

Durabilité de polymères hydrosolubles utilisés pour la consolidation des objets archéologiques en bois humide

Sandrine Morlat-Thérias, Jean-Luc Gardette, Gilles Chaumat, Quôc Khôi Tran, Stéphane Dumarçay, Philippe Gérardin, Emmanuel Maurin

Résumé

La conservation des matériaux du patrimoine, en particulier les bois archéologiques humides, nécessite un effort de recherche soutenu en vue d'améliorer les traitements. Les polyéthylène glycols (PEG), actuellement utilisés comme produits d'imprégnation, présentent une sensibilité au vieillissement qui constitue une limite sévère à la durabilité des objets consolidés. La recherche de traitements avec une durée de vie accrue nécessite la mise au point de nouveaux polymères plus résistants au vieillissement et qui garantissent la réversibilité des traitements et l'innocuité vis-à-vis des bois. Le comportement à long terme d'autres polymères hydrosolubles et de PEG stabilisés a ainsi été évalué en vieillissement artificiel accéléré et leur efficacité au contact des bois archéologiques a fait l'objet d'une attention toute particulière.

Mots-clés

Polymères hydrosolubles, durabilité, bois archéologique, consolidation.

Abstract

Durability of water-soluble polymers used in consolidation of wet archaeological wooden objects
Conservation of cultural heritage such as waterlogged archaeological wooden artefacts requires a strong effort of the fundamental and applied research in order to improve the treatments. Polyethylene glycols (PEG) are currently used as wood consolidants but these materials display a high sensitivity towards ageing which limits the durability of the restored items. Research of treatments using materials with a high durability leads to the development of new polymers which respect reversibility and harmlessness of the treatment towards wood. The efficiency of other water-soluble polymers and stabilised PEG was evaluated under artificial accelerated conditions of ageing of the polymer, alone or inside archaeological woods.

Keywords

Water-soluble polymer, durability, archaeological wood, consolidation.

La conservation des matériaux archéologiques humides (bois, cuir, cordages, vaneries) fait appel depuis de nombreuses années au procédé d'imprégnation par les polyéthylène glycols (PEG). Ces polymères synthétiques hydrosolubles ont par ailleurs des applications industrielles très nombreuses et diversifiées.

Outre leurs caractéristiques primordiales qui sont la solubilité dans l'eau (pouvoir hydratant) et leur innocuité vis-à-vis des objets traités, les PEG offrent la possibilité d'avoir une large gamme de produits selon leurs masses molaires. Ils se présentent ainsi sous forme liquide pour des masses de 200-400, et sous forme plus ou moins solide pour les masses de 600 à des milliers. Pour ce qui concerne la conservation des bois archéologiques gorgés d'eau, les PEG de grade 400 et 4000 sont les plus utilisés par les différents ateliers de conservation. Le PEG 400 sous forme liquide peut en effet imprégner la paroi cellulaire du bois et assurer sa stabilisation dimensionnelle, alors que le PEG 4000



Objets traités par imprégnation de PEG puis séchés par lyophilisation (épave corsaire du XVIII^e siècle, site la Natière, Saint-Malo). Photo : ARC-Nucléart.

solide va renforcer mécaniquement la structure du bois par un remplissage partiel des vaisseaux ou des trachéides.

Toutefois, les objets en bois ainsi traités restent des matériaux hygroscopiques et nécessitent d'être conservés dans des atmosphères climatisées, avec une hygrométrie de l'air de l'ordre de 50 à 60 % en humidité relative. Par ailleurs, les PEG sont sensibles aux phénomènes d'oxydation thermiques et photochimiques. De ce fait, les laboratoires ou ateliers de conservation ont pris conscience dès les années 80, et surtout dans les années 90, de la nécessité de mener des recherches tout d'abord sur le vieillissement thermique – car les bains d'imprégnation sont chauffés –, et ensuite sur le comportement à long terme des PEG dans les objets consolidés.

