

De Van Eyck à Turner

Evolution des propriétés rhéologiques des peintures

L. de Viguerie¹, G. Ducouret², F. Lequeux² et P. Walter¹

¹ Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR 171
Palais du Louvre, 14 Quai François Mitterrand, 75001, Paris

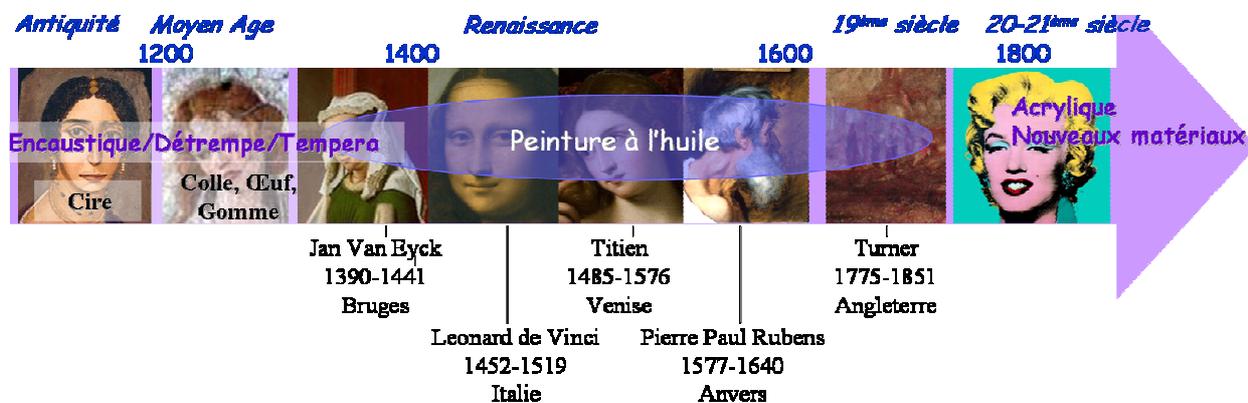
² Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et Milieux dispersés, ESPCI-CNRS UMR 7615
10 rue Vauquelin, 75005, Paris

Reçu le 2 juillet 2010 - Version finale acceptée le 25 octobre 2010

Résumé : Les premières recettes de liants¹ et mediums² pour la peinture à l'huile en Europe, retrouvées dans la littérature à partir du XV^{ème} siècle, indiquent l'utilisation d'huile, de résines et d'essence. Sur la base d'une étude rhéologique approfondie de formulations que nous avons reconstituées à partir des recettes de la Renaissance à nos jours, nous avons suivi l'évolution de la composition des peintures utilisées au cours des siècles. De plus, nous avons corrélé les propriétés rhéologiques des peintures de Van Eyck à Rubens à leur rendu visuel : présence de coulures, traces de doigts ou de pinceaux.... Dans cette étude, les critères définis pour la formulation des peintures industrielles ont été utilisés comme de précieux indices pour la reconstitution des recettes utilisées par les peintres des siècles passés.

Mots-clé : Peinture à l'huile, Traces de pinceau, Etalement, Glacis.

[Abridged English version on last page]



1. Introduction

Les premières études scientifiques de la *Joconde* au début des années 50 ont mis en évidence que « Léonard de Vinci utilisait des pigments très finement broyés en suspension dans un véhicule lisse, transparent, qui s'est solidifié sans laisser apparaître les traces du pinceau ni la forme de la touche ».

« Sa technique défie les méthodes d'analyse » sera la conclusion de cette étude, suite à ces observations et au manque de lisibilité de la radiographie. Et pourtant, ce type d'observations sur le rendu de l'œuvre donne des indications sur la matière

picturale utilisée. L'aspect final de l'œuvre dépend des propriétés rhéologiques, elles-mêmes fonctions de la formulation de la peinture¹. D'un peintre à

¹ Un liant est un constituant filmogène, assurant la cohésion et l'adhérence de la peinture au support et lui conférant, en fonction de sa nature, différentes propriétés mécaniques, physiques, optiques et chimiques. A la différence des solvants, il s'agit d'un composé non volatil.

