambda$ nm	$\tau$	CdP	Beva	MC2	DM5	P550	B500	Céruse
193	25 ns		2.5	1.7				
248	500 fs		1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	
248	35 ns	1.78					1.78	
355	150 ps							
532	8 ns							
532	20 ns	1.87						1.87
800	40 fs	0.25						0.2
1064	150 ns							0.67
2940	8 ns							

Figure 186 : paramètres efficaces pour chaque adhésif

Le tableau récapitulatif des paramètres efficaces (Figure 186) nous indique que si l'on souhaite éliminer une couche de céruse, il sera nécessaire de choisir un laser parmi trois : le laser femtoseconde à 800 nm, le laser Nd :YAG Palladio à 1064 nm ou le Nd :YAG Palladio à 532 nm. Sachant que l'énergie déposée par unité de surface est moindre avec le laser femtoseconde et qu'en outre, le temps de pulse est très court, il serait préférable d'employer le laser femtoseconde pour dégager la céruse. Pour éliminer la colle de pâte, le laser femtoseconde serait idéal puisqu'il est efficace avec une fluence inférieure à celle du Nd :YAG Palladio et que le temps des pulses est plus court.

Pour éliminer les adhésifs synthétiques, nous préconisons que soit employé le laser femtoseconde à 248 nm. L'Excimer UV peut fonctionner mais son temps de pulse est plus long (35 ns au lieu de 500 fs) et le risque d'effet thermique sera plus grand.

Au regard des résultats obtenus, les lasers femtoseconde apparaissent être les plus performants, le temps d'impact du faisceau est plus court et la quantité d'énergie est moindre comparativement aux autres lasers. Ainsi serait-il nécessaire de disposer d'un laser femtoseconde à 800 nm pour éliminer la colle de pâte et la céruse ainsi qu'un laser femtoseconde à 248 nm pour éliminer les adhésifs synthétiques.



### 3. Deuxième série d'expérimentations avec les nanogels

Les mêmes échantillons que ceux employés lors des essais avec les lasers ont été soumis à l'action de microémulsions, de solutions micellaires, de gels physiques ou chimiques, appliqués directement sur la surface de la colle ou avec un papier japon intercalé. Ces systèmes ont été développés au laboratoire CSGI (the Centre for Colloid Science à Florence) par l'équipe du Pr. Piero Baglioni. Les gels avaient été utilisés quelques années plus tôt, avec succès, pour éliminer des couches de cire, de crasse ou des polymères synthétiques (acryliques ou vinyliques) de la surface de peintures murales [BAGLIONI, 2006].

Nous avons sélectionné deux types de gels, les gels physiques dont les molécules sont liées par des liaisons faibles (van der Waals, ...). Traditionnellement employés en restauration, leur composition fut modifiée par l'ajout de microémulsions et de solutions micellaires qui avaient fait leurs preuves à l'occasion de recherches menées sur la restauration de peintures murales (Borgioli 1995, Carretti 2003, Carretti 2005, Baglioni 2006). En revanche, les liaisons intermoléculaires des gels chimiques sont fortes (liaisons moléculaires) ce qui permet, si le gel est hydrophile, de mieux retenir la phase aqueuse à la surface de la zone traitée. Par ailleurs, les molécules du gel sont fortement liées et ne laissent pas de résidus sur les surfaces poreuses.

#### *Quatre systèmes testés :*

(1) Le premier est un gel physique, composé d'une microémulsion avec un dérivé cellulosique (méthyle cellulose). La microémulsion est composée d'une phase active hydrophobe, le p-xylène (2.6 %), à laquelle, un surfactant, SDS (sodium dodécyle sulfate à 4.1%) et un co-surfactant 1-PeOH (7.9 %) ont été ajoutés. Cette émulsion "maigre" contient peu de particules hydrophobes dites "grasses". Ce système a été appliqué pendant 15 min sur la colle de pâte ou la céruse et pendant 30 minutes sur le PVAc de la toile de doublage.

(2) Solution micellaire en gel. La phase gélifiante est la même que pour le système 1, la microémulsion a été remplacée par une solution micellaire. La phase micellaire contient du propylène carbonate (PC, 22 %) en guise de phase active, à laquelle furent ajoutés un surfactant et un cosurfactant : du SDS (3.9 %) et du 1-PeOH (5.1 %). Il s'agit d'un système aqueux (69 % d'eau) contenant peu de PC [CARRETTI, 2003].

(3) Gel chimique obtenu en préparant une solution aqueuse d'acrylamide/bisacrylamide qui fut catalysée avec du persulfate et de la tétraméthyléthylène diamine. Le gel est chargé par la microémulsion du système 1.

(4) Gel chimique obtenu en préparant une solution aqueuse d'acrylamide/bisacrylamide qui fut catalysée avec du persulfate et de la tétraméthyléthylène diamine. Le gel est chargé par la solution micellaire du système 2.

#### *Résultats expérimentaux des nanogels*

Le système n°2, une solution micellaire en gel a permis de solubiliser partiellement la colle de pâte mais des résidus subsistaient, concomitamment à des résidus de gel, même si un papier japon fut intercalé entre la colle et le système (Figure 187). Le PVAc de la toile de doublage

pouvait être éliminé avec les 4 systèmes mais les systèmes 1 et 2 furent les plus efficaces sans que des résidus de gels n'aient pu être décelés en IRTF. Par ailleurs, les systèmes 3 (microémulsion du système 1 dans une solution aqueuse d'acrylamide/bisacrylamide) et 4 (solution micellaire du système 2 dans une solution aqueuse d'acrylamide/bisacrylamide) ont permis d'éliminer correctement le PVAc. L'observation au microscope optique, tout comme l'imagerie MEB, présentent une surface propre (Figures 187 à 190). Les zones nettoyées ont été analysées en IRTF et aucun résidu n'a été décelé sur la surface de la cellulose.

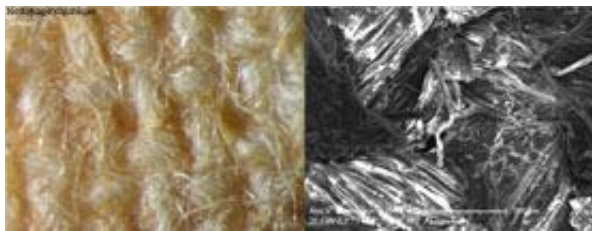


Figure 187 : élimination de la colle de pâte avec une solution micellaire  
 Propylen carbonate 22%  
 Sodium dodecyl sulfate 3,9%  
 1-PeOH 5,1%  
 Mélange incorporé dans un gel chimique  
 Figure 189 : composition de la solution micellaire

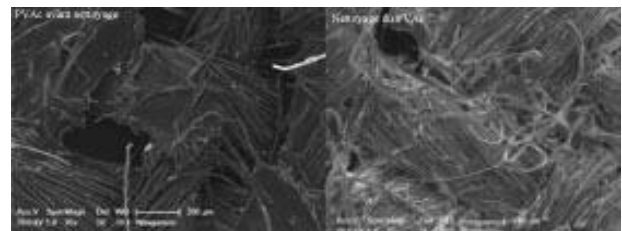


Figure 188 : élimination de PVAc avec une microémulsion (imagerie MEB)  
 P-xylén 2,6%  
 Sodium dodecyl sulfate 4,1%  
 1-PeOH 7,9%  
 Mélange incorporé dans un gel chimique  
 Figure 190 : composition de la microémulsion

A cette étape de notre expérimentation, nous avons constaté que les gels constitués d'un dérivé cellulosique s'étaient davantage sur la surface de l'échantillon et qu'ils solubilisaient la colle présente entre les interstices du tissage. Cependant, des résidus de gel avaient été décelés en IRTF. Nous souhaitons obtenir des propriétés équivalentes mais avec un gel de bis-acrylamide, moins sujet aux résidus. Ainsi, plusieurs formulations de gel ont été réalisées au laboratoire CSGI. Quatre gels durs, quatre gels de viscosité moyenne et quatre gels mous furent fabriqués (Figures 189 et 190). Les gels contenaient une proportion plus ou moins importante d'acrylamide ou de bis-acrylamide (Figures 191 à 193).

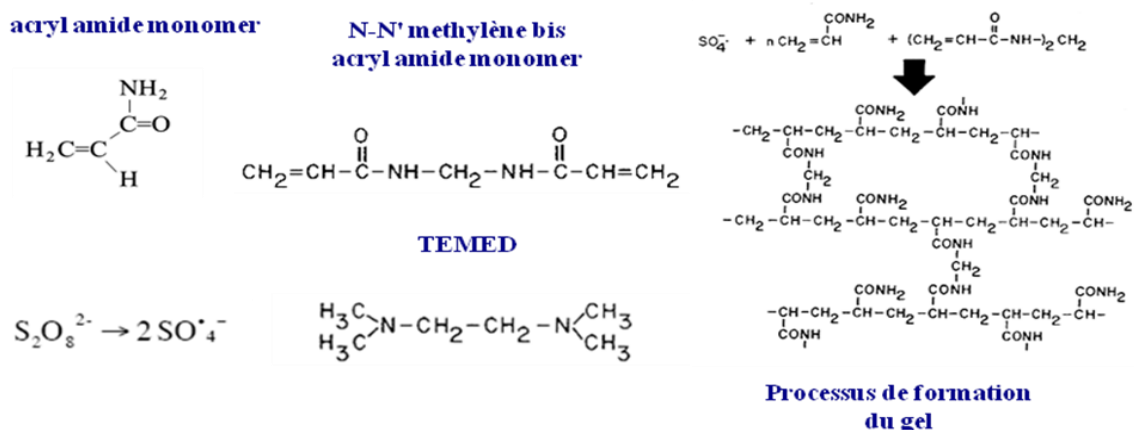
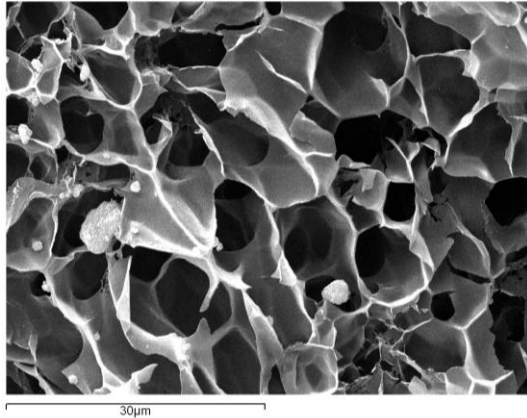


Figure 191 : Processus de formation du gel d'acrylamide, dit nanogel

## Gel dur

3 g de la solution d'Acrylamide/Bis-Acrylamide  
(40 ml d'eau, 3 g d'acrylamide, 0,5 g de bis-  
acrylamide)  
1 g d'eau  
5 mg d'APS dans 100 microlitres d'eau  
(20 microlitres de TEMED, tétra méthylène diamine)  
Eau 93,97%  
Acrylamide 5,17%  
Bis-Acrylamide 0,86%



## Gel mou

2 g de la solution d'Acry/Bis-Acry (40 ml d'eau, 3g  
d'acry, 0,5 bis-acry)  
2 g d'eau  
5 mg d'APS dans 100 microlitres d'eau  
(20 microlitres de TEMED)  
Acqua 95,98%  
Acrylamide 3,45%  
Bis-Acrylamide 0,57%

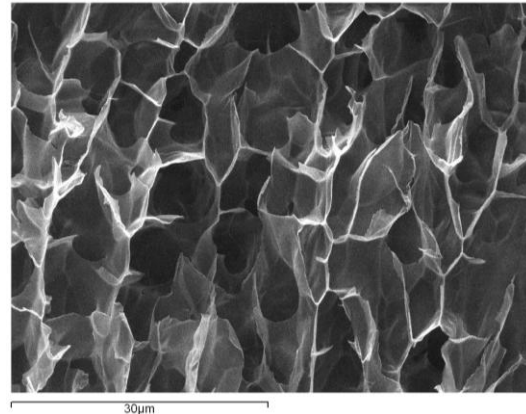


Figure 192 : composition des gels durs et des gels mous

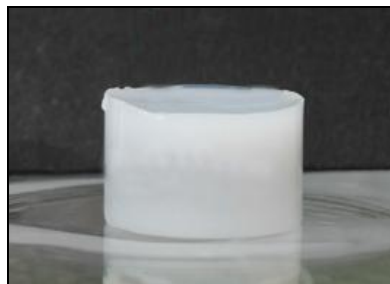


Figure 193 : gel dur prêt à être imprégné de solution micellaire ou de microémulsion

## - Essais sur la colle de pâte

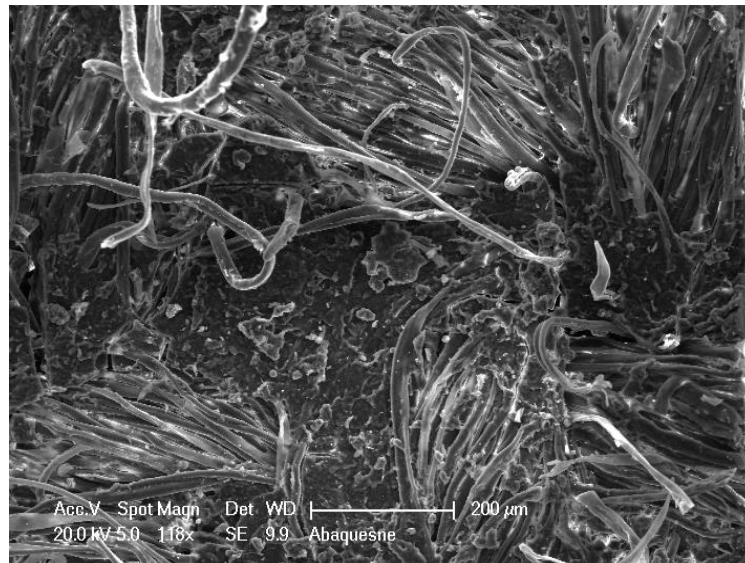
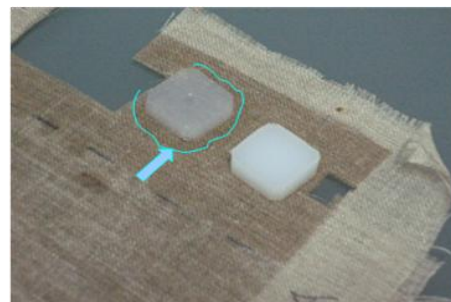


Figure 194 : test de nettoyage de la colle de pâte avec un gel dur imprégné de solution micellaire, image MEB

Des résidus de colle de pâte sont encore présents dans les interstices du tissage, le gel dur n'a pas épousé l'irrégularité de la surface.

## - Essais sur la Beva® 371



Diffusion latérale de la solution micellaire dans le gel mou

Soft gel	Medium gel	Hard gel
water 93,97%	water 94,97%	water 95,98%
Acryl amide 5,17%	Acryl amide 4,31%	Acryl amide 3,45%
Bis-Acrylamide 0,86%	Bis-Acrylamide 0,72%	Bis-Acrylamide 0,57%

Figure 195 : test de nettoyage de la Beva® 371 en film avec 3 gels de viscosité différente et une solution micellaire

Le gel de viscosité intermédiaire fut adapté à la problématique, les fibres de la toile sont nettoyées.



**- Essais sur la Mowilith® DM5**

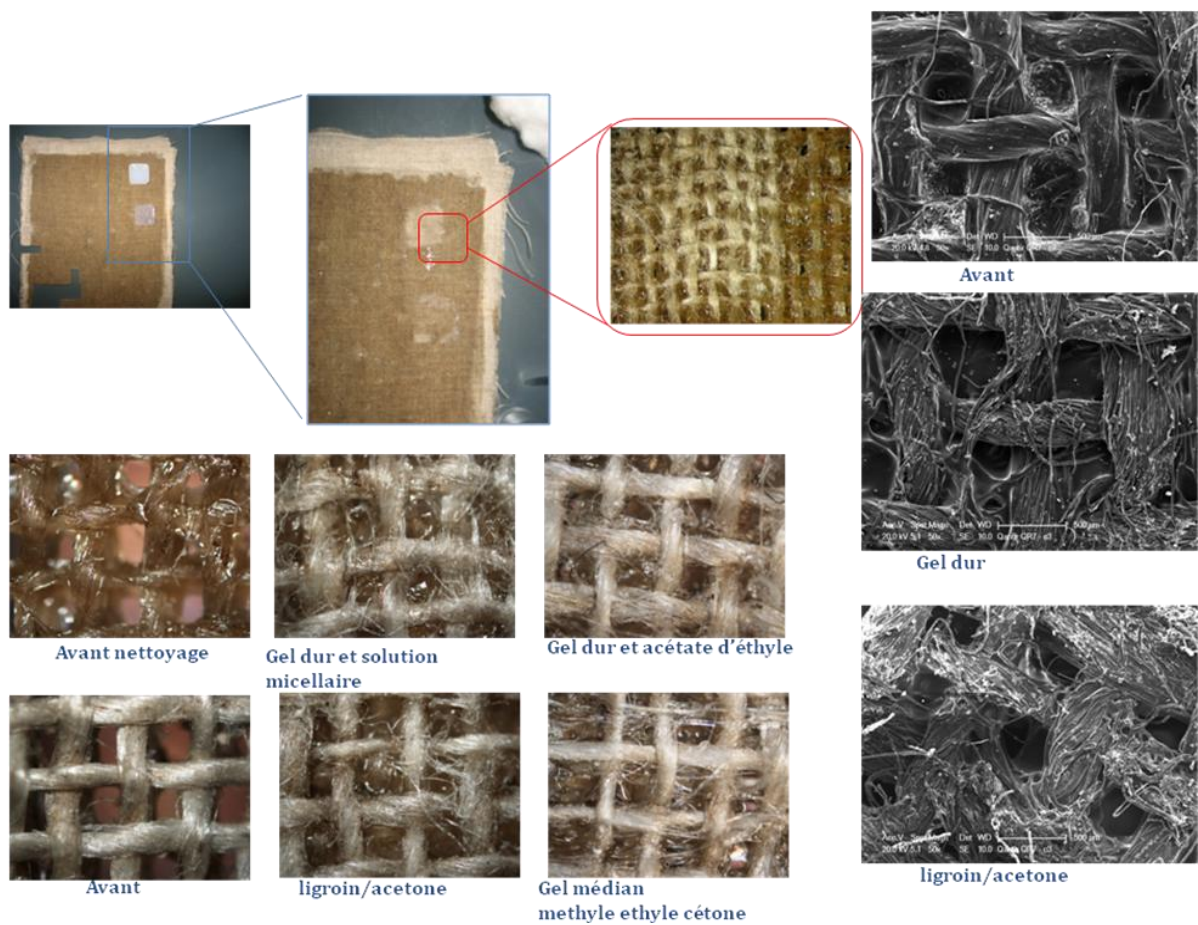


Figure 196 : Tests de nettoyage sur la Mowilith® DM5

En comparant les clichés en imagerie MEB avant et après nettoyage, on constate que la Mowilith® DM5 a été totalement extraite avec un gel dur imprégné de solution micellaire.

**- Essais sur la Mowilith® DC2**

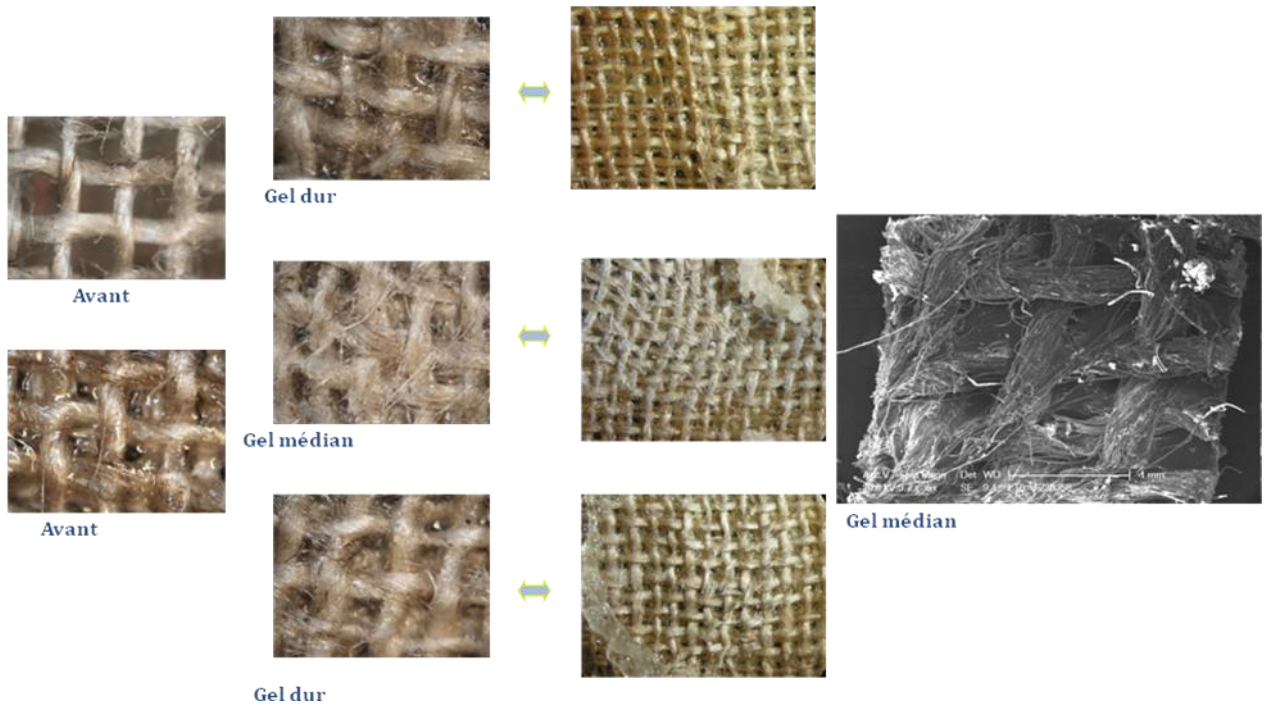


Figure 197 : test de nettoyage sur la Mowilith® DMC2

Le gel médian imprégné de solution micellaire a permis d'éliminer la Mowilith® DMC2.

**- Essais sur le Plexisol P550**

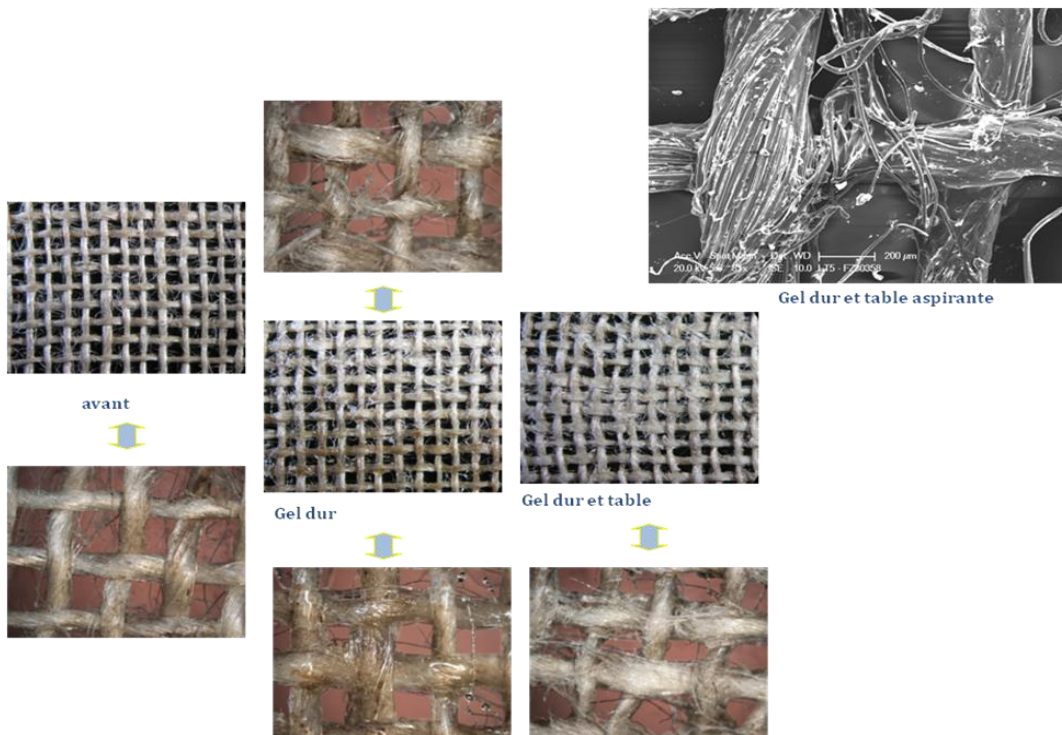


Figure 198 : tests de nettoyage sur le Plexisol P550

Le gel dur imprégné de solution micellaire a permis d'éliminer le Plexisol P550 sur table aspirante.

### - Essais sur le Plextol B500

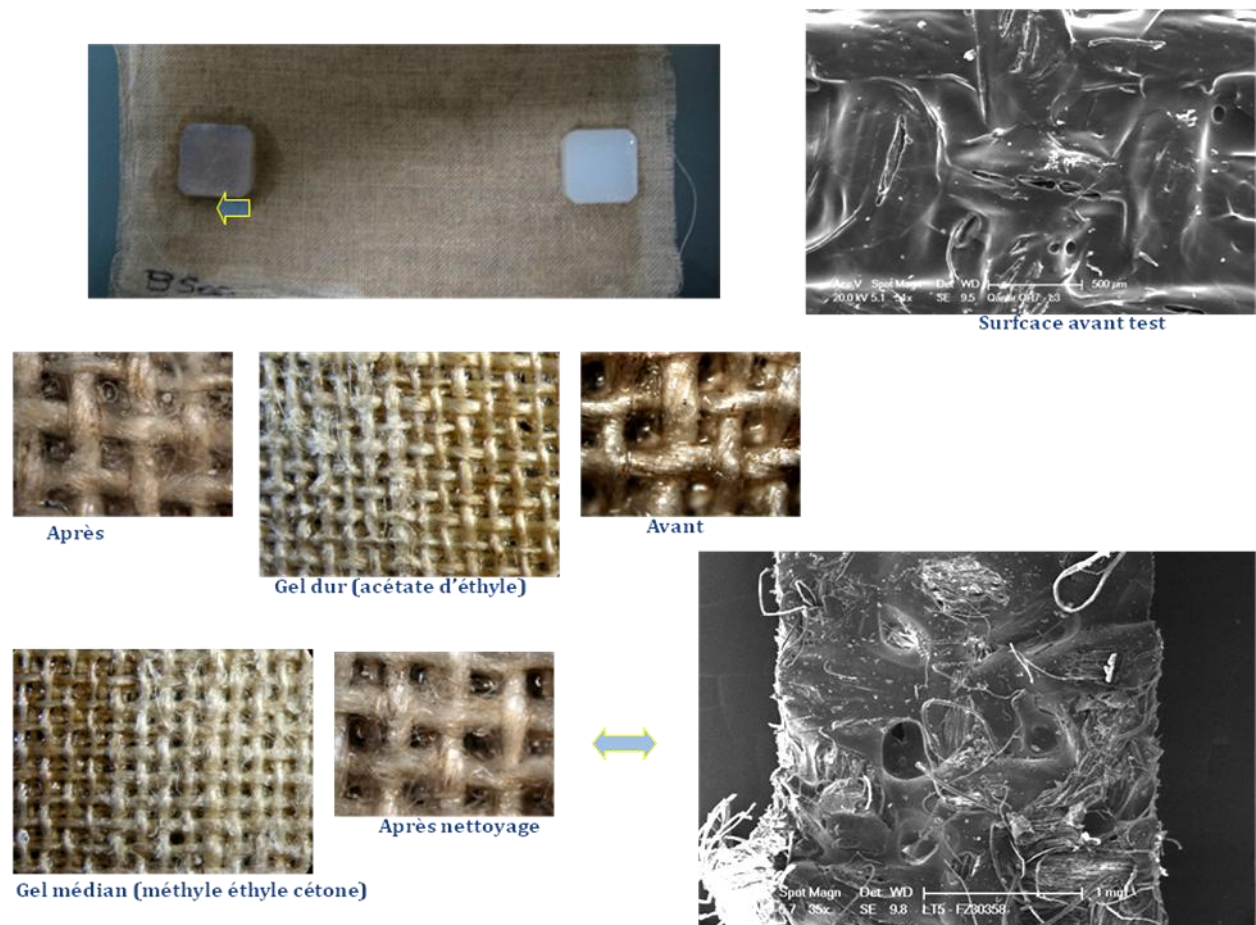


Figure 199 : tests de nettoyage sur le Plextol B500

Le gel dur imprégné d'acétate d'éthyle a permis d'éliminer le Plextol B500.