La dégradation thermique des PEG a été mise en évidence principalement par les travaux du Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques (CRCDG, récemment devenu Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, CRCC) [1], de l'Institut Canadien de Conservation [2] et du Département de Conservation du Musée national du Danemark [3]. La détection de composés chimiques de type formiate comme produits de dégradation est souvent mentionnée dans ces études lorsque les PEG sont chauffés au contact de l'air aux températures de 60-70 °C. Les études concernant l'effet de l'humidité ambiante sur la stabilité des PEG ne sont pas toujours concordantes, de même que les études sur l'effet des sels métalliques.

Le comportement à long terme des PEG dans les objets archéologiques traités n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. En 1996, le laboratoire Arc-Nucléart a pu réaliser une étude sur la collection des ex-voto gallo-romains de Chamalières, pièces exposées au musée Bargoin et traitées dix ans auparavant [4-5]. Cette étude a révélé une faible oxydation du PEG dans les couches superficielles des objets, ainsi qu'une certaine fragilité des objets lorsque le PEG n'imprègne que partiellement la structure du bois qui présente un état de dégradation avancée avant traitement. La fragilité des matériaux archéologiques traités seulement par le PEG 400 liquide n'est plus à démontrer, et les conclusions de cette étude ne pouvaient qu'inciter à poursuivre des recherches afin d'améliorer les procédés de conservation avec des produits moins sensibles à l'oxydation, à l'humidité et ayant un meilleur pouvoir consolidant.

Dans le cas d'objets composites bois/fer traités par les PEG, les travaux des ateliers Arc'Antique et Arc-Nucléart [6] ont démontré l'effet corrosif des PEG vis-à-vis des métaux ferreux, conduisant à préconiser l'emploi d'un inhibiteur de corrosion dans le traitement.

Enfin, le traitement d'objets issus de fouilles sous-marines contenant des composés soufrés (soufre, pyrite...) par la méthode au PEG est fortement déconseillé suite au constat effectué en 2000 d'une attaque acide du bois de l'épave du Vasa due à la formation d'acide sulfurique [7].

En résumé, comme tout produit organique utilisé dans le domaine de la conservation-restauration des matériaux du patrimoine culturel, les PEG offrent des avantages et des inconvénients dans leurs applications aux traitements des objets archéologiques. Au cours des dernières années, l'utilisation seule des PEG est apparue comme réhibitoire dans le cas des composites et des bois contenant des composés soufrés. De plus, la consolidation mécanique apportée par les PEG n'est pas toujours satisfaisante, en particulier lorsque le matériau est initialement très dégradé.

La recherche de nouveaux produits de conservation doit satisfaire aux exigences suivantes :

- produits hydrosolubles moins hygroscopiques que les PEG, afin d'éviter les contraintes de contrôle rigoureux de climatisation du milieu d'exposition ;
- réduction de la sensibilité à l'oxydation par l'oxygène de l'air afin d'améliorer la durabilité du produit de conservation et donc de l'objet consolidé ;
- produits apportant une meilleure consolidation des objets lorsqu'ils sont très dégradés.

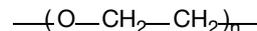
À ce jour, les seuls produits de substitution utilisés pour la conservation de bois archéologiques sont les sucres tels que le saccharose ou le lactitol, et l'amidon.

Pour améliorer les traitements de conservation, il est nécessaire de comprendre l'évolution du matériau de consolidation au niveau de ses propriétés physico-chimiques pour aboutir à une meilleure efficacité du traitement. Le comportement à long terme du polymère de consolidation soumis aux contraintes de son environnement d'usage a donc d'abord été étudié, avant d'aborder l'étude du vieillissement du bois imprégné avec le polymère.

L'étude de la dégradation photochimique et thermique du PEG a été réalisée et un mécanisme rendant compte de l'oxydation du polymère a été proposé [8-9]. D'autres polymères hydrosolubles ont alors été envisagés comme candidats potentiels à la consolidation des bois archéologiques, ainsi qu'une autre possibilité consistant à greffer un motif antioxydant sur le PEG.