² On trouve parfois le terme médium en synonyme de liant. Cependant, en pratique, un médium désigne généralement un liant additionnel, ajouté à la peinture (le pigment broyé dans l'huile) au moment de l'application, pour en modifier partiellement les propriétés.

l'autre, le rendu est différent : l'artiste choisit de révéler ou non des traces de son travail. L'observation de détails d'œuvres, présentés sur la Figure 1, révèle clairement un rendu de la touche, une matière différente. Chez Léonard de Vinci, le rendu est parfaitement lisse. En revanche, chez Rubens (1577-1640), un siècle plus tard, les traces de pinceau sont nettement visibles dans la peinture. Elles semblent d'ailleurs voulues par le peintre, qui crée de cette façon mouvements et volumes. Quelles sont les propriétés de la peinture qui permettent de tels rendus après application et quelles formulations permettraient de les atteindre ?



Figure 1. Détails de *Saint Jean Baptiste* (gauche) de Léonard de Vinci (1452-1519) et de *Tête de vieillard* (droite) de Rubens (1577-1640)

Nous proposons de reconstituer certaines recettes de peinture, et en particulier de liants, afin d'en comparer les propriétés. Nous nous baserons sur la méthodologie développée par l'industrie des peintures, de façon à interpréter les propriétés de nos mélanges du point de vue de l'aspect final des films après application. Nous nous intéresserons tout d'abord aux pratiques de la Renaissance et en particulier à la technique de Léonard de Vinci, puis décrirons qualitativement l'évolution des liants à partir de celui-ci, et enfin détaillerons les caractéristiques d'une formulation du XIXe siècle.

2. Rhéologie et peinture : les choix de l'industrie

Le rendu final d'une peinture de chevalet donne des informations sur les propriétés d'écoulement et donc la composition de la peinture utilisée. Cependant, dans le domaine de la peinture artistique, la rhéologie est encore très peu utilisée. Nous nous sommes appuyés sur le raisonnement suivi pour la mise au point des peintures industrielles, consistant à ajuster la formulation en fonction des critères requis, pour l'étude des peintures de chevalet. Nous

proposons donc tout d'abord un bref rappel des différents critères définis dans l'industrie pour la formulation des peintures.

Evènement	Repos / Sédimentation	Nivellement / Coulores	Application
Taux de cisaillement (s^{-1})	10^{-3} à 10^{-2}	10^{-2} à 10^{-1}	$> 10^2$

Tableau 1 : Taux de cisaillement associés aux différents évènements d'une peinture [1, 2].

Les expériences de rhéologie nous permettent de reproduire les perturbations subies par la peinture aux différentes étapes de son utilisation, correspondant à différents domaines de cisaillement (Tableau 1). Il est possible de prédire le comportement d'une peinture de son application à son séchage.

Certains critères ont été définis pour paramétrer les « propriétés idéales » d'une peinture [1,3-8]. Chaque évènement doit être considéré :

- repos : un modèle simple est donné par la loi de Stokes mais ne sera pas détaillé ici, puisque l'on s'intéresse essentiellement aux liants seuls.

- application (taux de cisaillement élevés) : intuitivement, une viscosité faible permet de bonnes qualités d'application : le peintre pourra appliquer des couches fines sans devoir appliquer une force trop importante. Il est généralement reconnu que les fluides ayant une viscosité inférieure à 0,2-0,5 Pa.s présentent de bonnes qualités d'application [3, 6].

- coulures (taux de cisaillement plus faibles) : si le fluide présente un seuil d'écoulement suffisant, il ne s'écoulera pas sous l'action de son propre poids et les coulures seront évitées. La littérature, dans le cas des peintures en bâtiments, donne des valeurs autour de 1 Pa.

