

## Document original

Avertissement: Ces documents n'ont pas fait l'objet de vérifications.  
Des erreurs ont pu se glisser. L'état des connaissances à cette époque  
n'avait pas le même niveau qu'actuellement.

# ETUDE DU VIEILLISSEMENT D'UNE SERIE D'AUTO-ADHESIFS UTILISABLES DANS LE CONTRE COLLAGE DES TOILES DE RENFORT AU REVERS DES PEINTURES SUR TOILE.

Ce document a été revu et publié voir bibliographie LARCROA  
13-ROCHE Alain. «Pressure-sensitive adhesives for the attachment  
of reinforcing canvases to the back paintings. » Studies in conservation  
4145-54- p. 45, 54 (1996).



*Etude réalisée par Alain ROCHE  
Janvier 1994*

## **RESUME**

Dans le domaine de la conservation-restauration des peintures sur toile, la consolidation de la toile originale se fait par l'intermédiaire du contre-collage au revers de la peinture d'une toile de renfort. On nomme cette opération le doublage. Le collage de la toile de renfort se fait à l'aide d'un adhésif aqueux ou par la réactivation de l'adhésif par la chaleur ou par un solvant. D'une manière générale ce type de collage est coercitif. L'utilisation d'un auto-adhésif permet d'éliminer une partie des risques d'altération de l'oeuvre. Les matériaux utilisés en conservation-restauration doivent être stables à long terme. Notre choix s'est porté vers des adhésifs à base d'esters acryliques. Pour contrôler leur stabilité, les adhésifs ont été soumis à des vieillissements hydrolytique et thermo-oxydatif. Nous avons suivi l'évolution de leurs propriétés chimiques, de surface et de collage à l'aide de la spectrophotométrie IRTF, de la goniométrie et des essais de pelage à 180°. D'après l'analyse des résultats le vieillissement thermo-oxydatif provoque trois types de modification au sein des adhésifs: la déshydratation, l'oxydation et la réticulation. Malgré la faible amplitude des phénomènes observés, la perte des propriétés de collage des adhésifs est importante. Elle est due aux changements des propriétés mécaniques des colles. Les résultats montrent que dans la gamme de produits choisis, certains adhésifs vieillis conservent des propriétés qui correspondent encore aux critères de sélection exigés en conservation-restauration.

## **MOTS CLES**

Auto-adhésif  
Adhésif acrylique  
Acrylate  
Collage  
Vieillissement hydrolytique  
Thermo-oxydation  
Spectrophotométrie infra rouge  
à transformée de Fourier  
Mouillabilité  
Energie de surface  
Tension de surface critique  
Angle de contact  
Pelage

## **KEY WORDS**

Pressure sensitive adhesive  
Acrylic adhesive  
Acrylate  
Adhesion  
Ageing or aging Hydrolytic  
Thermooxidation  
Fourier transform infrared  
spectroscopy  
Wettability  
Surface free energy  
Critical surface tension  
Contact angle  
Peel

**ROCHE ALAIN**, 07 rue du disque 75013 Paris Tél: 45 84 34 82

Restaurateur diplômé de l'IFROA  
Ancien pensionnaire de la Villa Médicis  
Ingénieur CNAM  
Travaille actuellement comme restaurateur de tableaux au service de restauration de la DMF  
Chargé de cours à la MST de conservation et restauration des biens culturels  
Enseignant à l'école des beaux arts d'Avignon.

## *INTRODUCTION*

A la suite d'une série de travaux entrepris sur la conservation-restauration des supports des peintures sur toile, l'utilisation de nouveaux adhésifs semble indispensable à l'amélioration des méthodes actuelles de consolidation des supports toile. Comme tous les produits utilisés en CONSERVATION-RESTAURATION, ils doivent répondre à certains critères prescrits dans les "Règles d'éthique générale et principes déontologiques des interventions de Conservation-Restauration" [ 1 ]. Ces critères sont les suivants.

**Inocuité:** *Les produits, matériaux ou encore les méthodes utilisés doivent être inoffensifs pour les personnes, les biens culturels et l'environnement.*

**Compatibilité:** *Les produits, les matériaux ou encore les méthodes utilisés doivent être durablement compatibles avec le bien culturel traité.*

**Réversibilité:** *Le restaurateur du patrimoine s'efforce de sélectionner parmi les matériaux rapportés lors du traitement qu'il effectue, ceux qui pourront être éliminés le plus facilement et le plus complètement.....*

**Stabilité:** *Les produits et les matériaux utilisés doivent être stables à long terme. N'oublions pas que les collages en conservation-restauration doivent être efficaces au moins 75 à 100 ans et rester réversibles quelle que soit leur durée de vie.*

*L'ensemble de ces critères doit être respecté.*

La notion de durée de vie semble être un contre-sens lorsque l'on parle d'œuvre d'art. Pourtant avec le temps toute chose est menacée de vieillissement. Si par essence l'art est "intemporel", les matériaux originaux ou de restauration qui lui sont adjoints, sont dégradables. Notre rôle de scientifiques est d'analyser dans le cadre de cette étude l'évolution des adhésifs lorsqu'ils sont soumis aux vieillissements jugés les plus significatifs.

Un autre point délicat soulevé par la déontologie du restaurateur s'appelle la réversibilité. Pour qu'un collage soit réversible, il faut qu'il respecte plusieurs conditions.

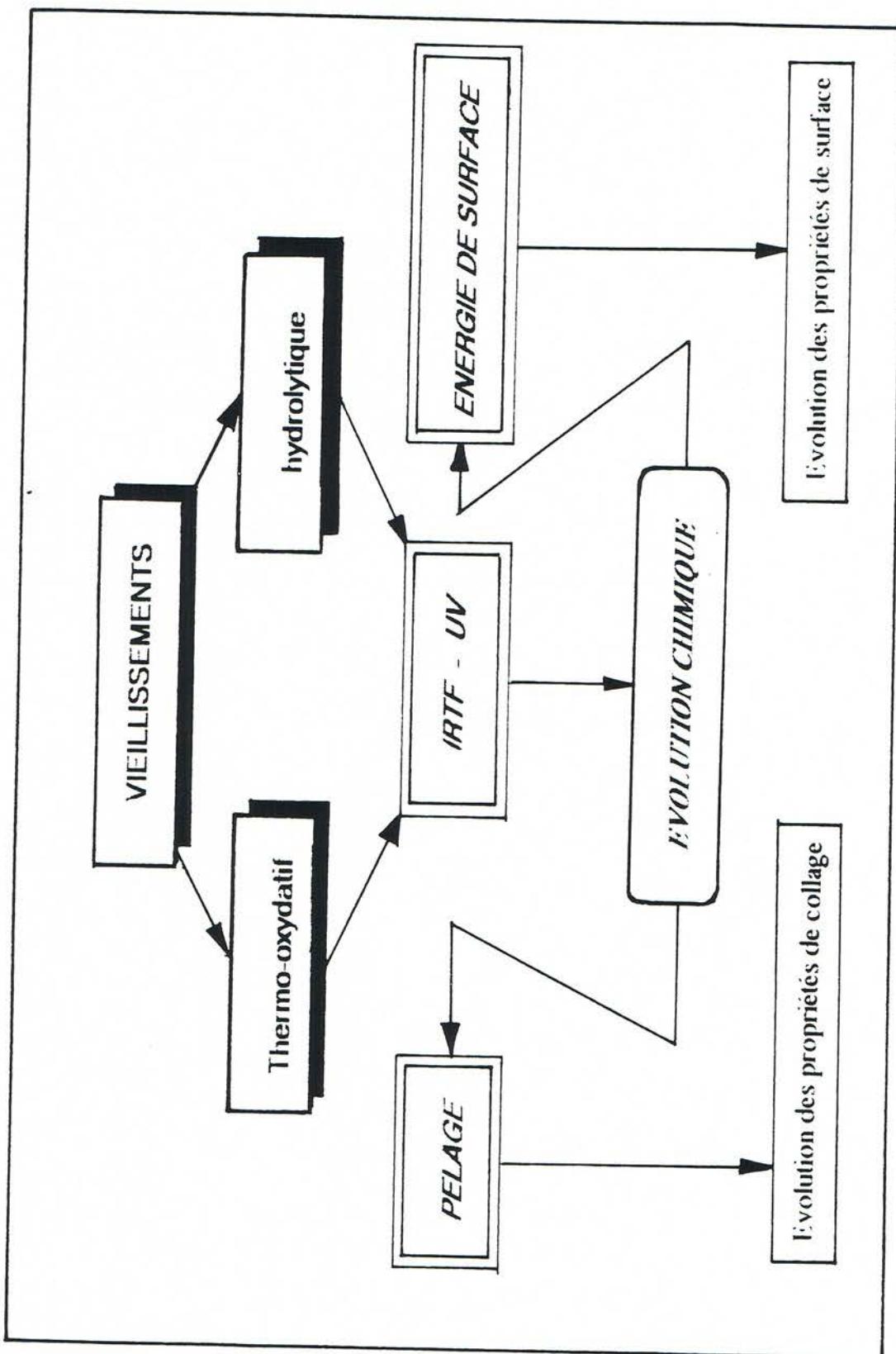
*1- L'adhésion doit être suffisamment faible pour permettre le décollage sous une force réduite et suffisamment élevée pour éviter le décollage spontané.*

*2- La rupture du collage doit être adhésive et se situer entre la colle et la toile originale.*

*3- Les forces d'adhésion doivent être stables au cours du temps.*

L'ensemble de ces conditions se situe dans une position d'équilibre difficile à déterminer.

Pour sélectionner au moins un adhésif qui répond aux exigences prescrites nous avons mis au point un protocole expérimental qui permet de mieux cerner le comportement de ces adhésifs et du collage. Notre curiosité nous a poussés à examiner plus spécialement l'influence de l'évolution chimique d'un adhésif sur ses propriétés de surface et sur ses propriétés adhésives. Nous avons pour cela utilisé des méthodes d'analyse aussi variées que la spectrophotométrie IRTF et UV, la goniométrie et le pelage à 180°. L'évolution chimique a été induite par deux types de vieillissement le vieillissement thermo-oxydatif et le vieillissement hydrolytique.



## DOUBLAGE: TECHNIQUE DE CONSOLIDATION DU SUPPORT DES PEINTURES SUR TOILE

Dans le domaine de la conservation-restauration la consolidation du support d'une peinture se fait par l'intermédiaire du contre-collage sur la toile originale d'une toile de renfort. Cette opération de consolidation s'appelle le doublage. Le doublage est une intervention fondamentale du support. Nous avons recours à cette opération uniquement lorsque le support original présente un état d'altération et de dégradation très avancé et qu'il ne joue plus son rôle. De la réussite de ce traitement dépend la conservation à long terme de l'oeuvre. Le doublage doit être exécuté soigneusement et avec des matériaux répondant au mieux aux règles d'éthique énoncées précédemment.

Nous allons brièvement décrire les différentes étapes du *doublage traditionnel en milieu humide* de manière à pouvoir analyser les contraintes qui s'exercent dans un tableau renforcé et voir en quoi les auto-adhésifs apportent une amélioration.

**La première étape** consiste à préparer l'œuvre de manière à la rendre apte à recevoir la toile de renfort. Cette étape fait appel à des méthodes spécifiques. Ensuite la peinture est tendue sur un bâti provisoire (fig.1).



**Figure 1: Peinture sur toile montée sur un bâti provisoire**

La deuxième étape comprend la préparation de la toile de renfort. Actuellement nous utilisons plus volontiers des toiles de polyester car elle sont moins sensibles à l'humidité que les toiles de fibres naturelles. Tendue sur un bâti la toile est imprégnée d'une émulsion acrylique. Un non tissé est contre collé à son tour sur la toile de renfort avec la même émulsion acrylique pour la rigidifier et faciliter le dédoublage. C'est le non-tissé qui recevra la couche d'adhésif aqueux responsable du maintien des deux toiles. La couche doit être régulière et suffisamment épaisse. Actuellement nous formons volontairement un film discontinu au travers d'un écran tissé de manière à avoir des points d'accrochage (fig.2). Ce procédé facilite le décollage des deux toiles.

## Photo manquante

Figure 2: Encollage de la toile de renfort.

Dans la dernière étape, la toile de renfort enduite d'adhésif aqueux est mise en contact avec la toile originale et nous les maintenons sous une faible pression pendant le séchage (fig.3)

## Photo manquante

**Figure 3: Séchage sous une faible pression d'une peinture doublée.**

C'est durant cette opération que les risques d'accident sont les plus importants quand la peinture est sensible à l'eau.

*La sensibilité à l'eau des peintures anciennes est très difficile à diagnostiquer.* La pénétration de l'humidité peut entraîner une rétraction de la toile et une perte d'adhérence de la matière picturale. Le maintien d'une pression pour assurer le contact des toiles peut provoquer dans le cas d'oeuvres modernes l'écrasement des empâtements (fig. 4).

## Photo manquante

Figure 4: Ecrasement d'un empâtement à la suite d'un doublage.

Ces risques sont loin d'être négligeables durant l'opération de doublage.

Le séchage de l'adhésif en émulsion se concrétise par le départ de l'eau (évaporation, diffusion) et un retrait. L'épaisseur du film de colle peut varier mais il n'en est pas de même pour les surfaces liées aux toiles par des forces d'adhésion. En passant de l'état liquide à l'état solide, le retrait de l'adhésif tend à se stabiliser en créant des tensions internes au film. L'amplitude des tensions résiduelles du film de colle dépend des conditions de séchage et des caractéristiques élastiques de l'adhésif.

Dans un doublage le séchage de la colle est coercitif.

Remplaçons maintenant l'adhésif traditionnel aqueux par un auto-adhésif en émulsion. Grâce à son "tack", le séchage de l'adhésif peut se faire avant le collage. Les tensions au sein de ce film sont peu élevées en raison de ses propriétés élastiques. Le collage des deux toiles se fait à sec. Sans apport d'humidité, les risques liés à la sensibilité de la peinture à l'eau sont supprimés. La mise en contact des deux toiles ne nécessite pas un maintien en pression qui peut être préjudiciable à l'œuvre. Enfin comme il n'y a pas de séchage de la colle, les tensions internes n'évoluent pas.

Donc en adoptant un auto-adhésif comme adhésif de doublage nous atteignons deux buts:

*a) supprimer les risques d'altération de la couche picturale liés à l'humidité et la pression*

*b) limiter les augmentations de tension dans le doublage.*

Maintenant nous devons replacer le choix de l'adhésif dans une méthodologie générée par une seule préoccupation:

**LA BONNE CONSERVATION D'UNE PEINTURE DOUBLEE  
DEPEND DE SON ETAT DE CONTRAINTE**

**CELUI-CI DOIT ETRE  
LE PLUS FAIBLE POSSIBLE**

Comment ne pas augmenter l'état de contrainte en doublant une œuvre?

- 1- Utiliser une toile de renfort insensible à l'humidité
- 2- Employer une méthode de mise en œuvre qui ne provoque pas de contrainte
- 3- Contre-coller les toiles à l'aide d'un **ADHESIF AUTO-COLLANT**
- 4- Tendre la peinture sur un châssis à tension auto-régulée
- 5- Respecter les conditions de conservation de température et d'humidité relative selon les normes définies.

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

## I- ETUDE PRELIMINAIRE

Les polymères acryliques ont une place de plus en plus importante dans le domaine des adhésifs. Certes ils ne représentent pas encore le plus gros volume en matière de résine de base mais leur production est croissante. Nous avons choisi d'étudier les PSA, produits par les sociétés *BASF, UCB, HOECHST, 3M*. Elles nous ont fait parvenir le catalogue de leurs produits et les échantillons demandés. La sélection sur fiche technique s'est faite à partir des données concernant les caractéristiques mécaniques en les comparant aux résultats obtenus dans des études sur les colles utilisées en restauration des supports [2]. De cette consultation 7 émulsions et 2 solutions ont été retenues. En se référant à une étude menée en 1982 à la Villa Medicis sur deux autres auto-adhésifs [3], les *MOWILITHS DM 56 et DM 45* nous avons décidé de les étudier. Dans le tableau 1 nous avons regroupé toutes les caractéristiques contenues dans les fiches techniques envoyées par les fabricants.