Étude de la durabilité du polymère de conservation : le PEG

Le poly(éthylène glycol) (PEG) est un polymère de structure chimique :



Pour suivre l'évolution des matériaux polymères dans le temps, des enceintes de photovieillissement artificiel accéléré sont utilisées pour simuler le vieillissement naturel, c'est-à-dire irradier à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm pour reproduire le spectre solaire en présence d'O₂.

Le polymère est irradié sous forme de films et ses modifications chimiques au cours du vieillissement sont suivies par spectrométrie infrarouge.

L'irradiation du PEG en présence d'air entraîne la formation de produits d'oxydation carbonyles dès 30 minutes

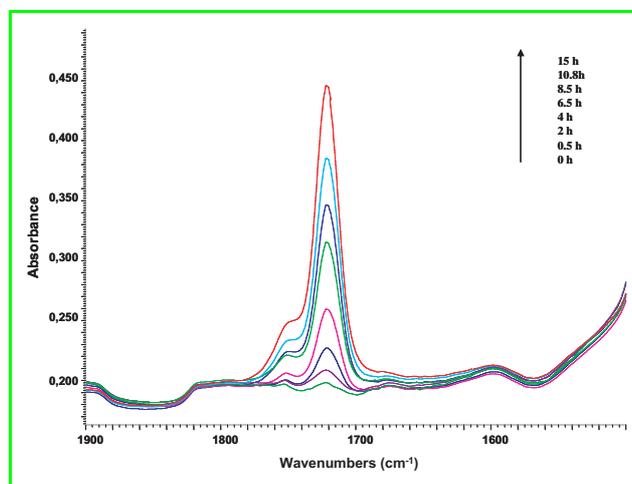


Figure 1 - Spectres infrarouge d'un film de PEG au cours de la photo-oxydation.

d'irradiation. Les spectres infrarouges des échantillons irradiés montrent le développement de deux bandes d'absorption, avec un maximum à 1725 cm^{-1} et un épaulement à 1750 cm^{-1} (figure 1). Des traitements de dérivation chimique par SF_4 et NH_3 ont permis d'attribuer ces bandes à des fonctions formiates pour la bande à 1725 cm^{-1} et des esters macromoléculaires pour celle à 1750 cm^{-1} .

La photo-oxydation de ce polymère a également été réalisée en solution aqueuse [9] et a révélé une instabilité des photoproduits dans l'eau, avec notamment une hydrolyse des formiates pour libérer de l'acide formique, provoquant une acidification du milieu.

Sur la base de l'identification des produits formés, un mécanisme d'oxydation du PEG a pu être proposé (figure 2). L'arrachement de l'hydrogène en α de l'oxygène de la fonction éther conduit à la formation d'un macroradical qui, par réaction avec l'oxygène, génère des hydroperoxydes. La décomposition thermique ou photochimique de ces hydroperoxydes conduit essentiellement à des formiates par une réaction de coupure en β , entraînant des coupures de chaînes macromoléculaires.

L'étude du PEG montre donc que ce polyéther est très sensible à la photo-oxydation. La dégradation photooxydative conduit à de nombreuses coupures de chaînes, avec des formiates comme principaux photoproduits, ce qui dégrade les propriétés du polymère au cours du temps et donc diminue son efficacité en terme de consolidation [10].

Amélioration du traitement de conservation

Les polyéthylène glycols, qui sont actuellement utilisés comme produits d'imprégnation, présentent donc une sensibilité au vieillissement qui constitue une limite sévère à la durabilité des objets consolidés. La conservation des matériaux du patrimoine, en particulier les bois archéologiques humides, nécessite à l'évidence un effort de recherche soutenu en vue d'améliorer la pérennité des traitements.

Il faut donc pouvoir proposer de nouveaux polymères, qui garantissent encore la réversibilité des traitements et l'innocuité vis-à-vis des matériaux constitutifs de l'œuvre. Deux solutions sont envisagées : soit l'utilisation d'autres polymères hydrosolubles qui présenteraient une meilleure résistance à l'oxydation et apporteraient des propriétés de consolidation satisfaisantes, soit l'amélioration du comportement des PEG utilisés par la voie de la stabilisation.