- nivellement des irrégularités : cette capacité est plus difficile à estimer. Pour simplifier, le nivellement de la surface sera facilité par une viscosité faible et par un seuil d'écoulement faible, voire nul.

En pratique, les formulations commerciales présentent le plus souvent des comportements plastiques et thixotropes, permettant ainsi une faible viscosité aux forts taux de cisaillement d'application, suivies par une recouvrance de la viscosité lorsque le cisaillement stoppe.

La Figure 2 présente un profil rhéologique « classique » d'une peinture industrielle en phase aqueuse. Le point A correspond au repos dans le

pot : une forte viscosité permet d'éviter la sédimentation et permet un bon transfert sur la brosse lorsqu'on la trempe dans la peinture. La courbe d'écoulement correspondant à la gamme des gradients de cisaillement croissants indique un comportement rhéofluidifiant : on atteint des viscosités faibles pour des gradients de cisaillement élevés, de l'ordre de ceux imposés lors de l'application à la brosse ou au pinceau (point B). Cette faible viscosité facilite l'application. La courbe d'écoulement « retour » montre une augmentation de la viscosité vers les faibles taux de cisaillement en suivant un chemin différent de celui de l'« aller ». La viscosité du point C est inférieure à celle du point A, initial, ce qui permettra le nivellement de la surface et ainsi l'obtention d'un film « tendu ». La vitesse de restructuration étant faible, on observe un retard dans le retour aux propriétés initiales. On parle alors de thixotropie, présentée dans la littérature comme la « propriété idéale » combinant « d'excellentes propriétés d'écoulement » avec peu de coulures et une bonne stabilité des pigments.

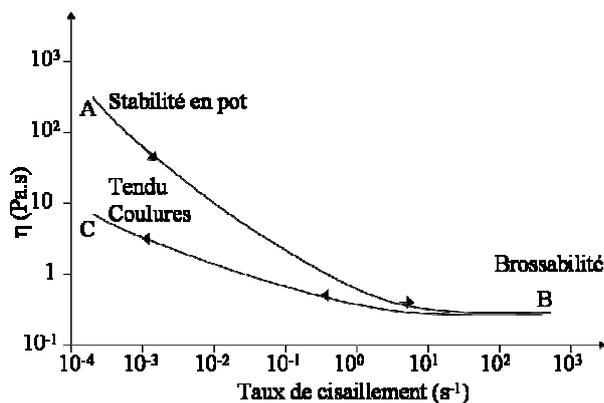


Figure 2. Exemple de profil rhéologique d'une peinture décorative, d'après [7].

Suivant la vitesse de restructuration, il sera possible ou non de superposer à la première couche une seconde couche distincte, sans attendre que la première ait séché : il faut pour cela que la recouvrance de la viscosité ait lieu en un temps relativement court. Ces propriétés, peu recherchées pour la peinture industrielle, le sont par les artistes, depuis le XIXe siècle au moins.

3. Peinture à l'huile et glacis de la Renaissance

3.1 La technique des glacis

La Renaissance est une période de grande effervescence artistique. De nombreux peintres recherchent en effet de nouvelles techniques pour améliorer les propriétés visuelles et de conservation de leurs œuvres. La technique des glacis est issue de

cette recherche : la superposition de ces fines couches de peintures translucides permet de créer des effets de profondeur et de volume [9]. Cette technique, initiée par les peintres flamands, est ensuite reprise par Léonard de Vinci qui lui doit en partie la réalisation de son fameux effet de « sfumato » : effet vaporeux « sans lignes, ni contours, à la façon de la fumée ». Par la superposition de glacis, composés d'un pigment sombre et très riches en liant organique, il estompe les contours et fonde les ombres comme une fumée. La composition des glacis, tant chez Jan Van Eyck que chez Léonard de Vinci, est encore assez mal connue.