Tableau 1: Caractéristiques des PSA sélectionnés

Emulsions	Extrait					Emulsionnants	Résistance fluage (minutes)	Résistance pelage (dAN/cm)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
	sec	pH	TMF <sup>*</sup>	Tg <sup>*</sup>						
	(%)		(°C)	(°C)						
<b>MOWILITH 398</b>	59	7.5		-60			1400	0.28		
<b>MOWILITH 491</b>	58	5		-40	colloïde protect		100	0.68		
<b>MOWILITH E 3275</b>	56	7.5		-60			1440	0.3		
<b>MOWILITH DM56</b>	50	4.5	0	-18	anionique					
<b>MOWILITH DM45</b>	55	4.5	0	-26	colloïde protect					
<b>ACRONAL V 205</b>	69	4	< 1	-40	anionique					
<b>ACRONAL 85 D</b>	55	3	< 1	-40	anionique				0.5	1500
<b>UCECRYL FC 88</b>	64	3		-40	anionique		200	0.4		
<b>UCECRYL RP</b>	59	4		-42	anionique		5000	0.44		
Solutions										
<b>ACRONAL 101 L</b>	50			-60						
<b>SOLUCRYL 320</b>	49			-32			3000	0.6		

\*TMF: Température minimale de formation du film

\*Tg: Température de transition vitreuse.

## I-1 IDENTIFICATION DES PRODUITS DE BASE

Les fiches techniques ne fournissent pas de renseignement suffisamment précis sur la nature et la composition des adhésifs et les producteurs sous le couvert du secret industriel ne divulguent pas leur formulation.

Pour compléter ces informations le *CNEP* a identifié les monomères de base en IRTF et a mis en évidence la présence d'anti-oxydants en UV. Nous avons regroupé les spectres infra-rouge dans l'annexe A.

D'après les spectres IRTF, il s'est avéré que les polymères principaux contenus dans les émulsion ou les solutions appartiennent à deux types d'acrylate, sauf la MOWILITH DM 45.

*MOWILITH 491*.....poly(acrylate de butyle)  
*MOWILITH 398*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)  
*MOWILITH E 3275*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)  
*MOWILITH DM 56*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)  
*MOWILITH DM 45*.....copolymère ou mélange ?

*UCOCRYL FC 88*.....poly(acrylate de butyle)  
*UCOCRYL RP*.....poly(acrylate de butyle)  
*SOLUCRYL 320*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)

*ACRONAL 850*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)  
*ACRONAL V205*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)  
*ACRONAL 101 L*.....poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle)

Les bandes d'absorption des spectres UV ont permis de mettre en évidence la présence de substances différentes de la matrice polymère dénommées contaminants dans la suite de ce travail, sans toutefois les identifier formellement.

<i>MOWILITH 398</i>	.....270 nm
<i>MOWILITH 491</i>	.....216 nm, 264 nm, 300 nm,
<i>MOWILITH E 3275</i>	.....267 nm
<i>MOWILITH DM 56</i>	.....220 nm, 267 nm, 293 nm
<i>MOWILITH DM 45</i>	.....216 nm, 273 nm, 298 nm
<i>UCOCRYL FC 88</i>	.....220 nm, 273 nm
<i>UCOCRYL RP</i>	.....229 nm, 274 nm
<i>SOLUCRYL 320</i>	.....242 nm, 274 nm, 285 nm
<i>ACRONAL 85 D</i>	.....220 nm, 262 nm, 296 nm
<i>ACRONAL V205</i>	.....257 nm
<i>ACRONAL 101 L</i>	.....213 nm

Les *MOWILITHS 491, DM 56, DM 45* et l'*ACRONAL 85 D* semblent contenir le même anti-oxydant, un phénol bloqué.

Les *MOWILITHS 398* et *E 3275* semblent posséder un contaminant de même nature.

## I-2 ESSAIS DE COLLAGE

Dans un doublage les tensions se manifestent au sein du collage par des contraintes de clivage (perpendiculaires au plan du tableau) et de cisaillement (parallèles au plan du tableau). Pour mettre en évidence la résistance du collage dans un doublage il est nécessaire de faire deux types d'essais: le pelage à 180° et le cisaillement [4]. L'expérience montre que pour respecter les critères de réversibilité il faut que les résistances de l'adhésif soient de l'ordre de  $5 \cdot 10^2 \text{ N/m}$  au pelage à 180° (ASTM D 903 49) et d'environ de  $25 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  au cisaillement (ASTM D 816 55). [5][6].

Ces deux tests ont été réalisés sur les adhésifs retenus.

La résistance au cisaillement est assimilée à la force de cisaillement maximum que peut supporter un adhésif avant rupture. Elle a été évaluée à partir de l'essai NF T 76 107.- DETERMINATION DE LA RESISTANCE AU CISAILLEMENT D'ASSEMBLAGES REALISES AVEC DES ADHESIFS STRUCTURAUX COLLES A RECOUVREMENT SIMPLE- adapté aux supports flexibles et aux auto-adhésifs. Lorsqu'un adhésif est soumis à ce test de cisaillement en exerçant sur un joint à recouvrement une force  $F$  dirigée dans le plan de la lame, nous appliquons à la colle une contrainte de cisaillement moyenne, (fig. 1). La résistance au cisaillement s'exprime dans le système international en Pascal (Pa).

Figure 1: Joint à recouvrement



$$\tau_m = F / lb$$

$\tau_m$  : contrainte moyenne de cisaillement

$F$ : Force appliquée

$l$ : longueur du recouvrement

$b$ : largeur du recouvrement.

Les éprouvettes *LIN/ADHESIF/POLYESTER (LAP)* sont constituées de 2 parties flexibles. Une bande de toile de lin (encollée de colle de peau de lapin) de 25/120 cm partie (a) et une bande de tissu de polyester (imprégnée d'une émulsion acrylique le PLEXTOL B 500) de 25/120 cm partie (b). Sur la partie (b) le PSA est étalé sur 25 cm à partir d'une des extrémités. La surface de collage est obtenue par le recouvrement sur 25 cm des deux parties (fig.2).

## Photo manquante

Figure 2: Photo d'une éprouvette (LAP)

**La résistance au pelage**, qui a été définie dans la première partie du document, est obtenue à partir de la combinaison des normes **NF T 76 112 - ESSAIS DE PELAGE DES ADHESIF STRUCTURAUX-** et **ASTM 903-49 - PEEL OR STRIPPING STRENGTH OF ADHESIVE BONDS -**. Ces essais se rapprochent du contre-collage de deux toiles tel qu'on le conçoit dans le domaine de la conservation-restauration des œuvres d'art. La résistance au pelage s'exprime en N/m dans le système international.

Les éprouvettes *POLYESTER/ADHESIF/LIN (PAL)* comprennent une partie flexible (a) encollée sur une certaine longueur et une partie rigide (b).

La partie (a) se compose d'une bande de toile de polyester de 320 mm sur 25 mm imprégnée d'une couche de PLEXTOL B 500 avant de recevoir la couche d'adhésif. La couche d'adhésif est déposée sur 152 mm de longueur et 25 mm de largeur. La partie (b) est constituée d'une toile de lin imprégnée de colle de peau de lapin collée à l'araldite sur une plaque d'aluminium de 200 mm sur 25 mm pour former la partie rigide de l'éprouvette (fig.3).

## Photo manquante

Figure 3: Photo d'une éprouvette (PAL)

1 série de 5 éprouvettes *LAP* et 1 série de 5 éprouvettes *PAL* sont fabriquées pour évaluer les propriétés de collage des 10 adhésifs.

### I-2-1 Conditions opératoires

Ces essais ont été effectués dans les laboratoires du *CNAM* sur un appareil de traction INSTRON 1115. Ce dynamomètre est un appareil électromécanique composé d'un bâti équipé d'une cellule dynamométrique et d'une traverse mobile, d'une armoire de commandes électriques contenant l'enregistreur (fig.4)

## Photo manquante

Figure 4: Appareil de traction INSTRON 1115

Les essais de cisaillement et de pelage ont été conduits sur des éprouvettes conditionnées à 23°C et 55%  $\pm$  5% pendant une semaine.

La vitesse de traction est fixée à 100 mm/min

## I-2-2 Méthode de calcul

La résistance au cisaillement d'un adhésif nous est donnée par la moyenne arithmétique des 5 valeurs obtenues ramenée à l'unité de surface ( $\text{cm}^2$ )

La résistance au pelage est calculée graphiquement en cherchant à équilibrer de part et d'autre d'une parallèle à l'axe des abscisses, les surfaces saillantes et rentrantes. L'intersection de cette parallèle avec l'axe des ordonnées permet d'obtenir la valeur moyenne de la force de pelage pour chaque essai (fig.5).

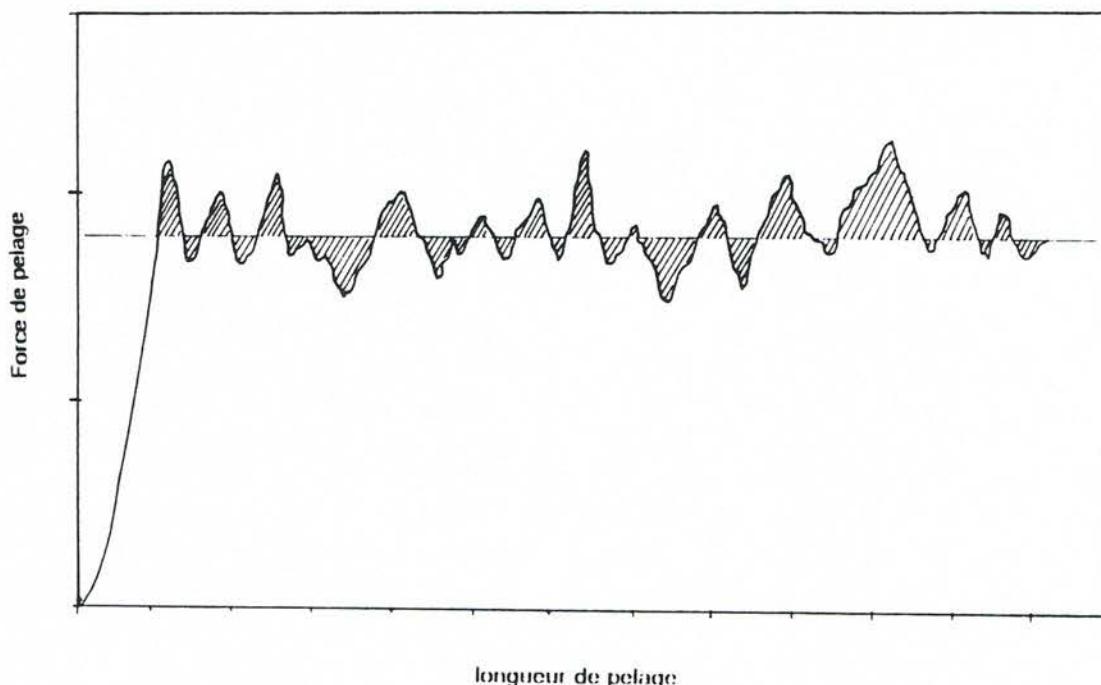


Figure 5: Méthode graphique de calcul de la force moyenne de pelage

Dans cet essai on ne tient pas compte des premiers 25 mm de pelage. La longueur décollée est de 100 mm. La résistance au pelage d'un adhésif correspond à la moyenne arithmétique des 5 essais ramenée à l'unité de longueur (cm).

Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 2

Tableau 2: Résultats des essais de pelage et de cisaillement.

	PELAGE	CISAILLEMENT
	$10^2 \text{ N/m}$	$10^4 \text{ Pa.}$
MOWILITH 398	2.47	17.56
MOWILITH 491	8.42	17.66
MOWILITH E 3275	1.35	7.87
ACRONAL V 205	4.51	20.71
ACRONAL 85 D	2.97	21.25
ACRONAL 101 L	13.67	18.19
UCECRYL FC 88	5.19	28.41
UCECRYL RP	2.7	16.9
SOLUCRYL 320	13.81	46.61

### I-3 ANALYSE DES RESULTATS

Lors des **essais de cisaillement** nous observons différents types de ruptures:

- adhésive dans le cas des *MOWILITHS 398, E 3275 et l'UCECRYL RP*.
- adhésive mais laissant un très léger résidu sur la toile de lin pour la *MOWILITH 491, l'UCECRYL FC 88 et les ACRONALS 101 L, 85 D*
- adhésive et cohésive pour le *SOLUCRYL 320 et l'ACRONAL V 205*.

Durant les **essais de pelage** nous constatons différents types de rupture:

- adhésive dans les *MOWILITHS 398, 491, E 3275, l'UCECRYL RP, les ACRONALS V 205, 85 D et les UCECRYLS FC 88, RP*.
- adhésive laissant un très léger résidu sur la toile de lin dans le cas du *SOLUCRYL 320*.
- adhésive et cohésive pour l'*ACRONAL 101 L*

La dispersion des valeurs de chaque série d'essais est liée à la constitution des éprouvettes. En dépit du soin apporté à la fabrication des éprouvettes, les toiles utilisées (lin et polyester) présentent toujours de petites variations de comportement en flexibilité et élasticité selon l'emplacement du prélèvement de la bande.

Malgré cette dispersion des résultats, nous obtenons une valeur moyenne qui permet d'avoir une assez bonne idée des propriétés de collage de ces produits, (fig.6).

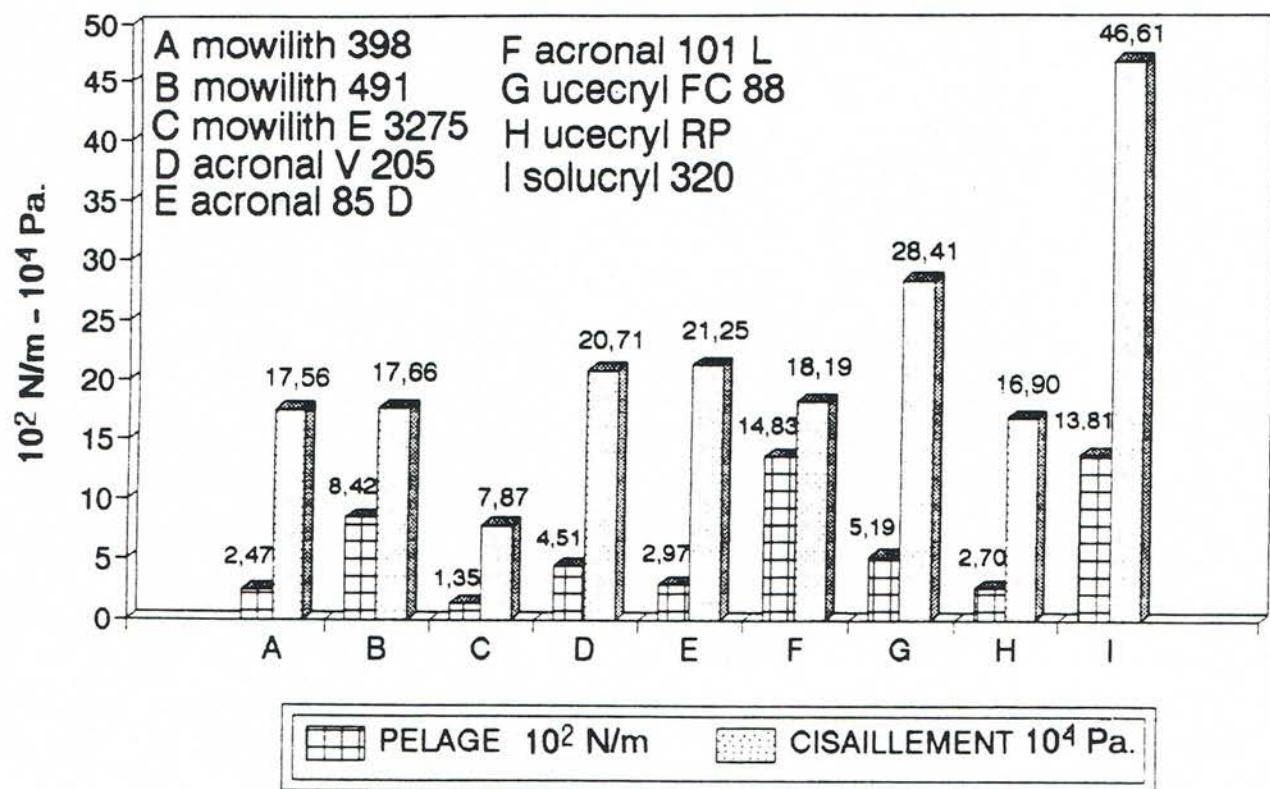


Figure 6: Histogramme de la résistance au pelage et au cisaillement des 9 PSA

Du point de vue du collage les produits qui répondent le mieux aux critères de réversibilité qui ont été déterminés pour les doublages sont:

UCECRYL FC 88..(  $P = 5,19 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ ,  $C = 28,41 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ )

ACRONAL V205...(  $P = 4,51 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ ,  $C = 20,71 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ )

Leurs valeurs de la résistance au pelage et au cisaillement sont relativement proches des valeurs de référence  $P = 5 \cdot 10^2 \text{ N/m}$  et  $C = 25 \cdot 10^4 \text{ N/ m}^2$ .

