

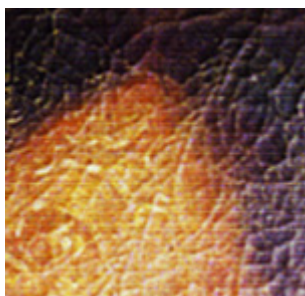
Extrait du 3ATP.ORG : site pour la promotion du métier de restaurateur de tableaux

<http://www.3atp.org/Craquelure-d-age>

Matériaux de la peinture

Craquelure d'âge

- Articles - Le métier : conservation -



Date de mise en ligne : samedi 6 avril 2013

**Copyright © 3ATP.ORG : site pour la promotion du métier de restaurateur
de tableaux - Tous droits réservés**

La [craquelure](#), c'est la noblesse de l'oeuvre. Elle traverse l'oeuvre de son support à sa surface et la parcourt sur toute son étendue. Elle est ses rides et marque toute la beauté de l'âge d'un tableau, tout en nous donnant accès à ses différentes strates : c'est la [craquelure](#) d'âge.

Introduction

Lors du mélange du liant et des pigments, des chaînes de polymères linéaires initialement indépendantes les unes des autres (l'huile de lin « coule ») se lient ensemble, en intégrant les pigments, pour former une masse solide ou extrêmement visqueuse (qui ne coule plus) - à l'échelle moléculaire de vastes macromolécules, sorte de réseau tridimensionnel. On appelle ce phénomène la réticulation, permise par des réactions d'oxydoréduction entre les pigments, l'huile, et le dioxygène de l'air.

```
<dl class='spip_document_420 spip_documents spip_documents_right' style='float:right;'> <a href="IMG/jpg/craquelure_age1.jpg" title='JPEG - 72.1 ko' type="image/jpeg">
```

L'huile est essentiellement constituée d'acides gras, c'est-à-dire de polymères contenant un groupement carboxyle (COOH). Lors de la dessiccation de l'huile, c'est-à-dire de son « séchage », les trois groupements hydroxyles (OH) du glycérol sont estérifiés (ils acquièrent un groupement carboxyle) par les acides gras.

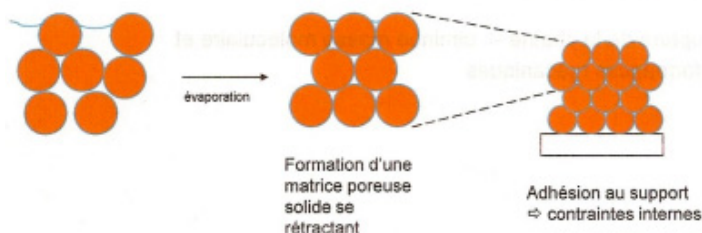
Le durcissement, la solidification de la couche picturale est donc permis à la fois par l'estérification et l'oxydation.

Craquelures

On distingue les craquelures prématurées des craquelures d'âge. En effet, les craquelures prématurées, ou craquelures de séchages, sont le résultat de l'incompatibilité des matériaux entre eux, d'une technique et d'une technologie déficiente.

■ Les craquelures de séchage

- Elles peuvent être influencées par le procédé d'application de la peinture
- Formation de ces craquelures:



Les craquelures d'âge, elles, apparaissent à la suite d'un vieillissement chimique et d'une fatigue mécanique de la matière picturale. En perdant son élasticité, la couche picturale ne réagit plus en absorbant les contraintes internes du tableau, mais casse, et forme des craquelures dites d'âge.

L'orientation dans la couche picturale de ces craquelures nous renseigne sur la distribution des forces qui les ont provoquées. En général, un réseau de craquelures d'âge évolue d'une rupture de la cohésion vers une rupture combinée de la cohésion et de l'adhésion.

La dégradation chimique des huiles de peinture

Comme toute substance chimique, les huiles de peinture subissent l'action du temps et de l'environnement extérieur.

1. Influence de la température

On décide d'observer l'action de la chaleur sur de la peinture à l'huile.

Chauffage de peinture à l'huile

On dépose de la peinture à l'huile dans un récipient en Pyrex, qu'on enfourne 15 minutes à 315°C (Thermostat 6). Après l'exposition à la chaleur, on observe l'apparition de « bulles ». Ce phénomène est dû, supposons-nous, à une hausse de pression, conséquence de l'augmentation de la température. Pour rabaisser la pression, il faut augmenter le volume de la matière, c'est-à-dire augmenter la quantité d'air entre les molécules. Ceci se traduit par des gonflements irréguliers.