Ces nouvelles possibilités de traitement doivent être étudiées en évaluant non seulement les performances de ces nouveaux polymères en terme d'imprégnation et de consolidation des bois, mais aussi leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

Trois polymères hydrosolubles ont été étudiés (figure 3) :

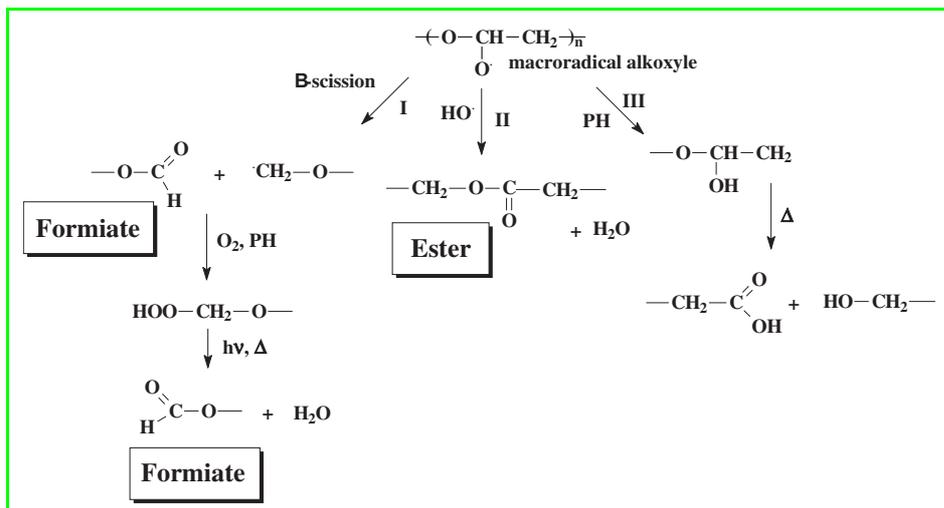


Figure 2 - Mécanisme d'oxydation du PEG.

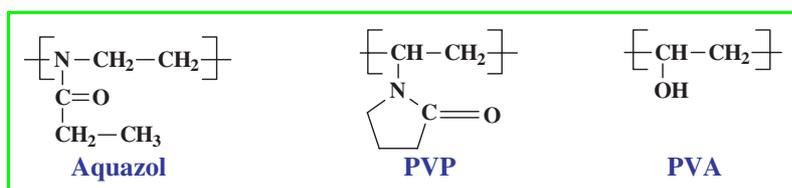


Figure 3 - Autres polymères hydrosolubles.

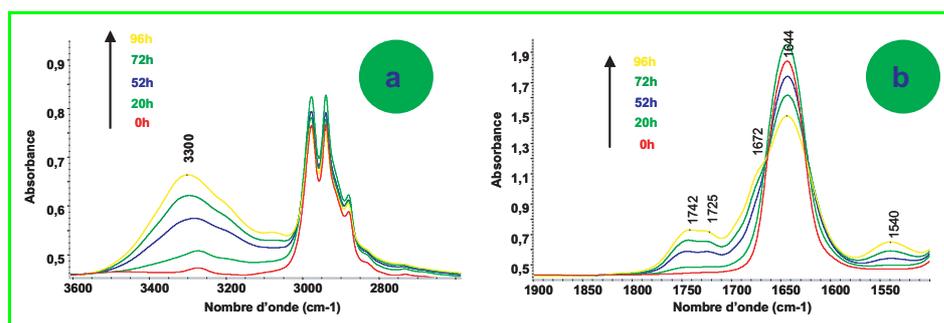


Figure 4 - Spectres IR d'un dépôt d'Aquazol® sur KBr au cours de la photo-oxydation $\gamma \geq 300\text{ nm}$: a) zone $3600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$; b) zone $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

- le poly(2-éthyl-2-oxazoline) commercialisé sous le nom d'Aquazol® (utilisé par des conservateurs pour ses propriétés adhésives pour restaurer des peintures ou des dorures) ;
- la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) qui possède des propriétés germicides avec l'iode, ce qui pourrait être intéressant pour éviter la contamination des bains de traitement ;
- l'alcool polyvinylique (PVA).