Comme cette étude porte principalement son intérêt sur le vieillissement des PSA, nous ne devons pas nous limiter au choix des adhésifs ayant des propriétés de collage satisfaisantes - *UCECRYL FC 88* et *ACRONAL V205*. Notre but étant d'examiner l'évolution des propriétés de surface et de collage en vue d'une évolution chimique, nous avons étendu notre sélection à des colles pouvant présenter un intérêt du point de vue de la thermo-oxydation et de l'hydrolyse . Finallement les produits sélectionnés pour la suite de l'étude sont:

*MOWILITH 491*.....(Hoechst)

*MOWILITH DM 56* ....(Hoechst)

*MOWILITH DM 45*.....(Hoechst)

*UCECRYL FC 88* .....(UCB)

*SOLUCRYL 320* .....(UCB)

*ACRONAL 85 D* .....(BASF)

*ACRONAL V205* .....(BASF)

*ACRONAL 101 L* .....(BASF)

Remarque: Nous n'avons pas eu les moyens d'identifier de manière exacte la nature chimique des adhésifs, l'étude des spectres devient rapidement très complexe lorsqu'il s'agit de formulation à base de copolymères.

Les caractéristiques issues de la documentation commerciale et concernant les produits étudiés sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques des adhésifs sélectionnés d'après la documentation commerciale.

		Extrait sec %	Nature des polymères	émulsionnants	pH	Tg °C
MOWILITH 491	EMULSION	58	esters acryliques	colloïde protecteur	5	-40
MOWILITH DM 56	EMULSION	50	copol. d'esters acryliques	anionique	3 - 6	-18
MOWILITH DM 45	EMULSION	55	copolymère acétate de vinyle/maléate	colloïde protecteur	4 - 6	-18
ACRONAL V 205	EMULSION	69	copol. acrylique carboxylé	anionique	3,5-4,5	-40
ACRONAL 85 D	EMULSION	55	copolymère acrylique carboxylé/acrylonitrile	anionique	2 - 3	-40
ACRONAL 101 L	SOLUTION		copolymère acrylique réticulable			-60
SOLUCRYL 320	SOLUTION		copolymère acrylique réticulable			-32
UCECRYL FC 88	EMULSION	64	esters acryliques	anionique	2 - 3	-40

## II SUIVI DE L'EVOLUTION CHIMIQUE DES ADHESIFS

Les adhésifs vont subir au cours des vieillissements thermo-oxydatif et hydrolytique des transformations de nature chimique et physico-chimique. Les méthodes d'analyse de spectrophotométrie ultra-violet et infra-rouge permettent à travers l'étude de l'évolution des spectres d'obtenir des informations sur ces transformations.

### II-1 METHODE D'ANALYSE

La *spectrophotométrie d'absorption UV* permet d'identifier la présence dans une molécule organique des groupements insaturés. Dans le cadre de cette étude, les informations obtenues nous donnent la possibilité de suivre l'évolution des anti-oxydants. Les polymères à l'état solide ayant un caractère très diffusant il est recommandé pour améliorer la sensibilité des spectres d'absorption d'utiliser un spectromètre UV équipé d'une sphère d'intégration.

La *spectrophotométrie infrarouge* est une méthode d'analyse largement utilisée pour l'identification des matériaux organiques. Cette analyse vibrationnelle des polymères nous fournit des informations aussi bien sur la composition chimique, la structure conformationnelle et les forces inter atomiques. Depuis les années 80 l'introduction dans la spectrophotométrie IR de l'intérométrie et des traitements mathématiques de l'interférogramme par des algorithmes rapides des transformées de FOURIER permet d'améliorer la sensibilité des appareils [7].

#### II-1-1 Equipements

Les spectres UV des films d'adhésifs non vieillis et ayant subi un vieillissement hydrolytique ont été enregistrés au CNEP à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer modèle Lambda 5 équipé d'une sphère d'intégration.

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur des spectrophotomètres IRTF NICOLET 510 et NICOLET 20 SX en ce qui concerne les essais exécutés respectivement au CNAM et au CNEP.

## II-1 2 Vieillissement thermo-oxydatif.

Le vieillissement thermo-oxydatif a été exécuté dans 2 étuves ventilées au CNAM

### II-1-2-1 Préparation des éprouvettes

Les adhésifs sélectionnés sont étalés sur des fenêtres de KBr (fig.7) pour la spectrophotométrie infra-rouge. L'épaisseur du film après séchage est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ .



Figure 7: Fenêtre de K Br sur laquelle est déposée le film d'adhésif pour l'analyse infra-rouge

Les films sont séchés pendant deux jours et conservés dans un dessicateur avant la mise en étuve .

### II-1-2-2 Mode opératoire

Les échantillons sont introduits dans une étuve ventilée réglée à 60°C où ils séjournent durant les 4500 heures de vieillissement. Pour l'enregistrement des spectres, ils sont sortis de l'étuve, placés dans un dessicateur pendant les manipulations avant d'être analysés. A la fin du vieillissement, les échantillons sont déshydratés sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  avant l'analyse pour extraire l'eau absorbée par le produit.

### II-1-3 Vieillissement hydrolytique.

Le vieillissement hydrolytique a été exécuté au CNEP dans des cuves spécialement aménagées.

#### II-1-3-1 Préparation des échantillons

Les films d'adhésifs sont maintenus dans des porte-échantillons conçus par le CNEP (fig. 8).

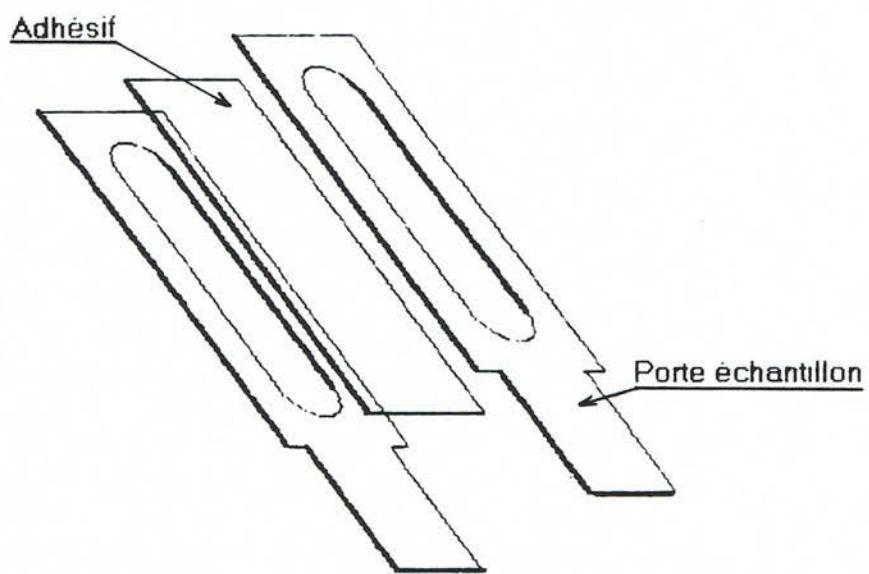


Figure 8: Porte échantillon utilisé pour le vieillissement hydrolytique

#### II-1-3-2 Mode opératoire

Les échantillons sont introduits dans une cuve d'eau distillée thermostatée à 60°C et oxygénée par le passage d'oxygène. Ils y demeureront pendant les 650 heures de vieillissement. Pour l'enregistrement des spectres les échantillons sont sortis de la cuve séchés et déshydratés avant l'analyse IR et UV

## II-2 ANALYSE DES SPECTRES UV

L'évolution des spectres UV permet tout particulièrement de suivre les transformations durant le vieillissement des anti-oxydants phénoliques identifiés. En effet les phénols absorbent à une longueur d'onde proche de 280 nm. Cependant selon l'environnement du phénol l'absorption peut intervenir à des longueurs d'onde plus faibles ou plus élevées. Par ailleurs il se produit un déplacement et une disparition de la bande du phénol lorsqu'il y a consommation de l'anti-oxydant (fig.9)

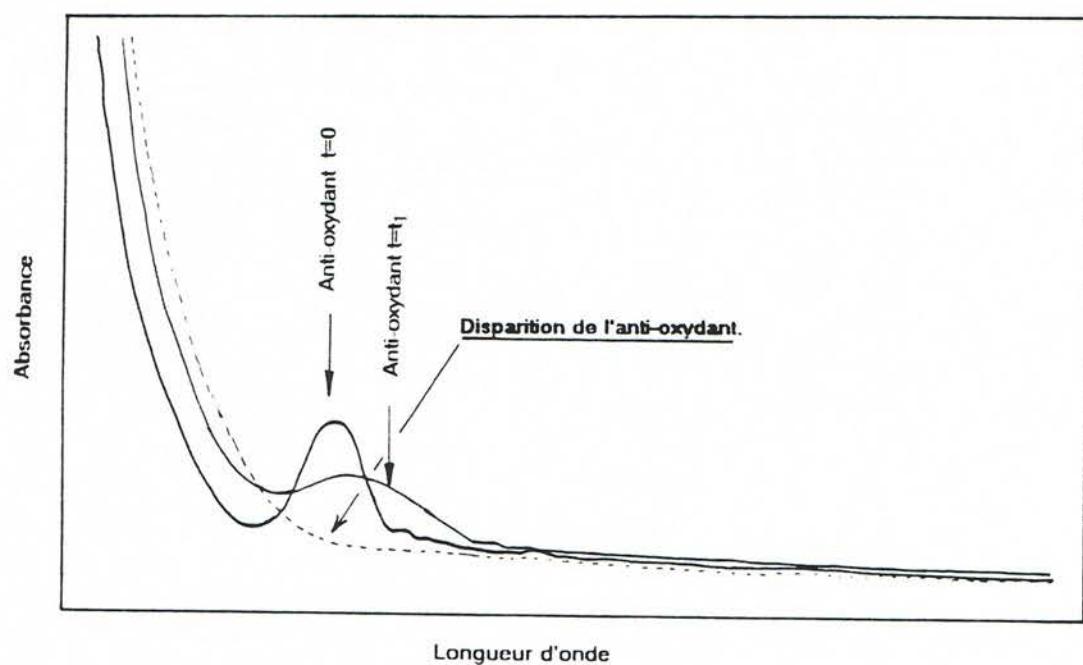


Figure 9: Evolution du spectre u.v. d'un produit pendant la consommation d'un l'anti-oxydant phénolique

## II-2-1 Vieillissement thermo-oxydatif

Nous distinguons deux cas de figure:

### II-2-1-1 Les PSA ne contenant pas d'anti-oxydant.

L'ACRONAL V205, (fig.10) et L'ACRONAL 101L (fig.11) ont des spectres UV qui ne changent pas durant le vieillissement.

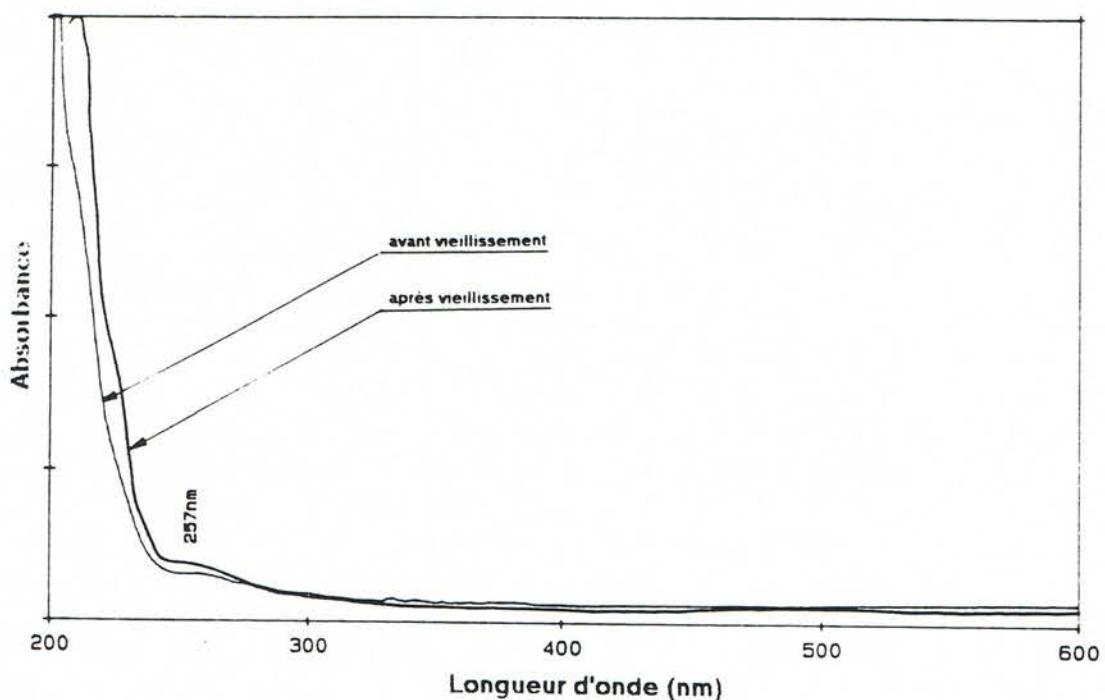


Figure 10: Spectres u.v. de l'ACRONAL V 205 avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

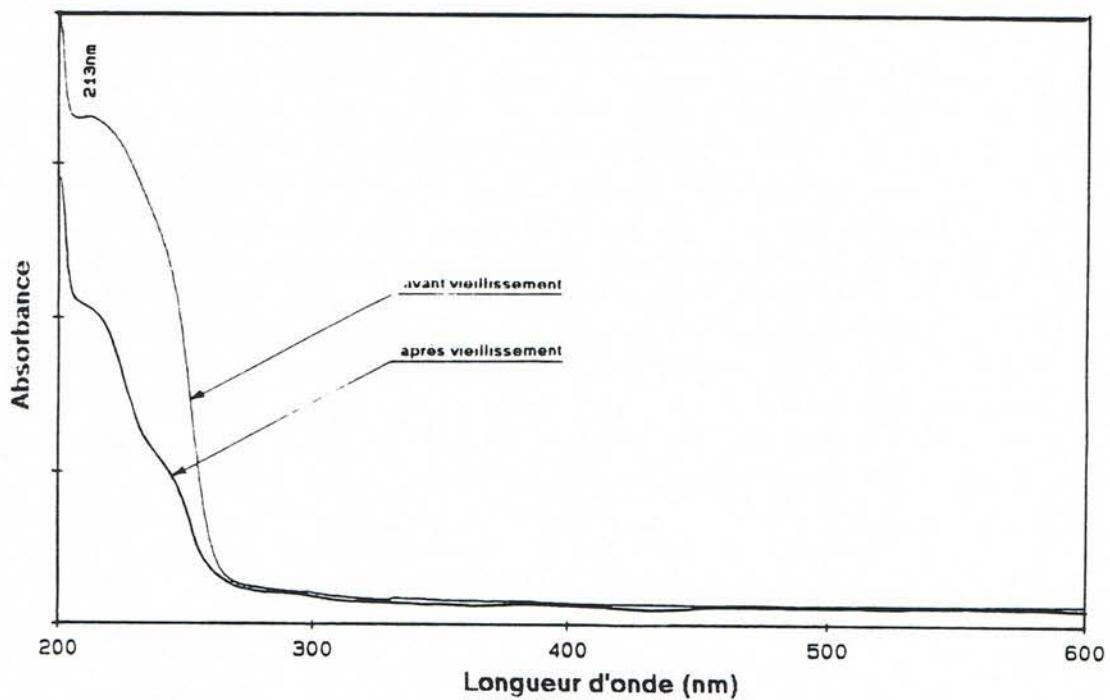


Figure 11: Spectres u.v. de l'ACRONAL 101 L avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

### II-2-1-2 Les PSA contenant un anti-oxydant.

La disparition des bandes d'absorption caractéristiques des anti-oxydants contenus dans les *MOWILITHS 491* (fig.12), *DM 56* (fig.13), *DM 45* (fig.14), *PARACRYL 85 D* (fig.15) et *UCECRYL FC 88* (fig.16), met en évidence la consommation de l'anti-oxydant.