### Conclusion générale sur les gels

Les gels physiques, obtenus avec les dérivés cellulosiques ou les acides polyacryliques ont une structure qui résulte d'interactions physiques de type liaison hydrogène ou forces de van der Waals. Fréquemment employés en restauration ou dérestauration des supports toile, leur inconvénient majeur est qu'ils ne peuvent être totalement éliminés de la surface de la toile après l'opération de solubilisation de la colle de rentoilage/doublage.

Les gels chimiques résultent d'interactions chimiques covalentes, la structure interne du gel est donc caractérisée par des liaisons chimiques fortes. Ils présentent la particularité de se comporter comme des solides mous et s'étalent plus ou moins, selon leur dureté, sur la surface du support. Les gels chimiques que nous avons testés sont composés d'acrylamide/bis-acrylamide polymérisé. Ces gels présentent l'avantage de retenir le solvant dont ils ont été imprégnés et évitent sa diffusion latérale lorsque du solvant (Figure 195). La solubilisation du matériau à extraire est ainsi localisée.



## Cinquième partie : Synthèse et proposition d'un modèle

### 1. Validation de la technologie laser

Pour contrôler l'effet des lasers employés, nous avons à notre disposition un contrôle visuel, un contrôle sous microscope optique, des clichés au microscope électronique à balayage et l'interférométrie holographique, en collaboration avec Vivi Tornari, chercheur au FORTH. Les contrôles visuels, qu'ils fussent directs ou sous microscope pouvaient être réalisés sur nos échantillons. En revanche, il convenait de contrôler les vibrations qui auraient pu être transmises aux couches picturales et provoquer des décollements de matière picturale originale.

L'objectif de l'interférométrie holographique DHSPI fut d'étudier les effets mécaniques, comme le stress d'une couche picturale, induits par l'action d'un scalpel ou celle d'un laser. L'interférométrie holographique fut réalisée en direct, alors que les lasers Nd :YAG et KRF Excimer étaient actionnés pour dégager les couches de colle du revers de la toile. La DHSPI (Digital Holographic Speckle Pattern Interferometry) nous permettait d'observer en direct, les déformations structurelles de la peinture provoquées par les outils laser ou le scalpel<sup>242</sup>.

Un échantillon a spécialement été conçu pour l'expérience. En effet, il nous fallait mesurer l'impact des outils sur un assemblage de matériaux cohérents. Le plus simple était d'utiliser une huile sur toile peinte au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Cependant, l'emploi de peintures à des fins expérimentales n'entre pas dans la démarche de sauvegarde de notre patrimoine. Nous avons alors choisi une peinture provenant de notre propre collection, un paysage de montagne qui nécessitait que soit réalisé un rentoilage (Figure 200). Le tableau a alors été restauré et, au regard des altérations, il nous a fallu le rentoilier, les déchirures de sa toile ont été refermées puis mastiquées. La couche picturale était couverte d'un épais vernis oxydé qui fut nettoyé avant d'être remplacé par une nouvelle couche de vernis dammar. Enfin, les lacunes furent réintégrées avec des couleurs Gamblin®. Nous souhaitons réaliser une « dérestauration », autrement dit, démonter la toile de rentoilage avant d'éliminer la couche de colle de pâte. L'échantillon a subi un vieillissement artificiel pour que le degré d'altération de la colle de pâte soit proche de l'état des colles généralement observés.



Figure 200 : œuvre/échantillon après restauration

Huile sur toile sur châssis  
Signée en bas à senestre « REMERY »  
25 x 37 cm  
Rentoilé à la colle de pâte

Caractéristiques du tableau

La colle résiduelle sur le revers de la toile originale fut éliminée avec trois outils :

- Un scalpel
- Un laser Q-switched Nd :YAG à 1064 nm

- Un excimer KrF à 248 nm

Le diagnostic structurel a quant à lui été réalisé avec le système DHSPI développé au FORTH.

Les interférogrammes furent enregistrés après chaque intervention de l'outil, qu'il se soit agit du scalpel ou d'un des lasers. A ce stade de notre recherche, nos conclusions n'étaient pas achevées et le laser qui était le plus approprié se trouvait au LOA en France. Nous n'avons donc pas été en mesure de contrôler l'éventuel effet mécanique qu'aurait pu créer le laser femtoseconde à 800 nm. En revanche, nous savions que plus le temps de pulse était important, plus l'effet thermique pouvait être observé. Le laser Nd :YAG à 1064 nm avec un temps de pulse de 10 ns fut choisi (Figure 201) puis comparé à un laser femtoseconde dont le temps de pulse était de 500 fs. Ainsi, nous comparions deux lasers aux temps de pulses de gammes distinctes. La résultante de l'utilisation deux lasers fut comparée à celle de l'utilisation du scalpel.

### - Tests avec le Nd :YAG

Source laser	Q-switched Nd :YAG
Longueur d'onde	1064 nm
Durée du pulse	10 ns
Taille du spot laser	X= 0.31 mm/ Y= 0.21 mm
Fluence	1.1 à 1.38 J/cm <sup>2</sup>
Taux de répétition	2 Hz

Figure 201 : Paramètres du Nd :YAG employé pour la validation par interférométrie holographique

Douze essais furent réalisés avec le Nd :YAG à des fluences comprises entre 1,2 et 3,5 J/cm<sup>2</sup> (Figures 201 et 203).

Laser	Area	Dimension (cm <sup>2</sup> )	No of pulses	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	Area notes
Nd:YAG 1064 nm	1	1 x 1	1	1.2	on area where lining canvas was removed
	2	1 x 1	2		
	3	1 x 1	2		on lining canvas
	4	1 x 1	1	0.99	on area where lining canvas was removed
	5	1 x 1	2		
	6	1 x 1	3		
	7	1 x 1	3		on lining canvas
	8	1 x 1	1	1.6	on lining canvas
	9	1 x 1	1	1.6	on lining canvas
	10	1 x 1	1	2.4	on lining canvas
	11	1 x 1	1	2.9	on lining canvas
	12	1 x 1	1	3.5	on lining canvas

Figure 202 : paramètres des aires scannées, ©FORTH

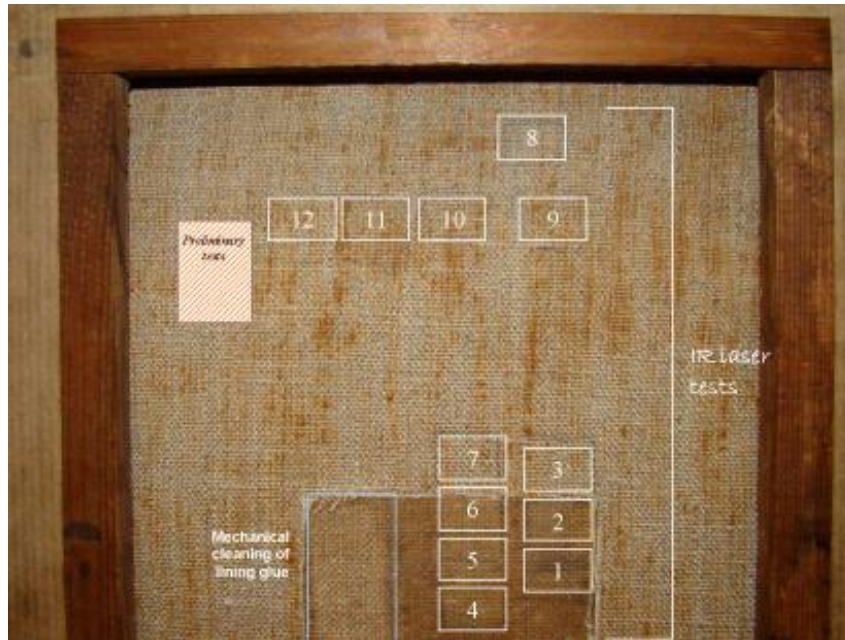


Figure 203 : localisation des essais laser, ©FORTH

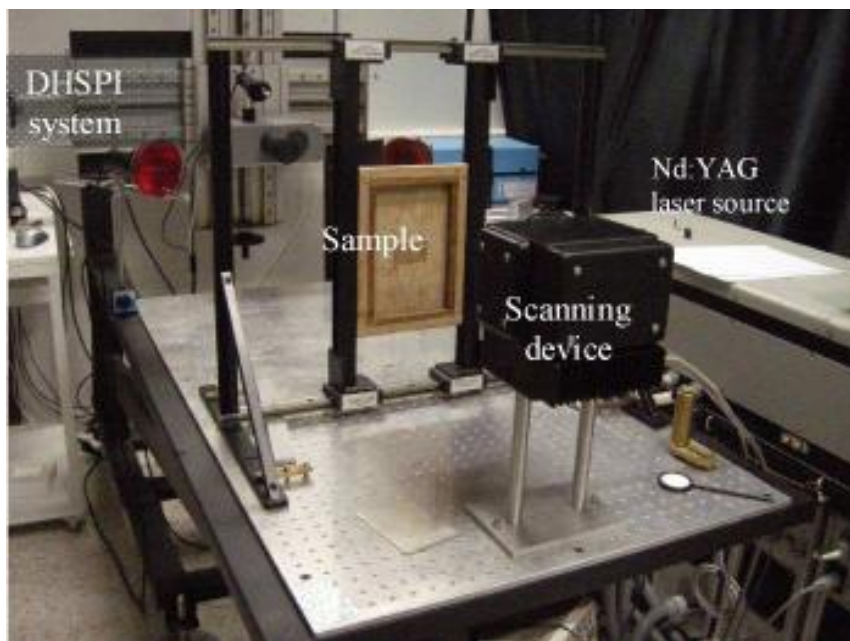


Figure 204 : dispositif expérimental, ©FORTH

**- Tests avec l'Excimer KrF (Figure 205)**

Source laser	Excimer KrF
Longueur d'onde	248 nm
Durée du pulse	34 ns
Taille du spot laser	X= 13.5 mm/ Y= 0.75 mm
Fluence	0.8 à 1.2 J/cm <sup>2</sup>
Taux de répétition	2 Hz

Figure 205 : caractéristiques de l'Excimer UV employé pour la validation par interférométrie holographique

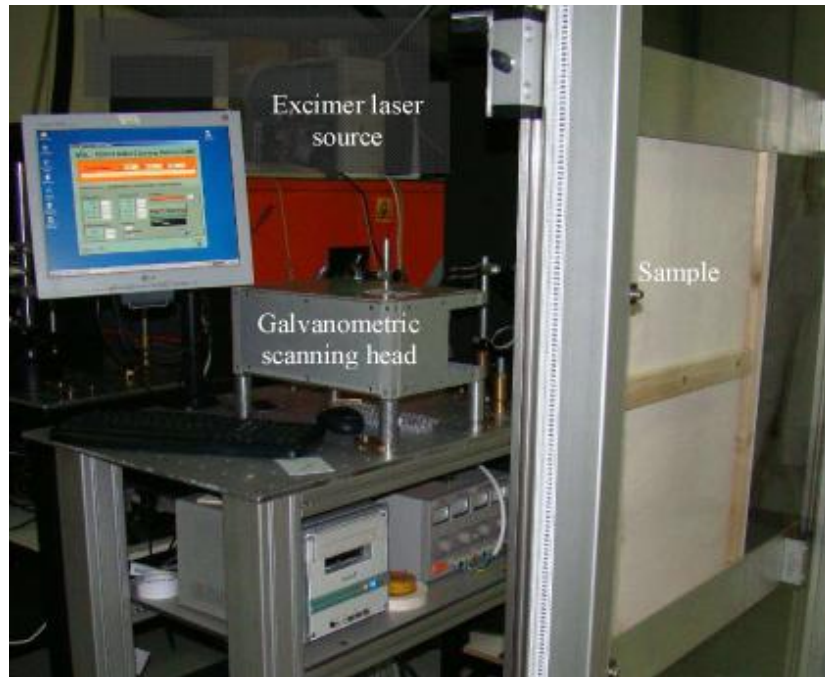


Figure 206 : dispositif Excimer UV à 248 nm, ©FORTH

Huit essais furent réalisés avec l'Excimer UV à des fluences comprises entre 0,83 et 1,12 J/cm<sup>2</sup> (Figures 207 et 208).

Laser	Area	Dimensions (cm <sup>2</sup> )	No of pulses*	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	Area notes
Excimer KrF 248 nm	1U	1 x 1	1	0.83	on area where lining canvas was removed
	2U	1 x 1	2		
	3U	1 x 1	1	0.97	(part of the irradiated area lies on the lining canvas)
	4U	1 x 1	2		
	5U	1 x 1	1	1.12	on area where lining canvas was removed
	6U	1 x 1	2		
	7U	1 x 1	3		
	8U	1 x 1	4		

\* during scanning an overlapping of 25% between pulses (in the Y-axis) was considered

Figure 207 : paramètres des zones scannées, ©FORTH



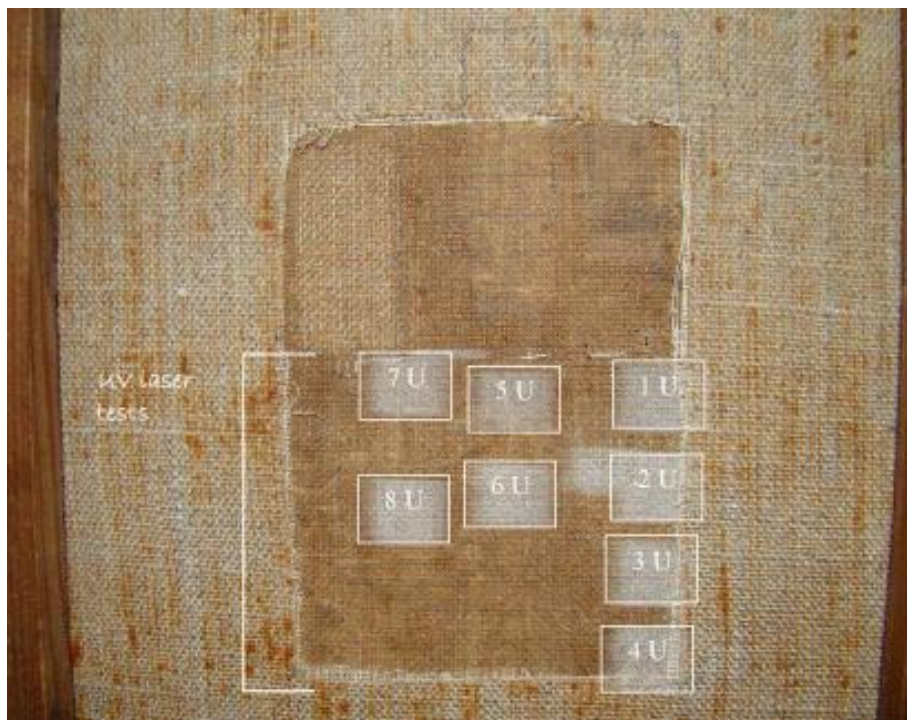



Figure 208 : localisation des zones nettoyées, ©FORTH

### **L'interférométrie holographique**

L'holographie numérique utilisée pour valider l'action des lasers Nd :YAG et Excimer UV consiste à enregistrer les déformations de la toile (phénomènes physiques dans les 3 dimensions) induites par l'action des laser ou par celle d'un scalpel.

L'interférométrie holographique est un outil de mesure qui consiste à comparer deux interférogrammes d'un même objet, chacun relevé à des états donnés distincts. La méthode permet de déceler les défauts de structure (comme une lacune de matière picturale) ou d'endurance comme le retour à l'équilibre des matériaux après qu'ils aient subi un stress. Le résultat se présente sous la forme de franges, caractéristiques de l'écart entre l'objet et l'image. Le principe du DHSPI (voir paramètres Figure 209) est d'enregistrer des interférogrammes avant et après l'intervention de nettoyage soit avec les lasers, soit avec le scalpel pour l'extraction mécanique de l'enduit de rentoilage. L'obtention d'interférogrammes est réalisée en chauffant très légèrement la toile à l'aide de deux lampes infrarouge de 175 W ente 1 et 2 s (l'accroissement de température est de l'ordre de 1°C) (voir principe de la méthode dans le chapitre écrit par Vivi Tornari sur l'interférométrie laser [FOTAKIS et al., 2007, ch. 5, p. 125-182]).

## Les Paramètres du système DHSPI

Source laser	Nd :YAG
Longueur d'onde	532 nm
Puissance laser	250 mW
Cohérence	30 m
CCD Détecteur	Basler A102f (résolution : 1392H x 1040V ; taille des pixels 6.45 $\mu\text{m}$ x 6.45 $\mu\text{m}$ )
Lampes IR	175 Watts
Configuration des lampes	<p>Face/revers et face/face</p> 
Figure 209 : paramètres de la DHSPI	

## Résultats

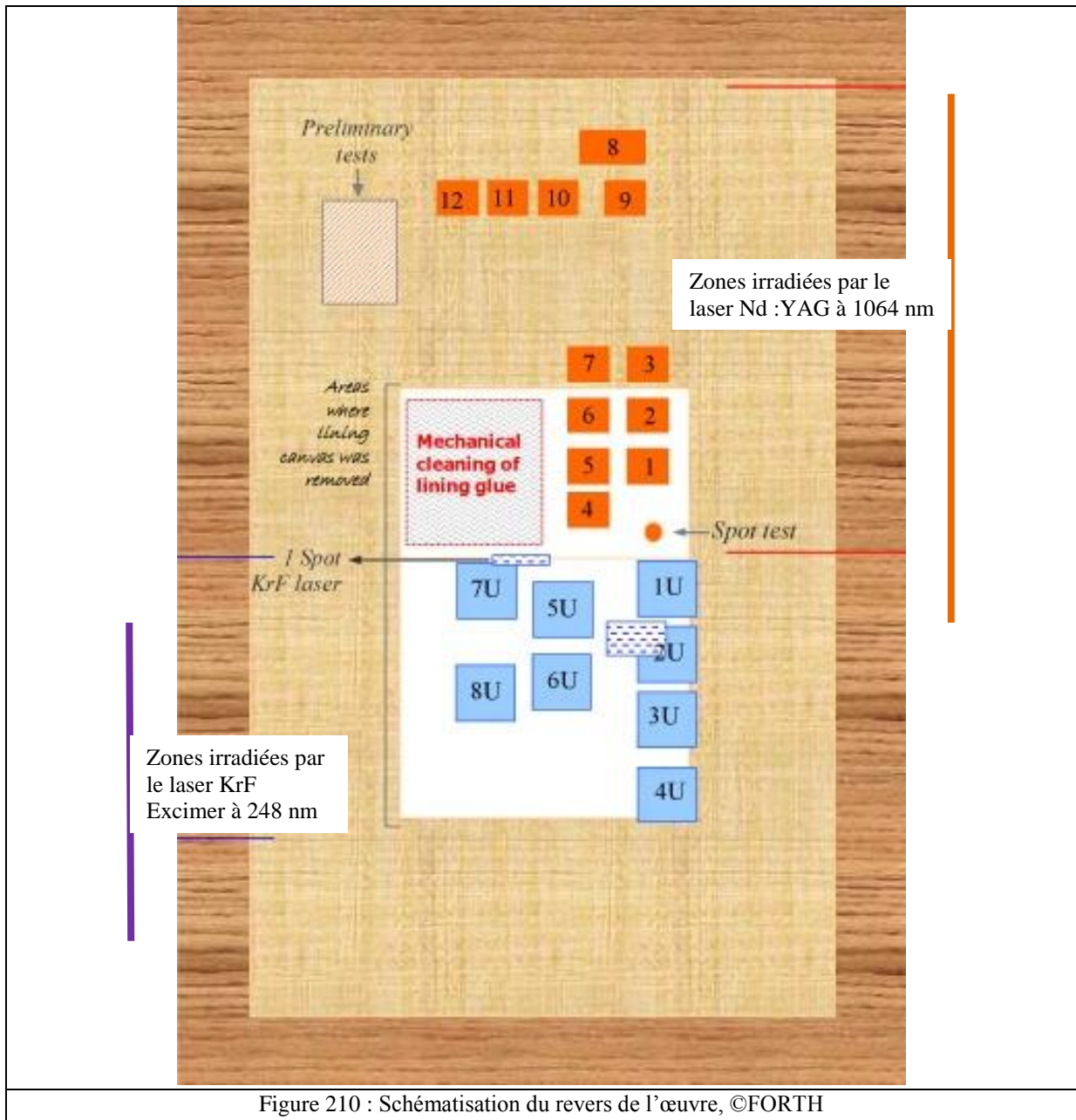
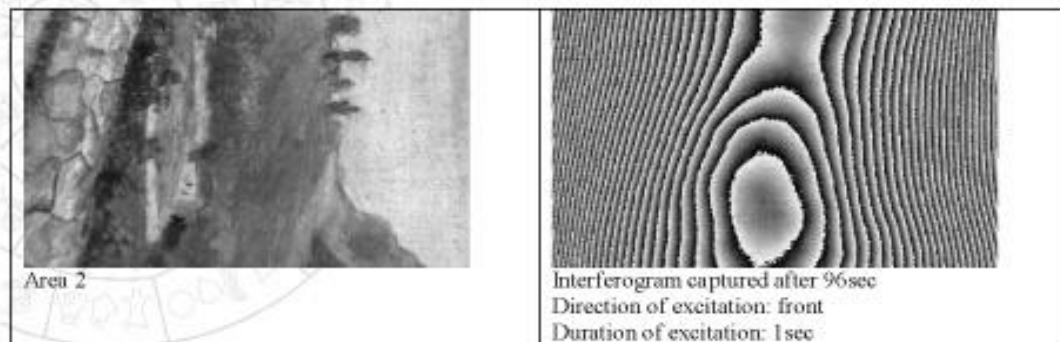


Figure 210 : Schématisation du revers de l'œuvre, ©FORTH

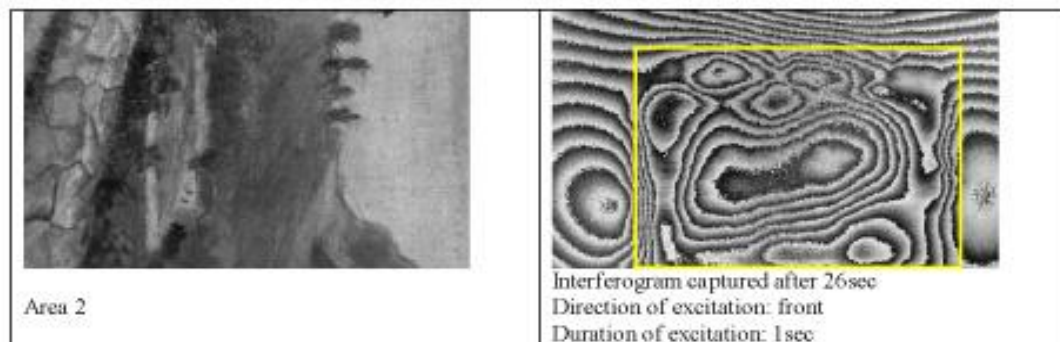
Les clichés obtenus montrent que la déformation est de moindre importance lorsque l'on utilise un laser, comparativement à l'emploi du scalpel mais le laser Nd :YAG crée des perturbations importantes dans le cas présent (Figure 211).

**Area 2 (detail of area 1)**

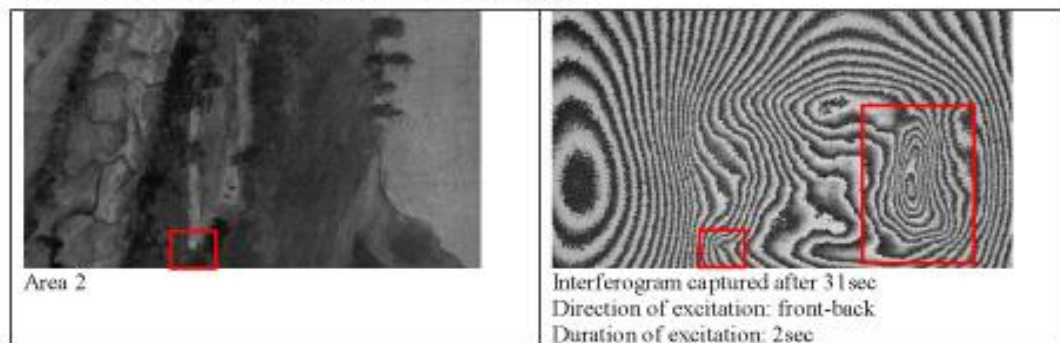
**Table 2a:** Area 2 before any intervention.



