



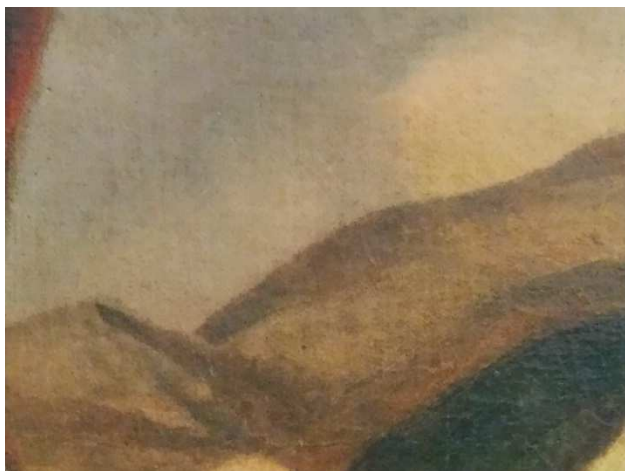
Arts & Sciences

La dégradation des vernis

Rédigé par Benoît Achette – Enseignant chargé de mission Arts & Sciences au service éducatif

Janvier 2020

DU JAUNISSEMENT DES VERNIS A LA DIMINUTION DE LEUR TRANSPARENCE...



➤ Observations et constat d'état :

Avec le temps, certains tableaux semblent jaunir. Sur ce détail du *Mariage mystique de sainte Catherine* de Paggi, on constate bien un jaunissement apparent. Plusieurs facteurs nuisent à la qualité de réflexion et dispersion de la lumière par l'œuvre. En premier lieu, l'encrassement et l'empoussièrément. Ces altérations peuvent être récupérées facilement par un traitement mécanique minutieux en surface. Il y a ensuite le chanci et le jaunissement. Le chanci est un phénomène de microfissuration du vernis qui semble le rendre de plus en plus trouble. Le jaunissement, lui, est de nature chimique. Même après avoir éliminé ces facteurs, les vernis continuent inlassablement de jaunir... Mais alors ? Pourquoi le vernis des tableaux semble-t-il jaunir avec le temps ?

➤ Expérience introductive (tous niveaux) :

Pour comprendre, faisons une analogie. Coupons une pomme en deux et disposons une tranche en pleine lumière et à l'air libre. Observons son changement d'aspect.



t = 0 s



t = 60 min

Nous avons tous déjà vécu ce phénomène dans la cuisine. L'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un jus de citron fait très bien l'affaire pour éviter ce désagrément esthétique. Que se passe-t-il ici ? Quelles similitudes y-a-t-il avec les vernis ?

EXPLICATION POUR L'ENSEIGNANT

Prérequis : Lecture de la fiche « Utiliser des feutres magiques...pour comprendre la couleur des pigments. »

Le cas de la pomme :

Le changement de couleur de la pomme au cours du temps s'explique par la modification de la structure chimique de certaines molécules présentes dans le jus de pomme : les polyphénols. (source : *Innovations Agronomiques* 42, 105-123, *INRA Rennes*). Au départ incolores, certains polyphénols comme la Phloridzine ci-contre, deviennent colorés (apparition de chromophores*) suite à leur oxydation par une enzyme naturelle.



Le cas des vernis :

Les anciens vernis étaient constitués d'un solvant souvent à base de térébenthine ou pétrole et d'une résine naturelle (mastic, ambre, copal, dammar). Actuellement, pour les bienfaits que nous citerons plus tard, les vernis appliqués sont essentiellement synthétiques. Nous ne traiterons ici que le cas des résines naturelles mastic et dammar.

* Chromophore : molécule absorbant la lumière blanche qui ne réfléchit seulement que quelques longueurs d'ondes. (Autres couleurs). Les chromophores sont responsables de la couleur d'une substance chimique : peinture, colorant, vernis...