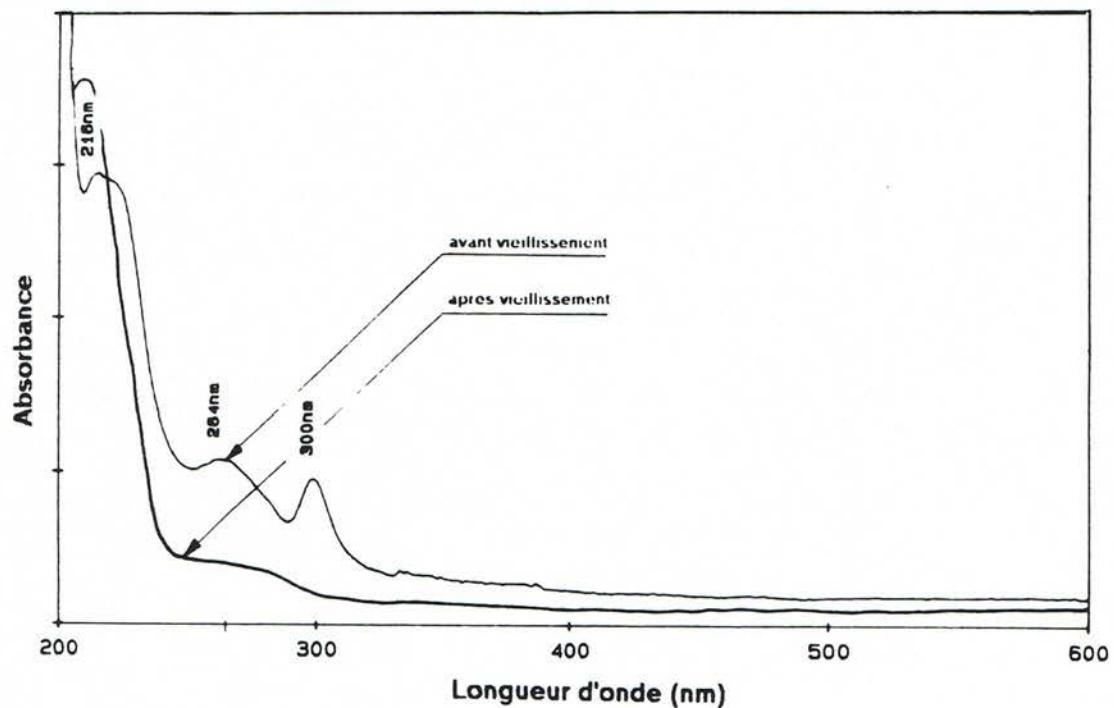


Figure 12: Spectres u.v. de la **MOWILITH 491** avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

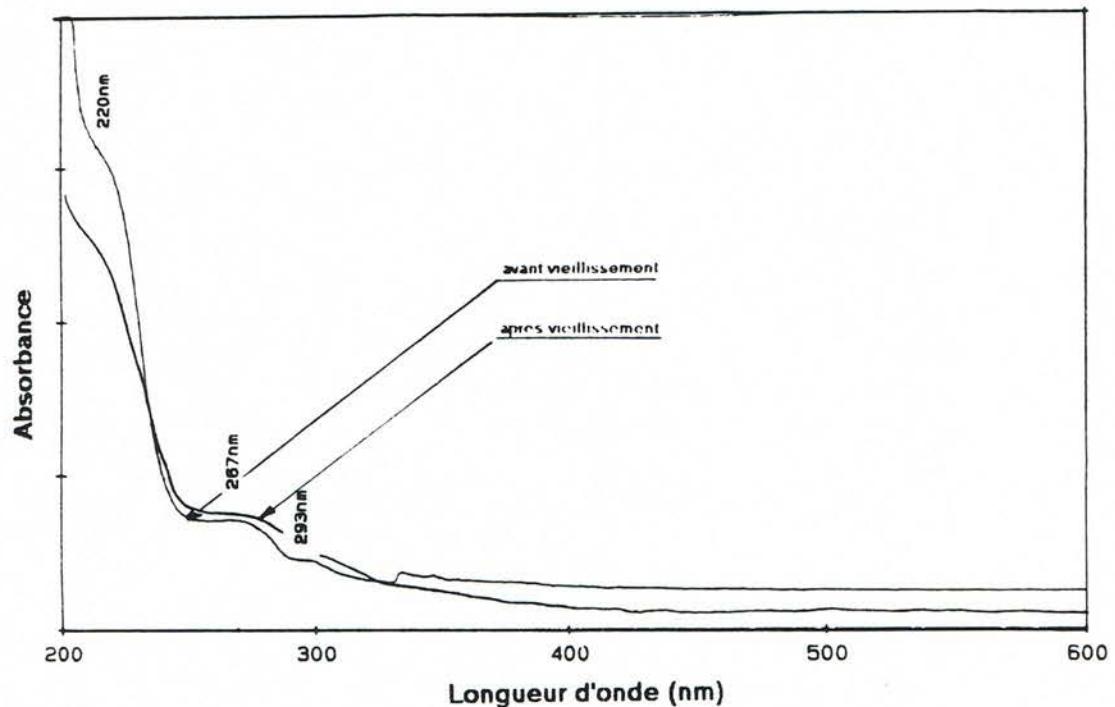


Figure 13: Spectres u.v. de la MOWILITH DM 56 avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

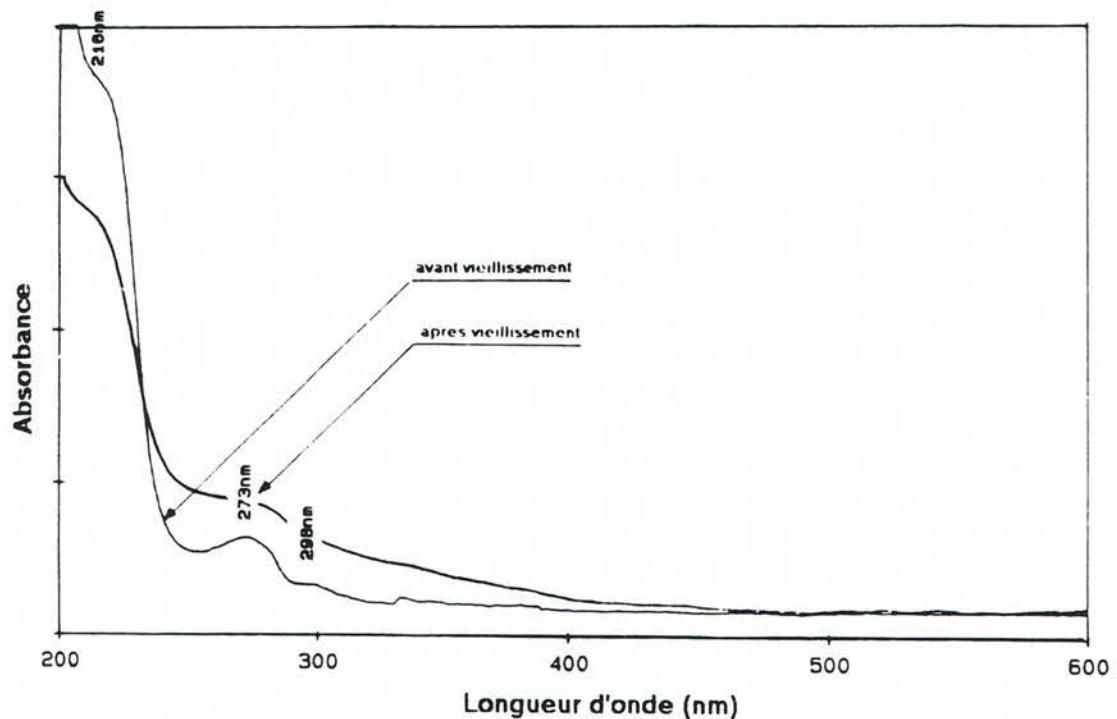


Figure 14: Spectres u.v. de la MOWILITH DM45 avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

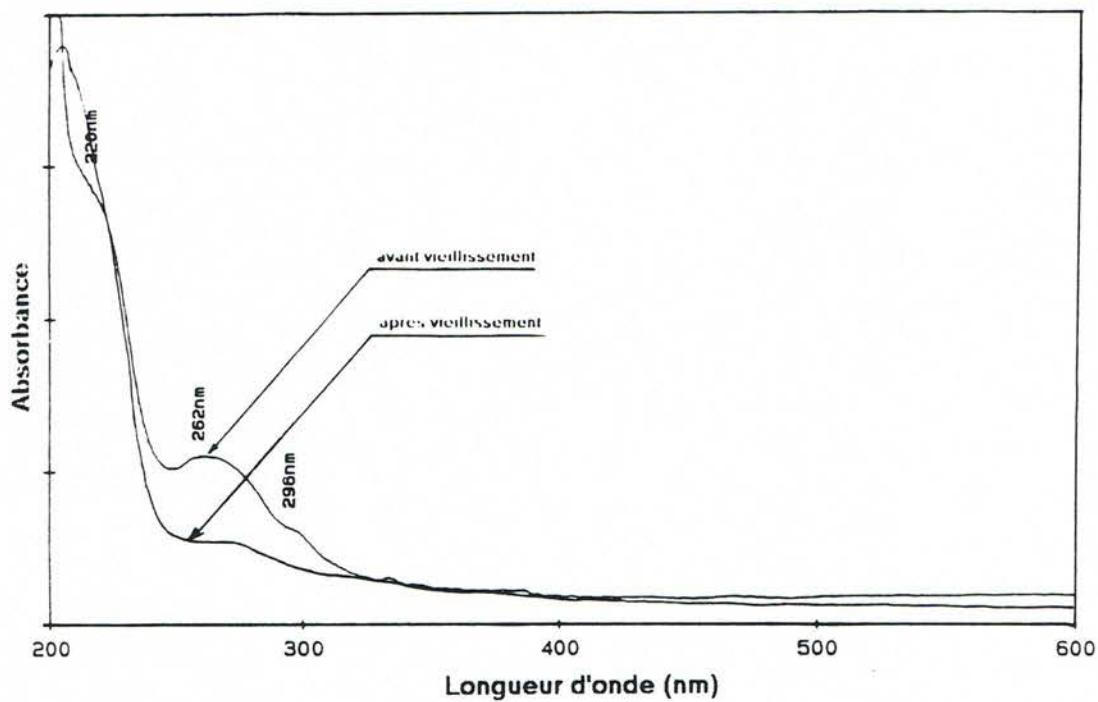


Figure 15: Spectres u.v. de l'ACRONAL 85 D avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

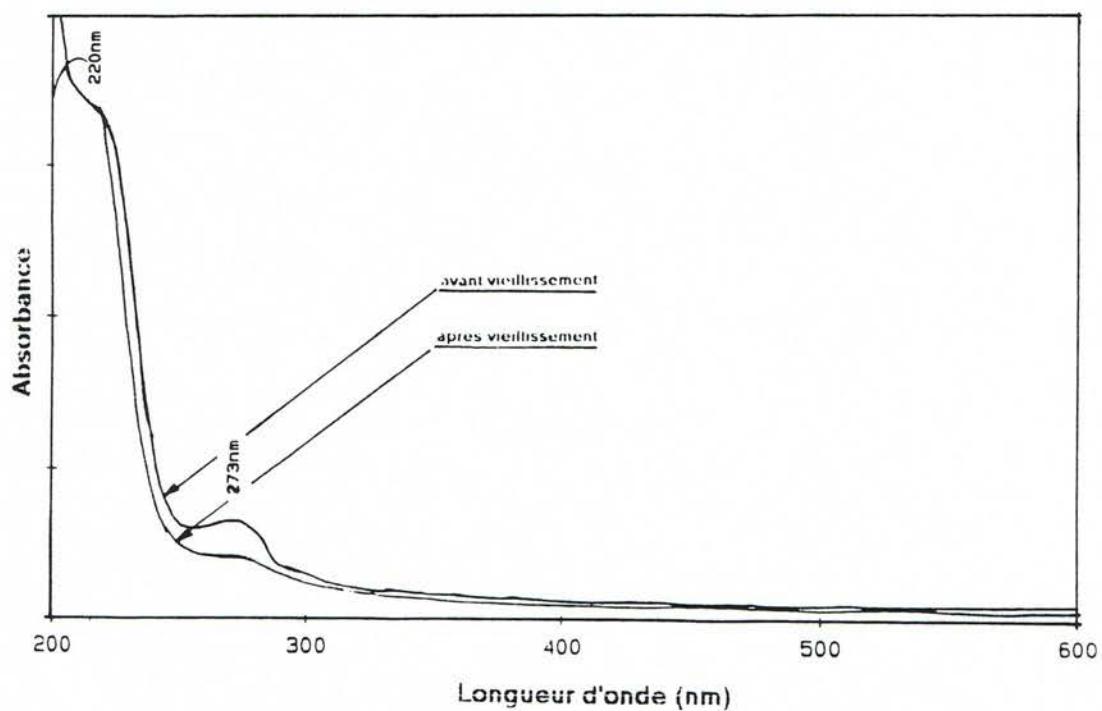


Figure 16: Spectres u.v. de l'UCECRYL FC 88 avant et après le vieillissement thermo-oxydatif.

## II-2-2 Vieillissement hydrolytique

Ces phénomènes sont moins évidents en hydrolyse sauf dans le cas de la **MOWILITH DM 45** où la disparition de l'anti-oxydant est bien marquée, (fig.17).