**Table 2b:** Area 2 after mechanical removal of lining canvas.



**Table 2c:** Area 2 after mechanical removal of glue.



**Table 2d:** Area 2 after laser cleaning tests 1- 7 (Nd:YAG laser) to remove the glue.

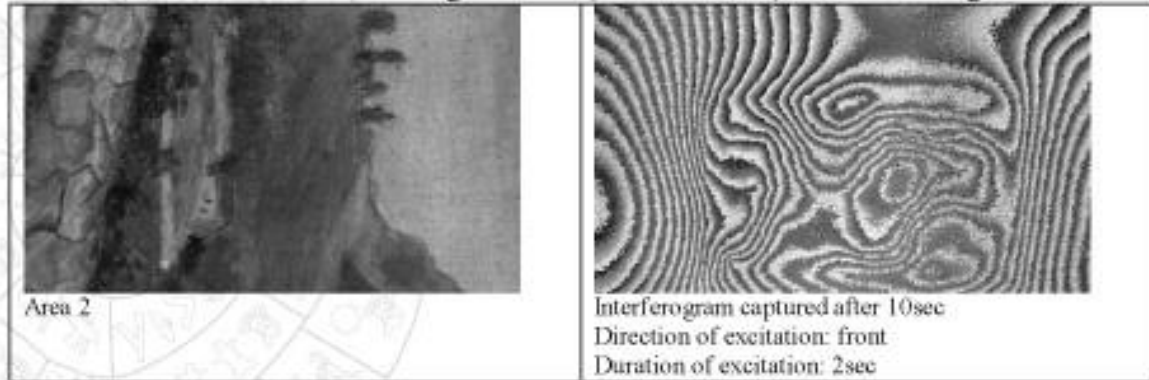
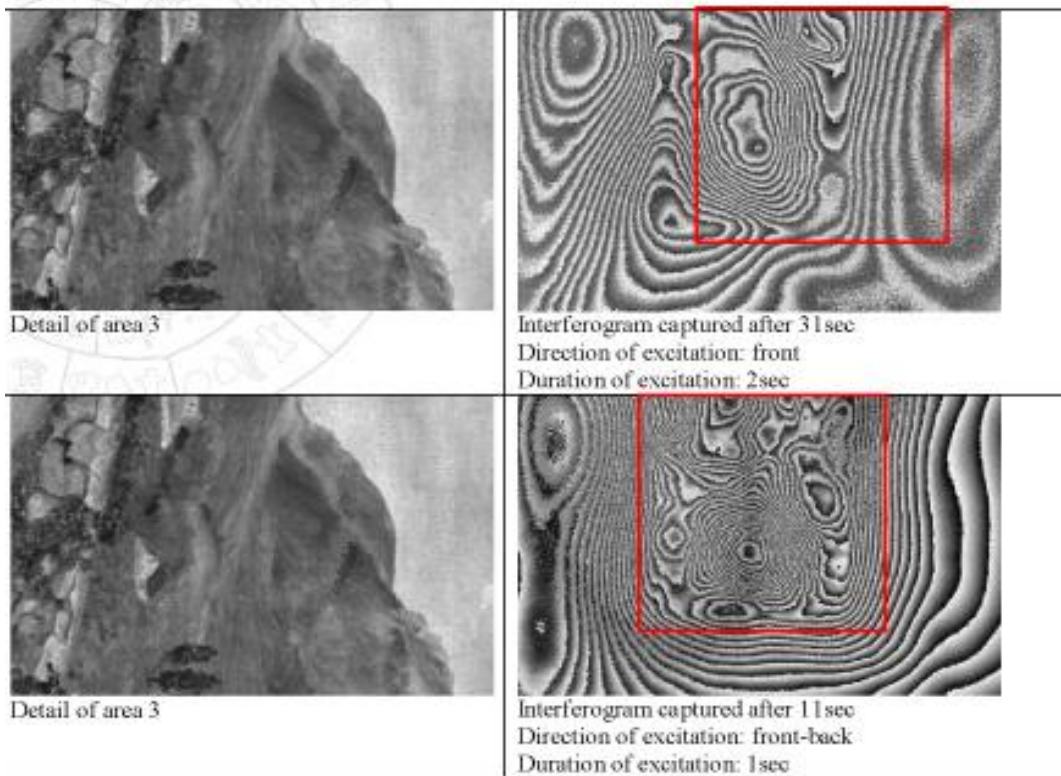


Figure 211 : interférogrammes relevés après le grattage de la colle au scalpel et après l'action du Nd :YAG



**Table 3c:** Detail of area 3 (after mechanical removal of lining canvas) after two h relaxation time.



**Table 3d:** Area 3 after laser cleaning tests 1U- 8U (KrF Excimer laser) to remove the glu

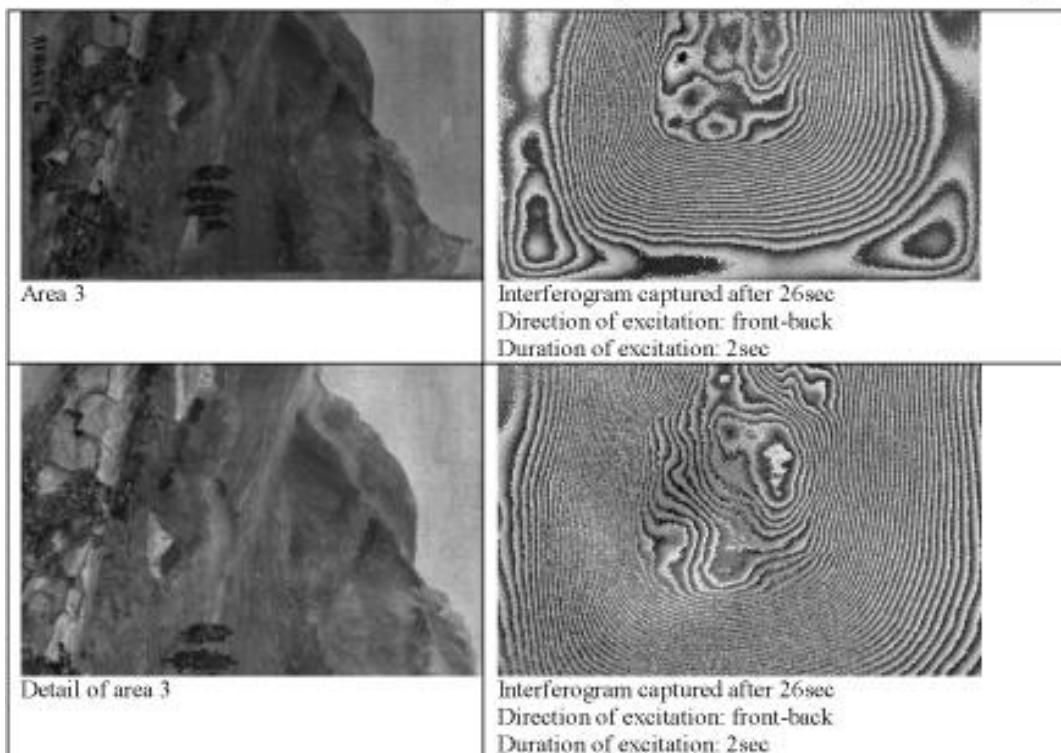


Figure 212 : interférogammes relevés après le grattage de la colle au scalpel et après l'action de l'Excimer UV

L'interférogramme de la zone dégagée avec un laser Nd :YAG retrouve son état d'origine au bout d'une heure ou deux.

## **2. Développement d'un système opérationnel adapté au métier de restaurateur**

Comparativement aux lasers, les microémulsions ou les solutions micellaires agissent davantage en profondeur, permettant ainsi d'atteindre des résidus de colle. Ces méthodes innovantes sont toujours en cours de développement et leur objectif est de répondre aux besoins des restaurateurs, en s'adaptant aux contraintes des matériaux du patrimoine comme la surface poreuse d'une pièce de bois imprégné de polymères dégradés. Il est important de souligner, que les résultats présentés sur les colles de rentoilage/doublage, constituent exemple d'application des technologies laser ou nanogels à la restauration des peintures. Mais dans le cas particulier des colles de rentoilage/doublage, l'idéal serait d'éliminer la plus grande quantité de colle avec un laser approprié puis d'affiner le nettoyage avec le gel approprié. Les lasers et les nanogels peuvent et doivent être combinés. Au terme de notre recherche, ces nouveaux systèmes seront employés seuls ou seront combinés avec le nettoyage laser pour affiner l'élimination des polymères synthétiques dégradés préalablement ablatés par l'action d'un laser. Ainsi pourrions nous éliminer une couche de colle de pâte avec un laser femtoseconde de longueur d'onde de 800 nm puis affiner son extraction avec une solution micellaire chargée dans un gel chimique d'acrylamide/bis-acrylamide. Cependant, les lasers peuvent être dangereux, notamment lorsque l'utilisateur n'est pas familier à sa manipulation. Il doit porter des vêtements blancs de protection qui n'absorbent pas l'énergie du laser ainsi que des lunettes protectrices capables d'arrêter les rayonnements IR ou les UV. Si l'on envisage de diffuser la technique laser au sein de la communauté des restaurateurs, il serait donc nécessaire de développer un système fonctionnel, sans danger et assurer formation une initiale et continue. En revanche, la technique des nanogels n'est pas plus toxique, voire moins que celle employée traditionnellement par les restaurateurs. Les solutions micellaires ou les microémulsions sont bien moins toxiques que les gels ou les solvants organiques, pour les utilisateurs comme pour l'environnement (Cf. p 50).

### **a. Automatisation du système et protection de l'utilisateur**

Lors de notre proposition de PNR<sup>243</sup> en collaboration avec le LOA, nous avons souhaité construire un porte échantillon mécanisé, capable de se déplacer sur deux axes x et y. L'objectif à terme était de fabriquer un prototype qui nous permette de fixer un tableau sur le plateau. Ainsi, le support mobile se déplacerait à la vitesse du temps entre deux tirs pour que chaque tir soit contigu et que la zone ablatée soit continue (Figures 213 et 214).



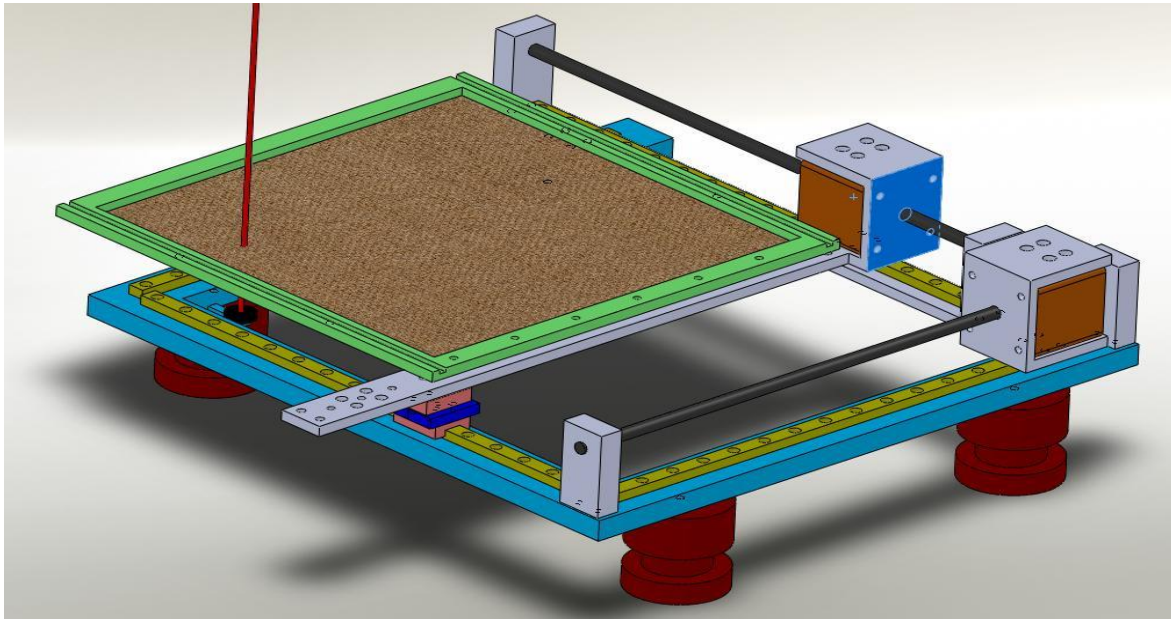


Figure 213 : schéma du porte échantillon motorisé, ©Gilles Rey, LOA

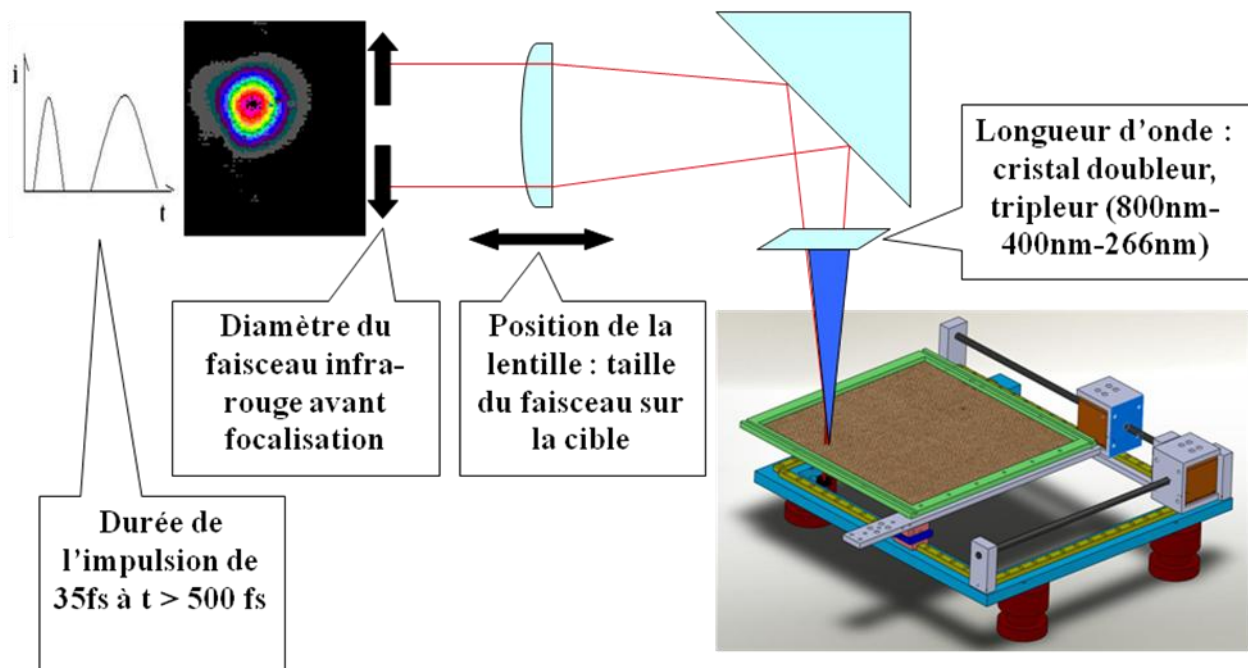


Figure 214 : paramètres modulables

L'automatisation du procédé est affaire de réglages et relativement simple à mettre en œuvre mais nécessiterait qu'un ingénieur en mécanique monte le système.

Il serait cependant nécessaire qu'un contrôle en temps réel soit opéré, grâce à une chaîne de mesure et de régulation directement pontée sur le porte échantillon motorisé.

### **b. Conception d'une chaîne de mesure et de régulation**

Au cours des trois années passées au LCPI, nous avons collaboré avec Sébastien Moisan (étudiant en Master Recherche), Jean-Baptiste Joly (élève ingénieur), et surtout Vincent Noguier (étudiant en Master de recherche Innovation, Conception et Ingénierie) que nous avons encadré pour concevoir une chaîne de mesure et de régulation destinée à faciliter l'utilisation de l'outil laser par le restaurateur<sup>244</sup>. Nous devons développer un système qui fonctionne en temps réel afin de contrôler l'effet du laser ou l'homogénéité de l'ablation au cours de l'action. Un dispositif expérimental a ainsi été élaboré. Il s'agissait de concevoir un outil qui réponde à des caractéristiques consignées dans un cahier des charges. L'objectif du Master de recherche Innovation, Conception et Ingénierie soutenu par Vincent Noguier en 2008<sup>245</sup>, était le « Développement d'une chaîne de mesure et de régulation pour la restauration des tableaux par laser ».

Les livrables attendus consistaient à fournir une synthèse qui récapitule les effets lasers, un outil informatique d'aide à la décision pour le choix des capteurs et un outil de positionnement des capteurs, enfin, de construire le prototype d'un dispositif de mesure et de contrôle.

Le système devait permettre d'améliorer le diagnostic du restaurateur en lui apportant des informations sur l'état structurel de la toile pour que les paramètres du laser soient bien identifiés. En outre, des mesures en temps réel, accompagnées d'un système de régulation de l'outil étaient nécessaires pour permettre à l'utilisateur de travailler en toute sécurité. Enfin, le contrôle de l'état sanitaire de la toile devait être envisageable après traitement laser.

Les investigations de Vincent Noguier l'ont conduit à suivre une démarche qui lui permette d'acquérir des connaissances sur les lasers, de réaliser le dispositif expérimental et des essais, voire réaliser un dispositif opérationnel constitutif du système de validation de l'utilisation des lasers (Figure 215). Dans un premiers temps, il fut nécessaire de définir le besoin de l'industriel pour identifier les mesures qui devaient être réalisables par l'utilisateur du système.

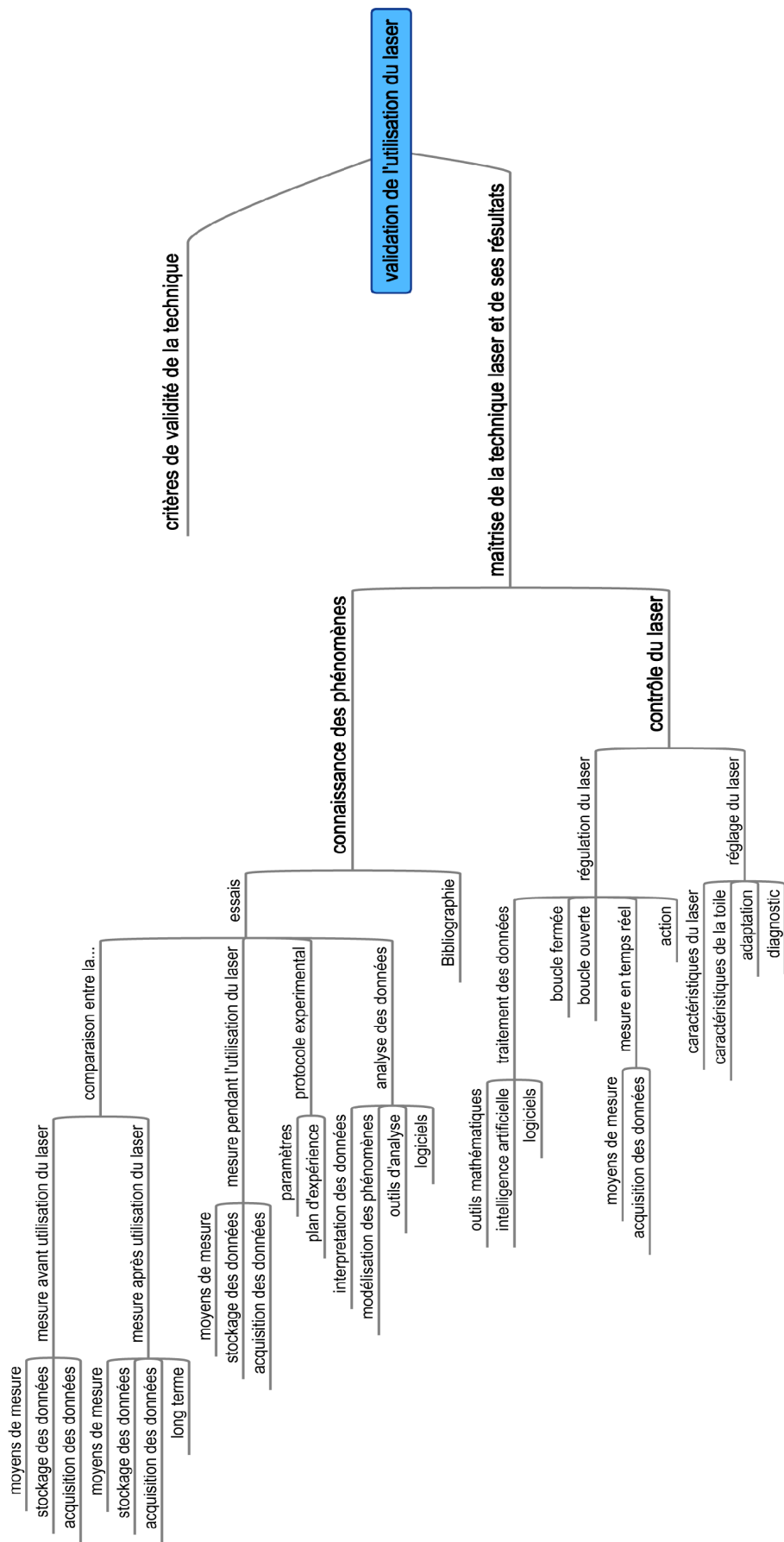


Figure 215 : schéma heuristique de base pour le développement du système, ©Vincent Noguier

Parmi les composants techniques standards disponibles, une photodiode, un microphone, un pyromètre infrarouge, un oscilloscope et une caméra à fort grossissement ont été sélectionnés (Figure 216). Les composants techniques doivent permettre à l'utilisateur de contrôler plusieurs types de variables liées aux paramètres du laser ou à ceux de l'œuvre restaurée. Les variables ont été identifiées comme étant : la fréquence des impulsions ou leur nombre, la fluence ou la fluence seuil, la durée des impulsions, la profondeur d'absorption optique ou la profondeur ablatée, la température ou la diffusivité thermique. Concernant les paramètres liés à l'œuvre, les variables identifiées étaient : la nature chimique de la colle à éliminer, son épaisseur, son degré d'altération, le degré d'oxydation de la toile et l'état de conservation des couches picturale à l'avant de la peinture.

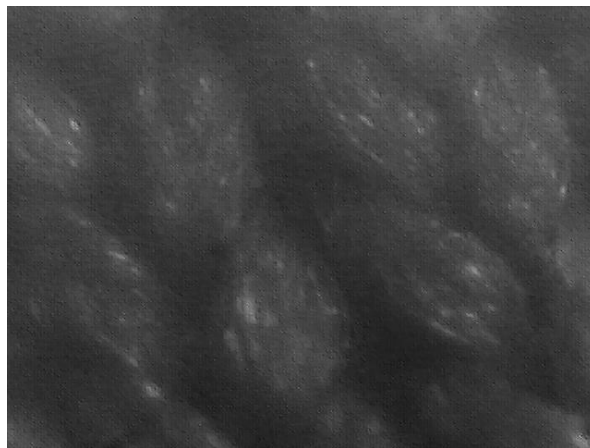


Figure 216 : capture d'écran de la caméra, le tissage de la toile est clairement visible

Dans un second temps, un cahier des charges fonctionnel a été dressé afin de concevoir le support des composants techniques. Nous souhaitons que le support nous permette de maintenir la tête du laser à une distance constante de la colle à éliminer. Les capteurs devaient être fixés sur le support. Quant aux réglages, la position du laser se devait d'être modulable sur l'axe z et la position des capteurs devait être réglable selon un angle  $\alpha$  ou en x, z (Figure 217).

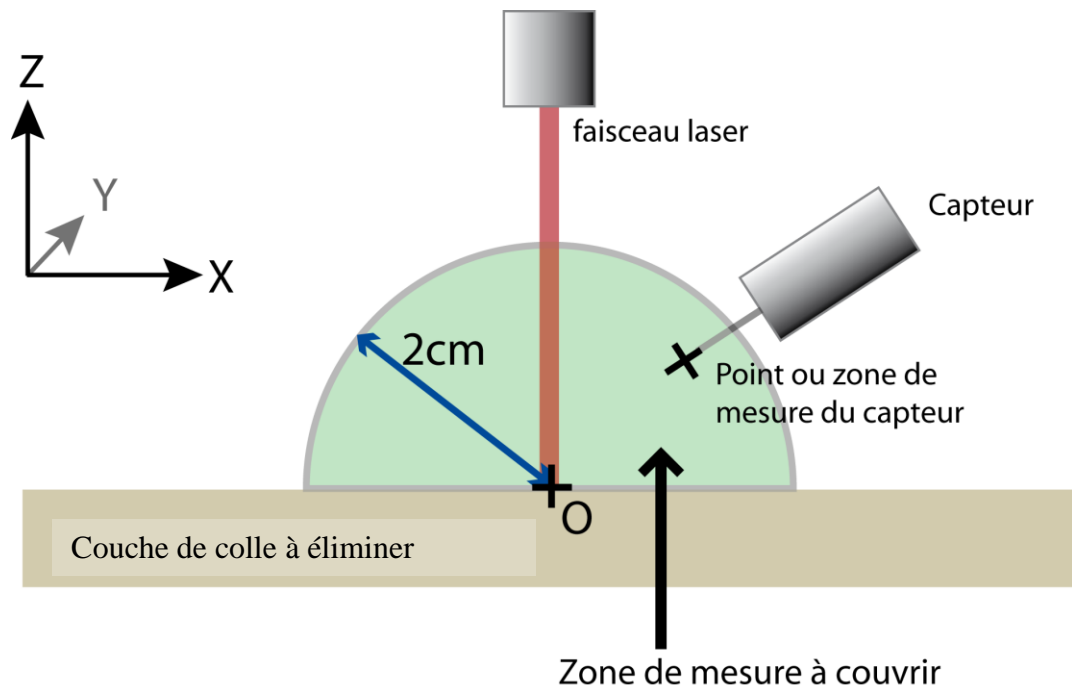


Figure 217 : schéma du dispositif souhaité, ©Vincent Noguier

L'extrémité du dispositif est fixé sur le porte échantillon motorisé puis, la tête du laser est maintenue par un vé serré avec une vis de serrage. Une molette, placée à l'arrière du vé permet de centrer la tête du laser. Quatre bras articulés de type pivot ont été prototypés pour que la position des capteurs soit réglable grâce aux articulations graduées. Ainsi, chaque capteur est fixé à l'extrémité d'un bras articulé (Figure 218 et 219).

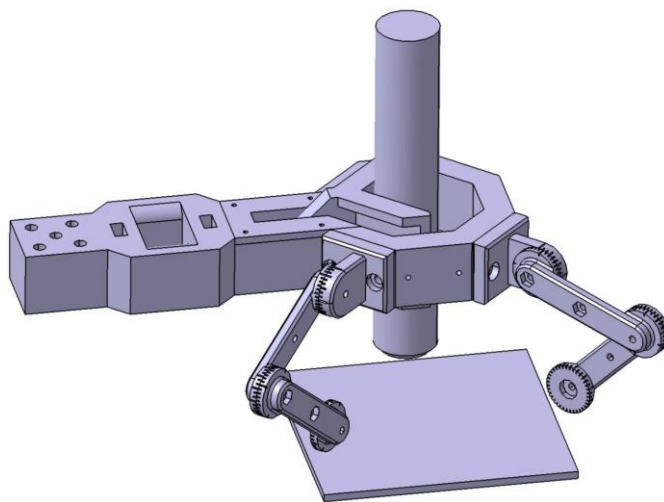


Figure 218 : Conception CAO du dispositif, © Vincent Noguier

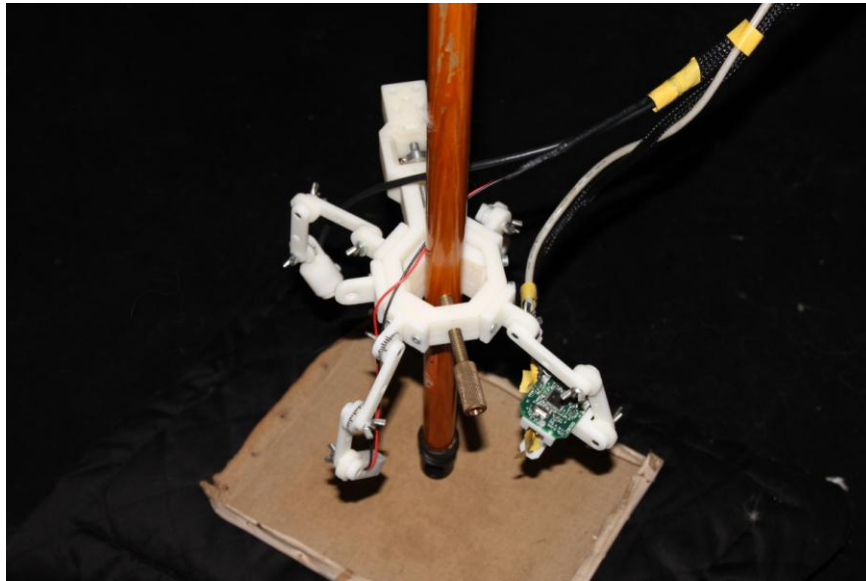


Figure 219 : montage du dispositif

Pour faciliter l'utilisation du dispositif, un outil de positionnement est disponible. Il s'agit d'un fichier Excel qui indique le réglage angulaire des capteurs que l'utilisateur doit réaliser. Il lui suffit d'entrer les données des paramètres du capteur et les coordonnées du point visé. Le logiciel fournit alors les coordonnées des réglages à effectuer sur les articulations graduées.