D'après l'étude suivante : *Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes - Influence of aging conditions and resin composition - P. Dietemann et al. / Journal of Cultural Heritage 10 (2009)* on s'aperçoit que le jaunissement des vernis est dû, en majorité, à **une réaction chimique qui commence dès la récolte de la résine !**



L'Arbre au mastic, ou Pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus* L.)

Principe de la récolte du mastic

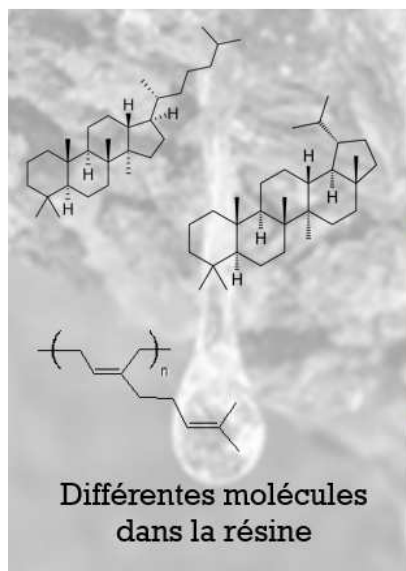
Scarification du tronc



Séchage avant récolte de la résine



A ce moment précis, la résine est soumise au dioxygène de l'air lors de la récolte pendant environ 6 semaines, temps nécessaire pour que la résine forme des perles récoltables sur l'arbre. Cette exposition au dioxygène génère ce que l'on appelle des radicaux libres dans la résine en cassant des molécules contenues dans la résine.



Oxydation par le dioxygène (O₂) présent dans l'air

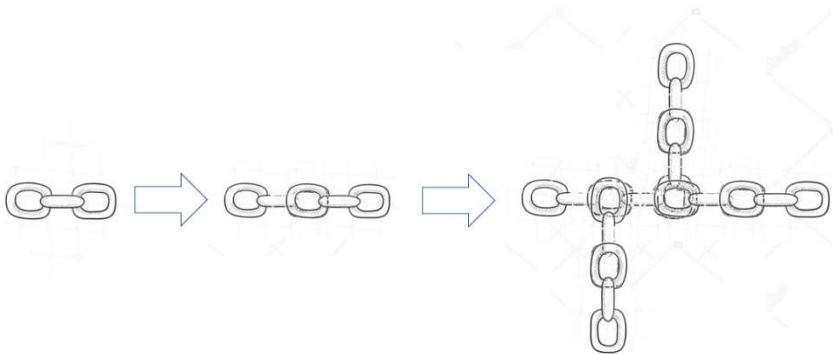
Etape fatale !

Radicaux libres très réactifs entre eux et avec les molécules de départ !

Ces radicaux libres, initient alors des réactions en chaîne d'oxydations radicalaires/condensations/déshydratations/aldolisations* qui ne s'arrêteront qu'une fois tous les radicaux libres consommés par les réactions.

*Réactions de chimie organique qui augmentent la taille des molécules et donc génèrent des chromophores dans la couche de vernis.

A l'instar d'une chaîne en acier où l'on ajoute des maillons pour agrandir sa longueur, les réactions en chaîne génèrent d'autres molécules (Triterpénoïdes oxydés) de plus en plus longues et ramifiées qui jaunissent la couche de vernis car elles contiennent de plus en plus de chromophores. Ces réactions, engendrées par les radicaux libres, commencent dès que la résine est en contact avec l'air libre (dioxygène à 20%) et continue ensuite tout au long de la vie de la résine : séchage sur l'arbre, stockage en pot, dans le vernis...