Tous ces polymères ont été choisis avec des masses molaires comprises entre 2500 et $6000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le but d'obtenir une meilleure imprégnation dans le bois avec une bonne diffusion.

Comportement photochimique de « nouveaux polymères » hydrosolubles pour la conservation

Le comportement photochimique de l'Aquazol® a été étudié en conditions de vieillissement artificiel accéléré et en analysant les modifications chimiques du polymère par spectrométrie infrarouge.

Les spectres IR montrent la formation de photoproduits hydroxylés (figure 4a) et carbonylés (figure 4b) dès les

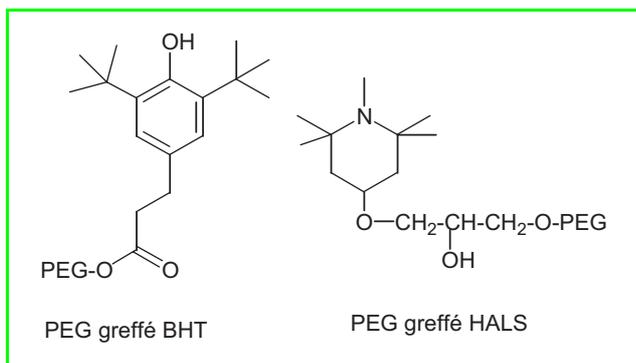


Figure 5 – Deux types de stabilisants greffés sur le PEG 4000.

premiers temps d'irradiation. L'identification des photoproduits met en évidence la formation de fonctions imides, amides et d'acides carboxyliques. L'étude de la stabilité de l'Aquazol® dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré montre une dégradation des chaînes macromoléculaires, donc une modification des propriétés physiques qui affecterait la stabilité dimensionnelle des bois traités.

Dans le cas des deux polymères hydrosolubles qui possèdent des fonctions amides (Aquazol® et PVP), des produits de dégradation se forment, après de courtes périodes d'irradiation (20 ou 50 h). L'alcool polyvinylique (PVA) se dégrade également mais pour des temps d'irradiation plus longs.

Les résultats obtenus montrent que ces trois polymères hydrosolubles sont sensibles photochimiquement et qu'ils n'apportent donc pas d'amélioration notable pour la durabilité.

Test de consolidation de bois archéologiques

Des tests d'imprégnation ont été réalisés sur des échantillons de bois archéologiques par Arc-Nucléart. L'imprégnation dans des solutions aqueuses de ces polymères choisis avec des faibles masses molaires a été satisfaisante. En revanche, ces polymères présentent des problèmes pour le séchage par lyophilisation et les objets consolidés sont alors cassants. Un point intéressant à noter est la plus grande stabilité vis-à-vis de contaminations biologiques des solutions de PVP. L'utilisation d'autres PVA (avec des taux d'hydrolyse différents et des masses molaires plus élevées) pourrait améliorer les résultats déjà observés.

Stabilisation du PEG

La deuxième option envisagée pour améliorer la durabilité des traitements est d'utiliser le PEG greffé avec un stabilisant. L'addition d'un antioxydant phénolique peut permettre d'éviter sa dégradation thermique [11]. Deux types de stabilisants ont été greffés : un antioxydant phénolique (de type BHT) et un antioxydant redox de type HALS (« hindered amine light stabilizer ») (figure 5).

L'efficacité de la stabilisation du PEG par greffage de motif antioxydant est évaluée en comparant les cinétiques de dégradation obtenues à partir des différences d'absorption IR à 1725 cm^{-1} , qui correspond à l'accumulation de photoproduits de type formiate.

Action de l'antioxydant phénolique de type BHT

Pour tous les échantillons, on observe une période d'induction correspondant à la « consommation » de l'antioxydant, puis une augmentation de l'absorbance correspondant à l'oxydation du polymère (figure 6). Ces cinétiques montrent que l'oxydation thermique du PEG avec le BHT mélangé débute après 650 h alors que celle de l'échantillon avec le PEG greffé n'a toujours pas commencé après 1 000 h à 55 °C . Ces résultats montrent la très bonne efficacité du BHT greffé pour retarder l'oxydation thermique du PEG.