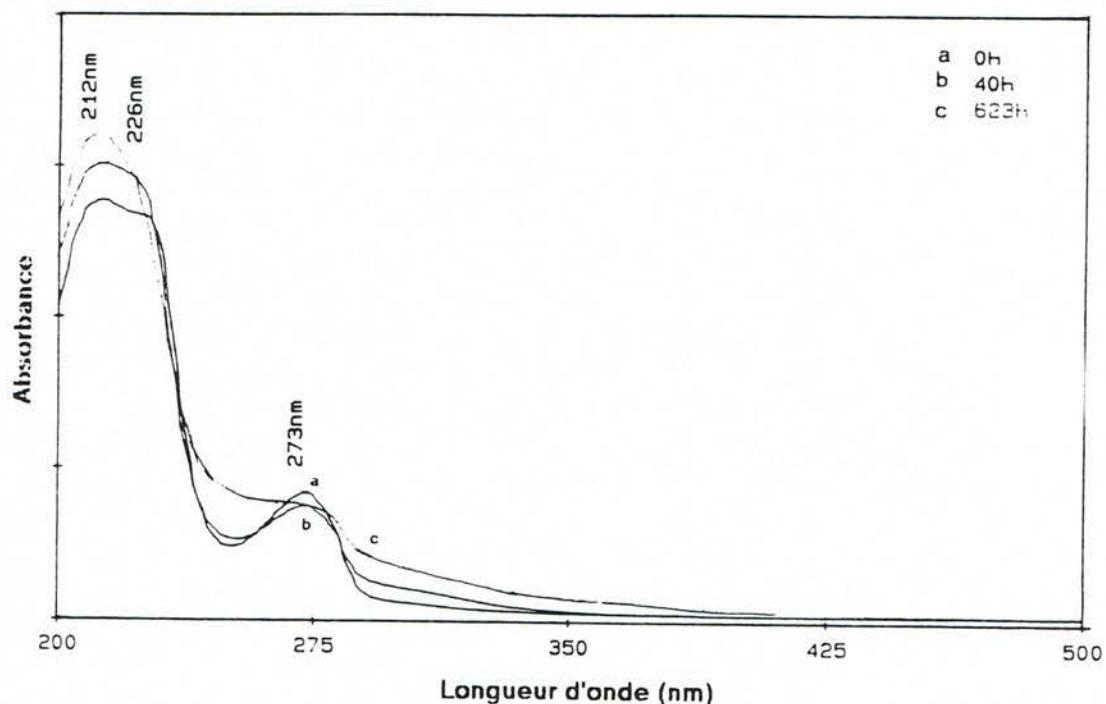


Figure 17: Spectres u.v. de la **MOWILITH DM 45** avant et après le vieillissement hydrolytique.

### II-2-3 Jaunissement

La présence d'anti-oxydant de type phénol-bloqué entraîne un jaunissement de l'adhésif lors des processus de thermo-oxydation. Ces anti-oxydants se convertissent en produits susceptibles d'absorber la lumière jusqu'à  $\lambda = 400$  nm

Ce jaunissement se manifeste dès le début du vieillissement thermo-oxydatif puis se stabilise comme en témoignent les échantillons photographiés, (fig.18)

## Photo manquante

Figure 18: Photo des échantillons pris avant et pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

L'analyse de l'évolution des spectres u.v. nous montre clairement que les vieillissements thermo-oxydatif et hydrolytique accélèrent la consommation de l'anti-oxydant. Dans le cadre de cette étude la protection contre l'oxydation des adhésifs a une durée inférieure à 4000 heures en thermo-oxydation et 650 heures en hydrolyse.

## II-3 ANALYSE DES SPECTRES IRTF

Le suivi en IRTF du vieillissement des adhésifs est un moyen d'analyse qui permet d'identifier l'évolution chimique des produits. Cette méthode est très efficace quand on a *reconnu le mécanisme* qui rend compte des modifications chimiques [11]. Pour des mélanges complexes contenant des additifs de nature inconnue, on se heurte à des difficultés d'attribution des bandes d'absorption i.r. et il est difficile d'identifier tous les produits qui résultent des événements chimiques. Dans ce cas l'analyse détaillée du vieillissement de l'adhésif nous échappe mais nous pouvons toujours dégager des résultats un comportement global de l'évolution chimique des PSA.

En reliant l'action du vieillissement subi par le polymère à sa structure chimique, nous sommes en mesure d'émettre, à partir des théories que nous avons vues dans la première partie, certaines hypothèses réactionnelles. L'oxydation d'un acrylate, d'après le schéma réactionnel standard proposé par BULLAND, GEE et BATEMAN, doit donner naissance :

- à *des hydroperoxydes (POOH)*
- à *des groupements carbonyles (C=O)*
- à *des groupements carboxyliques (COOH)*

et éventuellement à l'apparition *de doubles liaisons (C=C)*.

L'hydrolyse provoque *des ruptures de la chaîne, la production de certains des groupements précédents et des doubles liaisons.*

Ces hypothèses de départ nous conduisent à examiner l'évolution des spectres dans des domaines de vibrations spécifiques, tels que :

- *le domaine de vibrations de valence des groupements hydroxyles (4000 à 3000 cm<sup>-1</sup>).*
- *le domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles (1800 à 1700 cm<sup>-1</sup>).*
- *le domaine de vibrations de valence des liaisons (C=C). ( 1650 à 1640 cm<sup>-1</sup> ).*

La comparaison des spectres d'absorption enregistrés pendant les vieillissements nous permet de suivre leur évolution. L'apparition ou la disparition d'un groupement se manifeste en i.r. respectivement par la croissance ou la décroissance des bandes d'absorption caractéristiques. Dans le cas du développement des groupements carbonyles, nous observons l'élargissement de la bande de vibrations de valence vers les hautes fréquences. Dans le cas d'une oxydation nous devons voir apparaître simultanément l'augmentation des bandes d'absorption des groupements hydroxyles et l'élargissement de la bande des groupements carbonyles.

Nous allons maintenant examiner et analyser les spectres obtenus en vieillissement thermo-oxydatif et hydrolytique de chaque produit dans les domaines de vibrations de valence choisis.

### II -3-1 Vieillissement thermo-oxydatif:

#### II -3-1-1 MOWILITH 491

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements  $\text{OH}$  ( $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) nous remarquons une diminution globale des bandes d'absorption  $\Delta \text{DO}_{\text{max}} = 0,0175$  (variation maximum de la densité optique) (fig.19).

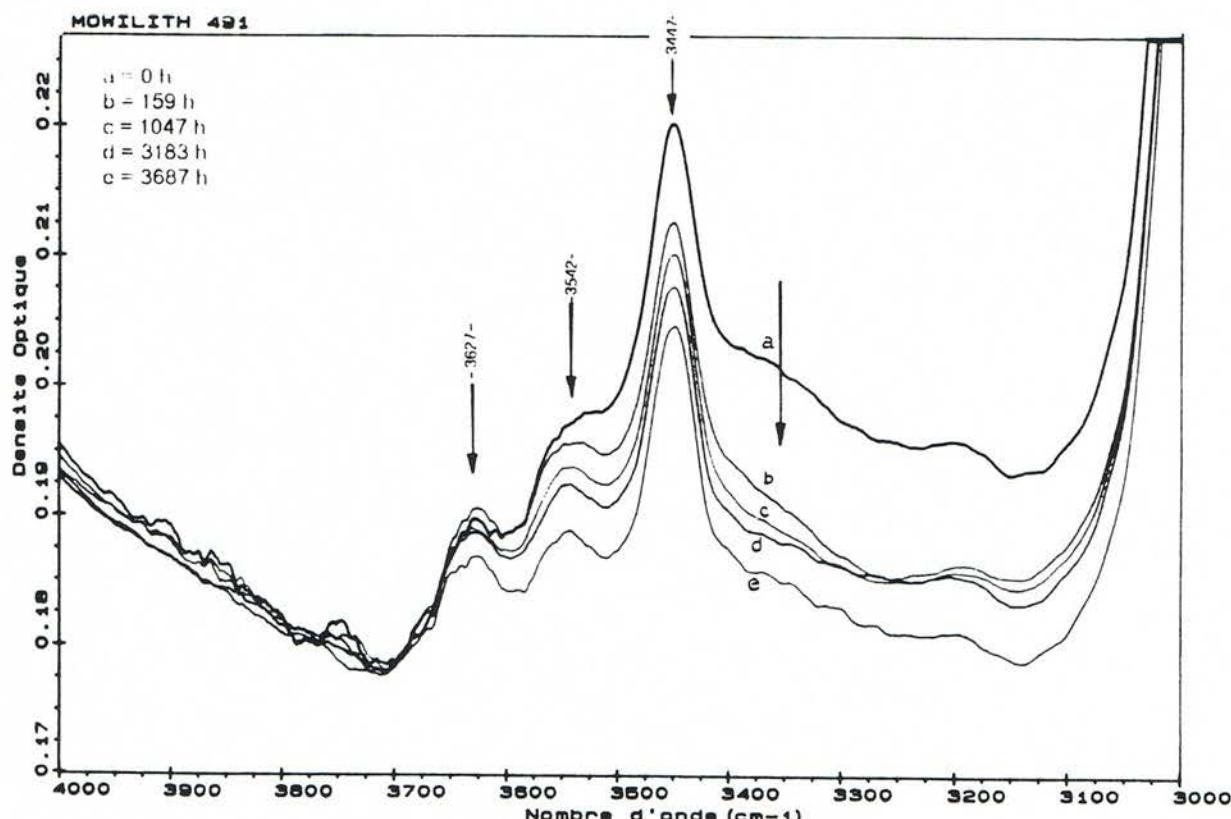


Figure 19: Evolution des spectres de la MOWILITH 491, soumise à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Dans le domaine de *vibrations de valence des groupements carbonyles*, nous n'observons pas d'élargissement de la bande d'absorption du coté des grandes fréquences.

La réduction des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH peut se traduire par une déshydratation du film d'adhésif.

### II -3-1-2 MOWILITH DM 56

Dans le *domaine de vibrations  $\gamma(OH)$* , nous remarquons une décroissance globale de l'absorption dans le domaine (3600 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) avec une diminution plus marquée vers 3380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta D\Omega_{\text{max}} = 0,0545$ ), (fig.20).

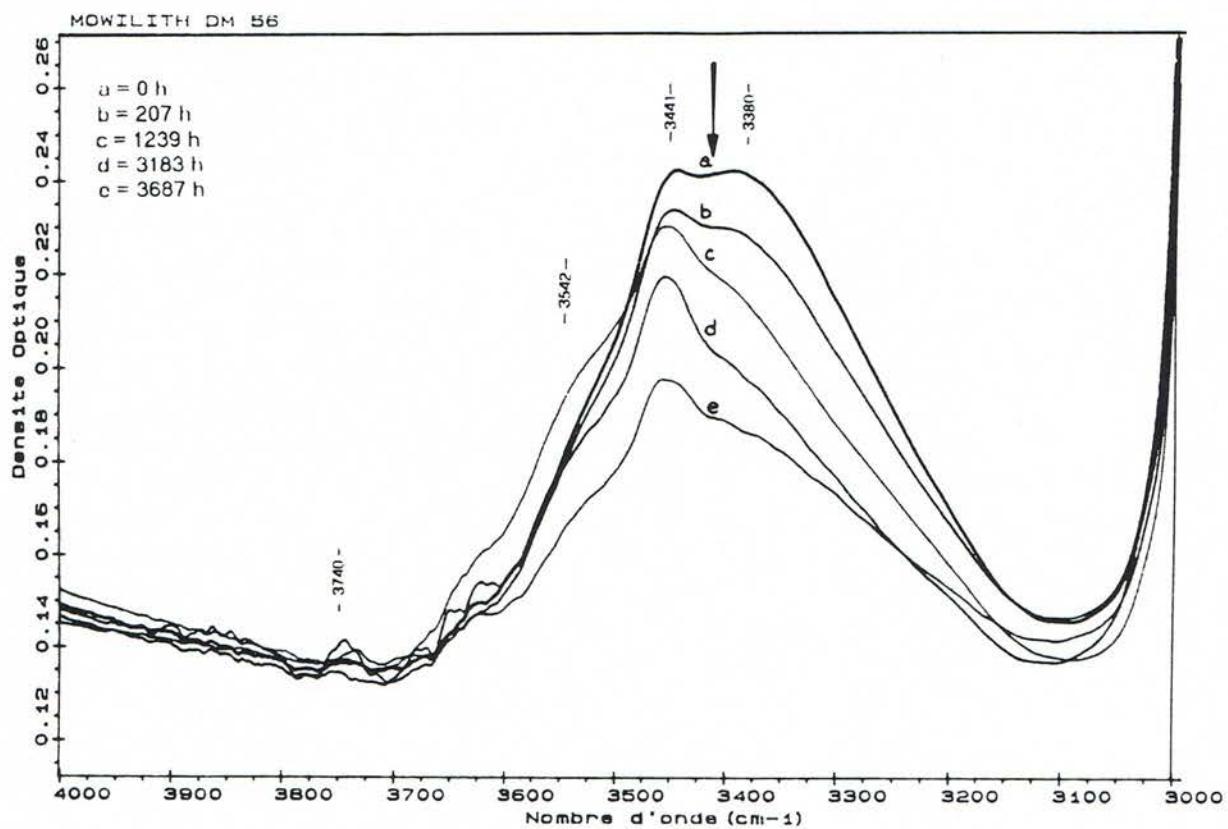


Figure 20: Evolution des spectres de la MOWILITH DM 56, soumise à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\gamma(OH)$ .

L'atténuation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH pourrait également traduire une simple déshydratation de l'échantillon maintenu à une température de 60°C pendant le vieillissement.

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles nous ne voyons pas d'élargissement de la bande d'absorption dans les grandes fréquences.

### II -3-1-3 MOWILITH DM 45

Dans le domaine de vibrations de valence  $\nu(OH)$  nous remarquons une décroissance de l'ensemble des bandes d'absorption avec  $\Delta D\Omega_{\max} = 0.01$ , (fig.21).

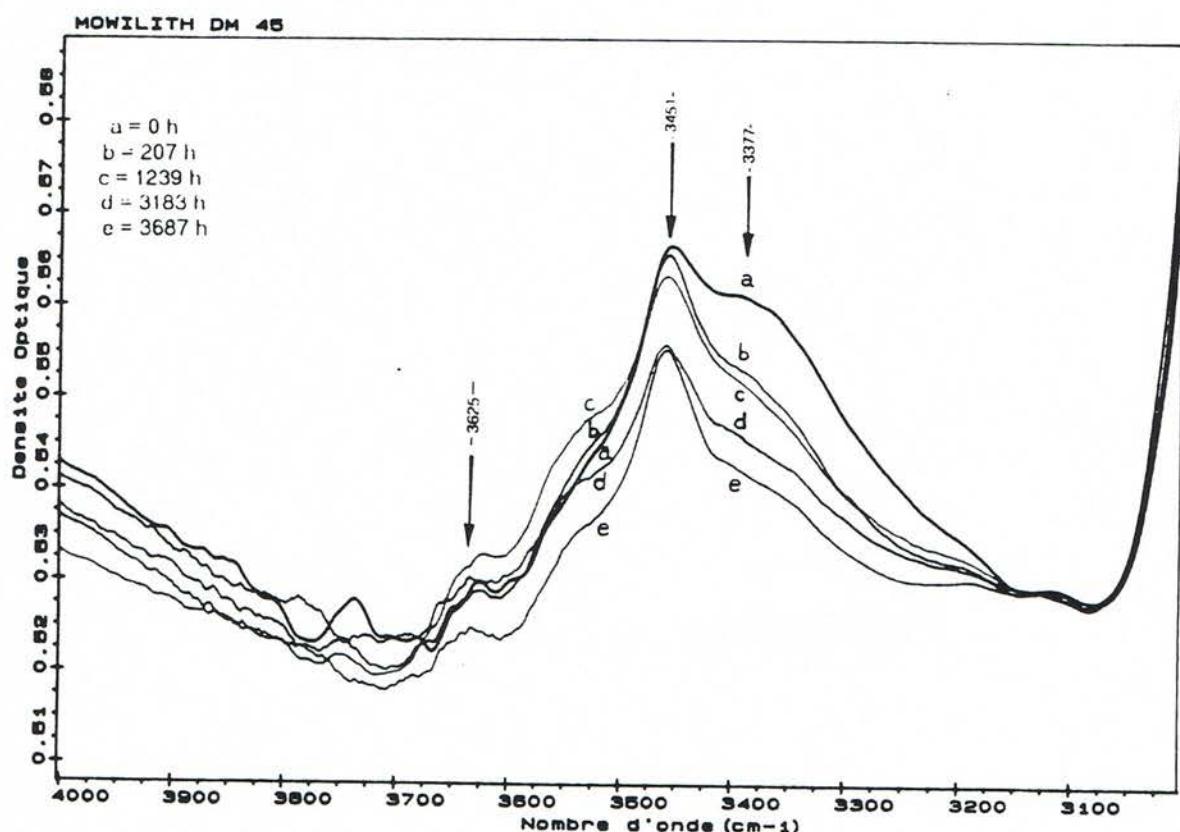


Figure 21: Evolution des spectres de la MOWILITH DM 45, soumise à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\nu(OH)$ .