Analogie aux maillons d'une chaîne

Contrairement à la pensée commune, l'influence de l'exposition du tableau à la lumière (UV) n'a que peu d'impact dans toutes ces réactions. Elle les accélère (catalyse) tout au plus. Le mal est donc fait bien avant la mise en vente de la résine par le début de son oxydation au contact de l'air ! Il ne faut pas oublier que le vernis est aussi « posé » sur une couche picturale... Cela implique donc des interactions chimiques qui peuvent aggraver le jaunissement de la couche de vernis, notamment par formation de molécules (complexes organométalliques avec le fer, le plomb ou encore le manganèse présent dans les peintures.) de couleurs foncées.

CONCLUSION

Malheureusement, à ce jour, il n'existe pas de solution pour lutter contre le démarrage de la réaction en chaîne fatale à la transparence du vernis à base de mastic ou dammar. Bien que le dammar soit moins sujet au jaunissement d'après la même étude. Seul un retrait et un remplacement par un vernis de synthèse contenant des anti-oxydants, permettront de conserver un vernis transparent dans la durée.

PROPOSITIONS D'ACTIVITES PEDAGOGIQUES

- Enseignement de spécialité de physique-chimie de la [classe terminale de la voie générale](#).

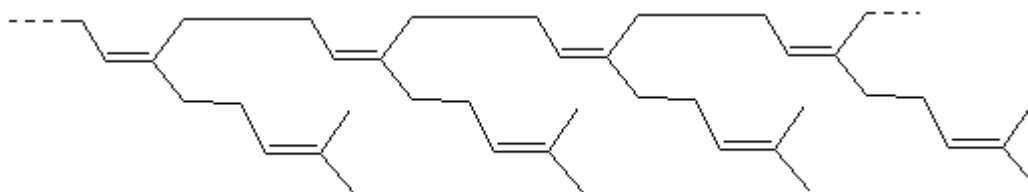
4. Élaborer des stratégies en synthèse organique	
Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
Structure et propriétés Formule topologique. Familles fonctionnelles : esters, amines, amides et halogénoalcanes. Squelettes carbonés insaturés, cycliques. Isomérisie de constitution. Polymères.	Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée. Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée. Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule. Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.

Exemple d'activité Terminale Spé :

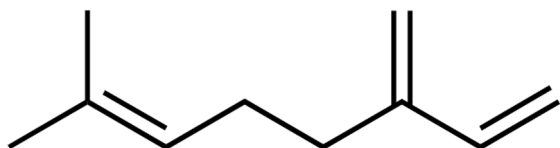


Une des étapes de la restauration d'une œuvre d'art est le retrait de la couche de vernis (Fig. 1 – La restauration d'un portrait d'Emma Gaggiotti.) Les vernis anciens étaient constitués d'un solvant et d'une résine naturelle. Par exemple, le mastic est une résine extraite du Pistachier lentisque. Le cis-1,4-poly- β -myrcène ci-contre est le polymère responsable de la solidification de la couche de vernis à base de mastic.

Voici une partie de la chaîne carbonée du polymère composée de cis-1,4-poly- β -myrcène.



- 1) Donner la formule topologique du motif élémentaire de ce polymère.
- 2) Donner ensuite sa formule développée puis sa formule brute.
- 3) Quelle(s) type(s) de liaisons retrouve-t-on dans ce polymère ?



Le β -myrcène (ci-contre) est une molécule initiatrice du cis-1,4-poly- β -myrcène.

