

Résumé

Cette thèse porte sur la dégradation photochimique des résines naturelles utilisées dans la fabrication de vernis à tableaux. Différentes résines ont été choisies pour notre étude : la sandaraque, le copal de Manille, la colophane, le mastic et la dammar. Des vernis à tableaux ont été fabriqués à partir de ces résines dissoutes dans de l'alcool, de l'huile ou de l'essence de térébenthine selon d'anciennes recettes. Ils ont par la suite été vieillies artificiellement en enceinte d'irradiation. L'étude en spectrométrie infrarouge a permis de montrer qu'une identification du type de résine était possible par cette technique. De nombreuses bandes d'absorption spécifiques ont été mises en évidence mais tendent à disparaître tout au long du photovieillissement. Néanmoins, la bande des CH ($2850-3050\text{ cm}^{-1}$) permet de séparer les résines diterpéniques et triterpéniques, et l'analyse en composante principale des données permet d'affiner les identifications. Les analyses en CPG-SM nous ont permis d'identifier la plupart des molécules présentes au sein de nos vernis grâce à l'étude des fragmentations en spectrométrie de masse. Dans ce cadre, une étude poussée du comportement des molécules a été effectuée, notamment par des expériences en SM/SM. Quatre phénomènes de photodégradation ont été observés : l'isomérisation, la scission, l'hydroxylation et l'oxydation de type Norrish I des terpènes présents. Le choix du solvant utilisé dans la fabrication du vernis influence fortement la composition du vernis et sa cinétique de dégradation, en particulier dans le cas d'un vernis à l'huile. La présence d'une vitre devant le vernis a également une influence, plus ou moins importante, sur les mécanismes photochimiques. Des vernis anciens récupérés auprès de conservateurs-restaurateurs ont été identifiés grâce à la base de données effectuée à partir de nos expérimentations, validant notre méthodologie. Les premiers essais de polymères à empreinte moléculaire ont également été effectués donnant des résultats encourageants pour l'étude de mélanges de terpènes.

Mots clés : résine naturelle, vernis, terpènes, photodégradation, IRTF, CPG-SM, SM/SM, MIP, conservation-restauration

Summary

This thesis presents a study on the photochemical degradation of natural resins used in the manufacture of painting varnishes. Following the literature, five resins were chosen for our experiments: sandarac, Manila copal, colophony, mastic and dammar. Varnishes were made from those resins dissolved in alcohol, oil or turpentine spirit as found in old recipes. They were then photo-aged by irradiation under artificial light. The study by infrared spectrometry enabled the identification of the type of resin. Although various specific absorption bands were highlighted, they tend to disappear all along the photoaging. Nevertheless, the C-H band situated between 2850 and 3050 cm^{-1} allows to separate diterpenic and triterpenic resins and the analysis by principal components can help the identification. Thanks to the study by GC-MS we could identify most of the molecules present in our varnishes by developing the fragmentation study in mass spectrometry. An advanced study of the molecules behavior was done, especially by MS/MS experiments. Four photo-degradation reactions were observed: isomerisation, cleavage, hydroxylation and Norrish I oxidation of the terpenoids. The choice of the solvent used in the varnish can affect its composition and degradation kinetic, mostly for oil varnishes. A window pane placed before the varnish will more or less influence the photochemical mechanisms. Ancient varnishes collected by conservator-restorers were analysed and identified thanks to the database elaborated from our results. It helped to validate our methodology and brought up new questions as for the origin of some degradations, validating our methodology. The first experiments of molecularly imprinted polymers were carried out with some encouraging results for the analysis of mixed terpenoids.

Key words: natural resins, varnishes, terpenoids, photodegradation, FTIR, GC-MS, MS/MS, MIP, conservation-restoration.