Le dispositif présenté n'est qu'un outil capable d'emmagasiner des données qui doivent alors être comprises ou traduites pour que le système {laser-bras articulé-porte échantillon} constitue un tout. L'analyse des données permet de comprendre et d'interpréter le comportement du système {laser-colle de rentoilage/doublage} mais il est nécessaire d'extraire les signaux captés puis d'analyser les données. Dans le cas du microphone par exemple, les pics présents sur les spectres du signal enregistré traduisent des phénomènes différents. En conséquence, il est primordial d'adjoindre des outils d'analyse des données réceptionnés par les capteurs. Principalement deux outils furent relevés : l'analyse statistique de données et le data-mining ou Extraction des Connaissances à partir des Données (ECD), particulièrement adapté pour extraire des informations d'un grand nombre de variables. L'analyse spectrale de fichiers audio, dans le cas du microphone par exemple, sera réalisée avec le logiciel Sonic Visualiser. Les ondes mesurées pourront être analysées en temps réel. Tandis que le logiciel WEKA analysera les données classiques ou celles utilisées par le data mining mais l'analyse n'est pas en temps réel. WEK permet d'analyser une série de données puis, la vérification de l'efficacité est comparée à un échantillon de données, ce qui permet à l'utilisateur de choisir la configuration des outils sur une matrice de courbes [NOGUIER, 2009].

### c. Apport de la réalité augmentée

En collaboration avec Jean-François Omhover, Maître de conférences au LCPI et Docteur en informatique, un projet 3D fut envisagé. Le projet consisterait à développer un système de contrôle et d'assistance au restaurateur grâce à la réalité augmentée. Le système reposerait sur l'interaction en temps réel de l'utilisateur avec des objets virtuels (le laser et le revers de la toile) par l'intermédiaire d'une caméra vidéo, celle que nous avons montée sur le bras articulé par exemple. L'action du laser serait retransmise au restaurateur par l'intermédiaire d'un bras à retour d'effort. Mais le système est complexe et devrait être conçu par un ingénieur informaticien spécialisé réalité virtuelle. En effet, il s'agirait de procéder à l'acquisition numérique des informations sur l'état de conservation du tableau et intégrer les données de :

- la radiographie pour visualiser, si possible, l'état sanitaire du support toile et localiser les déchirures ou les incrustations de toile éventuelles (Figure 220)
- un cliché en éclairage UV pour localiser ou quantifier les repeints et le vernis
- un cliché en éclairage IR
- une microtopographie de la surface de la face peinte ainsi que du revers. La microtopographie nous apporterait des informations sur les craquelures de la matière, particulièrement sensibles aux vibrations, ainsi que sur les épaisseurs de la couche de colle à éliminer sur le revers (Figure 221).

Une fois intégrées, les données seraient traitées pour créer une nappe mathématique de la couche de colle par exemple.

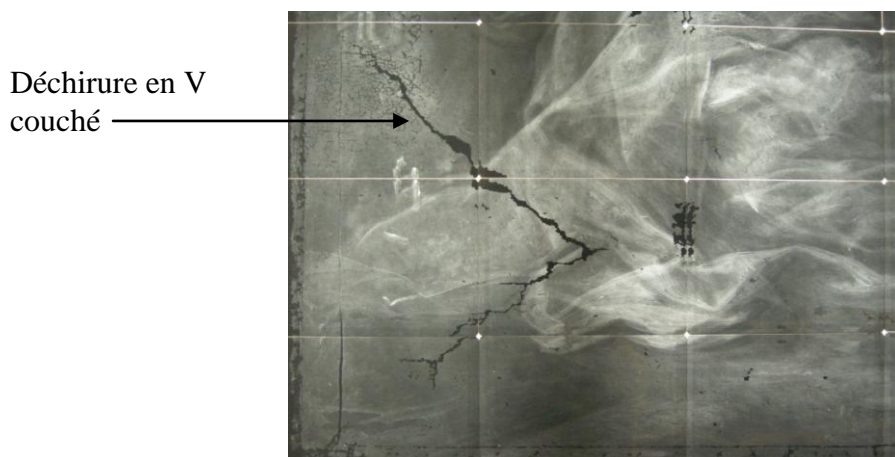


Figure 220 : détail de la radiographie d'une huile sur toile, *Sainte Roseline* peinte par Seiter, (1642/47-1705) conservée au musée des Beaux-arts de Marseille, ©CICRP, Odile Guillon.



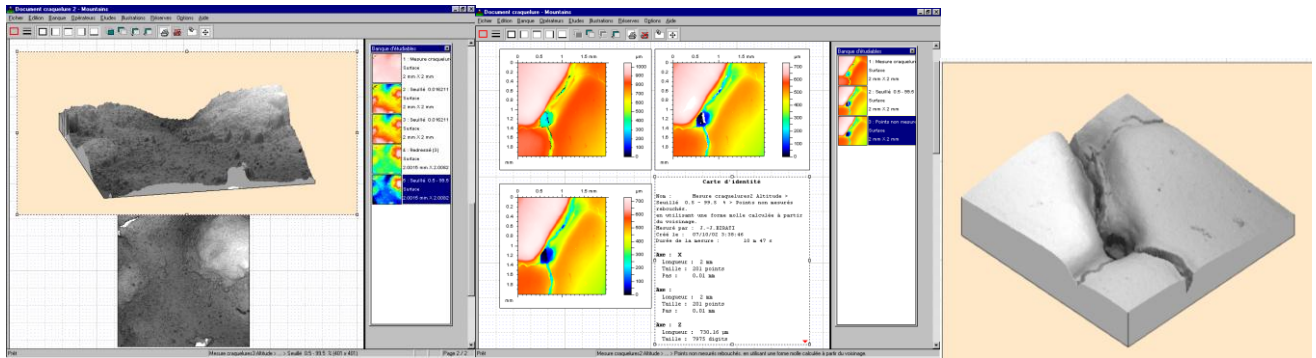


Figure 221 : microtopographie d'une craquelure. Capture écran d'une mesure réalisée par Jean-Jacques Ezrati, ©C2RMF.

Les informations sur l'état sanitaire seraient intégrées pour créer un système d'alerte qui se déclencherait en cours de traitement laser si la zone touchée par le faisceau était fragile. La topographie de chaque zone en cours de traitement serait scannée et évaluée numériquement en temps réel afin d'offrir à l'utilisateur le maximum de données de sécurité (Figure 222).

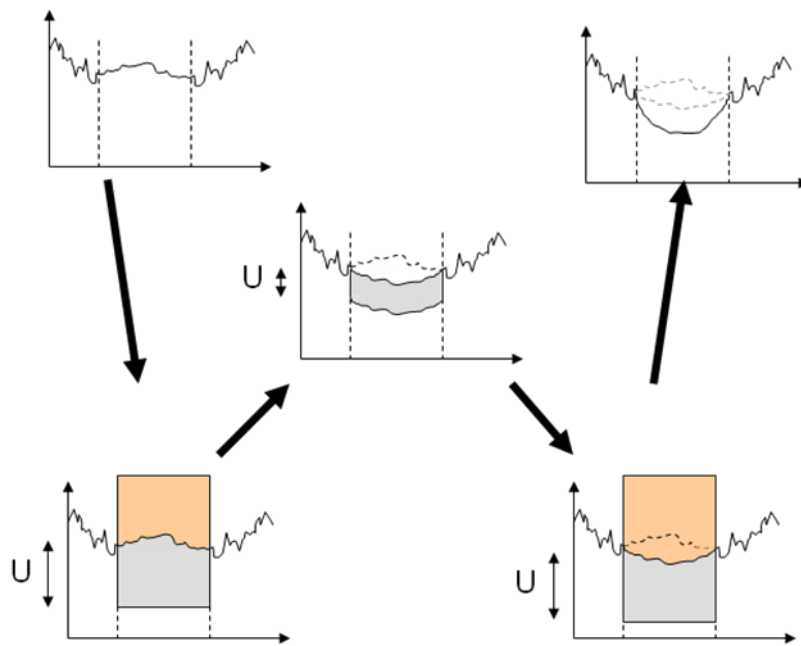


Figure 222 : boucle d'évaluation de l'état de la surface en cours de dégagement

### **3. L'apport de la démarche (en termes de coût, de temps, de qualité)**

#### a. La population susceptible d'utiliser la technologie

En 2010, la Fédération française des professionnels de la conservation-restauration (FFCR) dénombre, une population d'environ 1500 Conservateurs-restaurateurs diplômés ou qualifiés en activité, toutes spécialités confondues<sup>246</sup>. La répartition, par spécialité, est hétérogène.

41,2 % des restaurateurs sont spécialisés en peinture et 50% d'entre eux exercent en Ile-de-France.

A l'occasion d'une enquête menée par la FFCR en 2006, la population recensée était de 1172, seulement 799 restaurateurs fournirent des données exploitables en termes de statistiques. Sur cette population, approximativement 600 professionnels restaurent des peintures dont 200 traitent plus particulièrement le support toile. 95 % de la population exerce en profession libérale dans les institutions patrimoniales dotées d'ateliers (C2RMF, CICRP, Centre Georges Pompidou) ou dans un atelier privé. Pour obtenir un marché, plusieurs schémas sont envisageables, le restaurateur soumissionne à un appel d'offre régi par le code des marchés publics, il peut également être mis en concurrence avec au moins deux autres collègues ou encore être directement sollicité par un commanditaire pour ses compétences spécifiques. Les commanditaires des restaurateurs sont, dans la grande majorité des cas, des institutions muséales, des collectivités territoriales, une direction régionale des affaires culturelles ou encore un particulier (collectionneur et galeries d'art). La commande publique est passée en application du code des marchés publics. L'article 1 du Code des marchés publics stipule, en vertu de l'exigence d'égal à l'accès à la commande publique, que le marché est dispensé de toute publicité et de mise en concurrence s'il ne dépasse pas 4000€ HT. Entre 4000 et 20 000€ HT, le commanditaire public le marché doit faire l'objet d'un marché.

Le contrat est alors attribué sur la base d'un mémoire technique et surtout sur la base d'une proposition de prix qui prévaut la plupart du temps. Le restaurateur le moins disant est souvent retenu. Le mémoire technique doit normalement indiquer la mise en œuvre et les matériaux que le restaurateur se propose d'employer. Un délai de réalisation est également imposé et le prestataire ne peut s'y soustraire, faute de pénalités de retard. Enfin, à l'issue de la restauration, un rapport d'intervention indiquant les différentes étapes de l'intervention, incluant une description des produits employés ainsi qu'une documentation photographique, doit être remis au commanditaire. Notons que le restaurateur est soumis à une obligation de moyens mais qu'il est exempt d'obligation de résultat. Concernant l'obligation de moyens, cette notion pourrait inclure une obligation d'utiliser des produits de restauration stables, compatibles et réversibles.

L'emploi de matériaux peu stables ou la modification de la solubilité d'une résine dans le temps, sont autant de paramètres méconnus par le restaurateur qui possède rarement une formation scientifique, notamment dans le domaine complexe de la chimie des polymères. En conséquence, il emploie des matériaux dits pérennes et réversibles par la chimie industrielle. Là encore, l'absence de recherche sur les matériaux utilisés en restauration manque cruellement. Ce mémoire de thèse pourrait ainsi initier d'autres recherches sur la notion de réversibilité, compatibilité ou stabilité des matériaux employés par les restaurateurs.

#### b. L'apport en termes de temps et de coût

L'achat d'un laser présente un coût relativement élevé. Il faut compter entre 25 000 € pour un laser Nd :YAG et 200 000 € pour un laser femtoseconde qui émet dans les UV.

Sachant qu'un des plus importants investissements effectué par un restaurateur de support toile est l'achat d'une table aspirante dont le prix est compris entre 15 000 et 65 000 € selon la spécificité attendue (table chauffante, dimensions, couvercle), l'achat d'un laser pourrait être envisagé. Par ailleurs, les ateliers de restauration nationaux, qu'il s'agisse des deux sites du C2RMF, celui de Versailles ou celui de Flore, ou encore le CICRP, sont tous trois dotés d'équipement de pointe. Les ateliers nationaux sont équipés de tables aspirantes (une dizaine pour le CICRP), de chevalets motorisés, de microscopes ou encore de salles de vernissage avec système d'extraction. Nous ne connaissons pas le montant du budget alloué pour les équipements des ateliers par le Ministère de la Culture mais nous pouvons raisonnablement supposer que l'achat d'un laser pourrait être financé.

D'après nos expérimentations, le temps dévolu à l'élimination d'une couche de céruse est réduit, avec un laser Nd :YAG, de 5 à 30 fois, comparativement à une élimination manuelle (scalpel). Nous avons calculé qu'un m<sup>2</sup> de céruse est dégagé en 4 heures avec un scalpel si la couche n'est pas trop épaisse alors que l'intervention ne prendrait que 10 minutes avec un Nd:YAG. Le tarif horaire moyen est approximativement de 50 €. Ainsi, l'élimination de 24 m<sup>2</sup> de céruse, sur le revers d'une toile mesurant 4 x 6 m<sup>2</sup> coûte 1200 € actuellement alors qu'il pourrait coûter 200 € avec un laser. La différence de coût entre les deux méthodes est de 1000 € et le coût d'un Nd :YAG est de 25 000€. Il faudrait dégager le revers de 25 toiles de 24 m<sup>2</sup> de surface pour rentabiliser l'investissement du laser Nd :YAG. Quant aux nanogels, leur temps d'application est long mais le restaurateur n'est pas immobilisé pendant l'intervention. D'expérience, le cycle de vie d'un doublage synthétique est de l'ordre d'une vingtaine ou trentaine d'années tandis que celui d'un rentoilage est de l'ordre de 50 à 100 ans. Nous l'avons souligné, le nombre des doublages n'a cessé de croître dans les années 1980. Cette augmentation implique que le nombre de reprises de doublage, incluant l'élimination des adhésifs synthétiques, ne cessera d'augmenter dans les années 2010.

#### c. Une plus value pour l'environnement et la santé

Les gels traditionnellement utilisés pour dégager la céruse sont toxiques pour l'environnement (Cf. p 00). L'emploi des lasers ou des nanogels diminue considérablement la quantité de déchets puisque seules les colles dégradées réduites en poudre (le Nitromors® n'est pas utiisé) et les vêtements de protection du restaurateur devront être éliminés. En outre, la céruse ablatée par le faisceau d'un laser peut être aspirée instantanément si une buse d'aspiration est placée sur le bras articulé, au-dessus de la zone à dégager. Avec ce type de montage, le système garanti une sécurité sanitaire.

#### d. L'apport ne termes de qualité : vers un meilleur respect de notre déontologie

Nous l'avons souligné lors de nos expérimentations, lorsque le laser employé est adapté à l'intervention souhaitée (élimination de céruse, de colle de pâte ou d'une résine synthétique), les fibres ne sont pas endommagées par le laser alors qu'elles le sont par la lame d'un scalpel. Par ailleurs, sous certaines conditions, le laser n'altère en rien les couches picturales présentes sur l'avvers de la toile (Cf. interférométrie holographique p 191). Concernant les nanogels, ils

évitent que les solvants ne pénètrent dans les couches picturales et ils sont imprégnés de solution micellaires ou de microémulsions composées de solvants toxiques en très petite quantité. En outre, les nanogels ne laissent pas de résidus sur la surface des fibres, *a contrario* des gels cellulotiques classiques.

En 1967 R. H. Marijnissen définit dans son célèbre ouvrage intitulé *Dégradation Conservation et Restauration de l'œuvre d'art* les principes de base de la conservation. L'auteur entame sa définition par la notion d'unicité de l'œuvre : « quelle que soit la nature de la dégradation ou de l'avarie, le traitement doit respecter l'unité de l'œuvre ». Quatre points principaux sont développés :

- les matériaux apportés par la restauration doivent être suffisamment stables même si la notion de stabilité est relative. Le document a été publié en 1967 et certainement écrit dans les années 1960. A cette époque, les résines synthétiques sont rarement employées en Europe, rappelons que la première utilisation en France remonte à 1967 (Cf. p 52). L'auteur anticipe cependant les problèmes que les matériaux synthétiques risquent d'engendrer en vieillissant.

Il précise que « le vieillissement accéléré d'un matériau ne correspond pas pour autant à un vieillissement progressif normal (...) les possibilités d'application de ces produits modernes doivent être étudiées à fond dans la pratique de la restauration ». En d'autres termes, les analyses réalisées par l'industrie chimique sur le vieillissement des polymères le furent en laboratoire selon un cahier des charges en relation avec la future utilisation industrielle. Le cahier des charges était donc très éloigné des problématiques de la conservation-restauration. En outre, les études sur l'utilisation des nouveaux produits, par des laboratoires dédiés au patrimoine, sont sporadiques et incomplètes. Par ailleurs, l'arrivée des nouvelles colles sur le marché des restaurateurs crée une certaine confusion quant au choix du traitement ou contribue à la disparition des produits traditionnels comme le colle Totin (colle de peaux de lapins véritable).

- un traitement de conservation doit être réversible, sans entraver les traitements futurs.

A cet égard, l'auteur indique que le rentoilage à la céruse implique une dérestauration dommageable pour le tableau, notamment avec les outils et procédés de l'époque. En outre, « les imprégnations sont rarement réversibles » et qu'il s'agisse d'une imprégnation avec une résine synthétique ou avec de la cire, la matérialité de la peinture a été modifiée à jamais. Alors que Marijnissen engageait ses contemporains à la prudence à la fin des années 1960, les imprégnations sont couramment pratiquées aujourd'hui encore.

- un traitement de conservation doit être compatible avec les matériaux de l'œuvre. Bien des produits employés entrent en interaction avec les matériaux originaux et peuvent être à l'origine de nouvelles dégradations. A ce titre, l'auteur fait allusion à un élément en fer fixé avec des vis en cuivre. D'autres erreurs auraient pu être évoquées comme la reprise du marouflage d'un papier sur toile peint avec une épaisse couche huileuse. Les *Otages* peints par Jean Fautrier dans les années 1940 ont été créés sur du papier marouflé sur toile, une couche d'enduit recouvre le papier avant qu'une épaisse couche de peinture huileuse ait été appliquée au centre de la composition. Sur l'ensemble de la composition, l'artiste a saupoudré de la poudre de pastel dans le frais puis recouvert le pourtour des hautes pâtes d'une épaisse couche de vernis dammar. Ainsi, lorsque le marouflage est repris avec une colle aqueuse sans contrôle de son séchage, le papier gonfle avec l'humidité, il se dilate et entraîne des fissures

irréversibles de la matière huileuse ou favorise le détachement de la couche d'enduit [CHEVALIER, 2006]. L'eau a ainsi entraîné des dégâts irréversibles.

- « le traitement de conservation doit être contrôlable au moment même où on l'applique ».

L'exemple cité précédemment pourrait également illustrer ce précepte. Mais là encore, nombre des interventions sont sujettes à l'absence d'anticipation d'éventuels problèmes.

Conscient que « Le restaurateur est de formation artisanale (...) Une tradition artisanale se développe spontanément au cours de âges. Comme elle est presque toujours fondée sur une base saine, il serait inopportun de la rejeter en bloc. » [MARIJNISSEN, 1967].

Les verrous technologiques inhérents au métier de restaurateur, doivent être levés notamment ceux qui se rapportent aux quatre points soulignés par Marijnissen : la réversibilité, la stabilité, le contrôle de l'intervention et la compatibilité des matériaux. Ainsi, notre travail de recherche s'est attaché à explorer les méthodes qui pourraient assurer la réversibilité des colles de rentoilage. Par ailleurs, les méthodes proposées prennent en compte le contrôle de la mise en œuvre par ablation laser ou par extraction avec des nanogels. Enfin, la recherche sur l'amélioration des méthodes de restauration permettra de sortir le métier de sa condition artisanale et de l'infléchir vers un métier scientifique et technique par la collaboration comme nous l'avons vu des différentes disciplines. Ce n'est qu'à ce prix que la restauration des œuvres d'art, à l'instar de la médecine et de la chirurgie dentaire, deviendra reproductible, contrôlée et pourra suivre les préceptes déontologiques ou éthiques avancés par tous les théoriciens de la profession.

## Conclusion générale

Le contexte métier est étroitement lié à l'histoire du métier de restaurateur et à l'histoire des objets ou plus particulièrement au statut que les œuvres d'art occupent au sein de notre société. Nous devons explorer les sources historiques afin de comprendre les fondements liés à l'évolution du métier de restaurateur en trois siècles. Le statut d'œuvre d'art confère à l'objet une dimension atemporelle et universelle. Il définit une contrainte absolue, celle de la déontologie, l'ensemble des règles morales qui définit la restauration. Principalement quatre notions majeures devraient s'appliquer à la restauration des objets, quelle que soit leur époque ou leur valeur :

- la notion de *lisibilité*. Le restaurateur doit restituer la lecture de l'œuvre et sur ce point, les règles ont été clairement définies, notamment par Cesare Brandi ou R.-H. Marijnissen au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle ;

- la notion de *stabilité* même si cette notion est de fait discutable puisque tous les matériaux se dégradent, quelles que soient les conditions environnementales. Il nous fallait comprendre les phénomènes de dégradation des matériaux liés à notre problématique ;

- la notion de *compatibilité* entre les matériaux apportés par la restauration et les matériaux constitutifs de l'œuvre. Cette notion est parfois difficile à comprendre. Si une colle de pâte, composée de collagène et d'amidon, est compatible chimiquement avec les matériaux d'une peinture dont la toile a été encollée par l'artiste, elle n'est ni réellement stable chimiquement ni réellement réversible avec les outils traditionnels.

- la notion de *réversibilité* implique que les restaurateurs qui interviendront dans le futur seront en mesure d'éliminer la trace de notre passage désormais altérée. Dans le cas particulier du traitement des supports toile, éliminer une colle de rentoilage ou une colle synthétique de doublage avec les outils et méthodes traditionnelles implique une action diamétralement opposée aux principes déontologiques. Toute dégradation occasionnée par l'absence de méthode idoine devrait faire l'objet d'une recherche.

Initier une recherche en conservation-restauration, appliquée au métier de restaurateur, nous est apparue capitale. En effet, même si la politique actuelle encourage les laboratoires français dédiés au patrimoine à « développer les recherches appliquées concernant la préservation, la restauration et la valorisation du patrimoine culturel national » aucun programme de recherche ne concerne l'amélioration des méthodes de restauration. En outre, le besoin n'est pas

uniquement fondée sur des problématiques de physique ou de chimie, il est guidé par une problématique majeure : comment intégrer ou appliquer de nouvelles méthodes à un métier issu d'une aussi longue tradition.

Nos hypothèses de résolution se sont appuyées sur la nécessité de regrouper un réseau de compétences constitué de chimistes, de physiciens, d'ingénieurs en électronique, d'ingénieurs mathématiciens et bien entendu de spécialistes de la conception de produits pour que la recherche puisse être appliquée et qu'elle ne soit pas une recherche abstraite pour la communauté des restaurateurs. Ce n'est qu'au terme de la constitution du réseau que les expérimentations purent être développées, sur la base de problématiques soulevées par l'origine technique des verrous technologiques identifiés. Les méthodes traditionnelles utilisées pour éliminer les colles de rentoilage/doublage dégradées altèrent les matériaux originaux : l'utilisation du scalpel élimine les fibres de la toile et les gels traditionnels laissent des résidus entre les fibres du textile. Mais pour surmonter les difficultés, nous devons comprendre pourquoi et comment les colles se dégradent, phénomène à l'origine de l'intervention du restaurateur. Ainsi, l'étude du vieillissement des colles nous permet de comprendre que le processus de dégradation des colles entraîne une dégradation des fibres de toile de lin. L'action est hiérarchisée, la colle de pâte dégrade davantage que les Mowilith® DM5 et DMC2, elles-mêmes davantage que la Beva® 371 et le Plexisol® P550 eux-mêmes davantage que le Plectol® B500. La colle de pâte s'est avérée être l'adhésif le moins stable et le moins résistant au vieillissement alors que dans la réalité, les rentoilages perdurent plus longtemps que les doublages. La dépolymérisation des fractions sucrées observée sur deux échantillons vieillis naturellement s'est également produite lors du vieillissement artificiel. Lors du vieillissement des colles, des phénomènes de réticulation, de polymérisation ou des réarrangements structurels ont été proposés. Concernant notre protocole de vieillissement artificiel, il est représentatif du vieillissement naturel des deux Mowilith® (DM5 et DMC2) ou de celui de la colle de pâte, ce protocole est donc reproductible et pourra servir à toute autre recherche dans le domaine.

A l'issue de notre étude sur le vieillissement des colles de rentoilage/doublage, les deux technologies identifiées par le besoin, les lasers et les nanogels, firent l'objet de plusieurs séries d'expérimentations. L'objectif était d'appliquer les nouvelles technologies sur des adhésifs connus chimiquement et représentatifs de ce que pourrait être une colle vieillie naturellement.

Au terme des expérimentations menées avec les lasers, nous pouvions affirmer que la longueur d'onde devait être adaptée à chaque matériau tout comme la fluence et la durée des



pulses. Si l'on souhaite éliminer une couche de cêruse, il sera nécessaire de choisir un laser parmi trois : le laser femtoseconde à 800 nm, le laser Nd :YAG Palladio à 1064 nm ou le Nd :YAG Palladio à 532 nm. Sachant que l'énergie déposée par unité de surface est moindre avec le laser femtoseconde et qu'en outre, le temps de pulse est très court, il serait préférable d'employer le laser femtoseconde pour dégager la cêruse. Pour éliminer la colle de pâte, le laser femtoseconde serait idéal puisqu'il est efficace avec une fluence inférieure à celle du Nd :YAG Palladio et que le temps des pulses est plus court.

Pour éliminer les adhésifs synthétiques, nous préconisons que soit employé le laser femtoseconde à 248 nm. L'Excimer UV peut fonctionner mais son temps de pulse est plus long (35 ns au lieu de 500 fs) et le risque d'effet thermique sera plus grand.

Au regard des résultats obtenus, les lasers femtoseconde apparaissent être les plus performants, le temps d'impact du faisceau est plus court et la quantité d'énergie est moindre comparativement aux autres lasers. Ainsi serait-il nécessaire de disposer d'un laser femtoseconde à 800 nm pour éliminer la colle de pâte et la cêruse ainsi qu'un laser femtoseconde à 248 nm pour éliminer les adhésifs synthétiques.

Quant aux nanogels, ils complètent l'action du laser. Lorsque les nanogels sont incorporés de microémulsion, ils solubilisent le PVAc et les acryliques ; incorporés de solution micellaire, ils solubilisent la colle de pâte, le PVAc.

La solution technique était identifiée, il nous fallait proposer un système qui valide l'intégration des deux technologies au métier de restaurateur et qui valorise notre recherche. Ainsi avons-nous associé le système laser-nanogels à un ensemble d'éléments constitutifs de l'outil proposé aux restaurateurs, éléments déterminés d'après un cahier des charges [AOUSSAT, 1990]. Le système d'ingénierie se compose d'un porte échantillon ou porte tableau motorisé sur lequel un bras articulé est fixé. La motorisation du porte échantillon permet l'automatisation de l'action laser, quant au bras articulé, il intègre les outils de contrôle de l'action du laser en temps réel comme une caméra. La réalité augmentée pourrait encore améliorer l'intégration du système.