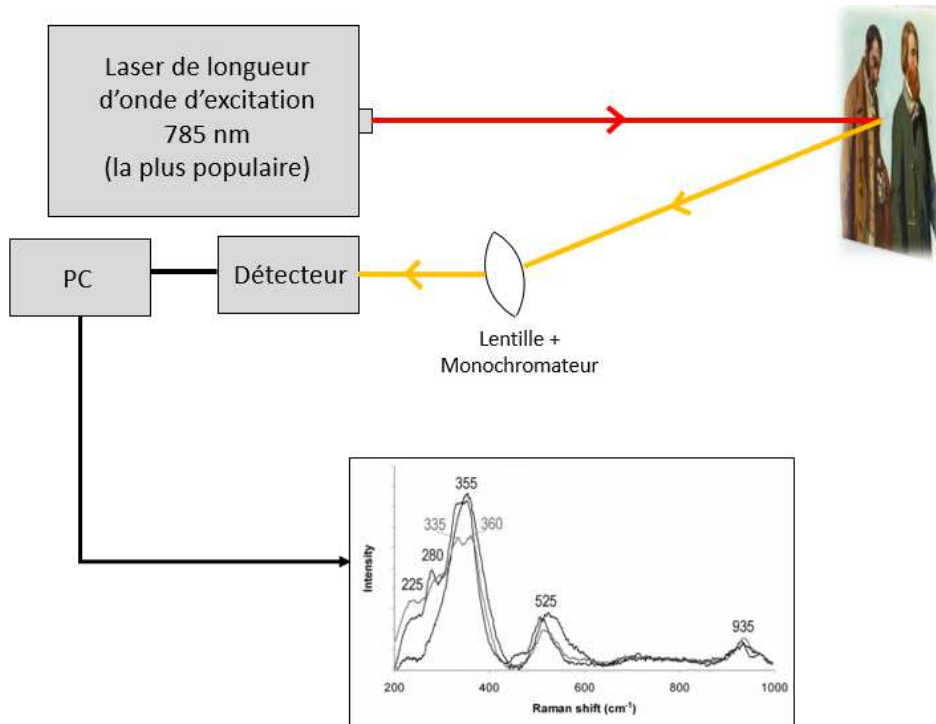
- 4) Donne le nom en nomenclature officielle du β -myrcène.

2. La lumière : images et couleurs, modèles ondulatoire et particulaire	
B) Modèles ondulatoire et particulaire de la lumière	
Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Le photon. Énergie d'un photon. Description qualitative de l'interaction lumière-matière : absorption et émission. Quantification des niveaux d'énergie des atomes.	Utiliser l'expression donnant l'énergie d'un photon. Exploiter un diagramme de niveaux d'énergie en utilisant les relations $\lambda = c / \nu$ et $\Delta E = h \nu$. Obtenir le spectre d'une source spectrale et l'interpréter à partir du diagramme de niveaux d'énergie des entités qui la constituent

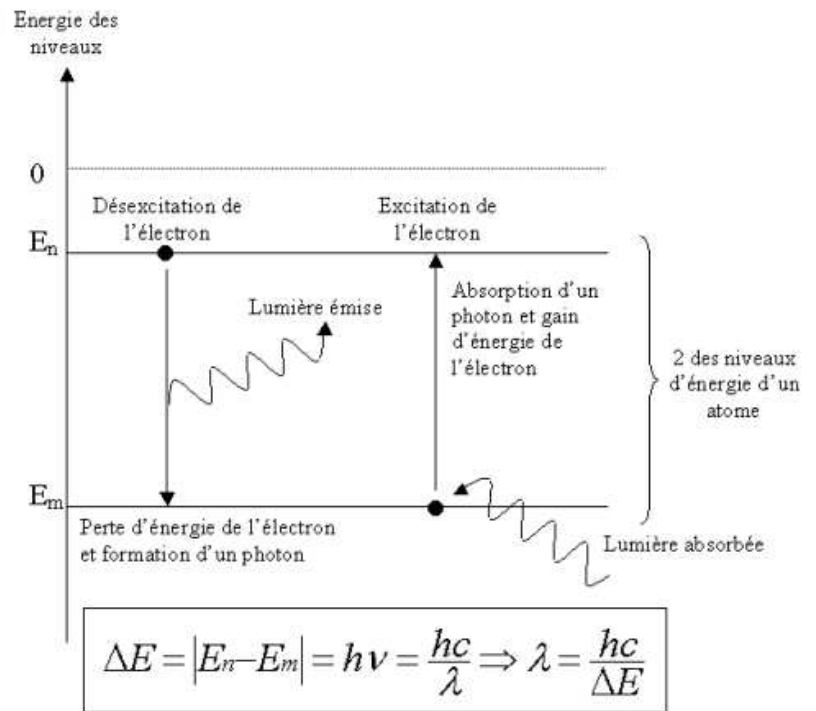
Exemple d'activité Première Spé :

Arts & Sciences : la spectroscopie Raman.