3.2 Rendu des œuvres et propriétés rhéologiques des glacis

À la Renaissance, les peintres recherchent un rendu final parfait sans traces de pinceau. Les glacis de Jan Van Eyck (1390-1441) en sont une illustration parfaite. Certains peintres et historiens voient dans sa réussite la superposition d'un grand nombre de glacis obtenus par un mélange d'huile épaissie et d'une quantité suffisamment importante d'essence, qui pourrait être de l'essence d'aspic afin de fluidifier la pâte et permettre le nivellement de la surface. Les œuvres les plus anciennes de Léonard de Vinci présentent des traces de doigts visibles comme par exemple sur la « *Ginevra de Benci* », 1474 [10]. La matière alors utilisée par Léonard de Vinci a dû être de composition différentes de celle des flamands, plus épaisse et collante. Ses recettes ont ensuite évolué puisque les œuvres de sa maturité ne montrent plus de trace du travail de la peinture. Tout au long de sa vie, Léonard de Vinci affine la composition de ses glacis. Ainsi, dans ses œuvres les plus tardives, il atteint la perfection du rendu, jamais égalé par ses contemporains. Aucune trace de pinceau, ni coulure n'est visible, indiquant des propriétés rhéologiques remarquables, particulièrement celles d'application du film et de nivellement de la surface. Nous ne nous attarderons pas sur les propriétés permettant d'éviter la formation de coulures. En pratique, les glacis sont appliqués soit sur un glacis antérieur, soit sur une couche de peinture : des phénomènes d'adhésion et d'absorption du liant ne sauraient être négligés. Une composition adéquate des couches inférieures permettra d'éviter les coulures.

D'après les critères définis par l'industrie de la peinture (automobiles, bâtiments...), le nivellement des traces de pinceau est obtenu pour une peinture dont la viscosité est inférieure à 0,2 - 0,3 Pa.s pour des taux de cisaillement faibles (de 10^{-2} à 10^{-1} s $^{-1}$) et

des seuils d'écoulement nuls ou très faibles [11]. Pour permettre le nivellement complet de la surface obtenu par Léonard de Vinci, des formulations newtoniennes de faible viscosité ou légèrement rhéofluidifiantes ont dû être utilisées. Il faut aussi considérer les propriétés d'application de la peinture : si la viscosité est inférieure à 0,5 Pa.s pour des taux de cisaillement élevés (autour de 500 s^{-1}), la peinture s'étale facilement sous l'action du pinceau.

3.3 Reconstitution des glacis de Léonard de Vinci

La reconstitution des recettes de glacis n'a pu être réalisée qu'après une étude approfondie des différents traités et ouvrages du XII^{ème} au XX^{ème} siècle [11]. Trois types de documents ont été utilisés :

- les traités de peinture et livres de recettes anciens (datés entre le XII^{ème} et le XVII^{ème} siècle) ;
- les traités plus récents du XIX^{ème} siècle et début du XX^{ème}, dont les auteurs sont à la recherche « des secrets des maîtres anciens » ;
- enfin, les formulations de l'industrie moderne de peinture artistique et les pratiques des copistes et artistes contemporains.

Malgré la grande diversité des recettes de liants retrouvées, aucune recette de glacis n'apparaît comme telle. De plus, certaines recettes sont assez imprécises ou paraissent erronées. Les reconstituer et en étudier les propriétés rhéologiques permet de valider à la fois leur mode de préparation et leur potentiel d'utilisation comme liant des glacis.

Les recettes mentionnent l'incorporation d'huile, préparée ou non par cuisson en présence d'oxyde de plomb, de résine et d'essence. L'addition de litharge (PbO) modifie la couleur et les propriétés rhéologiques du mélange : de newtonien, le comportement devient rhéofluidifiant. La viscosité augmente sur une large gamme de taux de cisaillement, comme le montre la Figure 3. Un mélange préparé sans eau avec une proportion importante d'oxyde de plomb (à partir de 20 %), ne s'écoule pas au repos : un seuil d'écoulement apparaît, estimé autour de 200 Pa (pour 20 % de PbO et un taux de saponification de 37 %). En présence d'eau lors de la cuisson, le comportement rhéologique n'est globalement pas modifié pour des teneurs de départ en litharge inférieures à 20 %. Des viscosités plus élevées sont obtenues par rapport aux systèmes sans eau. Par contre, la préparation obtenue en présence d'eau et avec une teneur initiale en litharge supérieure à 20 % ne présente pas de seuil d'écoulement. Il s'agit là de la différence la plus

remarquable entre les deux procédés avec et sans addition d'eau.