En revanche, le greffage de cet antioxydant phénolique ne retarde pas l'oxydation photochimique. Le BHT a un effet inducteur sur la photo-oxydation car il est lui-même sensible aux radiations solaires. Un anti-UV doit donc être ajouté pour protéger le BHT du rayonnement lumineux incident. Les tests réalisés en photo-oxydation avec le stabilisant photochimique greffé (PEG greffé HALS) ont montré que le motif HALS tel qu'il a été greffé sur le PEG n'est pas efficace pour stabiliser le polymère. Cet effet peut être expliqué par la sensibilité photochimique de la fonction éther, à laquelle on doit recourir pour le greffage.

Durabilité du PEG dans des bois archéologiques consolidés

Après l'étude du comportement photochimique des polymères hydrosolubles seuls, il est intéressant de montrer la faisabilité de l'étude du polymère dans les bois imprégnés.

Des bois archéologiques ont été imprégnés, par Arc-Nucléart, avec du PEG 4000 et du PEG 4000 stabilisé BHT. Après photovieillissement dans des conditions artificielles accélérées de ces bois, l'analyse de la dégradation du PEG est réalisée *in situ* par spectrométrie infrarouge en mode de réflexion ATR (réflexion totale atténuée) sur cristal diamant (figure 7). Les spectres IR montrent la formation de produits d'oxydation du PEG, à savoir formiates (1720 cm^{-1}) et esters (1750 cm^{-1}) lors de l'irradiation de bois imprégnés. Le comportement du PEG dans les bois imprégnés peut donc être suivi par spectrométrie infrarouge.

Conclusion

L'étude de nouveaux procédés de traitement des bois archéologiques par des polymères hydrosolubles montre que le PEG reste le meilleur candidat. Les études réalisées montrent qu'il est possible d'améliorer la durabilité du

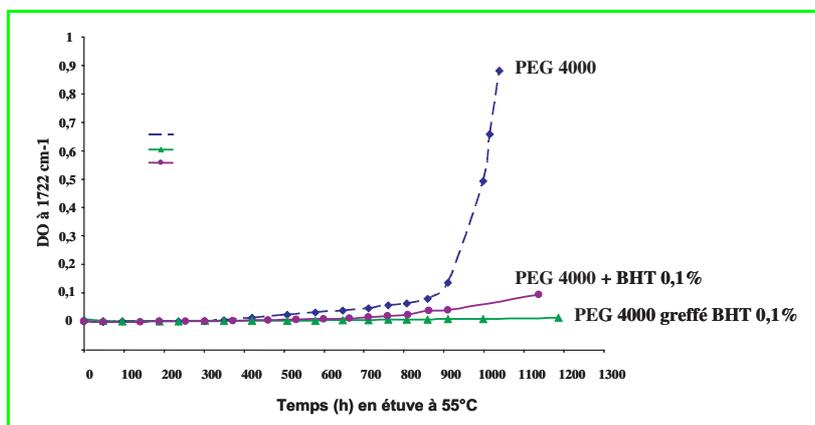


Figure 6 – Cinétiques de thermooxydation de dépôts calibrés à $50\text{ }\mu\text{m}$.

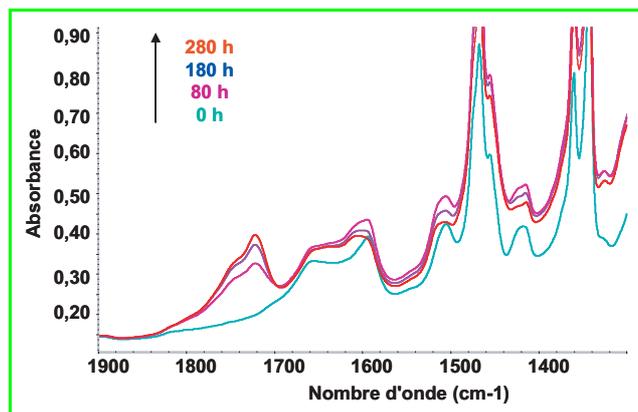


Figure 7 - Spectres IR de bois archéologiques consolidés par du PEG au cours de la photo-oxydation.

polymère par des stabilisants appropriés qui sont greffés sur les chaînes macromoléculaires ; par exemple, le PEG greffé BHT améliore la stabilité thermique du matériau traité. On peut effectuer le suivi *in situ* du devenir du polymère de consolidation lorsqu'il imprègne l'objet du patrimoine, se rapprochant ainsi des conditions réelles d'utilisation du matériau.

