



Proposition de thèse

Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Interfaces (LPPI), CY Cergy Paris Université
et
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

Evaluation de couches de protections pour la conservation des objets en PVC plastifiés (Eco-PVC)

Financement de la thèse : contrat doctoral CY Cergy Paris Université

Encadrants :

Odile Fichet, Sophie Cantin (LPPI)

Nathalie Balcar, Gilles Barabant, Maroussia Durantou (C2RMF)

Profil du candidat : Etudiant(e) titulaire d'un master 2 ou diplôme d'ingénieur (Mention AB minimum) avec une solide formation dans le domaine de l'analyse physico-chimique, le (la) candidat(e) devra posséder de bonnes bases en caractérisation des matériaux, ainsi qu'un goût prononcé pour la conservation et / ou la restauration du patrimoine matériel. Des connaissances en synthèse et caractérisation de polymères seraient un plus.

Personne à contacter :

Sophie Cantin

e-mail : sophie.cantin-riviere@cyu.fr

Documents à transmettre avant le 1er juillet : CV, relevés de notes de M1 et M2, lettre de motivation

Descriptif du sujet :

Environ 40% des objets en PVC des collections patrimoniales sont dans un état de conservation médiocre [1]. Les principales altérations sont le jaunissement, l'exsudation, la perte de souplesse et l'encrassement. L'aspect visuel des œuvres est alors profondément modifié. Ces dégradations sont attribuées à la présence de plastifiants apportant souplesse au matériau mais dont l'absence de liaison covalente avec le PVC conduit à leur migration progressive vers la surface du matériau le rendant suintant et collant [2, 3]. Cette migration s'accompagne d'une déshydrochloruration du PVC responsable du jaunissement [4-6]. Dans le domaine de l'enduction textile, réalisée avec du PVC mais pas seulement, l'application d'un vernis en surface est une pratique courante qui permet notamment d'obtenir des aspects visuel et/ou tactile recherchés ou une protection spécifique. Ces constats de la dégradation des objets en PVC amènent plusieurs questions. Un vernis apposé sur le PVC peut-il constituer une solution préventive à la migration des plastifiants ? Peut-il être une protection

ultérieure efficace d'un matériau PVC altéré, dans un protocole de restauration, comme c'est le cas des couches de finition appliquées sur les métaux ? Un traitement chimique simple de la surface d'un PVC altéré peut-il être efficace pour freiner le vieillissement ? L'impact visuel sur l'œuvre à court et long terme de ces différentes solutions serait-il acceptable ? Les solutions envisagées sont-elles facilement applicables à des œuvres de tailles et de formes variées, parfois composites ? D'un point de vue fondamental, quelles sont les interactions du vernis avec les plastifiants et le PVC ?

Pour répondre à cette problématique, le projet Eco-PVC vise ainsi à étudier l'impact à court et long terme, d'une part, de la modification chimique de la surface de PVC plastifiés et, d'autre part, de l'application d'un vernis afin de prévenir les dégradations d'un objet neuf ou dans le cadre d'un protocole de restauration.

Tout d'abord, un constat de la présence et de la nature chimique des vernis déjà présents sur la surface d'objets patrimoniaux en PVC, et ce depuis leur création, ainsi que de l'état de dégradation de ces objets, sera réalisé au sein de plusieurs collections du musée des Arts Décoratifs (jouets, bijoux, textiles, objets publicitaires, mobilier). Les conseils obtenus auprès de la société Griffine Enduction, spécialisée dans la production de textile enduit PVC permettront de connaître les pratiques du passé et celles actuelles en matière de vernis ce qui confèrera à ce projet une dimension temporelle élargie aux anciennes et aux futures collections.

Parallèlement, des solutions seront évaluées sur deux PVC modèles de composition connue différente.