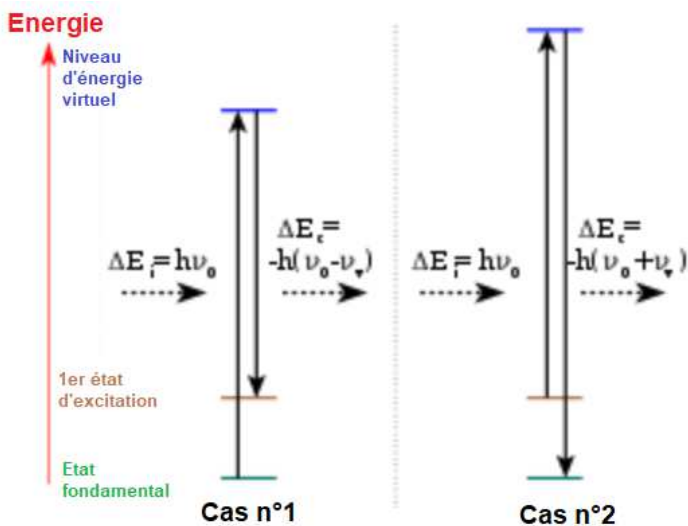
Pour analyser la composition chimique de la couche picturale d'un tableau, les restaurateurs font appel à différents types de méthodes d'analyses non destructives. Analyse et constat d'état par des techniques d'imagerie scientifique (lumière rasante et en transmission, ultraviolet, réflectographie infrarouge, radiographie X), Spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser, microanalyse, spectrométrie Raman, spectrométrie infrarouge... La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'existence de moments dipolaires à l'intérieur de la molécule, alors que la spectroscopie Raman repose sur la polarisabilité des liaisons et la variabilité de celle-ci au cours de la vibration. Voici ci-dessous le matériel utilisé pour effectuer une spectroscopie Raman, bien souvent il est portable. Ainsi les analyses peuvent se faire in-situ : sur le terrain, dans les musées...



En théorie, la spectroscopie Raman repose sur l'excitation/déexcitation des électrons du nuage électronique d'une molécule. L'effet Raman, basé sur la diffusion, est différent de celui de la fluorescence. En effet, la diffusion Raman peut se produire à n'importe quelle fréquence de la lumière incidente. Le schéma ci-contre rappelle le principe général de l'absorption/émission d'un photon par un électron d'un atome.



S. Falcou



Sur des molécules, la diffusion Raman s'effectue de la manière ci-contre. L'excitation se fait soit à partir du niveau fondamental, soit du premier niveau d'excitation.

Cas n°1 : la molécule absorbe de l'énergie et le photon diffusé a moins d'énergie que le photon incident.

Cas n°2 : la molécule perd de l'énergie et le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident.

A toi de jouer ! Tu es restaurateur pour le compte du Musée de la musique à Paris. Dans le but de restaurer le vernis d'un très vieux piano, grâce aux documents suivants et à tes calculs, retrouve quel vernis est présent sur l'objet dont tu as la charge de la restauration. Malheureusement, le logiciel d'analyse est en panne...

Source des documents : Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie

Spécialité Chimie Physique et Analytique présentée par Céline DAHER soutenue le 12 septembre 2012.

