

## Annnonce de la soutenance de thèse de Sophie Tirat

# PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET VIEILLISSEMENT DES VERNIS HUILE DE LIN/COLOPHANE : DE LA TECHNIQUE DU LUTHIER À LA CONSERVATION DES INSTRUMENTS DE MUSIQUE VERNIS

Lundi 7 décembre 2015 à 14h30  
Salle des Colloques, Cité de la Musique - Philharmonie 2

Le jury sera composé de :

**Mme Martine REGERT**, Directrice de recherche (CEPAM, Sophia Antipolis) , **Rapportrice**

**Mme Anne VARENNE**, Professeure (UTCBS, Chimie ParisTech), **Rapportrice**

**M. Patrick DIETEMANN**, Conservation scientist (Dörner Institute, Munich), **Examineur**

**M. Philippe GERARDIN**, Professeur (LERMAB, Université de Lorraine), **Examineur**

**Mme Agnès LATTUATI-DERIEUX**, Ingénieure de recherche (METIS, Université Pierre et Marie Curie),  
**Directrice de thèse**

**M. Jean-Yves LE HUEROU**, Professeur (SATIE, Université de Cergy-Pontoise), **Directeur de thèse**

**M. Jean-Philippe ECHARD**, Conservateur (Musée de la Musique, Cité de la musique - Philharmonie de Paris), **Encadrant de thèse**

**M. Stéphane SERFATY**, Professeur (SATIE, Université de Cergy-Pontoise), **Encadrant de thèse**

### Résumé des travaux :

Ce travail de thèse porte sur la caractérisation physico-chimique de vernis huile de lin/colophane. Ce type de formulation a été utilisé comme matériau de vernissage du 15<sup>ème</sup> au 19<sup>ème</sup> siècle, en particulier sur les instruments de musique, mais également comme vernis pour le mobilier ou les objets d'art décoratif, ainsi qu'en tant que liant en peinture.

Ces systèmes de matériaux sont encore peu connus à ce jour. Dans ce travail trois aspects sont étudiés : les procédés d'élaboration des vernis huile de lin/colophane (proportion des ingrédients, température de cuisson, etc.), la composition moléculaire des mélanges et les mécanismes physico-chimiques de leur vieillissement. Pour cela, une approche multi-techniques alliant des analyses chromatographiques et spectroscopiques à des méthodes de rhéologie à plusieurs échelles est mise en place.

Différentes formulations de vernis huile de lin/colophane sont reconstituées d'après des recettes anciennes. Leurs propriétés d'application sont examinées par des expériences de rhéologie classique (Cône/Plan). Il est montré que les mélanges huile/colophane sont des systèmes thixotropes avec une large région newtonienne et de faibles seuils d'écoulement. Les propriétés rhéologiques de ces systèmes sont adaptées en changeant le protocole de préparation afin d'obtenir les propriétés d'application souhaitées. Cette adaptabilité des propriétés d'application a certainement contribué au succès de ces formulations. Les proportions huile/colophane indiquées dans certaines recettes anciennes conduisent cependant à des vernis très visqueux, nécessitant l'ajout d'un diluant ou des techniques d'applications spécifiques.

La composition moléculaire des mélanges huile de lin/colophane a ensuite été examinée à l'aide de techniques chromatographiques et massiques (SEC, Py-GCMS, HPLC-ESI-Q-ToF), et spectroscopiques (IRTF). Il a été montré que, lors de la préparation du vernis (i) la réactivité de l'huile de lin dépend des proportions initiales du mélange : les

mécanismes de polymérisation des triglycérides et de scission de chaîne sont inhibés par la présence de colophane, tandis que l'hydrolyse des fonctions ester est favorisée ; (ii) les diterpènes de la colophane polymérisent –plusieurs structures de dimères sont proposées ; (iii) les réactions d'oxydation et de polymérisation des acides diterpéniques sont fortement inhibées par la présence d'huile. Enfin, des molécules hybrides issues de la réaction d'un composé glycéride et d'un composé diterpénique sont pour la première fois mises en évidence, et des structures sont proposées.

Le suivi pendant un an du vieillissement naturel de films huile de lin/colophane par des techniques moléculaires apporte des éléments nouveaux concernant la formation du film de vernis. La disparition de certains composés de la colophane suggère que l'huile de lin et la colophane co-polymérisent dans les premiers temps du vieillissement. Des expériences de micro-rhéologie indiquent qu'une phase d'allongement des chaînes polymériques précède, lors de la formation du film, celle de réticulation du réseau, cette dernière étant limitée par la présence de colophane. Chacun des deux ingrédients influe sur les mécanismes de polymérisation oxydative de l'autre.

Ce travail basé sur l'étude physico-chimique de reconstructions de vernis huile de lin/colophane, apporte donc des renseignements sur des aspects historiques du vernissage (formulation des vernis et propriétés d'application) et des connaissances concernant la composition moléculaire et les mécanismes physico-chimiques de vieillissement des vernis huile de lin/colophane.