D'une part, l'intérêt de traitements préventifs visant à ralentir ou éviter la perte de plastifiant sera étudié en appliquant différents vernis sur les PVC qui seront ensuite soumis à un vieillissement accéléré. Pour cela, le protocole de vieillissement artificiel et de caractérisation s'appuiera sur les résultats d'études précédentes réalisées par le LPPI et le C2RMF [7-10]. La caractérisation des dégradations physiques et chimiques permettra d'évaluer l'effet protecteur des vernis. Les modifications visuelles seront tout d'abord analysées par spectrocolorimétrie et mesures de brillance. Différentes techniques seront combinées telles que la spectroscopie infrarouge en transmission pour une analyse chimique du volume, la microscopie MEB couplée à la spectrométrie Raman pour une caractérisation physique et chimique de la surface, la colorimétrie pour quantifier le jaunissement, l'analyse thermogravimétrique pour évaluer la perte globale de plastifiant, l'analyse thermomécanique dynamique pour caractériser la perte de souplesse, et des mesures de propriétés de mouillage de liquides afin d'évaluer l'adhérence des vernis au PVC.

D'autre part, des solutions curatives seront considérées sur ces mêmes PVC préalablement vieillis artificiellement. Deux voies seront explorées, la modification chimique de la surface et la modification physique par application des vernis précédemment étudiés.

Les voies proposées en termes de traitement préventif ou curatif seront évaluées en fonction de l'altération visuelle éventuelle qu'elles provoquent et de son caractère acceptable dans un but de préservation de l'objet. La facilité d'application sur des objets des collections de tailles et de formes variées, parfois composites, sera également un critère très important. Ces deux aspects seront évalués en lien étroit avec les restaurateurs notamment du musée des Arts Décoratifs.

Références :

- [1] B. Lavédrine, Preservation of plastic artefacts in museum collections, p 130, Ed. CTHS, 2012.
- [2] Y. Ma, S. Liao, Q. Li, Q. Guan, P. Jia, Y. Zhou, Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run. *Reactive and Functional Polymers* 147 (2020) 104458.
- [3] Y. Shashoua, M. Alterini, G. Pastorelli, L. Cone, From microfibre cloths to poly(vinyl alcohol) hydrogels – conservation cleaning of plastics heritage *Journal of Cultural Heritage* 52 (2021) 38–43.
- [4] P. Quennehen, I. Royaud, G. Seytre, O. Gain, P. Rain, T. Espilit, S. François, Determination of the aging mechanism of single core cables with PVC insulation. *Polymer Degradation and Stability* 119 (2015) 96–104.
- [5] E. Linde, U. Gedde. Plasticizer migration from PVC cable insulation: The challenges of extrapolation methods. *Polymer Degradation and Stability* 101 (2014) 24–31.
- [6] J.-L. Gardette, S. Gaumet, J.-L. Philippart, Influence of the experimental conditions on the photooxidation of poly(vinyl chloride). *J. Applied Polymer Sci.* 48 (1993) 1885–1895.
- [7] A. Royaux, I. Fabre-Francke, N. Balcar, G. Barabant, C. Bollard, B. Lavédrine, S. Cantin, Aging of plasticized polyvinyl chloride in heritage collections: The impact of conditioning and cleaning treatments. *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 109–121.
- [8] A. Royaux, I. Fabre-Francke, N. Balcar, G. Barabant, C. Bollard, B. Lavédrine, S. Cantin, Long-term effect of silk paper used for wrapping of plasticized PVC objects: comparison between ancient and model PVC. *Polym. Degrad. Stab.* 155 (2018) 183–193.
- [9] A. Royaux, E. Apchain, I. Fabre-Francke, N. Balcar, G. Barabant, C. Bollard, B. Lavédrine, O. Fichet, S. Cantin, Conservation of plasticized PVC artifacts in museums: influence of wrapping materials. *J. Cultural Heritage* 46 (2020) 131–139.
- [10] E. Apchain, A. Royaux, O. Fichet, S. Cantin, A comparison between TGA, SEM-EDX and Raman spectroscopy to assess PVC plasticizer loss. En révision à *J. Cultural Heritage*.