L'atténuation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH doit être provoquée par une déshydratation de l'adhésif.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles*, nous ne voyons pas d'élargissement de la bande d'absorption dans les grandes fréquences.

#### II -3-1-4 ACRONAL V 205

Dans le *domaine des vibrations de valence ν(OH)* nous n' observons pas de décroissance des bandes d'absorption due à la déshydratation.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements C=O*, nous remarquons un élargissement de la bande d'absorption des groupements carbonyles du coté des grandes fréquences.

Dans le *domaine de vibrations de valence ν(C=C)* nous constatons l'augmentation d'une bande d'absorption vers  $1644 \text{ cm}^{-1}$   $\Delta \text{DO}_{\text{max}} = 0.02$  et la disparition d'une bande vers  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (fig.22)

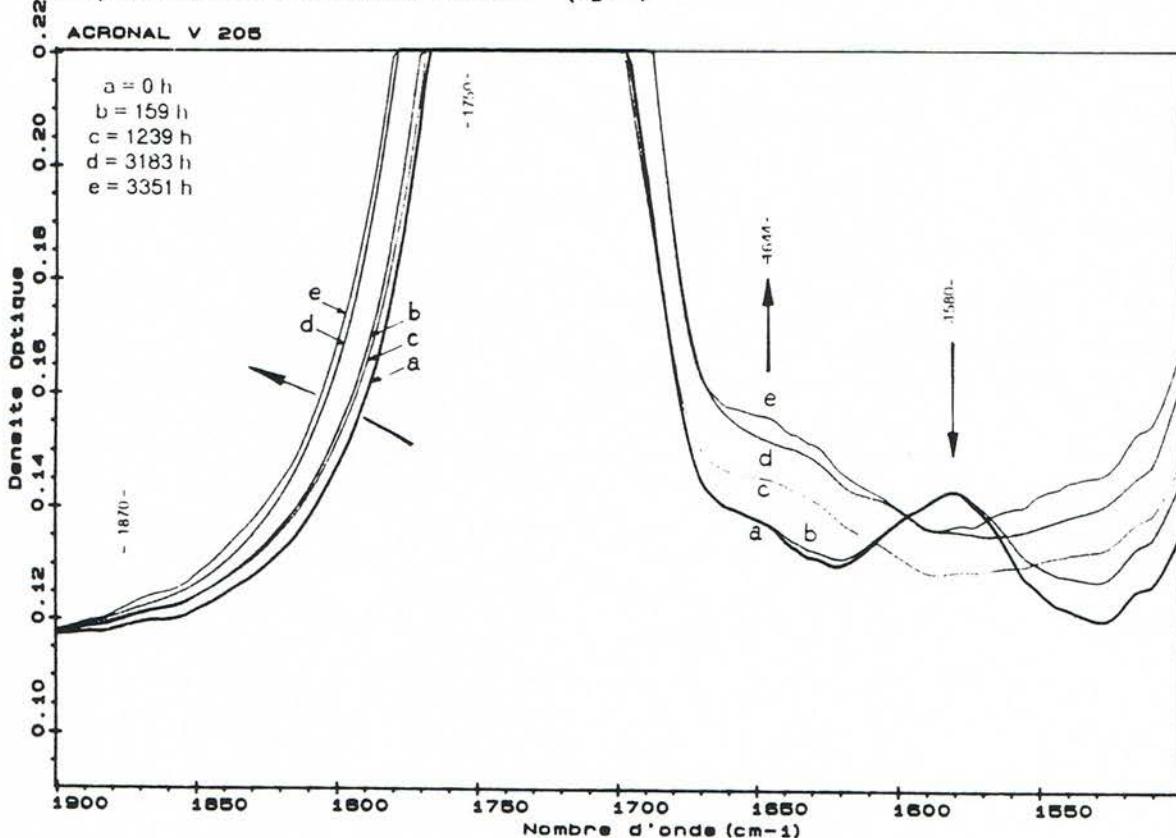


Figure 22: Evolution des spectres de l'ACRONAL V 205, soumis à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\nu(C=C)$ .

L'oxydation de l'ACRONAL V205 pourrait être à l'origine de l'évolution de ces bandes d'absorption, sans pouvoir déterminer toutefois le rôle joué par chaque constituant de l'émulsion.

### II -3-1-5 ACRONAL 85 D

Dans le *domaine des vibrations de valence  $\nu(OH)$*  l'évolution des bandes d'absorption est mal définie et la présence de vibrations de valence  $\nu(OH)$  des groupes carboxylés n'apparaît pas dans ce domaine.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles* nous n'observons pas d'élargissement de la bande d'absorption dans les grandes fréquences.

### II -3-1-6 ACRONAL 101 L

Dans le *domaine des vibrations de valence  $\nu(OH)$*  nous ne constatons aucune augmentation sensible  $\Delta D\Omega_{\max} = 0,0075$  à  $0,015$ , (fig.23).

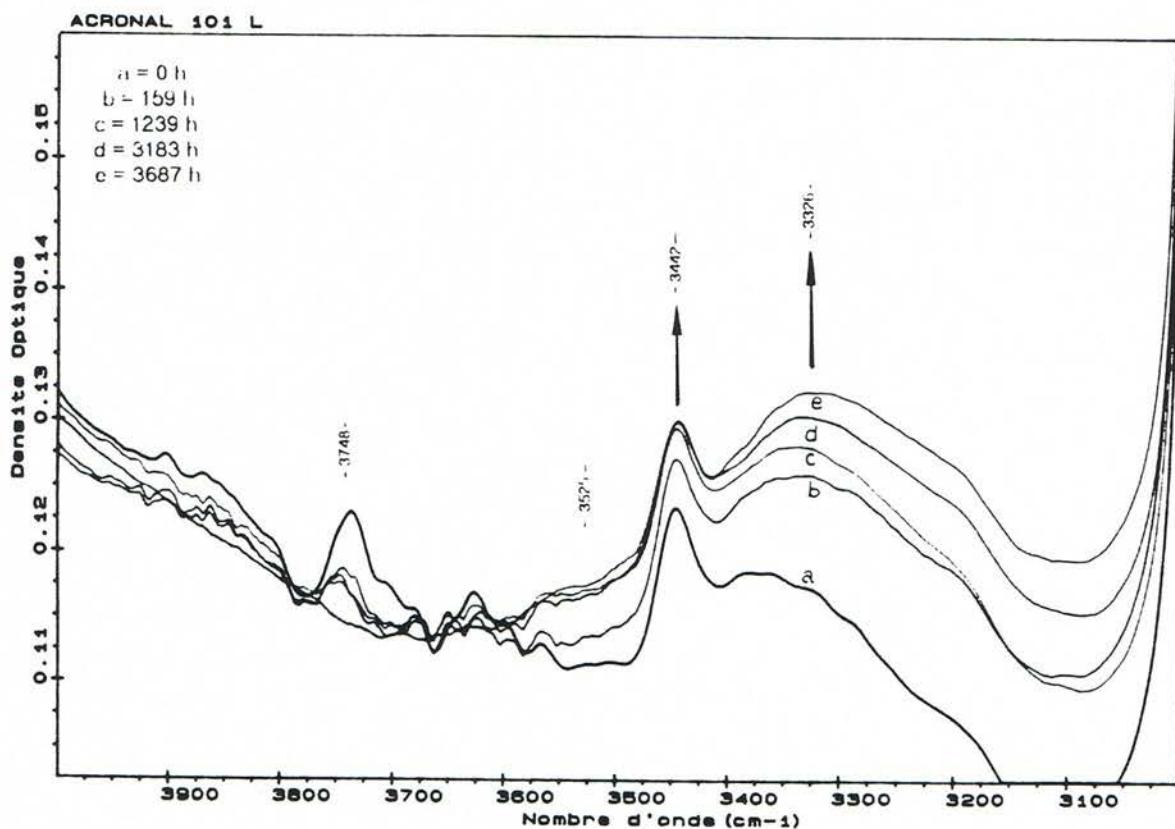


Figure 23: Evolution des spectres de l'ACRONAL 101L, soumis à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\nu(OH)$ .

Nous voyons un élargissement peu important de la bande des groupements carbonyles dans le *domaine de vibrations de valence*  $\delta(C=O)$ . Par contre nous observons le développement de la bande à  $1638\text{ cm}^{-1}$  et la diminution nette d'une bande vers  $1555\text{ cm}^{-1}$ , (fig.24).

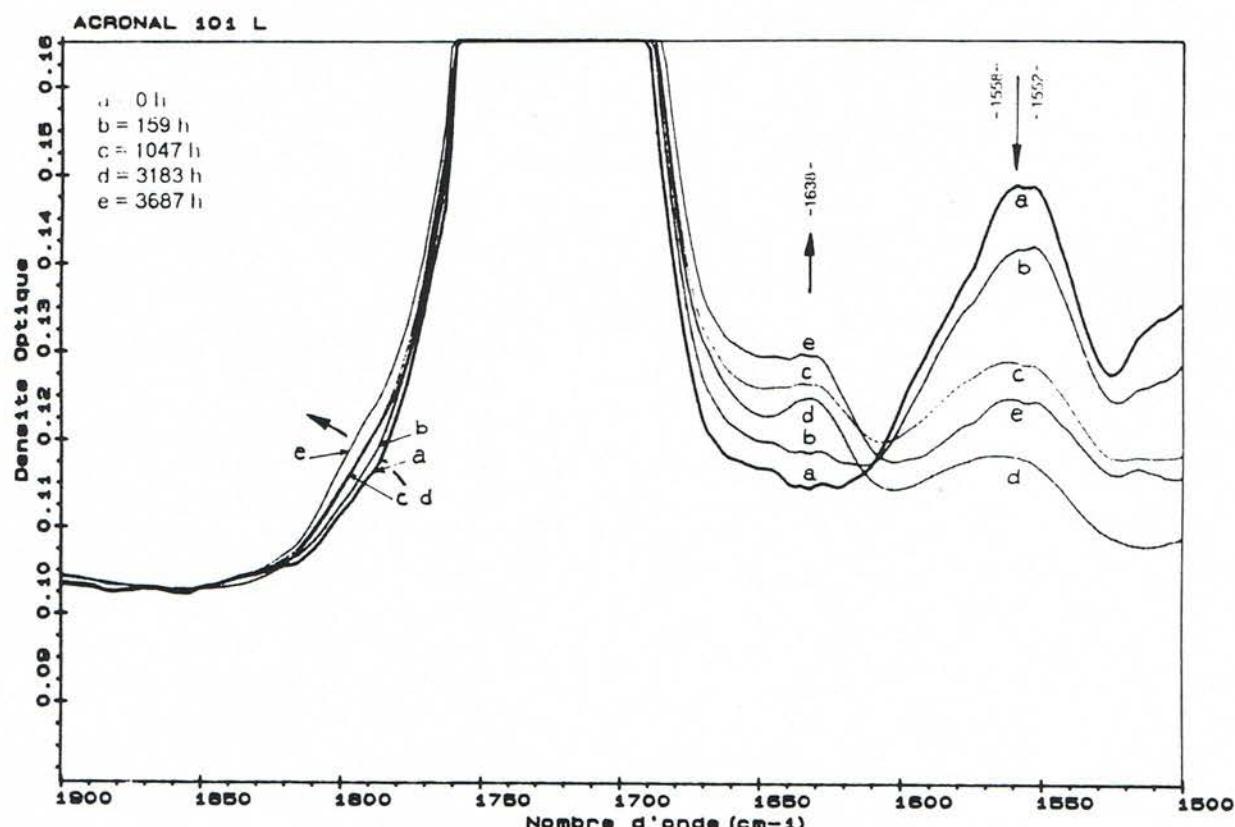


Figure 24: Evolution des spectres de l'ACRONAL 101 L, soumise à un vieillissement thermo-oxydatif, dans le domaine de vibrations  $\nu(C=O)$ .

L'oxydation du produit accompagné de la disparition d'un contaminant pourrait être à l'origine de l'évolution de ces spectres.

### III-3-1-7 SOLUCRYL 320

Dans le *domaine des vibrations de valence  $\nu(OH)$*  nous constatons une très faible modification de l'absorption des bandes.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles*, l'élargissement de la bande d'absorption ne permet pas de conclure à la formation de groupements carbonyles. La faible variation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence  $\nu(OH)$  et les incertitudes dans la variation des bandes dans le domaine de vibration de valence  $\nu(C=O)$  ne permet pas de mettre en évidence une quelconque évolution chimique du produit ou déshydratation du produit.

### III-3-1-8 UCECRYL FC 88

Dans le *domaine des vibrations de valence  $\nu(OH)$*  nous avons une évolution mal définie des bandes d'absorption.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles* nous n'observons pas d'élargissement de la bande d'absorption dans les grandes fréquences. L'évolution des bandes d'absorption dans les domaines de vibrations de valence  $\nu(OH)$ ,  $\nu(C=O)$  ne semble pas liée à une oxydation.

## II -3-2 Vieillissement hydrolytique

### II -3-2-1 MOWILITH 491

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements OH* nous relevons une légère croissance des bandes d'absorption ( $\Delta D_{\text{Omax}} = 0,057$ ), (fig.25)

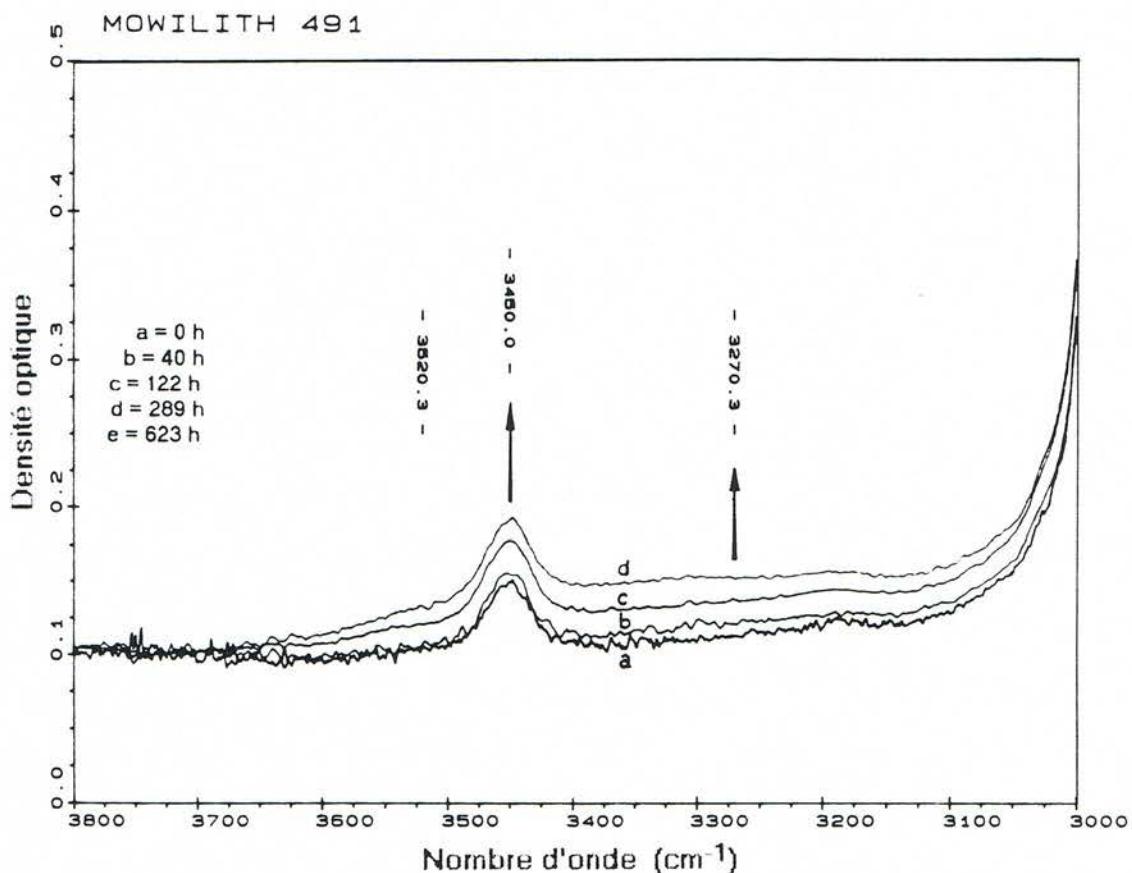


Figure 25: Evolution des spectres de le MOWILITH 491, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles* aucun changement n'apparaît.