L'étude rhéologique des différentes préparations reconstituées [11, 12], selon les critères précédemment définis permet d'établir que, pour les systèmes contenant de la résine, la quantité de résine ne doit pas excéder 50 % dans l'essence de térébenthine et 25 % dans l'huile. Ces systèmes simples, mélanges de résine et d'huile crue et/ou d'essence, sont newtoniens. Dans le cas des huiles chauffées en présence de plomb, le seuil d'écoulement présenté par certains mélanges (PbO > 20 %) est trop élevé pour permettre le nivellement des irrégularités de la surface. Il apparaît que la viscosité est suffisamment faible pour obtenir un bon nivellement pour des systèmes préparés par cuisson en présence de moins de 10 % de plomb. Ces systèmes étant rhéofluidifiants, la viscosité à des taux de cisaillement élevés sera inférieure : on atteint donc aussi les critères d'application aisée pour ces teneurs en plomb.

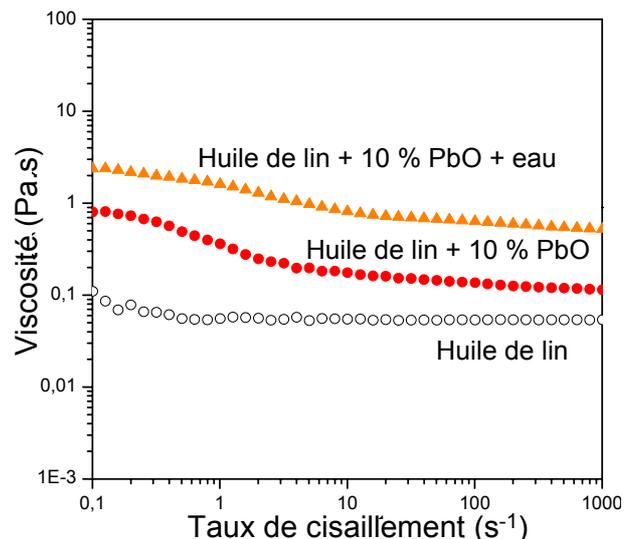


Figure 3. Balayage en cisaillement des différents systèmes: huile de lin (○), huile de lin cuite à la litharge (Pb 10 %) avec (▲) et sans (●) eau pendant le chauffage.

4. Evolution de la technique et des formulations

Les peintres flamands, s'inspirant des frères Van Eyck, utilisaient des glacis colorés sur l'ensemble de l'œuvre. Léonard de Vinci, au contraire, applique ses glacis principalement pour modeler le volume et la profondeur des zones d'ombres. En effet, si les propriétés rhéologiques des glacis subissent peu d'évolution durant la Renaissance, certains changements concernant la technique en elle-même ont eu lieu progressivement afin de permettre aux peintres de travailler plus vite. Au départ, les

couleurs sont appliquées sur un fond blanc pour l'ensemble de la peinture. L'application de chaque couche nécessitait d'attendre que la précédente ait séché, au moins deux jours pour des glacis fins. Ceci est l'une des raisons de l'utilisation progressive de couches de peintures opaques.

Les peintres vénitiens, à la suite du Titien (1485-1576), ont superposé des tons clairs et des tons sombres en couches opaques plus épaisses et ont remplacé le blanc de la couche de préparation par des tons bistres plus ou moins colorés.