Les apports de notre recherche se caractérisent en termes de coût puisque le temps dévolu à l'élimination d'une couche de cêruse est réduit, avec un laser Nd :YAG, de 5 à 30 fois. La plus value pour l'environnement ou pour la santé de l'individu n'est pas négligeable puisque les risques chimiques et toxicologiques sont circonscrits. Enfin, la notion de qualité est double. L'apport en termes de qualité est technique et déontologique. L'utilisation de la technologie laser, validée par interférométrie holographique, n'altère pas les fibres de la toile et les nanogels ne laissent pas de résidus entre les fibres du textile. En outre, la notion de

réversibilité est améliorée et le traitement de restauration est compatible avec les matériaux constitutifs de l'œuvre. Le développement de notre recherche peut être appliqué à d'autres problématiques inhérentes à la conservation-restauration comme l'amélioration des méthodes de nettoyage des vernis mais les exemples sont nombreux. Notre recherche ouvre ainsi des perspectives aux restaurateurs désireux de faire évoluer la pratique du métier. Concernant notre sujet, la réalisation du système développé, un bras articulé monté sur une table motorisée assurant l'assistance au restaurateur, devrait être prototypé tandis que l'assistance par la réalité augmentée mériterait de faire l'objet d'une recherche appliquée. Enfin, les essais que nous avons présenté, avec les lasers ou les nanogels, peuvent encore être améliorés, notamment pour qu'à l'avenir nous soyons en mesure de calibrer le laser en fonction de l'épaisseur de la couche qui doit être éliminée.

## BIBLIOGRAPHIE

[ACKROYD et al. 2002] ACKROYD D., PHENIX A., VILLERS C., WADE N., « Structural treatments for canvas paintings in 2002 : summary of questionnaire replies », in *Paintings I: Conservation and restoration of paintings, 13<sup>th</sup> Triennial Meeting, ICOM-CC*, vol.1, Rio de Janeiro, 2002, p. 322.

[ALLEN et al. 2001] ALLEN N.S., EDGE M., RODRIGUEZ M., LIAUW C.M., FONTAN E., *Polymer Degradation and Stability* 71, 2001, p.1-14.

[ANDRIANI et al. 2007 ] ANDRIANI S.E., CATALANO I.M., BRUNETTO A., DAURELIO G., VONA F., *A new solution for the painting artwork rear cleaning and restoration: the laser cleaning, Lasers in the conservation of artworks: Lacona VI proceedings*, Vienne, Australie, du 21 au 25 septembre 2005, Nimmrichter, Johann, Kautek, Wolfgang, et Schreiner, Manfred (Editeurs), 2007, p. 257-268.

[AOUSSAT, 1990] AOUSSAT A., *La pertinence en Innovation: nécessité d'une approche plurielle*, Thèse de Doctorat, Laboratoire de conception de produits nouveaux-ENSAM, Paris, 29 mai 1990.

[ARBUS et al. 2004] ARBUS B., MOTTIN B., PELLAS F., PEQUIGNOT F., VERGEZ P., VERNOCHE C., « La restauration du Christ quittant le Prétoire de Gustave Doré, au musée d'Art moderne et contemporain de Strasbourg », *Techné La science au service de l'histoire de l'art et des civilisations*, n°19, Sciences et conservation, Paris, 2004, p. 56, 57 et 61.

[AUBERT 1963 ] *Note de L. Aubert adressée à Germain Bazin, le 27 novembre 1963* ; boîte « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

[AUDOUARD, 2008] AUDOUARD, E., *Laser ultra bref : un rayon pour le futur*, 10 juin 2008.

[BAER et al. 1975 ] BAER N.S., INDICTOR N., SCHWARTZMAN T.I., ROSENBERG I.L., *Chemical and physical properties of poly(vinyl acetate) copolymer emulsions*, 1975, p. 15.

[BENGOECHEA et al. 2007 ] BENGOCHEA, C., ARRACHID, A., GUERRERO, A., HILL, S.E., MITCHELL, J.R., *Journal of Cereal Science*, 2007, p. 275-284.

[BERGEAUD et al. 1997 ] BERGEAUD C., HULOT J.F., ROCHE A., « Altérations liées aux intervention sur les supports-toile : leurs effets, leur réversibilité », *Acte de 4<sup>ème</sup> colloque international de l'ARAFU*, 1997, p. 43.

[BERGEON 1987] BERGEON S., *Le service de Restauration des Musées Nationaux*, n°100, RMN, Paris, 1987, p.10.

[BERGER 1972 ] BERGER G., „Formulating adhesive fort he conservation of paintings“, in *Conservation paintings and Graphic Arts*, IIC Lisbon Congress, London, 1972, p. 613-629.

[BERGER et al. 1984] BERGER, G., ZELIGER, H., « Procédure de mise au point d'adhésif pour peintures : importance des tests de validité » in *Adhésifs et Consolidants, Xe Congrès International*, ICC, Paris, 2-7 septembre 1984.

[BERTHOLON 2007 ] BERTHOLON, R., "Principes généraux de la déontologie de la conservation-restauration, Fiche Information : Principes généraux", cours dispensé à Paris I dans le cadre du L1 Préservation des Biens Culturels, 23/10/2007, p.2. <http://epi.univ-paris1.fr>.

[BORGIOI et al. 2005] BORGIOI, L., CREMONESI, P., *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*, 2005.

[BOST 1992 ] BOST J., *Matières plastiques, I : Chimie applications*, 2<sup>nd</sup> édition, Lavoisier, Paris, 1992, p. 174, 175, 176, 177, 184, 186 et 187.

[BOUILLON et al. 2008 ] BOUILLON, N., FOHRER, F., BONNAFOUX, B., "Study of pest infestation of glue paste lined easel paintings : a characterization of traditional glue paste recipes and their relevant Volatil Organic Coumpounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry", *ICOM committee for conservation*, Delhi, Inde, Septembre 2008.

**[BOUTAINE 2005 ]** BOUTAINE J.L., « Efficacité et emploi des ressources - Méthodes et matériaux en conservation - Archivages et diffusion des données », Laboratories of Science and Technology for the Conservation of European Cultural Heritage, programme de recherche (développé entre le 1<sup>er</sup> janvier 2001 et le 30 juin 2004) 2005, p. 121.

**[BOUVIER 1832 ]** BOUVIER P.L., *Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture*, F.G. Levrault, Strasbourg, 1832, p. 626.

**[BREJON 1987 ]** BREJON A., *L'inventaire de Le Brun de 1683 – La collection des tableaux de Louis XIV*, RMN, Paris, 1987, p. 15, 108 et 128-129.

**[BROSSART 1997]** BROSSARD I., *Technologies des textiles*, Dunod, Paris, 1997 (réédition), p. 293.

**[CALLU 1994 ]** CALLU A., *La Réunion des musées nationaux 1870-1940, Genèse et Fonctionnement*, Ecole des Chartes, Paris, 1994, p.49 et 50.

**[CARDENAS et al. 1993]** G. CARDENAS T., E. SALGADO C., L.H. TAGLE D., *Thermochimica Acta* 230, 1993, p.259-267.

**[CARRETI et al. 2005]** CARRETI E., SALVADORI B., BAGLIONI P., DEI L., "Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning fresco Surfaces", in *Studies in Conservation*, n°50, 2005.

**[CHELAZZI et al. 2006]** CHELAZZI D., GIORGI R., BAGLIONI P., *Macromolecular Symposia* 238, 2006, p.30-36 .

**[CHEVALIER 2006 ]** CHEVALIE A., "Restauration, dérestauration d'une œuvre de Simon Hantaï : *Etude I, suite pour Pierre Reverdy (1969)*", in *Techné*, n° 23, 2006, p. 28-32.

**[CHEVALIER 2006 ]** CHEVALIER A., « Jean Fautrier, un peintre informel », in *Coré*, n° 16, 2006, p. 15-21.

[CHEVALIER 2006] CHEVALIER A., VOLLE N., "From the 20<sup>th</sup> to the 21<sup>st</sup> century: Fundamental Evolutions in Canvases Treatment, Theory and Practice in Conservation", International Seminar, LNEC EU-Artech, Lisbonne, mai 2006, p. 41-53.

[CHEVALIER 2007] CHEVALIER A., "L'usage des adhésifs synthétiques en restauration du support toile", in *Coré*, n° 19, 2007, p. 53-58.

[CHEVALIER 2008] CHEVALIER A. et al., « Extraction d'adhésifs de rentoilage en peinture de chevalet: nouvelle approche », *ICOM-CC*, 2008, p. 758-766.

[CHEVALIER 2008] CHEVALIER A., "Optical methods for the characterization of the artificial aging of lined paintings", *CMOI*, 2008.

[CHEVALIER 2009] CHEVALIER A., « Méthodes physiques et chimiques innovantes pour l'extraction de polymères dégradés en peinture de chevalet », *Patrimoines*, revue de l'Institut National du Patrimoine, n°5, p. 156-161.

[CHEVALIER 2009] CHEVALIER A., « Dialogue avec Simon Hantaï autour de la question de l'accrochage », *Art d'aujourd'hui, Patrimoine de demain, Conservation et Restauration des Œuvres Contemporaines*, 13èmes journées d'études de la SFIIC, Paris, INP, 24-26 juin 2009, p. 159-164.

[CHEVALIER et al. 1978] CHEVALIER M., BERGEON S., LEPAVEC Y., SOTTON M., « Le rentoilage français à la colle : analyse des contraintes mises en jeu lors des opérations de rentoilage. Comportement de rentoilage sous l'effet de variations climatiques simulées », *ICOM-CC*, vol.2, n°3, Zagreb, 1978, p. 1-20.

[CHEVALIER et al. 2006] CHEVALIER A., GUILLAUME-CHAVANNES G., Compte rendu sur *Modern Paints Uncovered*, Colloque international, Londres, Tate Modern 16-18 mai 2006, n° 25, 2006, p. 63-65.

[CHEVALIER et al. 2009] CHEVALIER A., MONERY J-P., MAY R., BADET C., GUILLON O., COLOMBINI A., MOGNETTI E., HUSSON C., *Lumières sur un chef-d'œuvre - Kees Van Dongen, « En la plaza, femmes à labalustrade »* - Exposition dossier d'une restauration, Musée de l'Annonciade, Saint-Tropez, 2009.

[DE LA RIE 1988] DE LA RIE, R., *Studies in Conservation* 33, 1988, p.53-70.

[DECOMPS 1990] *Les applications médicales du laser*, conférence donnée en Sorbonne par M. Bernard DECOMPS, professeur d l'Université Paris-Nord, *Les Cahiers du MURS* n°22 - 4ème trimestre, 1990.

[DEON 1851 ] DEON, H., *De la Conservation et Restauration des tableaux*, Bossange, 1851, p.4.

[DIJOU D 1989 ] DIJOU D F., HAGEGE R., « Préencollage sous tension de toiles de doublage en lin ou synthétiques – stabilité des doublages lin-synthétiques », in *Traitement des supports, travaux interdisciplinaires*, ARAAFU,1989, p. 191.

[DIJOU D 2001 ] DIJOU D F., « La conservation-restauration des collections des musées de France », in *Techné*, n°13-14, C2RMF-CNRS-UMR 171, Paris, 2001, p. 10 et11.  
<http://www.esa-avignon.org/>.

[DOWN et al. 1996 ] DOWN J., MACDONALD MAUREEN.A., TETREAU T J.,SCOTT WILLIAMS, R., “Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute – An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives”, in *Studies in Conservation IIC*, vol.41, n°1, London, 1996, p.19-44.

[DROZDOV 2001 ] DROZDOV A.D., *European Polymer Journal* 37, 2001, p.1379-1389.

[DUFFY 1989] DUFFY C.M., “A study of acrylic dispersion used in the treatment of paintings”, in *Journal of the American Institute for Conservation*, vol.28, n°2, art.2, USA,1989, p. 72.



[DUQUESNE et al. 2004 ] DUQUESNE S., LEFEBVRE J., DELOBEL R., CAMINO G., LEBRAS M., SEELEY G., *Polymer Degradation and Stability* 83, 2004, p.19-28.

[EIGENBERGER 1932 ] EIGENBERGER R., "Pour une éducation professionnelle des restaurateurs d'oeuvres d'art" in *Mouseion*, n°19, OIM, Paris, 1932, p.84.

[EMILE-MALE 1980 ] EMILE-MALE G., "Avant-propos", in *Restauration des peintures*, Musée du Louvre, éditions de la réunion des musées nationaux, Paris, 1980, p.5 et 6.

[ENGERAND 1899 ] ENGERAND F., *Inventaire des tableaux du Roy rédigé en 1709 et 1710 par Nicolas Bailly*, E. Leroux, Paris, 1899, p.519.

[FELLER 1972 ] FELLER, R. L., *The Relative Solvent Power needed to Remove Various Aged Solvent Type Coatings*, Congrès IIC, Lisbonne, Londres, 1972, p.158-161.

[FOHRER et al. 2006] FOHRER, F., BASLE, K., DANIEL, F., "Compréhension et analyse des phénomènes d'infestation et de réinfestation par le *Stegobium paniceum* des peintures de chevalet rentoilées à la colle de pâte", *Support Tracé*, 2006, p. 78-83.

[FONTANILLE et al. 2002] FONTANILLE M., GNANOU Y., *Chimie et physico-chimie des polymères, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles, écoles d'ingénieurs*, Dunos, Paris, 2002, p.508, 509 et 512.

[FOTAKIS et al. 2007] FOTAKIS C., ANGLOS D., ZAFIROPOULOS V., GEORGIOU S., TORNARI, V., *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage, Series in Optics and Optoelectronics*, Taylor/Francis, 2007.

[GERASSIMOVA et al. 1975] GERASSIMOVA N.G., MELNIKOVA E.P., VINOKUROVA M.P., *New possibilities of polybutyl methacrylate as a consolidation agent for glue painting on loess plaster*, 1975, p. 1.

**[GOLTZ, HANSSEN-BAUER 1940]** GOLTZ M.(von der), HANSSEN-BAUER F., *Manual on the Conservation of Paintings*, Archetype Edition, 2nd edition, ICOM, London, 1940, p.2, 5, 6 et 216.

**[GRANDOU et al. 1966 ]** GRANDOU P., PASTOUR P., *Peintures et vernis*, Hermann, Paris, 1966, réédition 1994, p.39.

**[GREBILLE et al. 1992]** GREBILLE C., LAMOTTE A., « Les toiles peintes du Musée Saint-Denis de Reims », *Série de la Vengeance du Christ*, Archives du C2RMF, Versailles, mars 1992, non publié, p. 66, 68 et 69.

**[GUIFFREY 1891]** GUIFFREY J., « Comptes des Bâtiments du Roy sous le règne de Louis XIV », *Publications archéologiques*, tome 1, Imprimerie nationale, Paris, 1891, p.89.

**[GUILLY et al. 1981]** GUILLY R., SOTTON M., CHEVALIER M., « Etude de l'opération de décatissage des toiles doublages en lin. Analyse comparative des caractéristiques des toiles décaties artisanalement et industriellement », *ICOM-CC, 6th Triennial Meeting*, vol.2, Ottawa, 1981, p. 81/2/5-7.

**[HERNANDEZ-MUNOZ et al. 2004]** HERNANDEZ-MUNOZ P., VILLALOBO R., CHIRALT A., *Food Hydrocolloids* 18, 2004, p.647-654.

**[HORIE 1987]** HORIE C.V., *Materials for Conservation – Organic consolidants, adhesives and coatings*, Elsevier, Burlington, 1987, p. 97 et 99.

**[HUNT 1991]** HUNT R.W.G., *Measuring colour*, 2<sup>nd</sup> ed. Ellis Horwood Ltd., 1991.

**[HUSSON 1998]** HUSSON C., *Etude et restauration d'une peinture contemporaine vandalisée. Les complexants appliqués au nettoyage de tracés métalliques sur une couche picturale vinylique*, Mémoire de l'Institut national du patrimoine, Paris, 1998, non publié.

**[ISIK-YURUKSOY et al. 1997]** ISIK-YURUKSOY B., GUVEN O., *Polymer Degradation and Stability* 58, 1997, p. 91-96.

[JACQUIER 1991] JACQUIE D., *Manuel et Formulaire général de la peinture d'art*, Saint-Claude, 1991, p. 242.

[KAPUSNIAK et al. 2007] KAPUSNIAK J., SIEMION P., *Journal of Food Engineering* 78, 2007, p.323-332.

[KAWAMURA et al. 1982] KAWAMURA Y., TOYODA K., NAMBA S., *Appl. Phys.* 53, 1982, 00.

[KEGHEL 1949] KEGHEL M. DE, *Traité général de la fabrication des colles, glutinants et matières d'apprêts*, Bibliothèque des Activités Industrielles, Gauthier-Villars, Paris, 1949, p.707, 712 et 713.

[KUEPER et al. 1987] KUEPER S., STUKE M., *Appl. Phys. B* 44, 1987, p.199-204.

[KUEPER et al. 1989] KUEPER S., STUKE M., *Appl. Phys. A* 49, 1989, p.211-215.

[KUEPER et al. 1989] KUEPER S., STUKE M., *Appl. Phys. Lett.* 54, 1989, p.4-6.

[KUEPER et al. 1990] KUEPER S., STUKE M., MODARESS S., *J. Phys. Chem.* 94, 1990, p.7514-7518.

[LAACHACHI et al. 2004] LAACHACHI A., COCHEZ M., FERRIOL M., LEROY E., LOPEZ CUESTA J.M., OGET N., *Polymer Degradation and Stability* 85, 2004, p.641-646.

[LACLOTTE 2003 ] LACLOTTE M., *Histoire de Musées – Souvenirs d'un conservateur*, Scala, Paris, 2003, p.114.

[LAPCZYNA et al. 1998] LAPCZYNA M., STUKE M., *Appl. Phys. A* 66, 1998, p.473-475.

[LARCIPRETE et al. 1987] LARCIPRETE R., STUKE M., *Appl. Phys. B* 42, 1987, p.181-184.

[LE MAREC 1986] LE MAREC J., *Bibliographie raisonnée de la colle de pâte traditionnelle utilisée comme adhésif de rentoilage*, archives de Versailles, 1<sup>er</sup> étage, non publié, 1986.

[LEARNER 2004] LEARNER J.S.T., *Research in conservation: Analysis of Modern Paints*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 2004.

[LEBLANC et al. 2008] LEBLANC N., SAIAH R., BEUCHER E., GATTIN R., CASTANDET M., SAITER J.M., *Carbohydrate Polymers* 73, 2008, p.548-557.

[LEMOINE et al. 1893] LEMOINE R., DU MANOIR Ch., *Les matières premières employées en peinture artistique et industrielle, Etude, préparation et remarques sur les huiles, vernis, essences et les couleurs*, Rouen, 1893, p. 137-144.

[LINARD 1965] LINARD H., « Amélioration, dans certains cas du procédé de Rentoilage à la Cire-résine par l'emploi de someline », *Studies in Conservation IIC*, London, Vol.10, Editorial Office London, 1965, p. 24-26.

[LODEWIJKS 1964] LODEWIJKS J., « The use of synthetic material for the conservation and restoration of ancient textiles », International institute for conservation of historic and artistic works, *Delft conference on the conference on the conservation of textiles, collected preprints*, 1964, p. 79-85.

[LODEWIJKS 1965] LODEWIJKS J., « The use of synthetic resins for conservation of ancient textiles », *ICOM-Committee or Museum Laboratories*, Washington, 1965, p. 1-10.

[LODEWIJKS 1966] LODEWIJKS J., *Conseil sur la méthode de rentoilage d'une grande peinture décorative sur toile du XVème siècle*, ICCROM, 1966, non publié, p. 1-2.

[LODEWIJKS 1967] LODEWIJKS J., *Lettre de Johan Lodewijks adressée à Madeleine Hours en janvier 1967*, Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

[**MABILE 2002**] MABILE M., *La maîtrise de l'innovation technologique-Jouer gagnant malgré l'incertain*, Editions Dunod, 2002.

[**MACQUER 1778**] MACQUER M., *Dictionnaire de chymie contenant la Théorie et la Pratique de cette science, son application à la Physique, à l'Histoire Naturelle, à la Médecine, et aux Arts dépendants de la Chymie*, Paris, 1778, tome I, p. 335-336.

[**MARCILLA et al. 2005**] MARCILLA A., GOMEZ A., MENARGUES S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 2005, p.224-230.

[**MARIJNISSEN 1967**] MARIJNISSEN R.-H., *Dégradation, conservation et restauration de l'œuvre d'art*, Tome I, Arcade, Bruxelles, 1967.

[**MARTINEZ et al. 2002**] MARTINEZ G., SANCHEZ-CHAVES M., MARCO ROCHA C., ELLIS G., *Polymer Degradation and Stability* 76, 2002, p.205-210.

[**MASSCHELEIN-KLEINER 1984**] MASSCHELEIN-KLEINER L., « Vieillessement naturel et artificiel des produits synthétiques comparé à celui des produits naturels », in *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des œuvres d'art*, Association Suisse de Conservation et de restauration, Berne, 1984, p. 42 et 106.

[**MASSING 2002**] MASSING A., « Restoration policy in France in the eighteen century » in *Studies in the history of painting restoration*, C. Sitwell et S. Staniforth (éd.), 1998, réédité à Londres en 2002, p.66, 67, 68 et 72.

[**MATHEY 1970**] MATHEY F, préface du catalogue de l'exposition Hantaï à la Pierre Matisse Gallery, New York, 1970.

[**MAURER 1932**] MAURER R., « La défense du patrimoine artistique et la formation des restaurateurs », in *Mouseion*, vol.20, Office International des Musées, Institut International de Coopération Intellectuelle, Paris, 1932, p.142-146.

[MCNEILL et al. 1995] MCNEILL I.C., MOHAMMED M.H., *Polymer Degradation and Stability* 48, 1995, p.175-187.

[MEHRA 1972] MEHRA V. R., « Comparative study on conventional relining methods and materials and a research towards their improvement », in *Interview Report to the ICOM, Committee for conservation*, Madrid, Octobre, 1972, p.6, 8, 9 et17.

[MEHRA 1984] MEHRA V.R., « Dispersion utilisée comme colle de rentoilage : champs d'application », in *Adhesifs et Consolidants, Xe Congrès International*, Paris 2-7 septembre 1984, SFIIC, Champs-sur-Marne, 1984, p.42.

[MENU 1995] MENU M., « L'art des transformations – La physico-chimie du Laboratoire de recherche des musées de France », in *Techné*, n°2, C2RMF – CNRS-UMR 171, Paris, 1995, p. 203-204.

[MENU et al. 1999] MENU M., CHIRON A., « La couleur des œuvres d'art », *Techné*, n°9-10, éd. RMN, 1999, p. 161-171.

[MERIMEE 1830 ] MERIMEE J.F.L., *Traité complet de la peinture*, Paris, 1830 ; réédition Erec, Puteaux 1979, p.257.

[MERMILLOD-BLONDIN 2007] MERMILLOD-BLONDIN A., “*Analysis and optimization of ultrafast laser-Induced bulk modification in dielectric materials*”, Thèse, Avril 2007, Université Jean Monnet/ Freie Universität Berlin.

[MESSENS 1985] MESSENS G., « La technique du rentoilage à la cire/résine au moyen du fer à repasser », in *Conservation Restauration*, n°1, 1985, p. 13-15.

[MILIANI et al. 2002] MILIANI C., OMBELLI M., MORRESI A., ROMANI A., *Surface and Coatings Technology* 151-152, 2002, p. 276-280.

[MONTAMY 1767] MONTAMY D.F.D' ARCLAIS DE, *Traité des couleurs pour la peinture en email...œuvre posthume*, G. Cavelier, Paris, 1767, p. 223-226.

[**MOTHE et al. 1997**] MOTHE C.G., TAVARES M.I.B., *Polymer Degradation and Stability* 57, 1997, p.183-186.

[**MUHLETHALER 1967**] *Lettre de Bruno Muhlethaler adressée à Madeleine Hours le 9 janvier 1967*, Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

[**MUHLETHALER 1988**] MUHLETHALER B., 1988.

[**NICOLAUS 2002**] NICOLAUS A., *Réflexion sur le portrait dans l'œuvre de Hans Holbein le Jeune : le "Portrait de la famille du peintre" du musée des Beaux-Arts de Lille, copie ou réplique peinte sur parchemin de remploi marouflé sur bois. Propositions de conservation-restauration et d'une méthode d'analyse du support*, Mémoire INP-Département des restaurateurs, septembre 2002, non publié, p. 164.

[**PARK et al. 2006**] PARK Y-J., JOO H-S., KIM H-J., LEE Y-K., *International Journal of Adhesion & Adhesives* 26, 2006, p.571–576.

[**PELLEGRINO 1765**] PELLEGRINO, A., 1765, p.75.

[**PERCIVAL-PRESCOTT 1974**] PERCIVAL-PRESCOTT W., « Le cycle de l'entoilage : les causes fondamentales de la dégradation des peintures sur toile : matériaux et méthodes employés pour l'imprégnation et l'entoilage depuis le XVIIIème siècle jusqu'à nos jours », in *Conference on Comparative Lining Techniques*, National Maritime Museum, Greenwich, Londres, 1974.

[**PETIT et al. 1987**] PETIT J., VALOT H., *Les résines synthétiques et les substances naturelles*, 1987, non publié, p. 99, 100 et 104.

[**PETIT et al. 1999**] PETIT J., ROIRE J., VALOT H., *Encyclopédie de la peinture, Formuler, fabriquer, appliquer*, Erec, 1999, tome I, II, III.



**[PETITE 2005]** PETITE G., *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en « flux intermédiaire »*, Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642, CEA/DSM, CNRS/SPM et Ecole polytechnique, F-91128, Palaiseau, 2005.

**[PHILIPPE 2008]** PHILIPPE E., « Innover, connaître et transmettre. L'art de la restauration selon François-Toussaint Hacquin (1756-1832) », *Technè*, n° 27-28, 2008, p. 53-59.

**[PHILIPPOT 1960]** PHILIPPOT P., « Réflexions sur le problème de la formation des restaurateurs de peintures et de sculptures », in *Studies in Conservation IIC*, London, 1960, p. 61-69.

**[PINCEMAILLE 2002]** PINCEMAILLE C., « Mémoire des restaurations : réflexion sur la documentation servant à établir l'histoire de la restauration des tableaux du Louvre », in *Theory and history of conservation-restoration, 13th Triennial Meeting*, vol.1, ICOM-CC, Rio de Janeiro, 2002, p. 184, 184 et 185.

**[PLEYNET 1983]** PLENET M., *Identité de la lumière*, 1983, p.6.

**[POMMIER 1992]** POMMIER E., Jean-Baptiste-Pierre Le Brun – Réflexions sur le Museum national, 14 janvier 1793, RMN, Paris, 1992, p.48, 54, 56, 69 et 75.

**[POULI et al. 2010]** POULI P., SELIMIS A., GEORGIU S., FOTAKIS C., *Recent Studies of Laser Science in Paintings Conservation and Research IESL-FORTH*, Crète, Grèce, 2010, 43 (6), p 771–781.