L'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ne semble pas liée à une oxydation malgré la disparition de l'anti-oxydant mais à une rétention d'eau par le film polymère malgré la déshydratation de l'échantillon au moment de l'analyse.

## II -3-2-2 MOWILITH DM 56

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements OH* ( $4000-3000\text{cm}^{-1}$ ) nous constatons une croissance des bandes d'absorption ( $\Delta\text{DO}_{\text{max}} = 0,4$ ) (fig.26).

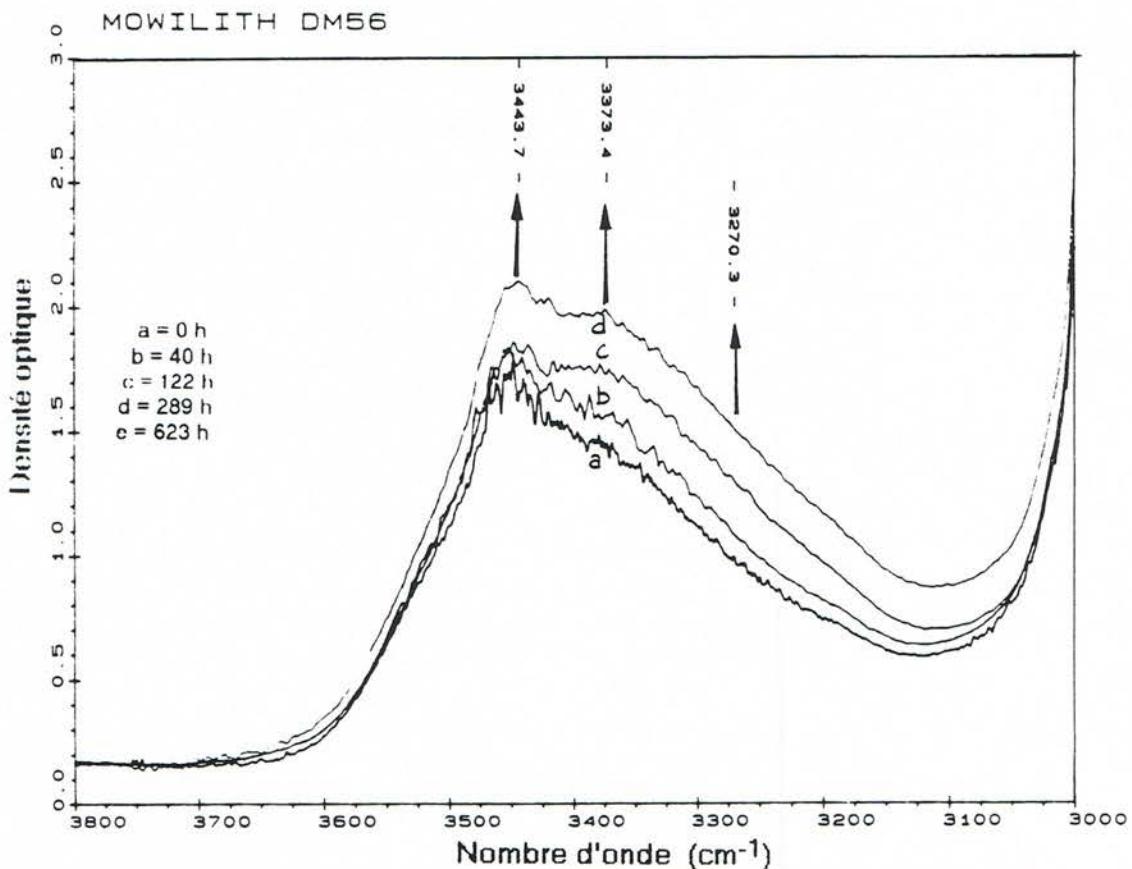


Figure 26: Evolution des spectres de le MOWILITH DM 56, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

L'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ne semble pas liée à une oxydation malgré la disparition de l'anti-oxydant mais à une **rétenzione d'eau**.

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles* aucun changement n'apparaît.

En comparant les spectres des figures 20 et 26 des bandes du domaine de vibrations de valence  $\nu(\text{OH})$  nous constatons que la bande située vers  $3380\text{ cm}^{-1}$  disparaît durant le vieillissement thermo-oxydatif (fig.20) et se reconstitue en présence d'eau (fig.26).

### II-3-2-3 MOWILITH DM 45

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH (4000-3000cm<sup>-1</sup>) nous relevons une augmentation des bandes d'absorption  $\Delta D_{O\max} = 0.3$ , (fig.27).

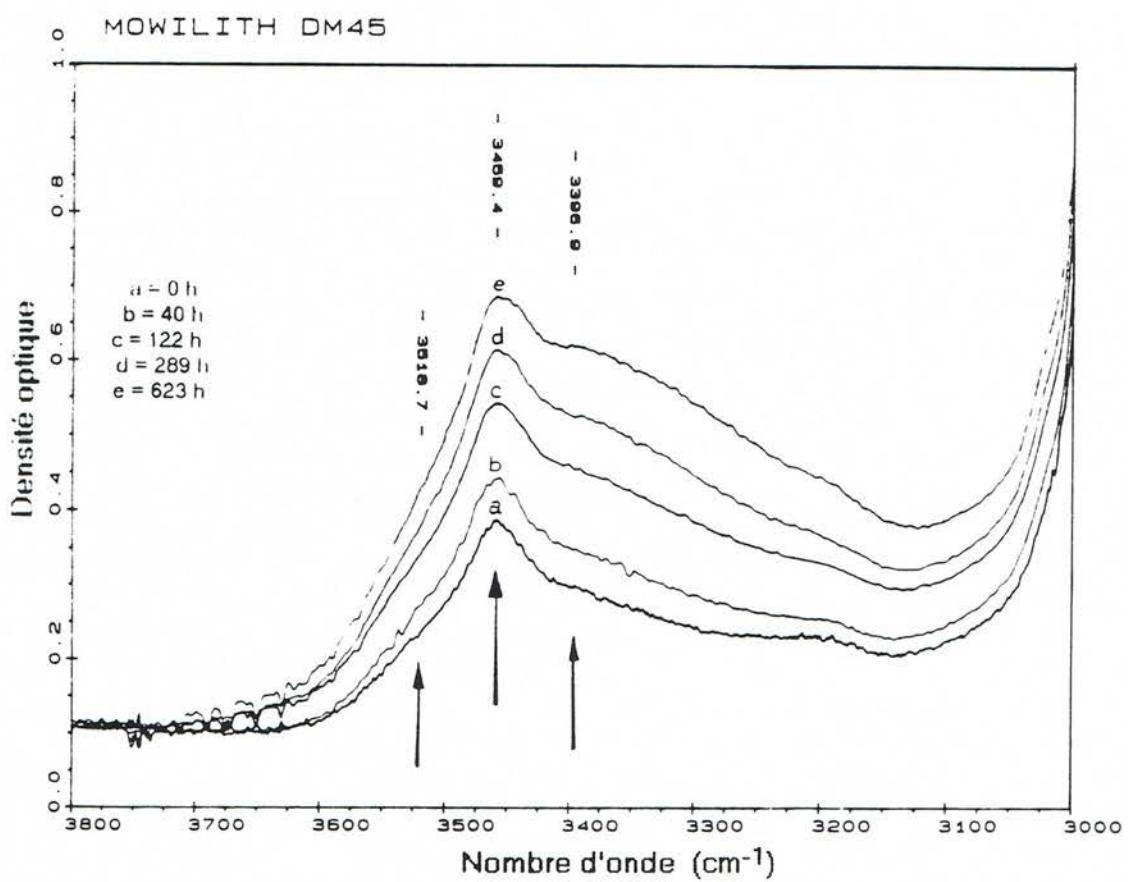


Figure 27: Evolution des spectres de le MOWILITH DM 45, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Dans le domaine de vibrations de valence  $\nu(C=O)$  nous constatons un élargissement de la bande des carbonyles vers  $1780\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ , (fig.28)

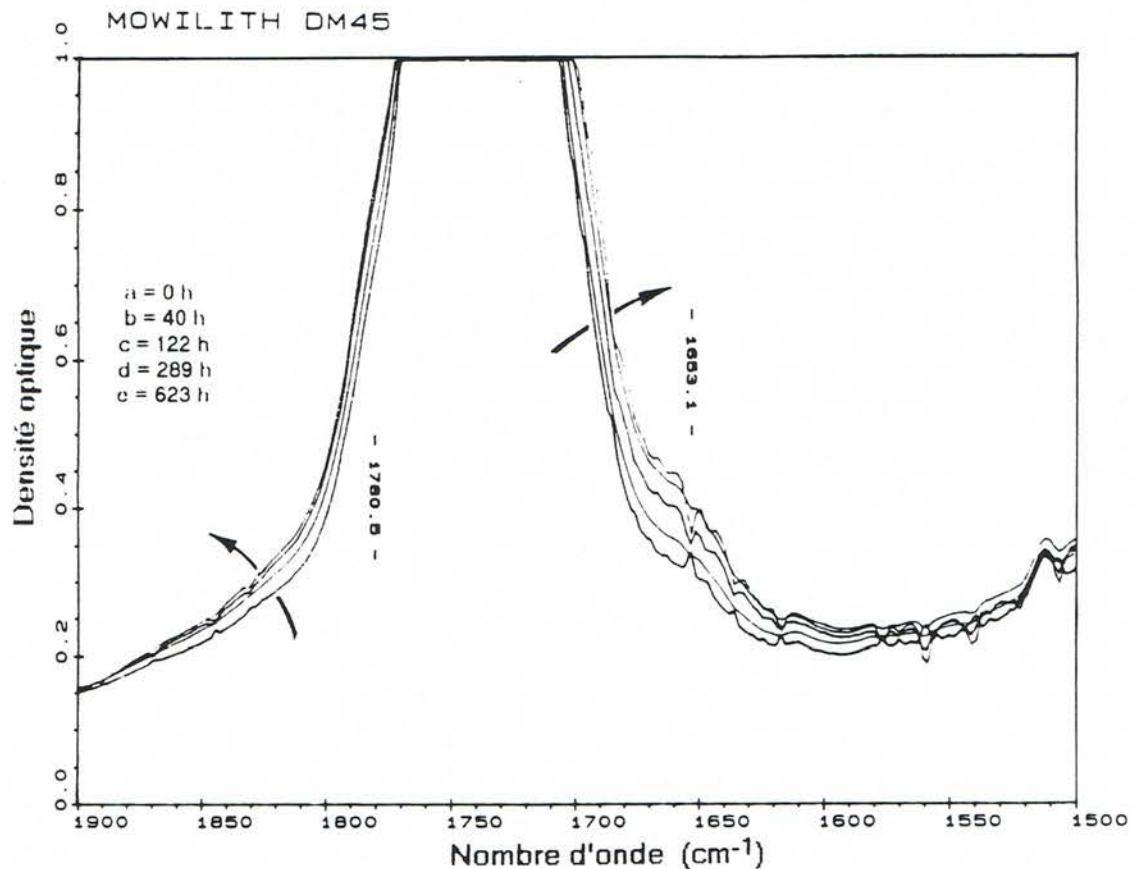


Figure 28: Evolution des spectres de le MOWILITH DM 45, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(C=O)$ .

L'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH peut être liée à l'élargissement de la bande des groupements carbonyles. Dans ce cas, il pourrait s'agir d'une oxydation d'autant plus que l'évolution du spectre en UV visible (fig.14) fait apparaître la disparition de l'anti-oxydant.

## II -3-2-4 ACRONAL V 205

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ( $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) il n'y a pas d'évolution des bandes.

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles aucun changement ne se manifeste. La présence de groupes carboxylés n'est pas révélée par l'analyse i.r. du film.

## II -3-2-5 ACRONAL 85 D

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ( $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) nous remarquons une légère croissance des bandes d'absorption  $\Delta D_{\text{Omax}} = 0,06$  attribuée à une réhydratation du film (fig.29).

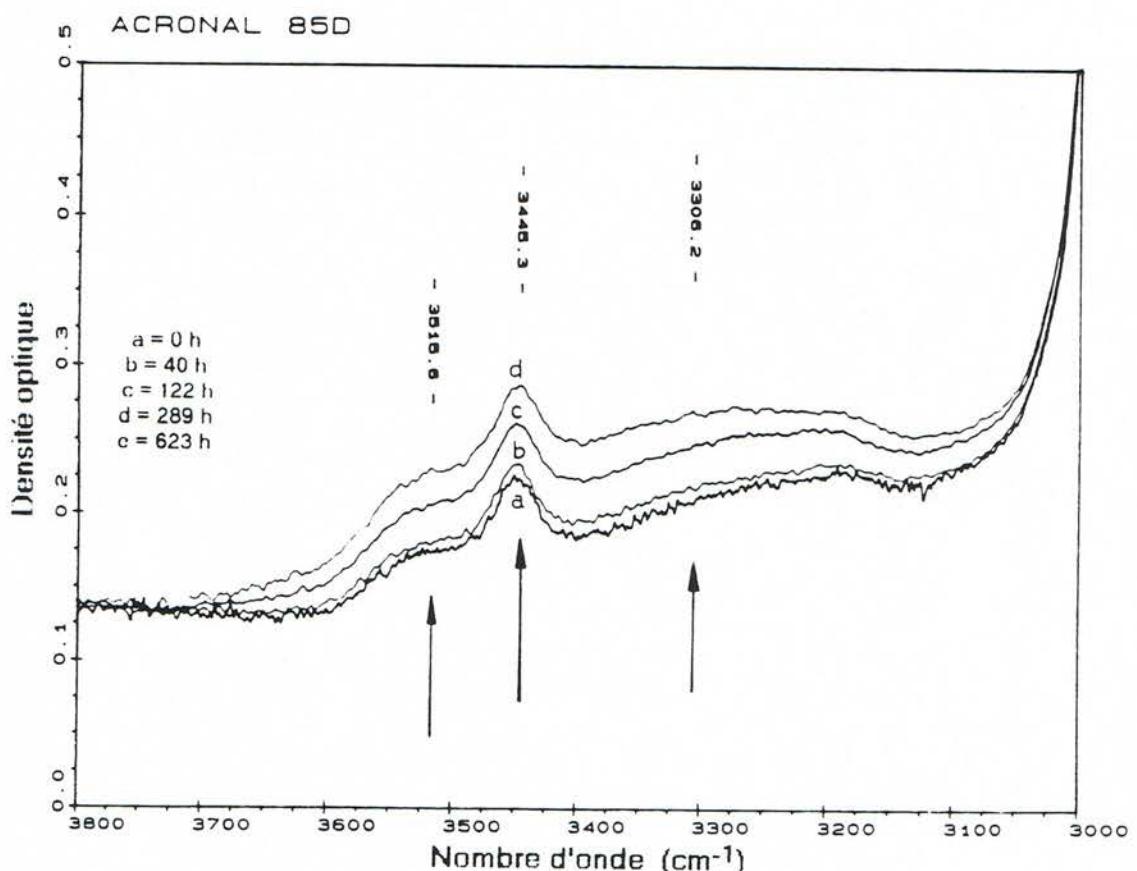


Figure 29: Evolution des spectres de l'ACRONAL 85 D, soumis à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Les groupements carboxylés n'apparaissent pas.