Peinture à l'huile initiale

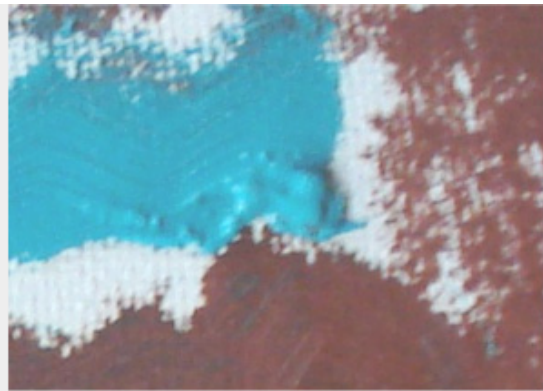


Peinture à l'huile après chauffage

Ceci se produit également sur un tableau, la peinture étant sèche.



Peinture initiale



Peinture après chauffage

Explication

Chaque matériau est caractérisé par un coefficient de dilatation. Une élévation de la température provoque une augmentation du "volume libre", c'est à dire du volume situé entre les molécules du matériau, c'est le phénomène de **dilatation**. Inversement, une baisse de température se manifeste par une **contraction**. Ces variations de volume donnent naissance à des variations de contraintes. Dans une peinture, les effets de dilatation ou de contraction sont toujours moins importantes que les effets provoqués par le gonflement ou le retrait.

(Extrait du livre d'Alain ROCHE, *La dégradation des peintures sur toile*)

La chaleur entraîne une déformation de l'aspect et de la structure tridimensionnelle de la couche picturale.

<dl class='spip_document_424 spip_documents spip_documents_right' style='float:right;width:252px;'>



Goutte d'eau sur un tableau à base de peinture à l'huile

2. Influence de l'humidité

Test de la goutte d'eau

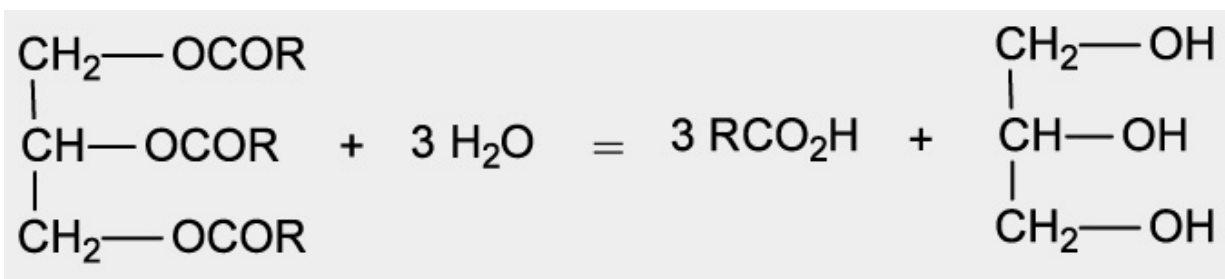
Déposer une goutte d'eau sur un tableau à base de peinture à l'huile n'altère pas la matière picturale, puisque l'eau et l'huile ne sont pas miscibles. L'eau ne pénètre pas. A long terme, et dans des conditions d'humidité relative élevée, des réactions chimiques adviennent.

Hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction lente de dégradation chimique d'une substance organique où interviennent des ions H_3O^+ et HO^- , provenant de la dissociation de l'eau. Ce phénomène est schématisé ainsi :



L'hydrolyse des esters des triglycérides contenus dans les huiles végétales correspond à cela (théorie de Chevreul) :



L'hydrolyse a donc pour conséquence une rupture de la chaîne des macromolécules, ce qui diminue leur masse moléculaire et donc leurs performances mécaniques. En effet, des propriétés mécaniques élevées nécessitent une

masse moléculaire moyenne élevée afin d'éviter les déformations.

Conservé dans des conditions humides, un tableau voit sa couche picturale se fragiliser suite à l'hydrolyse.

3. Réaction d'oxydation

Vieillessement de l'huile de lin

Les huiles vieilles contiennent des acides gras libres qui ont des conséquences sur le vieillissement des pigments.

Protocole de l'expérience

On teste deux huiles de lin : l'huile A « jeune », achetée récemment, et l'huile B « plus âgée ». Nous ne connaissons pas l'âge réel de l'huile B, mais il s'en exhale une odeur rance qui nous prouve son ancienneté (certainement plus d'une quinzaine d'années).

On mesure 10 grammes d'huile dans un erlenmeyer. On introduit 20 mL d'éthanol. On ajoute un indicateur coloré, la phénolphthaléine. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique. Grâce à une burette graduée, remplie d'une solution de potasse alcoolique (KOH dissous dans de l'éthanol dénaturé à 95%), de concentration $C(\text{KOH}) = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, on réalise le titrage du contenu de l'erlenmeyer.

Résultats

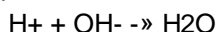
Pour la solution A, le virage au rose est presque immédiat, il suffit d'à peine 0,1 mL. Cette observation nous permet de déduire qu'il y a peu d'ions H^+ présents dans l'huile A. Le virage au rose de la solution B se produit après l'ajout de 1,8 mL d'hydroxyde de potassium alcoolique. Il y a donc dans l'huile de lin B 18 fois plus d'ions H^+ que dans l'huile de lin A.

Conclusion

Le temps altère l'huile de lin en augmentant son degré d'acidité.

NB : principe d'utilisation de la phénolphthaléine

La phénolphthaléine est un indicateur coloré, incolore en milieu acide, et qui vire au rose lors du passage en milieu basique. La quantité d'ions OH^- qu'on ajoute jusqu'à atteindre ce virage est égale à la quantité d'ions H^+ initialement présents.



Les ions K^+ sont spectateurs, tous comme les polymères non-dégradés de l'huile et l'éthanol.

Vieillessement d'un pigment

Ayant observé que le temps provoque l'acidification du liant de la peinture, l'huile de lin, nous nous intéressons à l'action des produits de dégradation de l'huile sur les pigments en étudiant le cas de l'oxyde de zinc.

Expérience :

On place sous agitation magnétique 1,0 gramme de l'huile B dans un bécher contenant déjà 20mL d'éthanol dénaturé à 95%. On introduit une spatulée d'oxyde de zinc.

Immédiatement, il se forme un dépôt blanc au fond du bécher. Après une semaine passée à l'air libre, plus de la moitié du liquide de la solution s'est évaporé, le reste a pris une teinte jaunâtre. Le solide blanc est rémanent bien que sa quantité ait diminué.

L'expérience met en relief l'action des acides gras libres de l'huile sur le pigment oxyde de zinc.

Le liant des peintures à l'huile s'acidifie en vieillissant, ce qui peut occasionner des réactions chimiques particulières avec certains pigments.

Cette acidification est provoquée par l'oxydation. Les atomes d'oxygène de l'air provoquent la rupture en deux parties des acides gras en s'intercalant au niveau des doubles liaisons entre les atomes de carbone. Les chaînes de macromolécules sont donc rompues par l'oxygène, des protons H⁺ sont libérés.

On choisit habituellement des huiles ayant une forte siccativité, comme l'huile de lin : elle a l'aptitude de sécher en présence du dioxygène de l'air. La dessiccation, ce « séchage », est en réalité une oxydation de l'huile, qui permet la polymérisation et le durcissement de la peinture à l'huile.

Après avoir permis la dessiccation, le dioxygène de l'air abîme un tableau.

Influence de la lumière

La couche picturale est sujette à la photolyse. Il s'agit d'une réaction chimique catalysée par la lumière. Une source d'énergie lumineuse favorise le déroulement de certaines réactions chimiques conduisant à la rupture de macromolécules, comme les polymères de l'huile.

<dl class='spip_document_426 spip_documents spip_documents_right' style='float:right;'>

Spectrophotomètre

Mesure de dégradation par spectrophotométrie

Nous choisissons de constater l'action de la lumière sur les pigments. Nous ne travaillerons pas directement sur des

pigments, mais à partir d'une solution d'eau distillée colorée au bleu patenté (c'est un colorant alimentaire désigné par le code européen E131, dont on introduit quelques gouttes dans la solution). Les pigments et les colorants sont les deux groupes en lesquels sont divisées les matières colorantes. La caractéristique qui les différencie est leur solubilité dans l'eau : les pigments ne sont pas solubles, tandis que les colorants le sont.