**[POULOT 2005]** POULOT D., *Une Histoire des Musées de France, XVIIIe-XXe siècle*, La Découverte, Paris, 2005, p.7.

**[PREUSS et al. 1993]** PREUSS S., SPAETH M., ZHAN Y., STUKE M., *Appl. Phys. Lett.* 62, p.3049-3051.

**[RAUT et al. 2000]** RAUT S., ATHAWALE V., *European Polymer Journal* 36, 2000, p.1379-1386.

**[RINNEBACH 1932]** RINNEBACH H., “La défense du patrimoine artistique et la formation des restaurateurs” in *Mouseion*, vol. 20, OIM, Paris, 1932, p.146-147.

**[RIZZO et al. 2002]** RIZZO M.M., MACHADO L.D.B., BORRELY S.I., SAMPA M.H.O., RELA P.R., FARAH J.P.S., SCHUMACHER R.I., *Radiation Physics and Chemistry* 63, 2002, p.259-262.

**[ROCHE 1989]** ROCHE A., “Etude comparative des toiles de lin et de polyester dans les doublages de tableaux“, *Actes du 2ème Colloque de l'ARAFU*, 1989 (2), p. 149-156.

**[ROSTAIN 1980]** ROSTAIN E., *Rentoilage et transposition*, Erec, Paris, 1980, p.51, 89, 131 et 132.

**[SALLOIS 2005]** SALLOIS J., *Les musées de France*, PUF, Vendôme, 2005, p.11.

**[SCHILLING 1989]** SCHILLING M.R., *Studies in Conservation* 34, 1989, p.110-116.

**[SEVESA et al. 2000]** SEVESA A.M., SORAA S., SCICOLONEB G., TESTAC G., BONFATTIC A.M., ROSSIC E., SEVESC A., “Effect of thermal accelerated ageing on the properties of model canvas paintings”, *Journal of Cultural Heritage* 1, 2000, p. 315–322.

**[SEYMOUR et al. 1992]** SEYMOUR R.B., CARRAHER Jr C.E., *Polymer Chemistry, an Introduction*, 3<sup>rd</sup> edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.

**[SIDO 2002]** SIDO M., Conservation et restauration des tableaux du Louvre de 1939 à 1946 – Essai de synthèse des travaux effectués dans les dépôts de Défense Passive de La Pelice et de Souches, Mémoire de muséologie de l’Ecole du Louvre, non publié, Archives C2RMF, Versailles.

**[SIONKOWSKA et al. 2009]** SIONKOWSKA A. & al., "Photochemical stability of poly(vinyl alcohol) in the presence of collagen", *Polymer degradation and stability*, 2009, vol. 94, n°3, p.383-388.

[SPENCER et al. 1999] SPENCER L., FOURRIER T., ANDERSON J., and HILL A. E., *Canvas glue removal using a 248 nm excimer laser*, Lyon, 29 août-3 septembre 1999, ICOM Committee for Conservation, Bridgland, Janet (Editeur), 1999, p. 336-340.

[SRINIVASAN 1982] SRINIVASAN R., *JACS* 104, 1982.

[SRINIVASAN et al. 1982] SRINIVASAN R., MAYNE-BRANTON V., *Appl. Phys. Lett.* 41, 1982.

[STOUT et al. 1933] STOUT G.L., GETTENS R.J., « The problem of lining adhesives for painting », in *Technical Studies*, Vol II, n°2, 1933, p. 81-104, 108, 109 et 110.

[STUKE et al. 1993] PREUSS S., STUKE M., LANGOWSKI H.C., DAMM S., *US Patent* 5,243,589, 1993.

[TERRIS 1996] TERRIS G., *Etude de l'adhésif de rentoilage : la colle de pâte*, Mémoire de l'école d'Avignon, non publié, 1996, p. 47.

[TIGH et al. 2005] TIGH R.S., EVREN V., *Progress in Organic Coatings* 52, 2005, p.144-150.

[URBANI 1969] URBANI G., « Propositions pour un programme de recherches sur la conservation des peintures sur toile », *ICOM Committee for conservation, plenary meeting*, Amsterdam, 1969, p. 21-22.

[URBANI 1973] URBANI G., *Problemi di conservazione*, Compositori, Bologna, 1973, p. 21-22.

[VALLEY 1941] VALLEY A., *La restauration des tableaux*, Paris, 1941, p. 13.

[VERDU et al. 1984] VERDU J., BELLENGER V., KLEITZ M.O., *Xème congrès international IIC*, Paris 2-7 septembre 1984.

**[VERVAT et al. 2006]** VERVAT M., BAGLIONI P., CHELAZZI D., FAVARO M., GIORGI R., MOSTO V., VIGATO P.A., VIGNA A., *IVème Congrès National IGIIC, Lo Stato dell'Arte 4*, Sienne, 28-30 septembre 2006.

**[WEDDIGEN 2002]** WEDDIGEN E., *Colore e conservation*, Premier congrès international du groupement CESMAR7, 2002, p. 25.

**[YAYLAYAN et al. 1998]** YAYLAYAN V.A., KAMINSKY E., *Food Chemistry 63 (1)*, 1998, p. 25-31.

## Table des illustrations

Figure 1 : Représentation schématique d'une peinture sur toile	p. 12
Figure 2 : Le peintre-restaurateur Joseph Vanderveken, dans son atelier	p. 13
Figure 3 : Les ateliers de restauration au Louvre © C2RMF	p. 14
Figure 4 : Récapitulatif de la constitution des collections royales	p. 14
Figure 5 : <i>Portrait de Jeanne d'Aragon</i> , RAPHAËL (dit), Sanzio Raffaello (1483-1520), huile sur toile, 1.200 m x 0.960 m, Paris, musée du Louvre, INV612, (C) RMN / Hervé Lewandowski	p. 15
Figure 6 : <i>La Charité</i> , Andrea d'Agnolo di Francesco, dit ANDREA DEL SARTO, bois transposé sur toile en 1750, 1,85 m. x 1,37 m, © Musée du Louvre/A. Dequier - M. Bard, INV. 712	p. 16
Figure 7 : <i>Saint Michel terrassant le démon</i> , dit <i>Le Grand Saint Michel</i> , RAPHAËL, bois transposé sur toile en 1751, 2,68 m x 1,60 m, © Musée du Louvre/A. Dequier - M. Bard, INV. 610	p. 16
Figure 8 : Plafond du salon d'Hercule : <i>L'Apothéose d'Hercule</i> , Peint en 1731-1736 par François LEMOYNE (1688-1737), (C) RMN (Château de Versailles) / Gérard Blot / Hervé Lewandowski, 18.500 m x 17.000 m, Versailles, châteaux de Versailles et de Trianon, INV18502139.	p. 17
Figure 9 : Les ateliers de Flore au Louvre, le laboratoire (© SCÉRÉN – CNDP) et les ateliers de Versailles la Petite Ecurie du Roi (Flickrriver.com © 2007-2010 Alex Sirota	p. 22
Figure 10 : Mécanisme de variation dimensionnelle d'une toile	p. 24
Figure 11 : le <i>Stegobium</i> a dévoré la colle de rentoilage et les deux toiles (originale et celle de rentoilage), "Sainte Geneviève de Brabant" peinte par Jean-Baptiste Greuze, Musée des Beaux Arts de Marseille – © F. Baussan, P. Glotain.	p. 25
Figure 12 : <i>Achille à la Cour de Lycomède</i> , attribué à PAOLINI, vers 1620, Musée des Beaux-arts de Bastia, © Aurélie Chevalier, 2009.	p. 26
Figure 13 : <i>La Vénus du Pardo</i> , dit à tort <i>Jupiter et Antiope</i> , Titien (dit), Vecellio Tiziano (1485/88-1576), (C) RMN / Droits réservés (huile sur toile, 1.960 m x 3.850 m, Paris, musée du Louvre)	p. 28
Figure 14 : Fritz Klatter, 1910	p. 34
Figure 15 : n monomères d'acétate de vinyle assemblés pour former un polymère	p. 35
Figure 16 : Unité du polymère	p. 37
Figure 17: Otto Hass et Otto Rohm	P. 39
Figure 18 : effets de la dégradation de l'adhésif, une perte d'adhérence est observée entre les deux toiles. Meaux	p. 44
Figure 19 : démontage d'un rentoilage, revers d'une œuvre peinte par PINI, 16 <sup>ème</sup> siècle, <i>Planche d'herbier</i> , huile sur toile, Musée des Arts Décoratifs, Paris, © A. Chevalier	p. 47
Figure 20 : fibres de toile éliminées par le scalpel	p. 48
Figure 21 : Arrachage de la toile de rentoilage. La gaze sous-jacente apparaît, elle sera retirée.	p. 49
Figure 22 : Elimination de la colle du revers de la toile originale, avec un scalpel.	p. 49
Figure 23 : le Nitromors® et auréoles de plomb provoquées par le décapage au gel	p. 49
Figure 24 : dégagement de la céruse avec un scalpel sans mesure de sécurité	p. 49
Figure 25 : écarts de couleur et saturation	p. 76
Figure 26 a : revers de l'échantillon doublé et monté sur châssis	p. 78
Figure 26 b : face de l'échantillon doublé et monté sur châssis	p. 78
Figure 26 c : démontage de la première toile de doublage	p. 78
Figure 26d : retrait de la seconde toile de doublage	p. 78
Figure 26 e : revers de l'échantillon après le retrait du doublage : PVAc restant sur le revers de la toile	p. 78
Figure 26 f : élimination mécanique du PVAc, avant extraction sur la table	p. 78
Figure 26 g : schéma du procédé d'extraction du PVAc, sur table basse pression	p. 78
Figure 27 : montage d'une toile de Simon Hantaï après l'extraction du PVAc	p. 79
Figure 27 a : retrait de la toile de rentoilage après nébulisation d'eau tiède et compresses	p. 79

d'éthanol	
Figure 27 b : après retrait de la toile et extraction du PVAc	p. 79
Figure 27 c : châssis aluminium et toile de doublage aveugle en polyester blanc	p. 79
Figure 28 : tampon de la marque de la toile utilisée par Simon Hantaï	p. 81
Figure 29 : tableau récapitulatif des échantillons de marouflage réalisés en 2008-2009	p. 81
Figure 30 : les étapes du marouflage	p. 82
Figure 31 : tableau récapitulatif du cycle de vieillissement	p. 83
Figure 32 : échantillons vieillis de toiles marouflées	p. 83
Figure 33 : échantillon P10JJ avant vieillissement	p. 85
Figure 34 : échantillon P10JJ après vieillissement	p. 85
Figure 35 : moyenne des écarts de couleur pour chaque échantillon	p. 85
Figure 36 : développement d'un réseau relationnel	p. 93
Figure 37 : stratigraphie d'une peinture doublée ou rentoilée	p. 95
Figure 38 : exemple de tracé déterminant le mélange sur le triangle de Teas	p. 100
Figure 39 : aire du dammar sur le triangle de Teas	p. 100
Figure 40 : Carbopol® neutralisé par la triéthanolamine	p. 103
Figure 41 : diagramme des effets induits par les lasers en fonction de la durée du pulse et de la quantité d'énergie par unité de surface	p. 108
Figure 42 : effets des lasers employés lors des premiers tests	p. 108
Figure 43 : récapitulatif des lasers existants	p. 109
Figure 44 : Méthodologie proposée	p. 111
Figure 45 : cycles de vieillissement	p. 116
Figure 46 : enceinte du C2RMF	p.116
Figure 47 : comparaison entre les spectres FTIR d'un film de colle de pâte sur verre avant le vieillissement (---) et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (—). Les régions $1500-1750\text{ cm}^{-1}$ et $1500-900\text{ cm}^{-1}$ sont reportés.	p. 118
Figure 48 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de colle de pâte sur verre, avant le vieillissement/après le cycle 8 (à gauche), et après le cycle 8/après le cycle 9 de vieillissement artificiel (à droite).	p. 119
Figure 49 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de colle de pâte sur verre, après le cycle 8 (à gauche), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (à droite). Le flux de chaleur (endothermique vers le bas) est représenté en gras, et la dérivé première du flux en ligne claire.	p. 120
Figure 50 : comparaison entre les courbes de DTG d'une toile traité avec la colle de pâte, avant le vieillissement artificiel (en gras), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (ligne claire).	p. 121
Figure 51 : spectres FTIR des échantillons de Beva® 371 sur verre (à gauche) et toile (à droite) en cours de vieillissement. Les spectres ont été normalisés entre $1500$ et $1800\text{cm}^{-1}$	p.122
Figure 52 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Beva® 371 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), 8 (en bas à gauche) et 9 (en bas à droite) de vieillissement. Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.	p. 123
Figure 53 : courbes de DTG d'un film de Beva®371 posé sur verre en cours de vieillissement artificiel. À gauche, comparaison entre le film avant le vieillissement artificiel (ligne claire) et après le cycle 8 de vieillissement (en gras). À droite, comparaison entre le film après le cycle 8 (ligne claire) et 9 (en gras).	p. 123
Figure 54 : à gauche - comparaison entre les courbes de DTG d'une toile traitée avec la Beva® 371, avant le vieillissement artificiel (en gras), et après le cycle 9 de vieillissement artificiel (ligne claire). À droite - comparaison entre les courbes de DTG d'une toile non traitée avec des adhésifs, avant le vieillissement artificiel (ligne claire), et après le cycle 8 de vieillissement artificiel (en gras).	p. 126

Figure 55 : spectres FTIR d'échantillons de toile encollée de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite) en cours du vieillissement artificiel. Les spectres ont été normalisés entre 1500 et 1800 cm <sup>-1</sup> .	p. 127
Figure 56 : spectres FTIR d'échantillons de films de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite) posés sur lame de verre, en cours du vieillissement artificiel. Les spectres ont été normalisés entre 1500 et 1800 cm <sup>-1</sup> .	p. 128
Figure 57 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Mowilith® DM5 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), cycle 8 (en bas à gauche) et cycle 9 (en bas à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.	p. 129
Figure 58 : Comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Mowilith® DM5 sur verre. À gauche, la comparaison entre les courbes du film avant le vieillissement (ligne claire) et après le cycle 8 (en gras). À droite, la comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (en gras) et 9 (ligne claire).	p. 130
Figure 59 : Comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Mowilith® DMC2 sur verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), 8 (en bas à gauche) et 9 (en bas à droite) de vieillissement. Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire	p. 130
Figure 60 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Mowilith® DMC2 sur verre. À gauche, la comparaison entre les courbes du film avant le vieillissement (ligne claire) et après le cycle 8 (en gras). À droite, la comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (en trait) et 9 (en gras).	p. 131
Figure 61: à droite, courbe DSC d'un échantillon de polyvinyle acétate (avec de la colle de pâte) vieilli naturellement pendant 50 ans, provenant du revers d'une toile. À gauche, spectres FTIR d'un film de Mowilith® DMC2 vieilli artificiellement (cycle 9, en gras traité), comparé avec deux cas de PVAc vieilli naturellement pendant 50 ans (en gras et en ligne claire).	p. 133
Figure 62 : courbes de DTG d'échantillons de polyvinyle acétate (avec de la colle de pâte) vieillis naturellement pendant 50 ans.	p. 133
Figure 63: courbes de DTG d'échantillons de toile encollées avec de Mowilith® DM5 (à gauche) et DMC2 (à droite). Les courbes des échantillons non vieillis (en gras) et après le cycle 9 du vieillissement artificiel (ligne claire) ont été reportées.	p. 134
Figure 64 : à gauche, spectres FTIR de films de Plextol® B500 après les cycles 1 et 2 de leur vieillissement artificiel. À droite, les spectres des films de Plexisol® P550 avant leur vieillissement et après le cycle 2. Les spectres ont été normalisés entre 1800 et 1300 cm <sup>-1</sup> .	p. 135
Figure 65 : Comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Plextol® B500 sur lame de verre, avant le vieillissement artificiel (en haut à gauche) et après le cycle 2 (en haut à droite), après le cycle 8 (en bas à gauche) et le 9 (en bas à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.	p. 136
Figure 66 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Plextol® B500 sur lame de verre. À gauche, comparaison entre les courbes du film avant son vieillissement (en gras) et après le cycle 8 (ligne claire). À droite, comparaison entre les courbes du film après le cycle 8 (ligne claire) et 9 (en gras).	p. 137
Figure 67 : comparaison entre les courbes de DSC d'un film de Plexisol® P550 sur lame de verre, avant le vieillissement artificiel (à gauche) et après le cycle 9 (à droite). Le flux de chaleur est reporté en gras, sa dérivée première est reportée en ligne claire.	p.137



Figure 68 : comparaison entre les courbes de DTG d'un film de Plexisol® P550 sur lame de verre en cours de vieillissement artificiel. La courbe en ligne claire correspond au film non vieilli, la courbe en gras correspond au film après le cycle 8 et la courbe en pointillés correspond au film après le cycle 9.	p. 138
Figure 69 : (à gauche) courbes de DTG d'échantillons de toile encollées avec du Plexitol® B500. La courbe en trait gras correspond à l'échantillon non vieilli, la courbe en ligne claire à l'échantillon après le cycle 9 du vieillissement artificiel. A droite, les courbes de DTG d'échantillons de toile traités avec du Plexisol® P550. La courbe en gras correspond à l'échantillon non vieilli, la courbe en ligne claire correspond à l'échantillon après le cycle 9 du vieillissement.	p. 140
Figure 70 : synthèse des résultats « $\Delta E$ (toile) » représente la différence de couleur pour une zone encollée avant et après son vieillissement artificiel ; « $\Delta E$ (verre) » est la différence de couleur d'un film d'adhésif posé sur une lame de verre de microscope, avant et après vieillissement artificiel du film ; « $\Delta T_{\max}$ cellulose » est la diminution de la température maximale de pyrolyse $T_{\max}$ de la cellulose d'une toile sans adhésif avant et après son vieillissement.	p. 141
Figure 71 : caractéristiques techniques des lasers prêtés par El.En	p. 144
Figure 72 : Nd:YAG; Q=258 mJ; $\lambda=1064$ nm, $\varnothing=5$ mm, H=25 cm, $\tau = 130$ $\mu$ s	p. 144
Figure 73 : Nd:YAG; Q=258 mJ; $\lambda=532$ nm, $\varnothing=7$ mm, H=25 cm, $\tau$ 8ns	p. 144
Figure 74 : Q=30 mJ, $\lambda=2940$ nm, $\varnothing=2$ mm, f=10 Hz	p. 145
Figure 75 : Q=30 mJ, f =10 Hz, $\varnothing=2$ mm, $\lambda=2940$ nm	p. 145
Figure 76 : analyses en DTG	p. 147
Figure 77 : PVAc éliminé de la surface d'une couche colorée, $\lambda = 157$ nm, $\tau = 10$ ns	p. 148
Figure 78 : PVAc pur éliminé, $\lambda = 157$ nm, $\tau = 10$ ns, taux de pénétration de l'ordre de 100 nm par impact	p. 148
Figure 79: taux de pénétration d'un spot à 157 nm, $\tau =$ quelques ns, présenté en fonction de la fluence	p. 148
Figure 80 : élimination de PVAc, $\lambda = 157$ nm, F = 150 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 149
Figure 81 : élimination de PVAc, $\lambda = 157$ nm, F = 50 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 149
Figure 82 : élimination de PVAc, $\lambda = 157$ nm, F = 40 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 149
Figure 83 : élimination de PVAc, $\lambda=193$ nm, $\tau = 10$ ns	p. 149
Figure 84 : élimination de PVAc, $\lambda=248$ nm, $\tau = 10$ ns	p. 149
Figure 85: taux d'enlèvement d'un spot à 193 nm, $\tau =$ quelques ns, présenté en fonction de la fluence	p. 150
Figure 86 : élimination de PVAc, $\lambda = 193$ nm, F = 430 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 150
Figure 87 : élimination de PVAc, $\lambda = 193$ nm, F = 480 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 150
Figure 88 : élimination de PVAc, $\lambda=248$ nm, F = 300 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 151
Figure 89 : élimination de PVAc, spot laser relativement homogène, F=290 mJ/cm <sup>2</sup> , $\lambda = 248$ nm	p. 151
Figure 90: élimination de PVAc, exposition partielle de la zone aux rayonnements UV, F= 300 mJ/cm <sup>2</sup>	p. 151
Figure 91: élimination de PVAc, exposition d'une zone plus large, F= 300 mJ/cm <sup>2</sup>	p.151

Figure 92 : taux d'enlèvement d'un spot à 248 nm, $\tau = 10$ ns, présenté en fonction de la fluence	p. 152
Figure 93: élimination de la couche de PVAc à droite du cliché	p. 152
Figure 94: élimination de PVAc, 2 pulses à 248 nm, $\tau = 500$ fs, élimination par spallation.	p. 153
Figure 95: taux d'enlèvement d'un spot à 248 nm, $\tau = 500$ fs, présenté en fonction de la fluence	p. 153
Figure 96 : La chaîne Laser 10mJ, 35 fs, 1 kHz	p. 155
Figure 97 : SYSTEME D'AMPLIFICATION A DERIVE DE FREQUENCE TECHNIQUE CPA	p. 155
Figure 98 : Caractéristiques du faisceau Laser	p. 156
Figure 99 : élimination de cêruse, 40 fs, $\Phi$ : 200 $\mu$ m, $\lambda$ : 800 nm, $F \sim 0,2$ J/cm <sup>2</sup>	p. 156
Figure 100 : élimination de cêruse, 40 fs, $\Phi$ : 200 $\mu$ m, $\lambda$ : 800 nm, $F \sim 0,2$ J/cm <sup>2</sup>	p. 156
Figure 101 : couche de colle de pête en imagerie MEB	p. 157
Figure 102 : élimination de colle de pête, 40 fs, $\Phi$ : 220 $\mu$ m, $\lambda$ : 800 nm, $F = 0,25$ J/cm <sup>2</sup>	p. 157
Figure 103 : tableau récapitulatif des premiers essais lasers	p. 157
Figure 104 : Premiers tests avec les nanogels sur la colle de pête	p. 159
Figure 105 : Premiers tests avec les nanogels sur la cêruse	p. 160
Figure 106 : premiers tests avec les nanogels sur le PVAc	p. 161
Figure 107 : localisation des essais réalisés pour les essais avec les nanogels	p. 162
Figure 108 : localisation des essais avec les nanogels sur du PVAc appliqué sur une toile	p. 163
Figure 109 : tableau récapitulatif des premières expérimentations avec les nanogels. R signifie « Résidus » et S « solubilisation ».	p. 164
Figure 110 : récapitulatif des lasers testés au FORTH	p. 165
Figure 111 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 193 nm, $F$ : 1,7 J/cm <sup>2</sup> . 40 pulses, Ablation <sup>-</sup>	p. 166
Figure 112 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 193 nm, $F$ : 2,5 J/cm <sup>2</sup> . 40 pulses, Ablation <sup>-</sup>	p. 166
Figure 113 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,12$ J/cm <sup>2</sup> . 10 and 40 pulses, Ablation <sup>+</sup>	p. 166
Figure 114 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,6$ J/cm <sup>2</sup> . 10 and 40 pulses, Ablation <sup>+</sup>	p. 166
Figure 115 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78$ J/cm <sup>2</sup> . 10 pulses, , Ablation <sup>+++</sup>	p. 166
Figure 116 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78$ J/cm <sup>2</sup> . 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 166
Figure 117 : élimination de la colle de pête, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,49$ J/cm <sup>2</sup> . 10 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 167

Figure 118 : élimination de la colle de pâte, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,49 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p.167
Figure 119 : élimination de la colle de pâte, $\lambda$ : 355 nm, $F= 2 \text{ J/cm}^2$ .40 et 10 pulses, Ablation <sup>++</sup>	p.167
Figure 120 : élimination de la colle de pâte, $\lambda$ : 355 nm, $F= 2 \text{ J/cm}^2$ . 5 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p.167
Figure 121 : élimination de la colle de pâte, $\lambda$ : 532 nm, $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ , 5 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p.167
Figure 122 : élimination de la colle de pâte, $\lambda$ : 532 nm, $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ , 5pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p.167
Figure 123 : récapitulatif des résultats obtenus sur la colle de pâte	p. 168
Figure 124 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 193 nm, $1,7 \text{ J/cm}^2$ , 40 pulses, aucun effet	p.168
Figure 125 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 193 nm, $2,5 \text{ J/cm}^2$ , 40 pulses, aucun effet	p.168
Figure 126 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 248 nm, $1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, 500 fs, aucun effet	p. 169
Figure 127 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 248 nm, $2,6 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, 35 ns, aucun effet	p. 169
Figure 128 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 355 nm, aucun effet	p. 169
Figure 129 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 355 nm, aucun effet	p. 169
Figure 130 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 532 nm, $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 169
Figure 131 : élimination de la cêruse, $\lambda$ : 532 nm, $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses, Ablation <sup>++</sup>	p. 169
Figure 132 : récapitulatif des résultats efficaces	p. 170
Figure 133 : élimination de la Beva®, $\lambda$ : 193 nm, $F = 1,7 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+</sup>	p. 170
Figure 134 : élimination de la Beva®, $\lambda$ : 193 nm, $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 170
Figure 135: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 170
Figure 136: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 170
Figure 137: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 171
Figure 138: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 171
Figure 139: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 355 nm, $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .10 and40 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 171
Figure 140: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 355 nm, $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ . 2 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 171
Figure 141: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 532 nm, $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, Ablation <sup>+++</sup> , décoloration des fibres	p. 171
Figure 142: élimination de la Beva®, $\lambda$ : 532 nm, $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues et décoloration des fibres	p. 171
Figure 143 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Beva® film	p. 172
Figure 144 : F = élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 193 nm, $1,7 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 172

Figure 145 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 193 nm, 2,5 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 172
Figure 146 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 248 nm, F = 1,12 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 173
Figure 147 : F = élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 248 nm, 1,78 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>++</sup> , fibres rompues	p. 173
Figure 148 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 248 nm, F = 2,5 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>++</sup> , fibres rompues	p. 173
Figure 149 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 355 nm, F = 2 J/cm <sup>2</sup> .5 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 174
Figure 150 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 355 nm, F = 3,2 J/cm <sup>2</sup> .5 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 174
Figure 151 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 532 nm, F = 1,87 J/cm <sup>2</sup> .5 pulses, décoloration des fibres	p. 174
Figure 152 : élimination de la Mowilith® DMC2, $\lambda$ : 532 nm, F = 3,15 J/cm <sup>2</sup> .5pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 174
Figure 153 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Mowilith® DMC2	p. 175
Figure 154 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 193 nm, F = 1,7 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, aucun effet	p. 175
Figure 155 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 193 nm, F = 2,5 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, aucun effet	p. 175
Figure 156 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 248 nm, F = 1,12 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 176
Figure 157 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 248 nm, F = 1,78 J/cm <sup>2</sup> .10 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 176
Figure 158 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 248 nm, F = 1,78 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>++</sup>	p. 176
Figure 159 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 248 nm, F = 2,5 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 176
Figure 160 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 355 nm, F = 2 J/cm <sup>2</sup> .40 et 10 pulses, Ablation <sup>++</sup>	p. 176
Figure 161 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 355 nm, F = 3,2 J/cm <sup>2</sup> .5 pulses, Ablation <sup>+</sup> , fibres rompues	p. 176
Figure 162 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 532 nm, F = 1,87 J/cm <sup>2</sup> .5 pulses, décoloration des fibres	p. 177
Figure 163 : élimination de la Mowilith® DM5, $\lambda$ : 532 nm, F = 3,15 J/cm <sup>2</sup> .5pulses, décoloration des fibres	p. 177
Figure 164 : récapitulatif des résultats obtenus sur la Mowilith® DM5	p.177
Figure 165 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 193 nm, F = 1,7 J/cm <sup>2</sup> .10 pulses, aucun effet	p. 178
Figure 166 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 193 nm, F = 2,5 J/cm <sup>2</sup> .40 pulses, aucun effet	p. 178