Document 1 : Photo du piano - Maison Erard - 1802 - Paris -
Photo : Jean-Marc Anglès



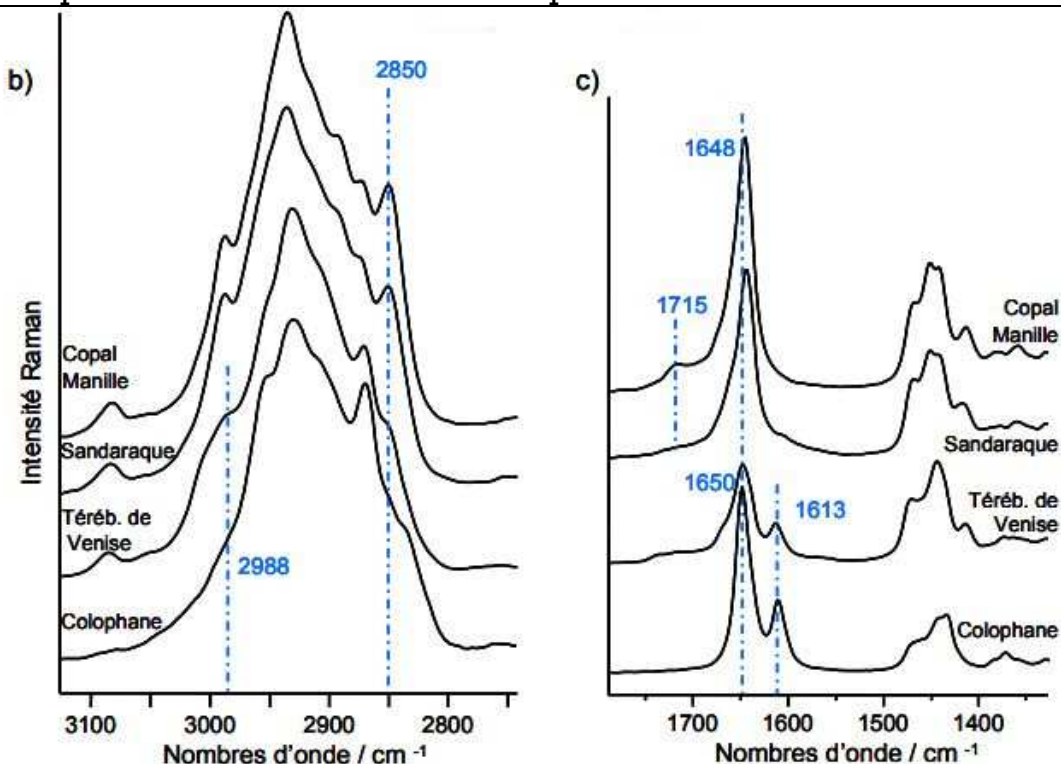
Document 2 : données

Constante de Planck	$6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
Célérité	$2,99 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
1 électron-Volt	$1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

Document 3 : Sauts d'énergies (ΔE) mesurés lors de l'analyse du vernis du piano par spectroscopie Raman.

$\Delta E_1 =$	$3,5 \times 10^{-5} \text{ eV}$
$\Delta E_2 =$	$2,0 \times 10^{-5} \text{ eV}$

Document 3 : spectres RAMAN de divers vernis purs.



- Enseignement de physique chimie du cycle 4.

Organisation et transformations de la matière

Connaissances et compétences associées

- Décrire la constitution et les états de la matière
- Espèce chimique et mélange.
- Notion de corps pur

Attendus de fin de cycle

- Décrire la constitution et les états de la matière à l'état microscopique.

Proposition de tâche complexe pour le cycle 4



Enquête : vrai ou faux ?



Alex est restaurateur pour le compte de grands musées d'Art dans le sud de la France. D'après un appel anonyme, une esquisse d'un tableau du musée Fabre à Montpellier aurait été remplacée par une copie ! Contacté par la police et le conservateur du patrimoine, Alex est chargé d'analyser la couche picturale et le vernis du tableau qui a été saisi sur le lieu prétendu « du crime... » Voici ci-dessous les divers documents qu'a produit Alex suite à ses analyses et recherches....

← Jean-Charles-Joseph Rémond

La Mort d'Abel. Paysage historique (esquisse) - Vers 1837

(L'Œuvre au cœur de l'enquête, photographiée avant l'échange présumé...)

- Grâce à la mise en lien des divers documents ci-dessous, rédige quelques lignes présentant tes arguments en faveur ou non de l'appel anonyme : ce tableau est-il une copie ou non ?

Document n° 1 : fiche d'enregistrement de l'œuvre originale.



Fiche d'identité de l'œuvre

n° [blurred]



Artiste	Jean-Charles-Joseph Rémond
Titre	<i>La Mort d'Abel. Paysage historique (esquisse)</i>
Date	Vers 1837
Matériaux	Huile sur toile marouflée sur bois à la céruse.
Dimensions	H. 38 cm ; L. 46 cm
Historique de l'œuvre	Paris, acheté auprès de la galerie La Nouvelle Athènes par Montpellier Méditerranée Métropole pour le musée Fabre, avec le soutien de la région Languedoc-Roussillon. Toile déposée par l'Etat en 1838 au musée Fabre.

Document n° 2 : définitions

Maroufler : verbe transitif

- Coller une toile peinte sur un support qui peut être une toile plus forte, un panneau de bois, un mur. (De nombreuses peintures murales, telles celles de Puvis de Chavannes, sont des toiles marouflées. On maroufle également du papier sur toile.)

- Poser et coller sur un panneau de bois un revêtement décoratif en exerçant un fort pressage dirigé du milieu vers les extrémités.

Céruse : nom féminin

- Carbonate basique de plomb, qu'on a utilisé en peinture. (La céruse est un poison violent.)

Larousse.fr

Document n° 3 : analyses

Analyse chimique – Prélèvement stratigraphique sur le tableau saisi.

Élément recherché	Présence
Cuivre (Cu ²⁺)	Positif +
Fer (Fe ²⁺)	Négatif
Plomb (Pb ²⁺)	Négatif
Polyacétate de vinyle	Positif +++++
Pigment bleu phtalo (Phtalocyanine)	Positif ++
Vernis polyuréthane	Positif +++
Rouge de quinacridone	Positif +
Violet pérylène	Positif ++
Brun benzimidazolone	Négatif
Dioxyde de titane	Positif ++

Document n° 4 : copies d'écran de l'ordinateur d'Alex...

Phtalocyanine



Introduite en 1938, la phtalocyanine est un pigment synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres. Le pigment de phtalocyanine a été développé dans les années 1930 et est très utilisé aujourd'hui dans la fabrication des peintures.

La structure des polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des polymères, que l'on peut décrire comme des chaînes de structures tridimensionnelles, constituées de plus petites unités longues et répétées, appelées monomères. Ces monomères contiennent du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Pour former les chaînes, les plus petits maillons sont « polymérisés » ou accrochés les uns aux autres.

Il existe des milliers de polymères, d'origine naturelle ou synthétique. Le tout premier polymère synthétique produit était la bakélite, développée en 1911. D'autres polymères bien connus sont le nylon, la silicone, le polyéthylène et le polystyrène.

polyurethanes.org

Document n° 6 : autre copie d'écran de l'ordinateur d'Alex...

VERNIS POLYURETHANE RESISTANT UV MAT

Prix réduit!



Référence: 26651
Marque :

Vernis définitif de finition matte formulé à base de résines de dernière génération en phase aqueuse, non irritant. Il présente sensiblement les mêmes performances que les vernis traditionnels, en particulier en termes de résistance. Facile à appliquer, excellent rendu du vernis après séchage. Résistant aux UV. Séchage rapide.

4,56 € TTC. (-20%) 5,70 € TTC.

Conditionnement: 60 ML

Quantité: - 1 +

Ajouter au panier

Ajouter à la liste de souhaits
Envoyer à un ami
Impression