Un changement important advient ensuite dans le rendu visuel des peintures au début du XVII^{ème} siècle, changement souvent attribué à Peter Paul Rubens (1577-1640). Les traces de pinceaux apparaissent et permettent au peintre d'exprimer mouvement et sentiment. D'après Maroger [13], Rubens utilisait le « *véhicule le plus souple et facile qu'un peintre ait jamais eu à sa disposition* ». D'après lui, il s'agissait d'un mélange contenant « *un peu plus d'une cuillère d'huile noire (contenant environ 10 % de PbO) avec une cuillère rase de vernis au mastic* ». Il explique ensuite qu'un mélange d'huile cuite à la litharge et de résine mastic dans certaines proportions ont la propriété de prendre en masse, comme une « gelée ». Ce médium, avec lequel Rubens aurait peint la « Kermesse » en 24 heures, est toujours utilisé par les peintres de nos jours et est vendu sous le nom de « médium flamand ». Il rassemblerait toutes les propriétés requises pour ce type d'œuvres d'art : d'application facile, il est fixé et peut donc être facilement recouvert tout en séchant lentement pour pouvoir être modifié facilement. L'utilisation de ce médium par Rubens reste une hypothèse possible. Il est certain en revanche que ce type de médium a été utilisé au XIX^{ème} siècle en Angleterre, notamment par J.M. William Turner (1775-1851). Ces peintres utilisaient en effet les « *gumtions* » et « *megilps* » décrits dans la littérature comme des préparations thixotropes à base d'huile et de résine. Elles sont obtenues par addition d'un composé basique de plomb au système ternaire huile / résine mastic / térébenthine. L'une des différences entre le médium de Rubens et ces mélanges est le mode d'introduction du plomb : pour le médium de Rubens, l'huile est mêlée à la litharge, tandis que de l'acétate de plomb est couramment utilisé pour les « *megilps* ». Ce type de préparation est encore commercialisé de nos jours, présenté comme un médium attractif regroupant d'excellentes propriétés pour la peinture d'art.

5. Conclusion

Les propriétés visuelles de l'œuvre sont corrélées aux propriétés rhéologiques de la pâte initiale ; il est ainsi possible de poser des hypothèses sur sa formulation. Une approche similaire à celle utilisée pour la formulation industrielle a été utilisée : les méthodes de caractérisation et les critères définis par l'industrie sont applicables à l'étude des peintures du patrimoine.

Cette approche nous a permis de définir des domaines de composition possible pour les glacis de Léonard de Vinci et de suivre l'évolution des liants à travers les siècles. Des systèmes newtoniens utilisés à la Renaissance permettaient le nivellement des traces de pinceau. Puis les artistes s'orientent progressivement vers des systèmes présentant des propriétés d'écoulement plus complexes, pour créer des effets d'empâtements et faire ainsi apparaître mouvement ou sentiments. Par des expérimentations successives, les artistes ont mis au point des mélanges plus ou moins fluides, thixotropes, ou plastiques, de même que des gels.

6. Références

- [1] Overbeek A., Bückmann, F., Martin E., Steenwinkel P., Annable T., New generation decorative paint technology, *Progr. Organic Coat.*, 48, 125-139 (2003).
- [2] Couarraze G., Grossiord J.L., *Initiation à la rhéologie*, (Paris, Lavoisier, 2000).
- [3] Fischer E.K. Rheological properties of commercial paints, *J. Colloid Sci.*, 5, 271-281 (1950).
- [4] Laout, J.C., Formulation des peintures – Physico-chimie et matières pulvérulentes, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2 270 (2005).
- [5] Croll S.G., Kisha L.W. Observations of sagging in architectural paints, *Progr. Organic Coat.*, 20, 27-52 (1992).
- [6] Bullett T.R. Rheology in painting, *Rheol. Acta*, 4, 258-260 (1965)
- [7] Asbeck W.K., Laiderman D.D., Van Loo M. A high shear method of rating brushability of paints, *J. Colloid Sci.*, 7, 306-315 (1952).
- [8] Daniel J.C., Pichot C. Les peintures en phase aqueuse, dans *Les latex synthétiques*, (Paris, Lavoisier, 2006).
- [9] Dunkerton, J., Foister, S., Gordon, D., Penny, N. *Giotto to Durer, Early Renaissance Painting in The National Gallery*, (Londres, 1991).
- [10] Brachert, T. A distinctive aspect in the painting technique of the 'Ginevra de 'Benci' and of Leonardo's early works. *Stud. Hist. Art*, 84-104 (1969-1970).