Figure 167 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,12 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 178
Figure 168 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,6 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 178
Figure 169 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, fibres rompues	p. 178
Figure 170 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, fibres rompues	p. 178
Figure 171 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 355 nm, $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, fibres rompues	p. 179
Figure 172 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 355 nm, $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .40 and 10 pulses, fibres rompues	p. 179
Figure 173 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 532 nm, $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres	p. 179
Figure 174 : élimination du Plexisol® P550, $\lambda$ : 532 nm, $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5pulses, décoloration des fibres	p. 179
Figure 175 : récapitulatif des résultats obtenus sur le Plexisol P550	p. 180
Figure 176 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 193 nm, $F = 1,7 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, aucun effet	p. 180
Figure 177 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 193 nm, $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, aucun effet	p. 180
Figure 178 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,6 \text{ J/cm}^2$ .40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 181
Figure 179 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 248 nm, $F = 1,78 \text{ J/cm}^2$ . 40pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 181
Figure 180 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 248 nm, $F = 2,5 \text{ J/cm}^2$ . 40 pulses, Ablation <sup>+++</sup>	p. 181
Figure 181 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 355 nm, $F = 2 \text{ J/cm}^2$ .40 et 10 pulses, fibres rompues	p. 181
Figure 182 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 355 nm, $F = 3,2 \text{ J/cm}^2$ .10 pulses, fibres rompues	p. 181
Figure 183 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 532 nm, $F = 1,87 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres	p. 182
Figure 184 : élimination du Plextol® B500, $\lambda$ : 532 nm, $F = 3,15 \text{ J/cm}^2$ .5 pulses, décoloration des fibres	p. 182
Figure 185 : récapitulatif des résultats obtenus sur le Plextol® B500	p. 182
Figure 186 : paramètres efficaces pour chaque adhésif	p. 183
Figure 187 : élimination de la colle de pâte avec une solution micellaire	p. 185
Figure 188 : élimination de PVAc avec une microémulsion	p. 185
Figure 189 : composition de la solution micellaire	p. 185
Figure 190 : composition de la microémulsion	p. 185

Figure 191 : Processus de formation du gel d'acrylamide, dit nanogel	p. 185
Figure 192 : composition des gels durs et des gels mous	p. 186
Figure 193 : gel dur prêt à être imprégné de solution micellaire ou de microémulsion	p. 186
Figure 194 : test de nettoyage de la colle de pâte avec un gel dur imprégné de solution micellaire, image MEB	p. 187
Figure 195 : test de nettoyage de la Beva® 371 en film avec 3 gels de viscosité différente et une solution micellaire	p. 187
Figure 196 : Tests de nettoyage sur la Mowilith® DM5	p. 188
Figure 197 : test de nettoyage sur la Mowilith® DMC2	p. 189
Figure 198 : tests de nettoyage sur le Plexisol P550	P. 189
Figure 199 : tests de nettoyage sur le Plextol B500	p.190
Figure 200 : œuvre/échantillon après restauration	p. 191
Figure 201 : Paramètres du Nd : YAG employé pour la validation par interférométrie holographique	p. 192
Figure 202 : paramètres des aires scannées, ©FORTH	p. 192
Figure 203 : localisation des essais laser, ©FORTH	p. 193
Figure 204 : dispositif expérimental, ©FORTH	p. 193
Figure 205 : caractéristiques de l'Excimer UV employé pour la validation par interférométrie holographique	p. 193
Figure 206 : dispositif Excimer UV à 248 nm, ©FORTH	p. 194
Figure 207 : paramètres des zones scannées, ©FORTH	p. 194
Figure 208 : localisation des zones nettoyées, ©FORTH	p. 195
Figure 209 : paramètres de la DHSPI	p. 196
Figure 210 : Schématisation du revers de l'œuvre, ©FORTH	p. 197
Figure 211 : interférogrammes relevés après le grattage de la colle au scalpel et après l'action du Nd :YAG	p. 199
Figure 212 : interférogrammes relevés après le grattage de la colle au scalpel et après l'action de l'Excimer UV	p. 200
Figure 213 : schéma du porte échantillon motorisé, ©Gilles Rey, LOA	p. 202
Figure 214 : paramètres modulables	p. 202
Figure 215 : schéma heuristique de base pour le développement du système, ©Vincent Noguier	p. 204
Figure 216 : capture d'écran de la caméra, le tissage de la toile est clairement visible	p. 205
Figure 217 : schéma du dispositif souhaité, ©Vincent Noguier	p. 206
Figure 218 : Conception CAO du dispositif, © Vincent Noguier	p. 206
Figure 219 : montage du dispositif	p. 207
Figure 220 : détail de la radiographie d'une huile sur toile, <i>Sainte Roseline</i> peinte par Seiter, (1642/47-1705) conservée au musée des Beaux-arts de Marseille, ©CICRP, Odile Guillon.	p. 208
Figure 221 : microtopographie d'une craquelure. Capture écran d'une mesure réalisée par Jean-Jacques Ezrati, ©C2RMF	p. 209
Figure 222 : boucle d'évaluation de l'état de la surface en cours de dégagement	p. 209

## Travaux de l'auteur

### 1. Production scientifique

**Méthodes physiques et chimiques innovantes pour l'extraction de polymères dégradés en peinture de chevalet**, *Patrimoines*, revue de l'Institut National du Patrimoine, n°5, p. 156-161.

**Dialogue avec Simon Hantaï autour de la question de l'accrochage**, *Art d'aujourd'hui, Patrimoine de demain, Conservation et Restauration des Œuvres Contemporaines*, 13èmes journées d'études de la SFIIC, Paris, INP, 24-26 juin 2009, p. 159-164.

**Extraction d'adhésifs de rentoilage en peinture de chevalet : nouvelle approche**, ICOM-CC 2008, p. 758-766.

**Lumières sur un chef-d'oeuvre - Kees Van Dongen, 'En la plaza, femmes à la balustrade' - Exposition dossier d'une restauration**, Musée de l'Annonciade, Saint-Tropez. Co-auteurs : J-P. Monery, les membres du CICRP : R. May, Claude Badet, O. Guillon, A. Colombini, E. Mognetti et Carole Husson, 2009, 52p. Dossier téléchargeable sur le site internet du CICRP.

**Optical methods for the characterization of the artificial aging of lined paintings**, CMOI, 2008.

**La peinture retravaillée de Shirley Jaffe**, in *Technè*, n° 26, 2007, p. 28-32.

**L'usage des adhésifs synthétiques en restauration du support toile**, in *Coré*, n° 19, 2007, p. 53-58.

"Theory and Practice in Conservation: A Tribute to Cesare Brandi" **From the 20<sup>th</sup> to the 21<sup>st</sup> century: Fundamental Evolutions in Canvases Treatment**, 2006, p. 41-53.

**Restauration, dérestauration d'une œuvre de Simon Hantaï : Etude I, suite pour Pierre Reverdy (1969)**, *Technè*, n° 23, 2006, p. 28-32.

**Jean Fautrier, un peintre informel**, *Coré*, n° 16, 2006, p. 15-21.

**Compte rendu sur *Modern Paints Uncovered***, Colloque international qui s'est déroulé à Londres, Tate Modern 16-18 mai 2006, co-écrit avec Géraldine Guillaume-Chavannes CRBC, n° 25, 2006, p. 63-65.



## 2. Conférences

- **French- Japanese Workshop “Science for Conservation of Cultural Heritage”**, *Laser assisted removal of lining glues from easel paintings* Auditorium Marie Curie du CNRS, 4 et 5 novembre 2010.
- **ICOM – CC Paintings Group Workshop**: Current Practice and Recent Developments in the Structural Conservation of Paintings on Canvas Supports, *Lining modern paints*, Helsinki, 16 – 18 September 2010.
- **FLAMN-10**, Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies, *Laser assisted removal of lining glues from easel paintings*, Invitée, Saint-Petersbourg, Russie, 5-8 juillet 2010.
- **LACONA 8**, *Laser assisted removal of lining glues from easel paintings*, Invitée, Sibiu, Roumanie, septembre 2009
- **SFIIC**, *Dialogue avec Simon Hantai autour de la question de l'accrochage*, Art d'aujourd'hui, Patrimoine de demain, Conservation et Restauration des Œuvres Contemporaines, 13èmes journées d'études de la SFIIC, Paris, INP, 24-26 juin 2009.
- **EMRS** European Materials Research Society, *Removing aged lining glues with lasers and/or nanotechnologies*, *Improvements in painting conservation*, 2009 SPRING MEETING, June 8-12 2009.
- **ICOM-CC 2008**, *Extraction d'adhésifs de rentoilage en peinture de chevalet : nouvelle approche*, New Delhi, septembre 2008.
- **Laboratoire de Recherche des Musées de France**, Interaction Laser/Matière, *Futurs développements appliqués à la restauration des peintures sur toile : le laser femtoseconde*. avril 2008.
- Journée d'information technique du **CICRP**, Le 14 décembre 2007, *L'utilisation des adhésifs synthétiques au XXe siècle et leur conservation – restauration au XXIe siècle*, intervention d'une journée.
- *Ciência, Tecnologia, e Formação Profissional*, Rio de Janeiro, 3 e 4 décembre 2007 et BeloHorizonte (Brésil) le 28 novembre 2007 : **Développement de méthodes innovantes: le laser et les nanotechnologies pour la restauration des peintures sur toile** (invitée)
- **SMT21**, Surface Modification Technologies, New advances in conservation : Palladio Compact (1064 nm), EOS 100 LQS (1064 nm) and Er :YAG (2940 nm) lasers to restore paintings, Ecole des Mines, ENSAM, 24-26 septembre 2007.
- CONFERE, *Développement de méthodes innovantes pour la restauration des peintures de chevalet*, **ENSAM**, juin 2007.
- Xème journée d'analyse sensorielle, *Perception visuelle d'une oeuvre de Simon Hantai modifiée par imprégnation d'acétate de polyvinyle*, **Ecole de Biologie Industrielle**, 7 juin 2007.
- Séminaire Imagesre-vues, *L'image abîmée par une restauration : Simon Hantai restauré, dé-restauré, redécouvert*, **INHA**, Paris, 19 janvier 2007
- Conférence internationale en collaboration avec Nathalie Volle, organisée par **Eu-artech** : "Theory and Practice in Conservation: a Tribute to Cesare Brandi" *From the 20<sup>th</sup> to the 21<sup>st</sup> century: Fundamental Evolutions in Canvases Treatment*, Lisbon, 4/5 mai 2006
- Conférence sur *L'usage des adhésifs synthétiques en restauration des supports toile, au XXe siècle*, à l'occasion de la rencontre annuelle de « Palette », **INHA**, octobre 2005

- Conférence sur *La notion d'urgence en restauration* à l'occasion de la troisième table ronde de l'ACI « Traditions et temporalités des images » de l'**EHESS** 2004
- Conférence autour de la restauration de deux œuvres de la collection Payot, **Conservatoire d'Art et d'Histoire** à Annecy, dans le cadre des *Journées du patrimoine*, 2004
- Conférence autour de la restauration de *La Jeune Fille* de Jean Fautrier, réalisée dans le cadre de la journée « La science se livre, l'humain en question » au **Musée de l'Ile de France à Sceaux**, 2003

<sup>1</sup>Nommé Baptiste Dasté ou Jean Baptiste Dasti selon les auteurs, les informations le concernant sont lacunaires. Nous savons simplement que Dasti fut reçu à l'Académie de Saint-Luc à Paris en 1661 et qu'il fut rétribué pour avoir nettoyé des tableaux du roi en 1681 [MARIE, 1972].

<sup>2</sup> Italie, début du 17<sup>ème</sup> siècle, conservé au musée du Louvre sous le numéro d'inventaire 883. Cette œuvre de format rectangulaire mesurait 0,83 x 0,67 cm en 1683 ; 0,84 x 0,65 (ovale) en 1695 et 0,92 x 0,68 aujourd'hui.

<sup>3</sup> Hôtel contigu au Palais du Louvre

<sup>4</sup> Engerand cite, dans son « Inventaire des tableaux du roi rédigé en 1709 et 1710 par Antoine Bailly » un article paru dans le *Mercure Galant*, en décembre 1681. Celui-ci relate l'accrochage des œuvres dans les salles du Louvre : « Les plus hauts appartements en sont embellis jusqu'au dessus des corniches. On voit d'ailleurs en plusieurs endroits des espèces de volets qui en sont tous couverts des deux costez ; de manière qu'estant coucher contre la muraille, cela fait trois rangs de tableaux... Les plus anciens et les plus rares [tableaux] sont enfermés dans des manières d'armoires plates et dorées, dont tout le dessus est peint, et l'on pourroit dire que ce sont des tableaux qui en cachent d'autres. On est obligé de prendre ces précautions pour ceux qui ayant été faits depuis un grand nombre d'années peuvent être facilement gâtés. »

<sup>5</sup> Le format d'*Eliezer et Rebecca*, peint par Veronese et acheté par Louis XIV en 1662, a été modifié plusieurs fois. Ses dimensions passent de 2,40 x 3,19 m en 1683, à 3,08 x 3,48 m en 1709 puis à 3,40 x 3,08 m en 1742 et enfin 2,57 x 3,40 m aujourd'hui. Les modifications de format sont certainement liées au changement de lieu d'accrochage puisqu'en effet, le tableau est exposé en 1665 dans le salon de la Reine, appartements d'Anne d'Autriche au Louvre puis, au-dessus de la cheminée, dans l'antichambre de la grande chambre du Roi aux Tuileries et après 1712, dans le salon d'Hercule à Versailles. BREJON, 1987, p. 108.

<sup>6</sup> Gazette des Tribunaux, Parlement de Paris, *Cause entre la communauté des Peintres et le nommé Crouzet et autres*, tome XXIII, 1787, Paris

<sup>7</sup> <http://www.dmf.culture.gouv.fr>

<sup>8</sup> [www.icomos.org](http://www.icomos.org)

<sup>9</sup> [www.icomos.org](http://www.icomos.org)

<sup>10</sup> Site du Carrousel : 6, rue des pyramides, 75041 Paris cedex 01. Site des Petites Ecuries du Roy : 2, avenue Rockefeller, 78000 Versailles. <http://c2rmf.fr>

<sup>11</sup> Créée en 1973, à l'initiative d'un archéologue le professeur Jean Deshayes, et par l'Unité de Formation de Recherche d'Art et Archéologie de l'Université de PARIS I Panthéon-Sorbonne. Il s'agit de la première filière française de formation de restaurateurs dans plusieurs spécialités : Peinture murale, Peinture de chevalet, Objets archéologiques, Céramique, Arts graphiques, Photographies.

<sup>12</sup> Le 29 octobre 1977, un Institut Français de Restauration des Œuvres d'Art, l'IFROA, est créé par Jean Coural, il est rattaché à l'Ecole Nationale du Patrimoine en 1996 pour former l'Institut national du patrimoine.

<sup>13</sup> Il s'agit d'un cycle "conservation restauration des œuvres sculptées", agréé par le Ministère de la Culture et sanctionnée par le Diplôme d'études supérieures en conservation restauration des œuvres sculptées de l'Ecole supérieure des beaux-arts de Tours ; <http://www.esbatours.org/>.

<sup>14</sup> <http://www.assemblee-nationale.fr/12/rap-off/i3167.asp>

<sup>15</sup> Un scrupule est une accumulation de poussière ou de matériaux étrangers entre la toile et le montant du châssis. Le terme *scrupule* est, au XVII<sup>ème</sup> siècle, une unité de mesure désignant la 24<sup>ème</sup> partie de l'once et vaut 24 grains. Par expérience, il est fréquent de trouver de la paille entre le montant du châssis et le revers de la toile ; le rapprochement avec la définition, donnée dans l'édition de 1990 du Petit Robert, est ainsi frappante.

<sup>16</sup> MNAM, Musée National d'Art Moderne-Centre Georges Pompidou.

<sup>17</sup> MNAM, perforation de la toile par la face.

<sup>18</sup> Lacérée dans une galerie parisienne.

<sup>19</sup> Lacérée en 1981.

<sup>20</sup> Lacérée en 1977, à l'occasion d'une exposition sur le Dadaïsme à Berlin.

<sup>21</sup> Ces informations nous ont été communiquées en 2005 par Carole Husson, *Restauratrice du patrimoine*.

<sup>22</sup> *Bibliographie raisonnée de la colle de pâte traditionnelle utilisée comme adhésif de rentoilage*, archives de Versailles, 1<sup>er</sup> étage, 1985.

---

<sup>23</sup> La photocopie de ce texte a été découverte dans les archives du C2RMF, à Versailles, boîte “adhésifs” au centre de documentation. Cependant, nous n’avons pas retrouvé les références de la publication originale.

<sup>24</sup> Feuille de papier Canson bulle™ collée à la colle de pâte diluée.

<sup>25</sup> Bandes de kraft collées à la colle de pâte.

<sup>26</sup> Le décatissage consiste à éliminer l’apprêt de la toile en la lavant à l’eau chaude et en la brossant.

<sup>27</sup> MEHRA, Communication orale, 2002.

<sup>28</sup> Emile Rostain, rentoileur pendant la seconde moitié du XXe siècle, a formé près deux générations de rentoileurs qui perpétuent toujours le savoir acquis à l’atelier Rostain. Le numéro 16 du magazine « Encadrement-Décoration » consacre un article à l’Atelier Rostain. Cet article, écrit par Marion Mablord, nous indique que Rostain était, en 1936, professeur de dessin diplômé de l’Ecole des Beaux Arts. A la fin des années trente, il intègre l’atelier de son beau-père Marc-Rodolphe Muller, fondé en 1847 quai des Grands-Augustains. Rostain reprend l’atelier qu’il dirige pendant plus de quarante ans tout en étant Chef de d’atelier au Service de Restauration des Peintures des Musées Nationaux situé au Louvre.

<sup>29</sup> L’auteur a suivi une formation à l’INP, département des restaurateurs, section peinture, entre 1999 et 2003.

<sup>30</sup> Tissu non tissé composé de fibres de polyester.

<sup>31</sup> Cours dispensé par David Prot en 2002.

<sup>32</sup> Autrefois, le blé était appelé froment. Ce terme désigne aujourd’hui la variété de blé tendre utilisée pour la fabrication du pain, alors que le blé dur est utilisé pour la fabrication des semoules et des pâtes alimentaires. Pour transformer les grains de blé en farine, le meunier procède à différentes opérations de broyage, tamisage et sassage ou séparation par densité.

La farine de froment, ou farine de blé blanche, généralement utilisée est de type 55, équivalant au taux de cendres restant après calcination à 900°C, selon la norme AFNOR NF VO3-720<sup>32</sup>. Les types de farines sont réglementés par cette norme depuis le 13 juillet 1963<sup>32</sup>. Ainsi, le taux de cendres, ou pourcentage de minéraux, contenu dans la farine de type 55, est-il compris entre 0,5 et 0,6 %. Cette norme indique également que le taux moyen d’extraction de la farine est de 75 %, correspondant à la quantité de farine obtenue à partir de 100 kg de blé. Pour un taux d’extraction de 70 %, la farine est dite « d’albumen » car les couches externes du grain ont été éliminées lors de la mouture.

<sup>33</sup> La farine de seigle généralement utilisée est de type 130, ce qui correspond à un taux de cendres compris entre 1,20 % et 1,50 %.

<sup>34</sup> La dernière colle de peau dite de lapin était commercialisée par Alquier mais sa production s’est interrompue.

<sup>35</sup> L’Alcamer est un alcool polyvinylique.

<sup>36</sup> Patente n° : GP 281687 1912.

<sup>37</sup> L’entreprise IG Farben fut créée en 1925 et devint le premier producteur mondial de la chimie jusqu’en 1945. Pendant la seconde Guerre Mondiale, elle produisit le gaz Zyklon B, utilisé dans les camps nazi pour exterminer les juifs. En 1945, l’entreprise fut mise en liquidation judiciaire et les alliés démembrement le groupe. Les activités sans lien direct avec le nazisme furent reprises par les sociétés Bayer, BASF, Agfa et Hoechst. Cf. [www.fsa.ulaval.ca](http://www.fsa.ulaval.ca)

<sup>38</sup> [www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shtml](http://www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shtml) *Manufacturing Learning Australia*

<sup>39</sup> L’entreprise Rhône Poulenc qui commercialise des acétates de polyvinyle en poudre indique qu’ils sont solubles dans plusieurs solvants : les acétates (d’amyle, de benzyle, de butyle, de cyclohexyle, d’éthyle, d’isopropyle, de méthyle, de méthyle glycol et l’acétylacétate d’éthyle), l’acétone, certains alcools (à 95°, benzylique, méthylique), le chlorure de méthylène, la cyclohexanone, le dichloroéthane, le dioxane, le lactate de butyle, le lactate d’éthyle, le méthyle glycol, le phtalate de butyle, le phtalate de méthyle, le toluène et le trichloroéthylène. In BOST, 1992, p. 176.

<sup>40</sup> Brevet allemand n°30394/36, déposé en Angleterre sous le n°484,680.

<sup>41</sup> Manual on the Conservation of Paintings, p. 213.

<sup>42</sup> Nous n’avons pas retrouvé le brevet déposé en 1924. En revanche, ceux déposés les 13 et 29 novembre 1928, sous le n°480866 sont consultables

<sup>43</sup> [www.astdr.cdc.gov/toxprofiles/tp59-c4.pdf](http://www.astdr.cdc.gov/toxprofiles/tp59-c4.pdf)

<sup>44</sup> <http://plastiquarian.com/acrylates.htm>

<sup>45</sup> [www.answers.com/topic/1888](http://www.answers.com/topic/1888)

<sup>46</sup> Manufacturing Learning Australia, [www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shyml](http://www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shyml)

<sup>47</sup> <http://plastiquarian.com/rohnhass.htm>

<sup>48</sup> Manufacturing Learning Australia, [www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shyml](http://www.mlaust.com/HistoryofPlastics.shyml)

<sup>49</sup> Imperial Chemical Industries Limited

<sup>50</sup> <http://plastiquarian.com/crawford.htm> et brevet n°395687.

<sup>51</sup> Brevet n° 405,699 et 427,810.

<sup>52</sup> Cf. brevet n°427810.

<sup>53</sup> Brevets d’Otto Rohm N°2067580 et 2129478.

- 
- <sup>54</sup> Composé caractérisé par la présence de deux atomes d'oxygène liés.
- <sup>55</sup> FONTANILLE, GNANOU, 2002, p. 508.
- <sup>56</sup> Brevet déposé par Otto Rohm en 1934, n°784095 en France et US2129478 du 6/9/38 aux USA.
- <sup>57</sup> Brevet déposé par Harry T. Neher, pour la société Rohm and Haas, le 17 mai 1938 ; n°US2117349.
- <sup>58</sup> La notice technique de CTS indique qu'il s'agit d'un « dévernisser universel neutre, non corrosif ni inflammable, formulé pour enlever les peintures nitro, polyuréthanes et synthétiques sur n'importe quelle type de surface. **Nitromors** s'applique à la spatule ou au pinceau même sur les surfaces verticales. »
- <sup>59</sup> INRS, Hygiène et sécurité du travail-Cahier de notes documentaires-1er trimestre 2006, p. 91-96.
- <sup>60</sup> 6 à 20 % dans 1/3 des cas.
- <sup>61</sup> 3 à 15 % dans 1/3 des cas.
- <sup>62</sup> 0,5 à 1 % dans toutes les formulations à base de trichlorométhane.
- <sup>63</sup> Sulfonates d'alkylaryle dans toutes les formulations à base de trichlorométhane.
- <sup>64</sup> 5 à 18 % d'acide formique ou sulfonique souvent en mélange avec du fénol, de l'acide acétique ou chloroacétique, de l'acide fluorhydrique dans 2/3 des cas ; de l'ammoniaque, potasse ou soude ; de l'éthanolamine ; du phénol dans ¼ des cas.
- <sup>65</sup> Hydroxypropylméthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyéthylcellulose, acide polyacrylique, résine acrylique, polymère du type Latex, sucres.
- <sup>66</sup> Triéthylammonium.
- <sup>67</sup> Les falaises d'Etretat, peint par W. Graux, en dépôt à l'écomusée de Saint-Nazaire.
- <sup>68</sup> Le Professeur W.G. Constable fut Président du comité et Directeur du Courtauld Institute of Art et Directeur de la National Gallery puis Conservateur de peintures au musée des Beaux-Arts à Boston ;
- <sup>69</sup> D. Baud-Bovy fut Président de la Commission Fédérale des Beaux Arts de Suisse et remplacé par S. Ortolany, Directeur de la Galerie d'Art de Naples.
- <sup>70</sup> P. Ganz fut Professeur à l'Université de Bâle et Directeur du Musée de Bâle ;
- <sup>71</sup> Folch y Torres fut Directeur Général des musées d'Art de Barcelone ;
- <sup>72</sup> A.P. Laurie fut Professeur de chimie à la Royal Academy of Arts de Londres ;
- <sup>73</sup> H.J. Plenderleight fut assistant conservateur au Laboratoire de Recherche du British Museum à Londres puis professeur de chimie à l'Académie Royale des Beaux Arts et Conservateur au Laboratoire de Recherche du British Museum à Londres ;
- <sup>74</sup> Le Professeur E. Lavignano fut Inspecteur à la Royal Directorate of Galleries and Works of Fine Art in Latium à Rome ;
- <sup>75</sup> A.M. de Wild fut chimiste et restaurateur à La Haye ;
- <sup>76</sup> G.L. Stout fut Directeur du Laboratoire de Recherche du Fogg Art Museum ;
- <sup>77</sup> H. Ruhemann fut Chef restaurateur et Conservateur en Chef au Kaiser-Friedrich Museum de Berlin ;
- <sup>78</sup> Jean-Gabriel Goulinat, Chef restaurateur à l'atelier du Louvre de 1936 à 1969 ;
- <sup>79</sup> Jacques Maroger, Directeur technique du Laboratoire du Louvre, Président de la Société des Restaurateurs de France et Chevalier de la Légion d'Honneur pour ses recherches ;
- <sup>80</sup> M. A. Barrier, Directeur de l'Institut International de Recherche en Climatologie à Paris ;
- <sup>81</sup> In *Manuel on the Conservation of Paintings*, pp. 5-6.
- <sup>82</sup> Dossier « Toiles de Reims », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.
- <sup>83</sup> Lettre du 3 janvier 1967, boîte « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.
- <sup>84</sup> Aucune précision sur l'identité des œuvres traitées.
- <sup>85</sup> Nom commercial de la fibre polyester fabriquée à partir de polyéthylène téréphtalate, commercialisée par la firme anglaise ICI. Un brevet a été déposé par les anglais John Whinfield et James Dckson en 1941 puis la fibre fut commercialisée après la seconde Guerre Mondiale. En 1951, ICI s'associe avec Du Pont aux Etats Unis et commercialise la fibre sous la marque Dacron® qui devint la première marque de fibres polyester.
- <sup>86</sup> Lettre de Bruno Muhlethaler adressée à Madeleine Hours le 9 janvier 1967, Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.
- <sup>87</sup> Lettre de Bruno Muhlethaler adressée à Madeleine Hours le 9 janvier 1967, Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.
- <sup>88</sup> Toile de contexture fine afin de ne pas imprimer sa trame dans la couche picturale lors du repassage.
- <sup>89</sup> Commercialisée par Hoechst.
- <sup>90</sup> Commercialisée par Hoechst.
- <sup>91</sup> Lettre de Johan Lodewijks adressée à Madeleine Hours en janvier 1967, Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.
- <sup>92</sup> Fiche technique fournie par la société Hoechst.
- <sup>93</sup> Lettre de Johan Lodewijks adressée à Madeleine Hours en janvier 1967 Dossier « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>94</sup> Rapport de restauration de *Jésus devant Pilate* et de *La Flagellation*, compris dans le dossier de *La Passion du Christ*, Dossier « Toiles de Reims », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>95</sup> Mémoire n° 5134, Mémoires « A-M 1980, 1982 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>96</sup> Note de L. Aubert adressée à Germain Bazin, le 27 novembre 1963 ; boîte « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>97</sup> Directeur du Service de Restauration des Musées.