<dl class='spip_document_427 spip_documents spip_documents_right' style='float:right;width:350px;'>

Photo du montage

Nous allons mesurer l'impact de la lumière sur les pigments par spectrophotométrie. Ceci n'étant pas réalisable, nous figurerons la matière colorante par le colorant bleu patenté. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (capacité de la solution à absorber la lumière qui la traverse) d'une solution pour une longueur d'onde donnée. L'absorbance est une grandeur proportionnelle à la concentration de la solution. Or, s'il y a dégradation par la lumière de la matière colorante, la concentration de soluté diminue, et ceci se répercutera sur les valeurs de l'absorbance.

On prépare deux erlenmeyers avec un même volume de la même solution évoquée ci-dessus. On les expose à la lumière blanche à l'aide d'un rétroprojecteur. L'erlenmeyer A est protégé du rayonnement par une feuille d'aluminium posée sur sa base, l'erlenmeyer B est recouvert d'aluminium au niveau du col et de l'ouverture, afin de réfléchir les rayons lumineux sur la solution et de reproduire des conditions de température équivalentes. L'erlenmeyer A non exposé, constitue notre tube témoin.

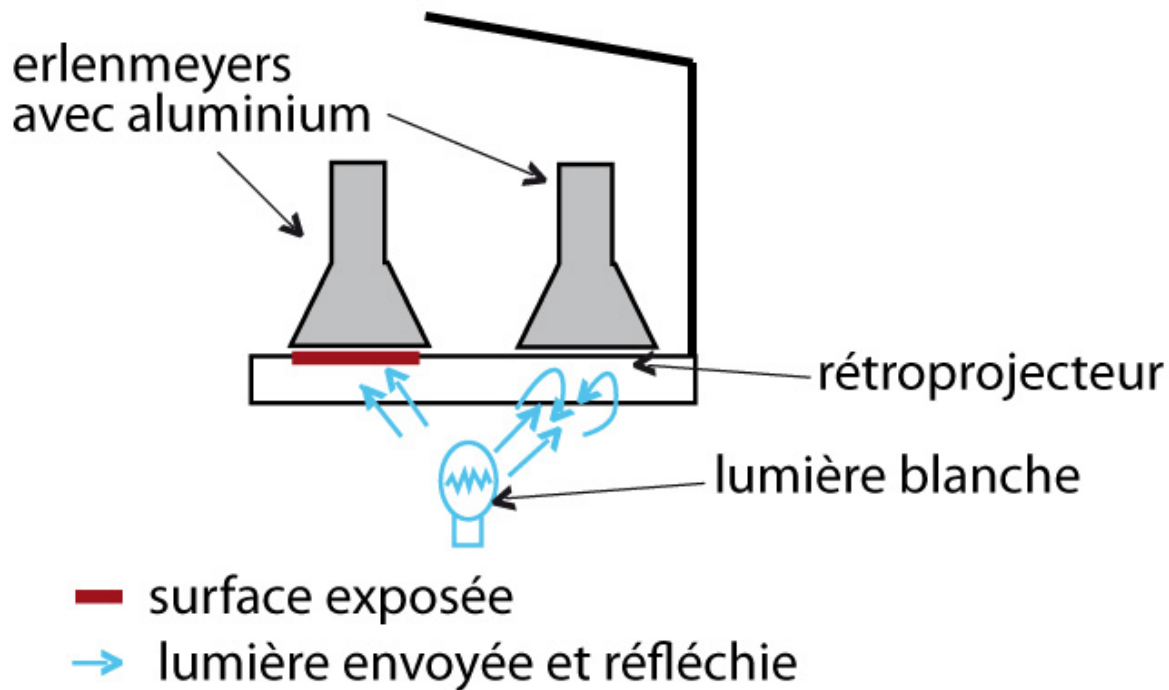


Schéma du montage

Le sommet du pic d'absorbance, $A = 1.761$, correspond à la longueur d'onde $\lambda = 638\text{nm}$. Nous travaillerons donc avec cette longueur d'onde, la plus appropriée pour l'étude de la dégradation du bleu patenté.