[11] de Viguerie, L., Ducouret, G., Cotte, M., Lequeux, F., Walter, P. New insights on the glaze technique through reconstruction of old glaze medium formulations, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 331, 119–125 (2008).

[12] de Viguerie, L., Ducouret, G., Moutard-Martin, T., Lequeux, F., Walter, P. Historical evolution of the oil painting media: a rheological study. *CR Phys.*, 10, 612–621 (2009).

[13] Maroger, J. *A la recherche des secrets des grands peintres* (Dessain et Tolra, Paris, 1986).

[Abridged English version]

From Van Eyck to Turner. Evolution of paint rheological properties

Rheology is the science of flow, which is a phenomenon found in every painting operation, such as decorative paints or protective coatings. In this article, the principles of rheology as applied to paints and coatings are recalled in a first part and the rheological criteria required in the paint industry presented. Indeed, different flow behaviour leads to different finishes. The same procedure and techniques as in industry can be employed to explain some evolutions in oil painting aspects over the centuries. The paint industry conducted research and tried to develop criteria and methodology for an ideal wall painting [3–8]. To evaluate the paint properties, different shear rates have to be considered as different events occur during the application and the drying of a paint layer [1-2] (Table 1). A good paint must be easily spreadable but must not sag. Moreover, the surface quality of the finish depends on the ability of the liquid film to level the irregularities generated during the painting process. Figure 2 presents the rheological behaviour of a typical commercial paint.

At the very beginning of European oil painting, Flemish painters used to apply transparent glazes of various thicknesses over opaque or semi opaque underlayers [8]. This glaze technique allowed them to obtain optical effects, model the forms and create a sense of depth and relief. Glazes are thin translucent layers, rich in medium, with low pigment content. As the pigment content is very low in the final glazes for modelling shadows in the flesh tones, we make the assumption that the rheological properties are due to the binder behaviour and we will focus only on the binder formulation.

The first recipes for oil painting indicate the use of treated oil, resins and spirits [11]. Indeed the addition of lead oxide modifies the colour and the rheological properties of the medium. In presence of lead, the heating produces brown-black mixtures. The oils are no longer Newtonian but shear-thinning, and the viscosity is increased over a wide range of shear rates as seen in Figure 3. During the Renaissance period, the main required rheological properties were the same: a perfect finish without any brushstrokes. The medium used by Leonardo da Vinci for example (Fig. 1a) allowed a perfect levelling. Flow out of the applied film is facilitated by low viscosity (under 0.2 - 0.3 Pa s at low shear rates), and by low or zero-yield value. This implies that the medium used by such painters had a low content of resin (under 25%wt), and/or lead oxide (under 20%wt) [11, 12]. Then Venitian painters, following Titian, superimposed dark and clear tones in thicker opaque layers and replaced the white preparation layer by bistre preparations more or less coloured. A great change in the visual aspect of the painting can be noted with Rubens' paintings (Fig. 1b) at the beginning of the 17th century. The brushstrokes are now visible and are used by the painter to express movement and feelings. The assumption has been made that Rubens used some preparations containing lead, oil and mastic resin, whose flow behaviour is closed to those required in industry. This is only hypothesis [12] but it has to be noted that this kind of so-called jelly medium is very close to those used then by British 19th century painters like J.M. William Turner. Indeed they commonly used "megilps" or "gumptions" described in the literature as home-made thixotropic oil/resin mixtures. They are obtained by adding a basic lead compound to the ternary system linseed oil/mastic resin/turpentine. These preparations, known for their good-working properties, are still used and sold today.