Références

- [1] De Simone V., Flieder F., Bonnassies S., Comportement du polyéthylène glycol au cours du vieillissement artificiel à la chaleur, *Les Documents Graphiques et Photographiques, Analyse et Conservation, Travaux du CRCDG, 1988-1990*, Paris, Archives Nationales, La Documentation Française, 1991.
- [2] Bilz M., Dean L., Grattan D., Mc Cawley C., Mc Millen L., *A study of the thermal breakdown of polyethyleneglycol*, Actes de la 5^e Conférence du groupe de travail WOAM de l'ICOM-CC, Portland, États-Unis, 1993.
- [3] Glastrup J., Padfiel T., The thermal degradation of tetraethylene glycol, a model molecule for polyethyleneglycol, *Preprints of the 10th Triennial meeting ICOM-CC*, Washington DC, 1993.
- [4] Hiron X., Tran K., *Vieillessement des bois archéologiques traités par PEG/lyophilisation*, Rapport intermédiaire de recherche, Réf. DMF 96/03, Contrat DMF, Ministère de la Culture, 1997.
- [5] Bobichon C., Degrygn C., Dalard F., Tran K., An electrochemical study of iron corrosion inhibitors in aqueous polyethyleneglycol solutions, *Studies in Conservation*, 2000, 45, p. 145.
- [6] *Actes de la conférence du groupe de travail WOAM de l'ICOM-CC, années 1990* (Bremerhaven), 1993 (Portland), 1996 (York), 1998 (Grenoble).
- [7] Sandstrom M., Jallilvand F., Persson I., Gelius U., Frank P., Hall-Roth I., Deterioration of the 17th Century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid, *Nature*, 21 fév. 2002, 415, p. 893.

- [8] Morlat S., Gardette J.-L., Phototransformation of water-soluble polymers. Part I : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state, *Polymer*, 2001, 42(14), p. 6071.
- [9] Morlat S., Gardette J.-L., Phototransformation of water-soluble polymers. Part II : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, *Polymer*, 2003, 44, p. 7891.
- [10] Morlat S., Gardette J.-L., Durability of polyethers used in consolidation of waterlogged woods, *Actes du colloque « Art et Chimie »*, 2003, p. 143.
- [11] Han S., Kim C., Kwon D., Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer*, 1997, 38, p. 317.



S. Morlat-Thérias



G. Chaumat



S. Dumarcay

Sandrine Morlat-Thérias est chargée de recherche CNRS et **Jean-Luc Gardette** est professeur des Universités au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, Université Blaise Pascal¹.

Gilles Chaumat et **Quôc Khôi Tran** sont ingénieurs à ARC-Nucléart, CEA-Grenoble².

Stéphane Dumarcay est maître de conférence et **Philippe Gérardin** est professeur au Laboratoire d'Étude et de Recherches sur le Matériau Bois, Université Henri Poincaré³.

Emmanuel Maurin est ingénieur d'étude au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques⁴.



J.-L. Gardette



Q. Khôi Tran



P. Gérardin

¹ Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (UMR CNRS-UBP 6505), Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

- Courriels : sandrine.therias@univ-bpclermont.fr, luc.gardette@univ-bpclermont.fr
- ² ARC-Nucléart, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09.
Courriels : gilles.chaumat@cea.fr, quoc-khoi.tran@cea.fr
- ³ LERMAB, Nancy Université, Université Henri Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Courriels : stephane.dumarcay@lermab.uhp-nancy.fr, Philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr
- ⁴ LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : emmanuel.maurin@culture.gouv.fr

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm