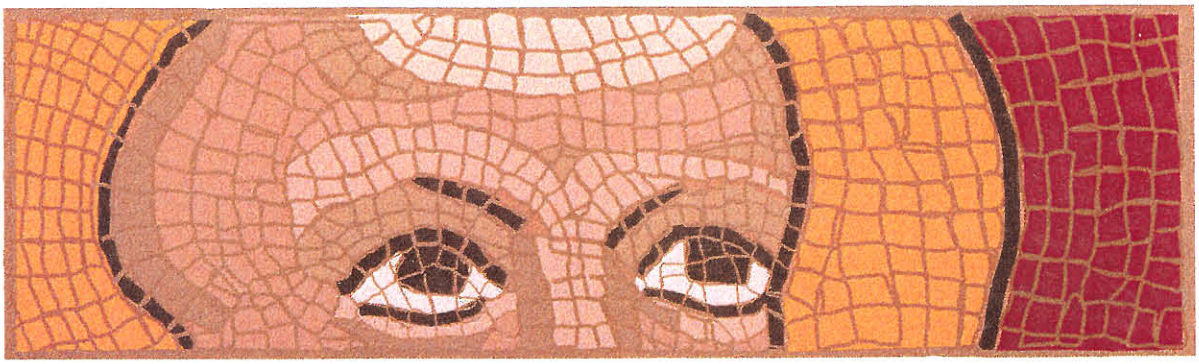
ICOM

INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS

CONSEIL INTERNATIONAL DES MUSÉES

WORKING GROUP



NEWSLETTER 2

Qu'est-ce qu'il se passe?

Projets de Recherche

Protection temporaire des surfaces fragiles à l'aide de fixatifs volatiles. De l'utilisation du cyclododécane

Hans-Michael Hangleiter
Hans-Michael Hangleiter GmbH
Bismarckstr.13 D-64853 Otzberg
Tel: 0049-6162-72578 Fax: 73922
http://www.hangleiter.com

En 1995 j'ai développé avec Elisabeth et Erhard Jägers les premiers essais sur l'utilisation des fixatifs volatils, c'était il y a 5 ans. A cette époque dans notre première publication nous décrivions déjà divers procédés de leur usage.[1] A ma grande satisfaction, plusieurs de mes collègues s'étaient également penchés sur la question et avaient publié un certains nombres d'articles intéressants.[2] Les fixatifs provisoires protègent temporairement des surfaces sensibles et permettent ainsi d'effectuer le nettoyage, l'assemblage ou la consolidation.

Caractéristiques physiques et chimiques

De tous les fixatifs volatils utilisés en conservation (camphre, tryclène, cyclododécane et menthol), le cyclodécane (CCD) est celui qui offre le plus grand champ d'application. De plus, il est sans risque pour l'œuvre d'art. Le cyclodécane est un hydrocarbone cyclique saturé. C'est un des plus stables dans cette famille et son inertie aux réactions chimiques est comparable à celle des chaînes d'hydrocarbones saturés ouvertes.

Le matériaux cireux fond à 60° C, température acceptable pour la plupart des objets d'art, et redevient solide en refroidissant. Si il est soluble dans des solvants non polaires, il retourne à un état solide après leur évaporation. Il est peu ou pas soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants polaires. Grâce à sa pression de vapeur relativement élevé, il peut passer de la phase solide à la phase gazeuse. Ce qui signifie qu'il s'évapore à température ambiante.

Formation d'un film et ses caractéristiques

---

[1] H.M. Hangleiter, Elisabeth Jägers, and Erhard Jägers: Flüchtige Bindemittel, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1995/2, pp. 385-392.

[2] Gudrun Hiby: Das Flüchtige Bindemittel Cyclododekan, *Restauro* 1997/2, pp.96-103.
H.M. Hangleiter: Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln Teil 1, *Restauro* 1998/5, pp.314 – 319.
H.M. Hangleiter: Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln Teil 2, *Restauro* 1998/7 pp.468 – 473.
Georg Hilbert and Nicole Riedl: Cyclododekan im Putzgefüge, *Restauro* 1998/7, pp.494 – 499.
Cornelia Bandow: Cyclododekan in der Papierrestaurierung, *Restauro* 1999/5, pp.326 –330.
Gudrun Hiby: Cyclododekan als temporäre Transportsicherung, *Restauro* 1999/5, pp. 358-363.

La façon dont le CCD forme un film ressemble beaucoup au phénomène de la cristallisation. En fait le CCD ne forme pas un film absolument homogène, qu'il soit fondu ou mélangé aux solvants. Il forme plutôt des aiguilles comme les cristaux, placées plus ou moins près les unes des autres. Plus la température s'abaisse lentement au dessous du point de fusion plus les cristaux sont gros (ils ont plus de temps pour se développer). D'autre part, un changement d'état rapide donne un film plus homogène et plus dense. Si la qualité de la protection est déterminée par la densité du film, nous voyons donc que les conditions dans lesquelles s'effectue la cristallisation sont très importantes. La méthode d'application détermine largement les caractéristiques du film.

Films obtenus avec le CCD liquéfié par la chaleur

Bien que le point de fusion du CCD soit d'environ 60°C, l'appliquer à cette température (ou légèrement au dessus) et le passer à la brosse sur quelque surface que se soit, donne en fait des résultats décevants parce que le liquide se solidifie tout de suite et forme des blocs. Il faut utiliser un bain marie chauffé entre 90° et 100°C. De toute façon, dans la pratique on doit éviter de l'appliquer pur, à la brosse en couche épaisse. L'exception à cette règle est le traitement d'une surface totalement non poreuse et imperméable. Utiliser le produit très chaud et le refroidir rapidement me permet pas d'obtenir un résultat satisfaisant.

Pour les petites consolidation ou les petits refixages avec le CCD liquide, je l'utilise souvent sur une feuille par transfert. Pour cela le CCD est vaporisé sur une feuille de Melinex (polyester) que je découpe ensuite en bandes à la bonne largeur. En utilisant une spatule chauffante vous pouvez le déposer aux endroits où vous en avez besoin. Cette méthode est particulièrement efficace pour utiliser le CCD sur des zones très petites d'une peinture.

Films obtenus en ajoutant un solvant

Le fait d'ajouter un solvant au moment où l'on dissout le CCD donne de très bons résultats. Sur une surface absolument imperméable comme du verre par exemple, il se forme un champ de cristaux. L'application sur une surface peu absorbante produit un film particulièrement dense. C'est généralement le résultat qu'on cherche à obtenir. Cela peut s'explique par un double processus. Le CCD liquide est homogène à une température élevée mais se sépare en deux états lorsque la température s'abaisse: un état liquide relativement indépendant de la température, constitué d'une solution saturée de CCD dans un solvant et un état dépendant de la température, constitué par le CCD pur.

La présence d'une solution sur une surface non absorbante permet au CCD pur de former des aiguilles de cristaux au moment de sa solidification. C'est assez différent sur une surface absorbante. La séparation de l'état commence lorsque la température baisse. La solution est absorbée par la surface poreuse et se sépare du CCD solidifié. Le film dense qui se forme (en surface) est alors similaire au produit pur fondu.

Pour pouvoir appliquer un produit fondu à la brosse, on doit ajouter une certaine quantité de solvant. Ce faisant on abaisse le point de fusion ce qui en même temps permet d'éviter une solidification du produit sur la brosse. Par expérience je peux affirmer que plus la température est haute au moment de l'application du produit, meilleures seront les caractéristiques du film.

Le point d'ébullition du solvant semble avoir une grande influence sur les

caractéristiques du film. Seuls les dérivés de pétrole ayant un point d'ébullition entre 60° et 80° C et ceux ayant un point entre 100°-140°C ont été testés. Les solvants ayant le plus bas point d'ébullition s'évaporent trop vite et ceux qui ont le point le plus haut mettent trop de temps à former un film après application.
Les formules suivantes ont donné de bons résultats sur des surfaces à bon pouvoir d'absorption: 10% d'*éther de pétrole* avec un point d'ébullition de 60-80°C ou 10% d'éther de pétrole ayant un point d'ébullition compris entre 100-140°C. Le solvant est ajouté au moment où l'on fait fondre le CCD.

Les films à partir de solution de CCD

La même règle pour la cristallisation s'applique de la même façon pour les surfaces imperméables: plus la température s'abaisse lentement au dessous du point de fusion, plus les cristaux ont du temps pour grossir. Ce qui signifie que les aiguilles des cristaux seront séparées et formeront une sorte de feutre. D'un autre coté, un refroidissement plus rapide donnera un film plus dense et plus homogène. C'est pour cette raison qu'il faut choisir des solvants très volatils et un bas point de fusion afin d'obtenir des films aussi dense que possible.

Toutefois cette règle ne s'applique pas aux surfaces poreuses. Les solutions de CCD faites avec différents types d'éther de pétrole ou d'essence de pétrole ayant un point d'ébullition compris entre 40° et 140°C donnaient des films fins et sans différences notables. Il y a cependant entre eux une différence notable de pouvoir de pénétration. Plus le solvant s'évapore lentement, plus la solution pénètre. Le temps d'évaporation doit donc être ajuster selon le cas.

Il est facile de faire une de solution de CCD. Mélangez 4 parts (poids) de CCD et 6 parts (poids) d'éther de pétrole à 20°C. Le mélange peut être conservé pendant 2 ou 3 jours dans un récipient (un seau en polyéthylène avec un couvercle fait très bien l'affaire) sans qu'il soit nécessaire de le mélanger à nouveau. Vous pouvez bien sûr utiliser un mixer. Si par hasard vous devez faire une solution pour une utilisation immédiate, faites fondre le CCD au bain marie. Puis le solvant (seulement si vous utilisez un éther de pétrole avec un point de fusion supérieure à 60°C) est chauffé au bain marie à 60°C et mélangé au CCD fondu. Pour obtenir une solution saturée, vous ajoutez simplement du CCD à la solution jusqu'à ce que ce dernier ne se dissolve plus. Le pourcentage dépend beaucoup de la température.

Les films en spray

On trouve également le cyclodécane en spray. Dans le spray, le cyclodécane est dissout à l'aide d'un gaz propulseur mais aucun solvant n'est ajouté. Le gaz propulseur est extrêmement volatil et détermine ainsi les caractéristiques principales du film de CCD. Lorsqu'on utilise le CCD en spray, on doit toujours garder à l'esprit que les méthodes d'application sont différentes de l'utilisation standard d'un spray. La différence la plus importante est la distance. Comme le gaz propulseur est très volatil il passe très vite de la phase liquide à la phase gazeuse, et la phase liquide est elle même très courte, il précipite très rapidement sous forme solide. Afin d'obtenir un film le plus dense possible, il faut que la distance entre l'embout du spray et l'objet soit la plus courte possible (entre 3 et 4 cm). A une distance de 6 à 10 cm on peut aussi obtenir un film tendre et très uniforme. Des distances supérieures produiraient un film qui se désagrégerait facilement et qui n'assurerait pas une bonne protection.

Les propriétés de scellement et de protection du CCD

Afin d'examiner en détail les propriétés de fixage et de protection des films de CCD, le CCD a été testé sous forme fondue et sous forme de solution sur deux sortes de surfaces absorbantes: du papier recyclé et un enduit.

L'imperméabilité des films de CCD a été testée avec 3 solvants polaires différents: l'eau, l'eau avec un agent mouillant, et l'éthanol. On a ajouté de l'éosine comme colorant. Elle se dissolvait très bien dans l'eau ou dans l'alcool, mais ne colorait pas le CCD. Par la même occasion je voulais vérifié si il y avait un rapport entre la volatilité et l'épaisseur du film. Nous avons donc sélectionné des solvants semblables chimiquement mais ayant des points d'ébullition différents.

Tests des films de CCD faits à partir d'une solution

Le spray de CCD faisait partie du groupe. Les solutions étaient saturées. Le solvant était un éther de pétrole au point d'ébullition compris entre 100°-140°C.
Sur les deux matériaux testés - papier et enduit - les films faits à partir de solution laissaient passer l'éthanol, et l'eau mélangée avec l'agent mouillant. Une analyse soigneuse des films sur les échantillons de papier firent apparaître des réactions différentes à l'éthanol ou à l'eau mélangée avec un agent mouillant. Le film de CCD n'empêche pas l'éthanol de pénétrer dans le papier. L'eau mélangée à l'agent mouillant pénètre légèrement dans le papier mais suffisamment pour que celui ci se déforme . Les petits points rouges que l'on pouvaient observer au dos du papier prouvaient bien que le liquide traversait vraiment. Les résultats des tests sur les enduits montraient que l'éthanol comme l'eau mélangée à l'agent mouillant traversaient le film sans aucun problème, alors que le test à l'eau sur les films de CCD formés à partir de solution montrait que cela provoquait de légère déformation du papier. Par contre les papiers protégés par du CCD en spray n'étaient sujets à aucune déformation. On obtint des résultats semblables sur les enduits. Une goutte d'eau laissée sur l'enduit environ 2 heures pénétra l'enduit profondément en 3 zones. Cependant, les films formés à partir de spray donnait une protection adéquate. Pour renforcer la protection à la pénétration d'eau on peut ajouter un épaississant (0,5% de tylose 30.000 sont suffisant)

Tests sur des films faits avec du CCD fondu

Ici le produit pur fondu était comparé à un produit auquel ont avait ajouté 10% de solvant. L'influence de l'indice d'ébullition du solvant sur l'épaisseur du film a également fait l'objet d'un examen. On a utilisé un éther de pétrole dont le point d'ébullition était supérieur à celui du CCD. Deux solvants ont été testés, un à 60° - 80°C et un autre à 100° -140°C.

Les résultats peuvent être résumés ainsi: les trois films résistent sans problème à la pénétration de l'eau, de l'eau plus un agent mouillant et de l'éthanol. Les deux différents éthers de pétrole produisent des films dont la protection est égale. De plus les différents indices de point d'ébullition n'ont produit aucune différence notable quant aux caractéristiques des films. Cependant les temps d'évaporation était différent et il était important que l'évaporation soit complète avant de faire les tests. Un film de CCD fait avec un éther de pétrole dont le point d'ébullition est entre 100° -140°C testé 2 heures après l'application donne une protection adéquate, mais le même film testé 15 mn après l'application laissera pénétrer l'eau auquel on a ajouté un agent mouillant.

L'évaporation du CCD

L'évaporation du CCD dépend de deux facteurs: la température et la ventilation. La

vitesse à laquelle se fait cette évaporation n'est pas simplement proportionnelle la température. Nous l'avons testé sur 3 morceaux de Mélinex de tailles égales recouvert d'une couche de CCD en spray. Les échantillons ont été exposés aux températures suivantes, un à 10°C, un à 20°C et le dernier à 30°C. Ils ont été pesés toutes les heures afin de noter la perte de matière. Après deux heures, la perte de matière de l'échantillon exposé à 30°C était deux fois plus importante que sur l'échantillon exposé à 10°C. Sur l'échantillon exposé à 20°C la perte par rapport à celui exposé à 10°C n'était que de 1,75. Après 9 heures, la différence était encore plus accentuée. A ce moment là, la différence entre l'échantillon exposé à 30°C et celui exposé à 10°C était 10 fois supérieure. L'échantillon exposé à 20°C n'avait alors qu'une différence de deux avec celui exposé à 10°C. Ces résultats montrent que pour accélérer l'évaporation il n'est pas forcément nécessaire d'augmenter la température, mais que pour obtenir un bon résultat, il faut augmenter le temps jusqu'à un point optimum.

Le second facteur qui influence la vitesse à laquelle se fait l'évaporation est la ventilation. Il ne faut bien sûr pas seulement tenir compte du déplacement de l'air mais il faut également tenir compte de la géométrie de la surface qui influence ce déplacement.

Un grand merci à Nicole Riedl grâce à qui nous savons maintenant beaucoup de choses sur la perméabilité aux vapeurs du CCD sur les mortiers de chaux.[3] Dans une série de photographies fascinantes prise sur un cryo-microscope (afin d'empêcher l'évaporation du CCD pendant l'examen microscopique, l'objet a été refroidi à l'azote liquide à -210°C). Mme Riedl montre clairement que bien que l'évaporation s'effectue profondément dans le structure des pores, ceci se fait plus lentement qu'à la surface et ce de façon significative, elle montre aussi clairement que le taux d'évaporation dépend de la densité du film, plus le film est dense plus l'évaporation est lente.

Les points suivants accélèrent le taux d'évaporation:

1. Elévation de la température: Comme nous l'avons déjà montré, élevé la température n'est pas suffisant. Il faut si possible que cette élévation soit de l'ordre de 30°C (nous utilisons souvent un pistolet à air chaud pour accélérer l'évaporation).

2. Ventilation: lorsque la montée de la température est accompagnée d'une bonne ventilation, le temps nécessaire à la complète évaporation peut être diminué de la moitié et jusqu'à 1/10.

3. Dissolution: c'est une tâche très laborieuse que de vouloir enlever un film contenant de l'éther de pétrole. Je peux simplement le déconseiller. Mais vous pouvez enlevez un film au spray simplement en vaporisant de l'éther de pétrole.

trans. M.Hebrard & S.Small

[3] Nicole Riedl et George Hilbert : Cyclododecan in Putzgefüge, *Restauro* 1998/7 pp 494