<sup>98</sup> Note de L. Aubert adressée à Germain Bazin, le 27 novembre 1963 ; boîte « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>99</sup> Note de L. Aubert adressée à Germain Bazin, le 27 novembre 1963 ; boîte « Recherche 1977-1980 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>100</sup> Immatriculées INV 20711 et INV 20710.

<sup>101</sup> Rentoileur pour le SRPMN et l'IGMCC des années 1960 à la fin des années 1980.

<sup>102</sup> Aujourd'hui, l'entreprise Laverdure vend de l'Alcamer, l'adhésif est produit par, une filiale du groupe Total, située à Coubert.

<sup>103</sup> La recherche menée auprès des mairies et du registre du commerce est restée infructueuse. Nous n'avons pu retrouver l'entreprise SERS. Une recherche sur le site de « marques ou Trade Marks » a également été infructueuse.

<sup>104</sup> Communications orales de divers restaurateurs tels Jacques Hourrière, Olivier Nouaille et Jean-Paul Ledeur

<sup>105</sup> RF 1943-4, Dossier « restaurateurs », 1962-1966, rez-de-chaussée, C2RMF, Versailles.

<sup>106</sup> Mémoire n°3216, Mémoires « N-Z, 1972 », 1<sup>er</sup> étage, C2RMF, Versailles.

<sup>107</sup> Œuvre conservée au Musée d'art moderne de la ville de Paris, Inv. 8872.

<sup>108</sup> Le lundi 26 avril a eu lieu en 1965, 1976, 1982, 1993, 1999 et 2004. On peut supposer que la lettre a été écrite dans les années 1960 ou 1970, période pendant laquelle l'Alcamer était utilisé et donc en 1965 ou en 1972. Il est possible que ce soit en 1976, à l'occasion de recherches sur les nouveaux adhésifs utilisés pour le rentoilage et dans le cadre de l'étude du SRPMN. Elle est conservée dans les archives du C2RMF, Versailles, rez-de-chaussée, boîte « matériaux ».

<sup>109</sup> Il s'agit probablement du plafond de l'escalier d'honneur illustrant l'*Espérance tenant le drapeau de France* peint par Diogène Maillart en 1892.

<sup>110</sup> L'auteur indique que de la sciure de bois a été ajoutée à la colle pour combler les manques.

<sup>111</sup> La taille des particules n'est pas précisée.

<sup>112</sup> Aujourd'hui, l'Alcamer commercialisé par Findley, est toujours une émulsion vinylique, un acétate de butyle di-glycol.

<sup>113</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>114</sup> Il s'agit très probablement du retour de la toile sur les chants du châssis.

<sup>115</sup> Archive C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 », dossier « 1978 Etudes techniques ».

<sup>116</sup> Archive C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 », dossier « 1978 Etudes techniques ».

<sup>117</sup> Cf. *infra* p. 89.

<sup>118</sup> Cette information nous a été donnée par le Dr Mehra en août 2005.

<sup>119</sup> Central Research Laboratory for Objects of Art and Science.

<sup>120</sup> Le programme de tests a été guidé par Mme J.H. Hofenk de Graaff.

<sup>121</sup> Copolymère acrylique méthacrylate en émulsion commercialisé par l'entreprise Rohm and Haas.

<sup>122</sup> Polybutyle méthacrylate commercialisé par l'entreprise ICI.

<sup>123</sup> Copolymère acrylique en solution commercialisé par l'entreprise Rohm and Haas.

<sup>124</sup> Butyrate de polyvinyle commercialisé par l'entreprise Hoechst.

<sup>125</sup> Acétate de polyvinyle commercialisé par l'entreprise Hoechst.

<sup>126</sup> "Vorrichtung und verfahren zur zeitweiligen Fixierung oder permanenten Verbindung von Fotos, Gemälden oder dergleichen auf einen gegebenenfalls neuen träger, und Tisch zur Durchführung dieses Verfahrens", traduit de en français par Mlle Aurélie Nicolaus, *Restauratrice du patrimoine*.

<sup>127</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 1977 ».

<sup>128</sup> A l'occasion du premier congrès international du groupement CESMAR7 *Colore e conservazione*, Erasmus Weddigen, fondateur de l'école de restauration de Berne, a présenté une communication. Au cours de celle-ci il indique qu'en réalité, la Beva® n'est pas une invention de G. Berger mais celle d'un de ses collaborateurs, Orrin Riley. WEDDIGEN, 2002, p. 25. Il est certain que Riley a travaillé avec Berger puisqu'ils co-publient au moins deux papiers : *New developments in the conservation of work of art*, en 1971 et *New solutions for modern problems* en 1973. En 1971, ils décrivent le procédé du doublage à la Beva® 371 qu'ils ont utilisé pour traiter des œuvres de Chagall, Maurice Sterne ou encore Adolph Gottlieb. En 1973, l'article décrit toujours le procédé à la Beva® mais cette fois appliqué sur les œuvres de Georges Rouault, Martin Heade ou sur un Mandala. Par ailleurs, en 1970, Riley publie un article dans *Studies in conservation : Chemical analysis samples using the Weisz ring oven technique*, en collaboration avec David Locke. Le sujet traitant exclusivement d'une méthode

---

d'analyse qualitative pratiquée sur les pigments, il est certain que Riley est un scientifique. Nous avons alors recherché le brevet de cette invention mais notre recherche est restée infructueuse.

<sup>129</sup> Le décatissage consiste à éliminer l'apprêt appliqué par la manufacture de textile. Les fibres sont apprêtées pour que leur tissage soit facilité.

<sup>130</sup> Contrat n°Lab-419, archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 »

<sup>131</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 »

<sup>132</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 »

<sup>133</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 »

<sup>134</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 1977 ».

<sup>135</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 1977 ».

<sup>136</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 1977 ».

<sup>137</sup> « Note », archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>138</sup> BROSSARD, 1997, p. 293.

<sup>139</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>140</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>141</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>142</sup> Cette information n'est pas stipulée dans le contrat avec l'ITF mais nous avons pu l'établir par recoupement avec les mémoires et devis établis par les restaurateurs.

<sup>143</sup> L'entête de son papier précise « Henri Linard, Artiste-peintre, Membre de l'atelier de restauration des peintures du musée du Louvre, 4 rue Gatton-Pinot Paris 19<sup>e</sup> ».

<sup>144</sup> L'auteur précise que la Someline est le nom commercial français d'un intissé vendu par la Maison du Feutre, 4, rue St Roch, 75005 Paris. Aux Etats Unis, le nom commercial est le Pellon, le B.F.F. en Angleterre, la Vliseline en Allemagne et le Textilon en Suède.

<sup>145</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>146</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>147</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>148</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>149</sup> Archive C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 77-80 ». Le courrier de M. Petit est joint au dossier « Crédits sur la Recherche ».

<sup>150</sup> Archive C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 77-80 ».

<sup>151</sup> Convention ITF/DMF n°708 du 17 mai 1978.

<sup>152</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>153</sup> Produits commercialisés par la société Rhône Poulenc.

<sup>154</sup> La raison pour laquelle ces adhésifs ont été sélectionnés n'est pas précisée.

<sup>155</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « Recherche 1977-1980 » dossier « Recherche 1978 ».

<sup>156</sup> Archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte « ITF 1973-1981 ».

<sup>157</sup> Cf. *supra* p.60.

<sup>158</sup> Malheureusement, le nom des rentoileurs ne nous a pas été communiqué.

<sup>159</sup> La chaîne correspond à l'ensemble des fils fixés au métier à tisser alors que la trame est constituée d'un fil qui s'entrecroise aux fils de la chaîne. Brossard, 1997.

<sup>160</sup> Rapport référencé sous le N°RN 40/SB/DP, archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage.

<sup>161</sup> Convention de recherche N°906, archives C2RMF, Versailles, 1<sup>er</sup> étage, boîte.

<sup>162</sup> Cours de Mielniczek

<sup>163</sup> N° de dossier P 14535.

<sup>164</sup> Découvert par Ira Williams en 1931 et commercialisé par l'entreprise Du Pont en 1932, sous la marque DuPrene puis Neoprene en 1936.

<sup>165</sup> N° de dossier P 9033/MNR 2344.

<sup>166</sup> N° de dossier P 7893/MRP 2640.

<sup>167</sup> Alcool polyvinylique.

<sup>168</sup> N° de dossier M 12127.

<sup>169</sup> Bon de commande n° 3710 du 18 décembre 1978.

<sup>170</sup> N° de dossier M12113.

<sup>171</sup> Bon de commande n° 3718 du 19 décembre 1978

<sup>172</sup> N° de dossier P12583/MRP 5184.

<sup>173</sup> Acétate de vinyle.

<sup>174</sup> Méthacrylate.

<sup>175</sup> N° de dossier P 8987/MRP 4153 et 6692.

<sup>176</sup> Acrylate d'éthyle, méthacrylate de méthyle et méthacrylate d'éthyle.

<sup>177</sup> N° de dossier P 10467/MRP 4624.

- 
- <sup>178</sup> MATHEY, F, préface du catalogue de l'exposition Hantaï à la Pierre Matisse Gallery, New York, 1970.
- <sup>179</sup> Simon Hantaï, entretien avec Bernadette Morales
- <sup>180</sup> Jean Fournier reprend ici un titre de Henri Focillon sans toutefois établir de parallèle avec le contenu de l'ouvrage ; entretien en juillet 2005.
- <sup>181</sup> Communication orale de Simon Hantaï, avril 2005.
- <sup>182</sup> Armure toile, composé de 55 % de fibres de lin et de 45 % de fibres de coton
- <sup>183</sup> Colle de peau de lapin, autrefois commercialisée par l'entreprise Alquier.
- <sup>184</sup> Châssis fabriqués avec des tasseaux sans chanfrein de 2,5 cm de section, assemblés par clouage.
- <sup>185</sup> Entretien avec Simon Hantaï, juillet 2008.
- <sup>186</sup> Commercialisé par Grumbacher aux USA dès 1964.
- <sup>187</sup> Polyméthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle en émulsion, commercialisé dès 1954 par la compagnie Permanent Pigments que fonda le marchand de couleurs américain Henry Levison.
- <sup>188</sup> Copolymère acétate de polyvinyle/vinyle versatate en émulsion commercialisé par l'entreprise française Lefranc et Bourgeois.
- <sup>189</sup> LEARNER, T. *Analysis of Modern Paints*, The Getty Conservation Institute, 2004.
- <sup>190</sup> PLEYNET, M., *Identité de la lumière*, 1983, p.6.
- <sup>191</sup> Entretien avec Simon Hantaï en juin 2008.
- <sup>192</sup> Analyses réalisées par Eric Laval, ingénieur au C2RMF. La composition pigmentaire a été déterminée par microfluorescence X.
- <sup>193</sup> Repeints noirs, généralement situés sur le pourtour et sur certaines crêtes de pliage. Ces repeints sont également à liant vinylique.
- <sup>194</sup> Les matériaux de l'échantillon fourni par l'artiste ont été analysés avec les mêmes méthodes que l'œuvre originale. L'utilisation simultanée ou successive d'huile et de vinylique est assez compréhensible si l'on considère que les peintures synthétiques en dispersion commencent à s'imposer au cours des années soixante.
- <sup>195</sup> Vieillesse artificiel réalisé au Centre de Recherche et de Conservation des Documents Graphiques, en collaboration avec Martine Gillet et Chantal Garnier. L'expérience a été menée dans une enceinte Atlas Solar équipée d'une lampe Xénon Osram de 1130 W/m<sup>2</sup> (2500 W/GS), pendant 280 h.
- <sup>196</sup> Variations thermo-hygrométriques réalisées au C2RMF dans une enceinte climatique CTS, en collaboration avec François Boyer. Chaque cycle était constitué par 54h 10°C et 70 % d'humidité relative (HR), 54h à 40°C et 10 % d'HR puis 54h à 80°C et 70 % d'HR. Si ces variations de température et d'humidité extrêmes ne correspondent pas à des conditions réelles de conservation, elles permettent de provoquer des phénomènes de cisaillement à l'interface des toiles tout en accélérant les modifications chimiques au sein des chaînes du polymère d'acétate de polyvinyle.
- <sup>197</sup> Petit J., Valot H., *Les résines synthétiques et les substances naturelles*, 1987, non publié, p. 99.
- <sup>198</sup> Chiron A., Menu M., « La couleur des œuvres d'art », in *Technè* 9-10, éd. RMN, 1999, pp. 161-171.
- <sup>199</sup> Mesures colorimétriques effectuées avec un Minolta Chroma Meter II, D65, en collaboration avec Jean-Jacques Ezrati, ingénieur d'étude au C2RMF.
- <sup>200</sup> La compresse est composée de 5 g de poudre de lycopode, agglomérée avec 10 g de Klucel G (hydroxypropylcellulose) dans l'éthanol. Le lycopode est constitué de microspores du *Lycopodium clavatum*. Le lycopode est utilisé par l'industrie pharmaceutique notamment comme dessicatif ou pour enrober les pilules. Constitué de spores tétraédriques uniformes réticulées, il permet de confectionner des compresses très absorbantes. Nicolaus, A., mémoire INP-Département des restaurateurs, septembre 2002, non publié, p. 164
- <sup>201</sup> Châssis en aluminium commercialisé par l'entreprise châssitech
- <sup>202</sup> Toile de qualité « Fleur Bleue », métis, composée de 87% de cellulose pour les fils de coton, 72 à 82 % pour les fils de lin
- <sup>203</sup> Polyester Lipari 401 blanche, 260g, 16 x 15 fils par cm
- <sup>204</sup> FNO 100L commercialisée par la société MPC, C2RMF
- <sup>205</sup> Travail réalisé par A. Chevalier et D. Chelazzi en 2008. Cette recherche fera bientôt l'objet d'un article et sera présentée dans le rapport de thèse d'A. Chevalier en mars 2010, Arts et Métiers ParisTech.
- <sup>206</sup> Commercialisé par la société STIL
- <sup>207</sup> Analyses réalisées par Mlle Prest avec le spectromètre infrarouge *FT-IR Spectrometer SPECTRUM 2000*, Perkin Elmer en transmission (cellule diamant).
- <sup>208</sup> Cf. le rapport de Mlle Prest au C2RMF.
- <sup>209</sup> Laboratories of Science and Technology for the Conservation of European Cultural Heritage, programme de recherche (développé entre le 1<sup>er</sup> janvier 2001 et le 30 juin 2004) dont les objectifs furent de « *Efficacité et emploi des ressources - Méthodes et matériaux en conservation - Archivages et diffusion des données* », en d'autres termes, un recensement et une mise en commun de méthodes et d'études réalisées par les différents partenaires. BOUTAINE, 2005, p. 121. Ce programme a été remplacé par Eu-ARTECH, Access, Research and Technology for the Conservation of Cultural Heritage et les objectifs sont cette fois « la mise en réseau des

---

compétence des institutions partenaires, l'accès aux différentes infrastructures (AGLAE, MOLAB) et des projets de recherche basés sur le thème du développement d'instruments d'analyse, portables, tout comme sur les traitements de conservation pour les œuvres exposées en extérieur.

<sup>210</sup> Méthacrylate de butyle en solution dans l'essence E

<sup>211</sup> Acétate de vinyle en solution dans l'alcool à 95 %.

<sup>212</sup> Acétate de vinyle vendu en pastilles.

<sup>213</sup> Acrylate d'éthyle, méthacrylate de méthyle et méthacrylate d'éthyle en dispersion aqueuse.

<sup>214</sup> Méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle et méthacrylate d'éthyle.

<sup>215</sup> Méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle et méthacrylate d'éthyle.

<sup>216</sup> Butylacrylate et polyméthacrylate.

<sup>217</sup> Butylacrylate et polyméthylacrylate.

<sup>218</sup> PLF 2006, p.424 et 425.

<sup>219</sup> <http://cpi.paris.ensam.fr/accueil.php>

<sup>220</sup> Prix Nobel de physique « pour avoir découvert que des méthodes développées pour l'étude des phénomènes d'ordre dans les systèmes simples peuvent être généralisées à des formes plus complexes de la matière, en particulier aux cristaux liquides et aux polymères », [http://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Gilles\\_de\\_Gennes](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Gilles_de_Gennes)

<sup>221</sup> E. Carretti, B. Salvadori, P. Baglioni, L. Dei, *Studies in Conservation* 50 (2005)

<sup>222</sup> University of California in San Diego

<sup>223</sup> Triangle de solubilité.

<sup>224</sup> Technique décrite dans MASSCHELEIN-KLEINER, 1994, p. 42.

<sup>225</sup> <http://iscr.beniculturali.it/flash/progetti/TriSolv/TriSolv.html>

<sup>226</sup> L'interféromètre de Fabry-Perot est un interféromètre optique constitué de deux surfaces partiellement réfléchissantes planes à hauts coefficients de réflexion (souvent supérieurs à 95 %). Il doit son appellation à Charles Fabry et Alfred Perot. La lumière entrante effectue de multiples allers-retours à l'intérieur de cette cavité, et ressort partiellement à chaque réflexion. Les différents rayons lumineux sortants interfèrent entre eux, donnant lieu à une figure d'interférences à ondes multiples constituée d'anneaux concentriques fins

<sup>227</sup> <http://fr.wikipedia.org/wiki/Laser>

<sup>228</sup> *Les applications médicales du laser*, conférence donnée en Sorbonne par M. Bernard DECOMPS, professeur d'Université Paris-Nord, Les Cahiers du MURS n°22 - 4ème trimestre, 1990.

<sup>229</sup> <http://dictionnaire.sensagent.com/ablation/fr-fr/>

<sup>230</sup> ALEXANDRE MERMILLOD-BLONDIN, "Analysis and optimization of ultrafast laser-Induced bulk modification in dielectric materials", *Thesis*, April 2007, Université Jean Monnet/ Freie Universität Berlin.

<sup>231</sup> Autrefois, le blé était appelé froment. Ce terme désigne aujourd'hui la variété de blé tendre utilisée pour la fabrication du pain, alors que le blé dur est utilisé pour la fabrication des semoules et des pâtes alimentaires. Pour transformer les grains de blé en farine, le meunier procède à différentes opérations de broyage, tamisage et sassage ou séparation par densité.

La farine de froment, ou farine de blé blanche, généralement utilisée est de type 55, équivalant au taux de cendres restant après calcination à 900°C, selon la norme AFNOR NF VO3-720. Les types de farines sont réglementés par cette norme depuis le 13 juillet 1963. Ainsi, le taux de cendres, ou pourcentage de minéraux, contenu dans la farine de type 55, est-il compris entre 0,5 et 0,6 %. Cette norme indique également que le taux moyen d'extraction de la farine est de 75 %, correspondant à la quantité de farine obtenue à partir de 100 kg de blé. Pour un taux d'extraction de 70 %, la farine est dite « d'albumen » car les couches externes du grain ont été éliminées lors de la mouture.

<sup>232</sup> La farine de seigle généralement utilisée est de type 130, ce qui correspond à un taux de cendres compris entre 1,20 % et 1,50 %.

<sup>233</sup> La dernière colle de peau dite de lapin était commercialisée par Alquier mais sa production s'est interrompue.

<sup>234</sup> TERRIS, 1996, p. 47.

<sup>235</sup> M.M. Rizzo, L.D.B. Machado, S.I. Borrelly, M.H.O. Sampa, P.R. Rela, J.P.S. Farah, R.I. Schumacher, 2002, *Radiation Physics and Chemistry* 63, 259-262

<sup>236</sup> G. Martinez, M. Sánchez-Chaves, C. Marco Rocha, G. Ellis, 2002, *Polymer Degradation and Stability* 76, 205-210

<sup>237</sup> S. Duquesne, J. Lefebvre, R. Delobel, G. Camino, M. LeBras, G. Seeley, 2004, *Polymer Degradation and Stability* 83, 19-28

<sup>238</sup> B. Işık-Yürüksoy, O. Güven, 1997, *Polymer Degradation and Stability* 58, 91-96

<sup>239</sup> R. Srinivasan, *JACS* **104** (1982) 6784

<sup>240</sup> R. Srinivasan, V. Mayne-Branton, *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 567

<sup>241</sup> Y. Kawamura, K. Toyoda, S. Namba, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6489-6490



---

<sup>242</sup> L'expérience fut menée au FORTH institut IESL à Héraklion, les 26 et 27 juin 2008 et fut complétée par une seconde expérience au mois de mai 2009. Les mesures ont été effectuées par Vivi Tornari, Irini Bernikola, Kristalia Melessanaki et Vivi Pouli.

<sup>243</sup> Programme National de la Recherche en Conservation-restauration attribué par ma MRT Mission de la Recherche et de la Technologie. Un projet, en collaboration avec le LOA, sur l'élimination des colles de rentoilage par action du laser femtoseconde a été proposé deux fois, en 2007 et 2008. La seconde présentation fut jugée excellente par 5 des 6 membres du jury mais un des examinateurs ne comprenait pas l'intérêt d'une telle recherche. Bien que notre projet fût le premier sur la liste des projets rejetés, les subsides de l'appel à candidature de l'année suivante ne nous furent pas attribués non plus.

<sup>244</sup> Une convention entre le C2RMF et le LCPI a été établie en 2004. Vincent Noguier fut encadré par Michel Menu, Chef du département Recherche au C2RMF, Robert Duchamp et Aurélia Chevalier.

<sup>245</sup> « Développement d'une chaîne de mesure et de régulation pour la restauration de tableaux par laser »

<sup>246</sup> Données fournies oralement par la ffc, fédération française des professionnels de la conservation restauration, [www.ffc.fr/](http://www.ffc.fr/)

---

## **COMMENT CONCEVOIR UN PROTOCOLE D'APPLICATION DES TECHNOLOGIES LASER ET NANOGELS POUR LA CONSERVATION-RESTAURATION DES PEINTURES SUR TOILE**

**RESUME :** La recherche en conservation justifie et nécessite la mise en commun de compétences différentes et complémentaires. Un protocole innovant intégrant les lasers et les nanogels a été élaboré pour la conservation-restauration d'œuvres peintes sur toile. Cette recherche s'appuie sur l'expertise de chimistes, de physiciens associés aux historiens d'art et aux restaurateurs. Une telle démarche bouleverse à terme les pratiques des restaurateurs et engage la profession dans une nouvelle perspective de modèle industriel. C'est pourquoi, l'apport du LCPI de l'ENSAM fut déterminant pour proposer une méthode d'intégration des technologies innovantes à un métier caractérisé jusqu'alors par une tradition ancestrale de transmission de techniques héritées des pratiques artistiques.

Le mémoire s'articule en cinq parties qui abordent les différents aspects de la problématique de recherche.

Dans un premier temps, une recherche documentaire fait le constat de l'état du métier de restaurateur de peintures, en décrivant au fil des siècles comment tout d'abord se sont constituées les collections nationales avec une conscience de l'émergence d'un patrimoine collectif. Concomitamment et naturellement des questions de conservation-restauration se sont alors posées, à l'origine même du métier de restaurateur.

Dans une seconde partie, la problématique de la thèse est décrite, aboutissement d'une réflexion sur les moyens traditionnels pour dégager les adhésifs de rentoilage. L'hypothèse fut énoncée que les lasers et les nanogels devraient pouvoir remplacer à terme les méthodes mécaniques (scalpel) et chimiques (gels classiques).

La troisième partie s'attelle donc à mettre en place le modèle méthodologique, définir un plan d'expériences s'appuyant sur une connaissance des interactions laser-matière et des effets des gels chimiques sur les différents adhésifs testés.

La quatrième partie présente alors les résultats des expérimentations et propose une interprétation dont on cherche la validation par diverses méthodes comme l'interférométrie holographique.

La cinquième partie est un essai de synthèse de la recherche et propose une méthodologie nouvelle basée sur un modèle scientifique pour parfaire l'élimination des adhésifs des supports-toile. Au sein d'une démarche « métiers », la méthode intègre les différents paramètres et les différentes contraintes de la pratique des restaurateurs pour concevoir une approche nouvelle en mettant en œuvre des procédés innovants.

Une telle recherche doit aboutir à la mise en place d'un protocole contrôlé et reproductible, basé sur une automatisation mettant en œuvre la réalité augmentée. Cette méthodologie soucieuse de l'environnement et du développement durable ne néglige pas l'expérience de l'œil des praticiens.

**Mots clés :** restauration de peintures, nanotechnologies, lasers, conception d'un protocole d'application.

---

## How to conceive an innovative method based on the application of lasers and nanogels to the conservation of easel paintings.

**ABSTRACT** : The research in conservation needs to bring together different and complementary expertises.

An innovative method integrating lasers and nanogels is proposed for the conservation of easel paintings. This research takes advantage of the scientific approach of chemists and physicists who accepted to work in a collaborative way with art historians, curators and conservators. Such an innovation has paramount consequences in the traditional practice proper of the conservators and the profession may so be foreseen in a new perspective with industrial aspects. That's why the input of the Product Design and Innovation Laboratory (LCPI) of the Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) was decisive for achieving an integrated method to a profession which may be characterised by a long term tradition applying techniques derived from artistic practices.

The dissertation is divided in five chapters which are characteristic of the problematic of the present research work.

In a first step, a synthetic documentation is brought to light to emphasize the traditional practices of the painting conservators, how the French collections emerged after the Renaissance and how the French Cultural heritage was formed.

The second chapter described the research problematic, after presenting the questions asked by the classical means to extract the lining adhesives. Lasers and nanogels are then hypothetically proposed to replace in due time the mechanical (scalpel) and chemical (conventional gels) methods.

The third chapter is so devoted to the definition of the methodological model, to the proposition of an experimental program able to end the deadlock in the removal of ancient lining products. This program is based on the knowledge of the laser-matter interactions and of the effective action of chemical gels on the various adhesives considered.

The fourth chapter presents the experimental results and the interpretation is validated by several methods as holographic interferometry.

The fifth and last chapter is the synthesis of our research, describes the innovative methodology based on a scientific model in order to remove the adhesives of ancient linings before any conservation work.

This research is achieved inside a "Profession" process which leads to a controlled and reproducible protocol integrating innovative methods. This methodology takes care of the sustainable development, of the environmental considerations and does not forget the experienced eyes of the practitioners.

**Keywords** : painting conservation, nanotechnologies, lasers, application concept.