#### Abstract:

*The focus of this work is the chemical and physical characterization of linseed oil and colophony varnishes. Such formulations were widely used from the 16th to the 18th c., in particular to varnish musical instruments, decorative art objects, furniture, but also as binder in paints.*

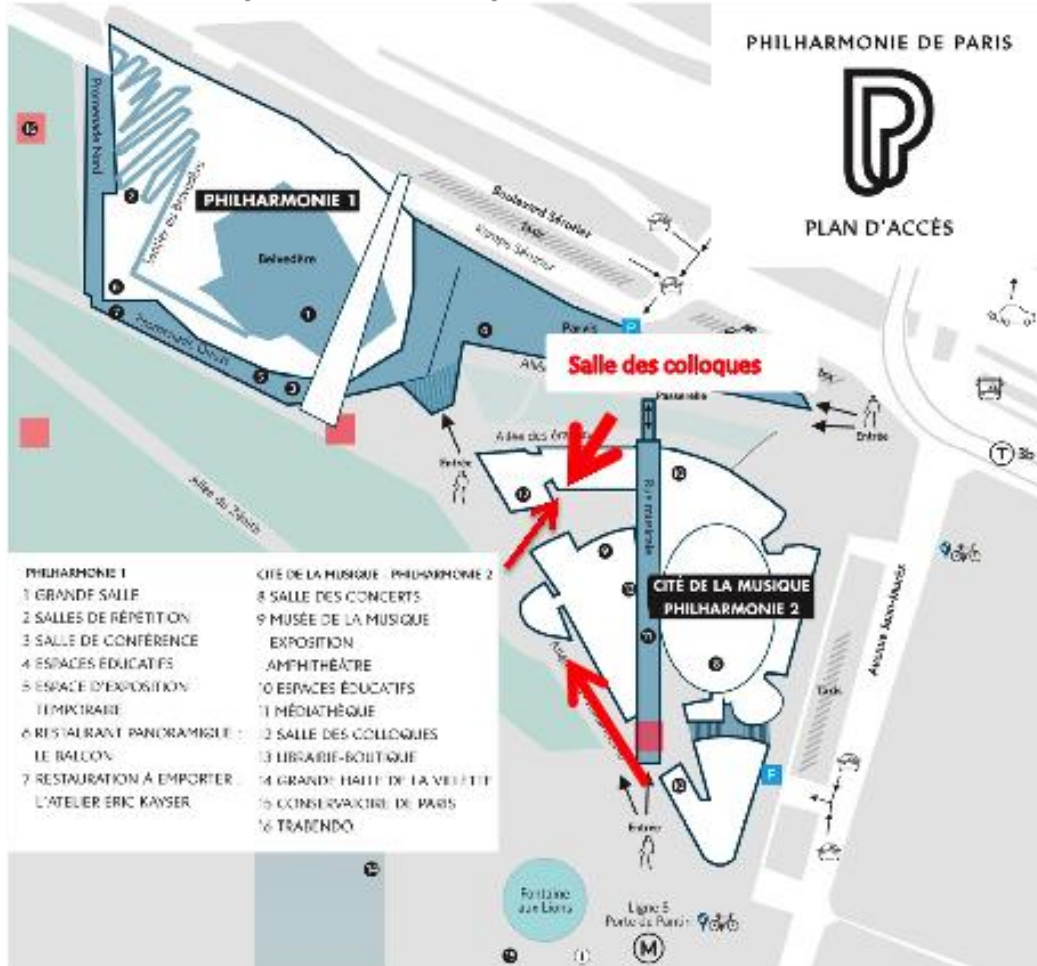
*These mixtures are still poorly known, and this work investigates three main aspects: the manufacturing processes of linseed oil and colophony varnishes (proportions, cooking temperature, etc.); their molecular composition; and their physical and chemical ageing mechanisms. For this purpose, a multi-technique approach is implemented, by associating chromatographic and spectroscopic techniques to rheological methods.*

*Different formulations of linseed oil/colophony varnishes are reconstructed according to ancient recipes. Their application properties are examined by rheological experiments (Cone/Plate). It is shown that oil/colophony mixtures are thixotropic systems, having a wide Newtonian region and low flow thresholds. The rheological properties of these systems can be adapted by changing the preparation protocol, in order to obtain the desired application properties. The satisfying application properties of these formulations certainly contributed to their success. Some proportions indicated in ancient recipes imply that the obtained varnishes were very viscous, suggesting they were applied with a cloth or with the hand rather than with a brush, or that they were diluted with turpentine oil to facilitate their application. The molecular composition of oil/colophony varnishes is then investigated using chromatography and mass spectrometry techniques (SEC, Py-GCMS, HPLC-ESI-Q-ToF) as well as infrared spectroscopy. It has been shown that during the varnishes' preparation (i) the reactivity of linseed oil depends on the amount of colophony: polymerization of triglycerides and chain scission reactions are inhibited by the presence of colophony, while hydrolysis of ester functions is favored ; (ii) colophony polymerizes -different structures are proposed for dimers - ; (iii) oxidation and polymerization reactions of diterpene acids are strongly inhibited by the presence of oil. Finally, hybrid molecules deriving from the reaction of a glyceride compound and a diterpene compound are identified for the first time, and structures are suggested.*

*Monitoring of the natural ageing (one year) of linseed oil/colophony varnishes' films using molecular techniques brings new elements about the film formation. The disappearance of some colophony compounds suggests that linseed oil and colophony copolymerize in the early stages of ageing. Microrheology experiments suggest that film formation mechanisms successively involve lengthening of polymer chains followed by the crosslinking of the network, the latter being limited by the presence of colophony. Each of the two ingredients has an influence on the oxidative polymerization mechanisms of the other.*

*This work, based on the physical and chemical characterization of linseed oil/colophony varnishes, brings new elements on historical aspects (varnishes' formulation and application properties), as well as on the molecular composition and the chemical/ physical processes implied in their ageing.*

## Accès salle des colloques – Cité de la musique Philharmonie de Paris



En raison du plan **Vigipirate**, l'accès au bâtiment est contrôlé : Merci de bien vouloir vous munir de cette invitation et d'anticiper une éventuelle attente à l'entrée. Les sacs volumineux et les valises ne pourront pas être acceptés.

Par ailleurs, l'accès à la salle ne sera plus possible une fois la soutenance commencée.