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements carboxyliques aucun changement n'apparaît.

### II -3-2-6 ACRONAL 101 L

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH (4000-3000cm<sup>-1</sup>) nous remarquons une augmentation importante des bandes d'absorption  $\Delta D_{O\text{max}} = 0.5$  due à la réhydratation du produit (fig.30).

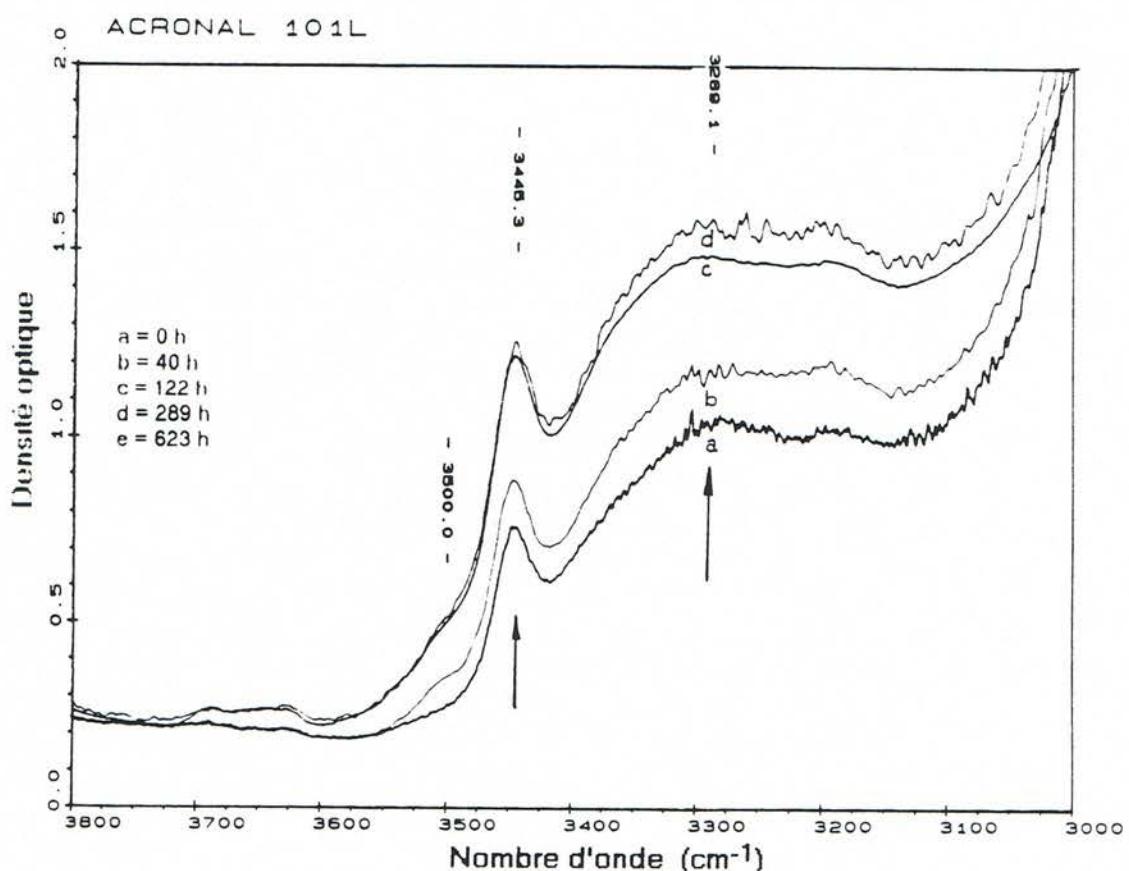


Figure 30: Evolution des spectres de l'ACRONAL 101 L, soumis à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(OH)$ .

Dans le *domaine de vibrations de valence  $\nu(C=O)$*  la bande à  $1780\text{ cm}^{-1}$  s'élargit du coté des hautes fréquences (fig.31).

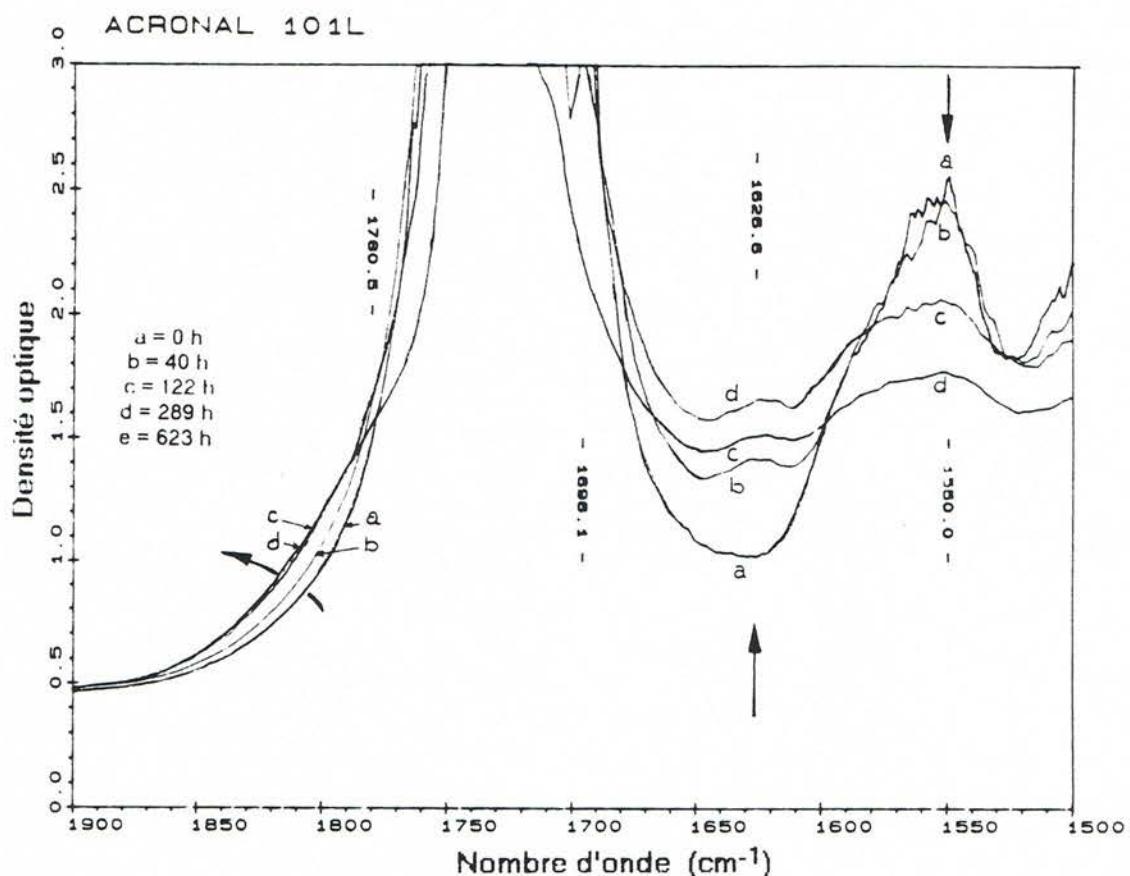


Figure 31: Evolution des spectres de l'ACRONAL 101 L, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(C=O)$ .

Par ailleurs dans le *domaine de vibrations  $\nu(C=C)$*  nous remarquons le développement d'une bande vers  $1627\text{ cm}^{-1}$  et la diminution d'une bande à  $1555\text{ cm}^{-1}$ . La similitude de l'évolution de ces spectres et des spectres obtenus au vieillissement thermo-oxydatif nous permet de conclure à une oxydation accompagnée de la disparition d'un contaminant.

## II -3-2-7 SOLUCRYL 320

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH (4000-3000cm<sup>-1</sup>) nous remarquons une augmentation des bandes d'absorption  $\Delta D_{\text{Omax}} = 0,4$  provoquée par la réhydratation de l'adhésif (fig.32).

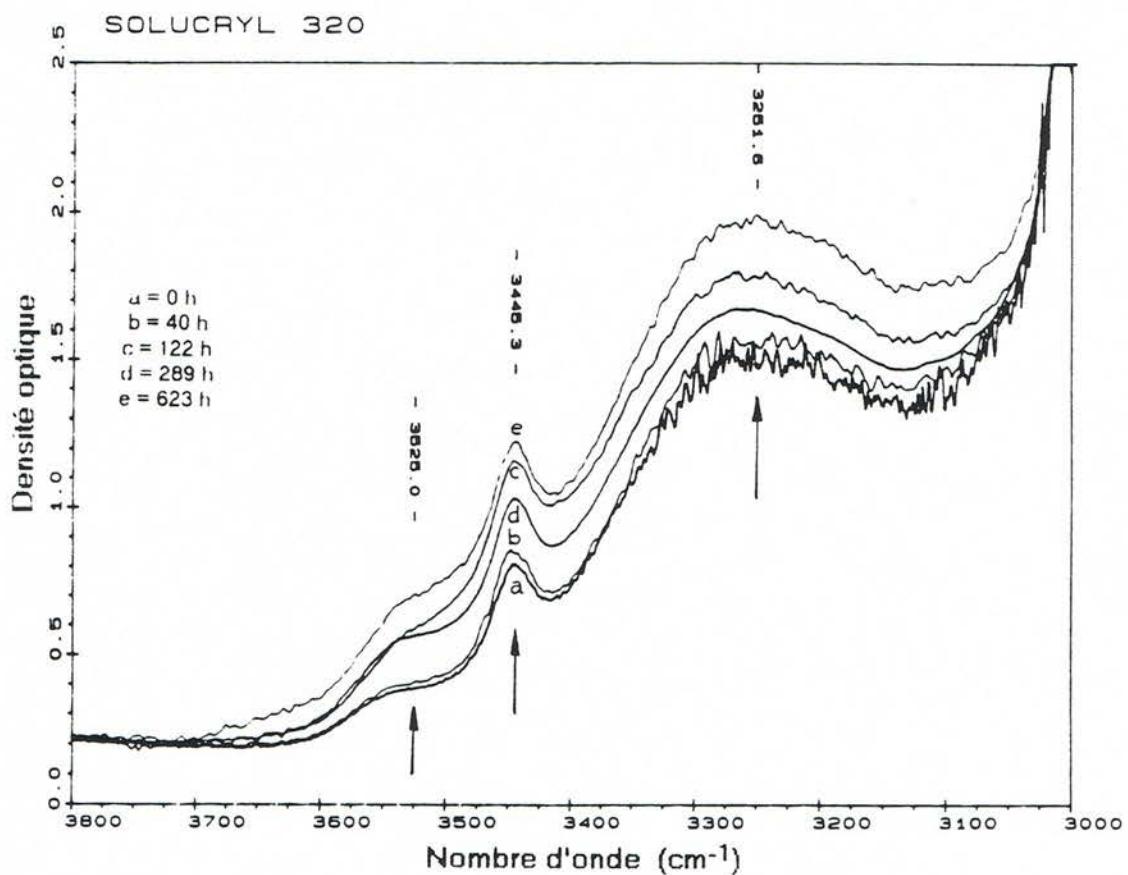


Figure 32: Evolution des spectres du SOLUCRYL 320, soumis à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Dans le *domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles*, nous relevons un élargissement de la bande des carbonyles, (fig.33).

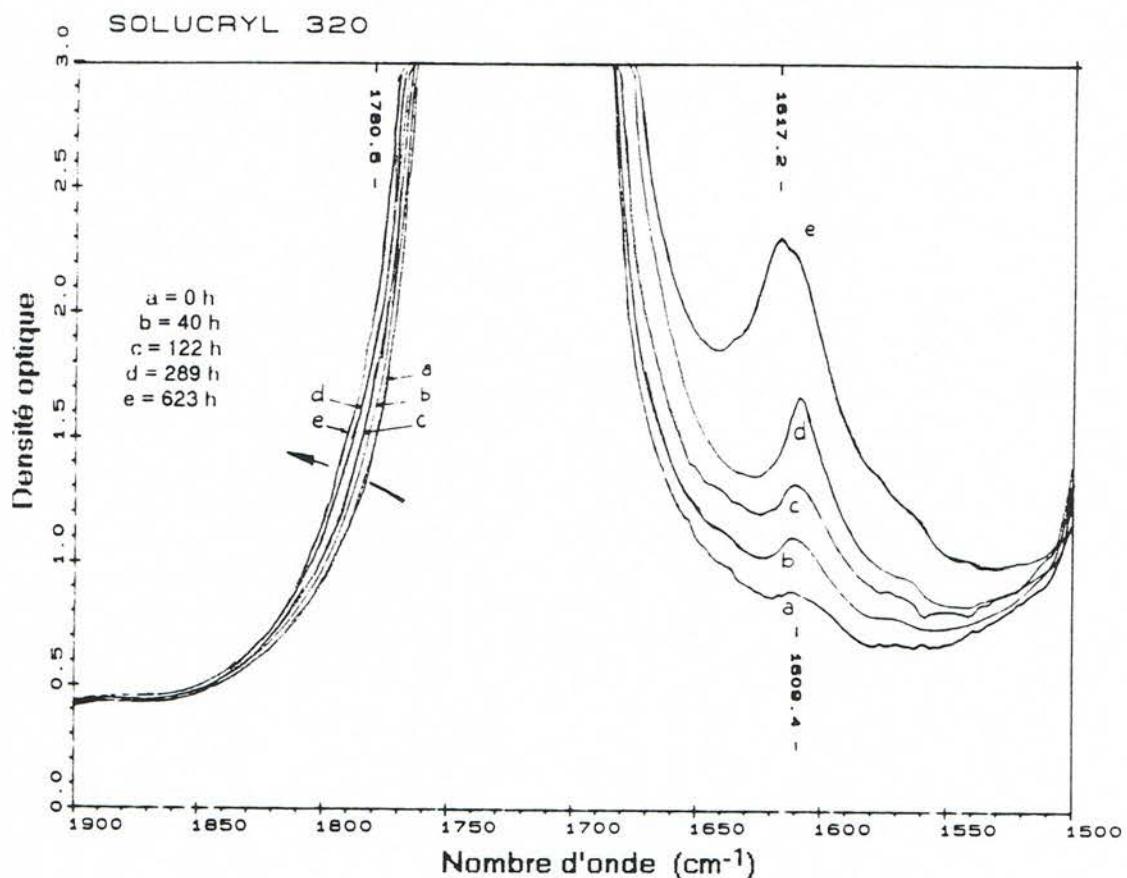


Figure 33: Evolution des spectres du SOLUCRYL 320, soumise à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(C=O)$ .

Par ailleurs dans le *domaine de vibrations  $\nu(C=O)$*  l'apparition d'une bande dont le maximum glisse progressivement de  $1609\text{cm}^{-1}$  à  $1617\text{ cm}^{-1}$  doit être interprété par l'évolution d'un additif non identifié.

### II -3-2-8 UCECRYL FC 88

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ( $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ ) nous remarquons une croissance des bandes d'absorption  $\Delta\text{DO}_{\text{max}} = 0,14$ , (fig.34).

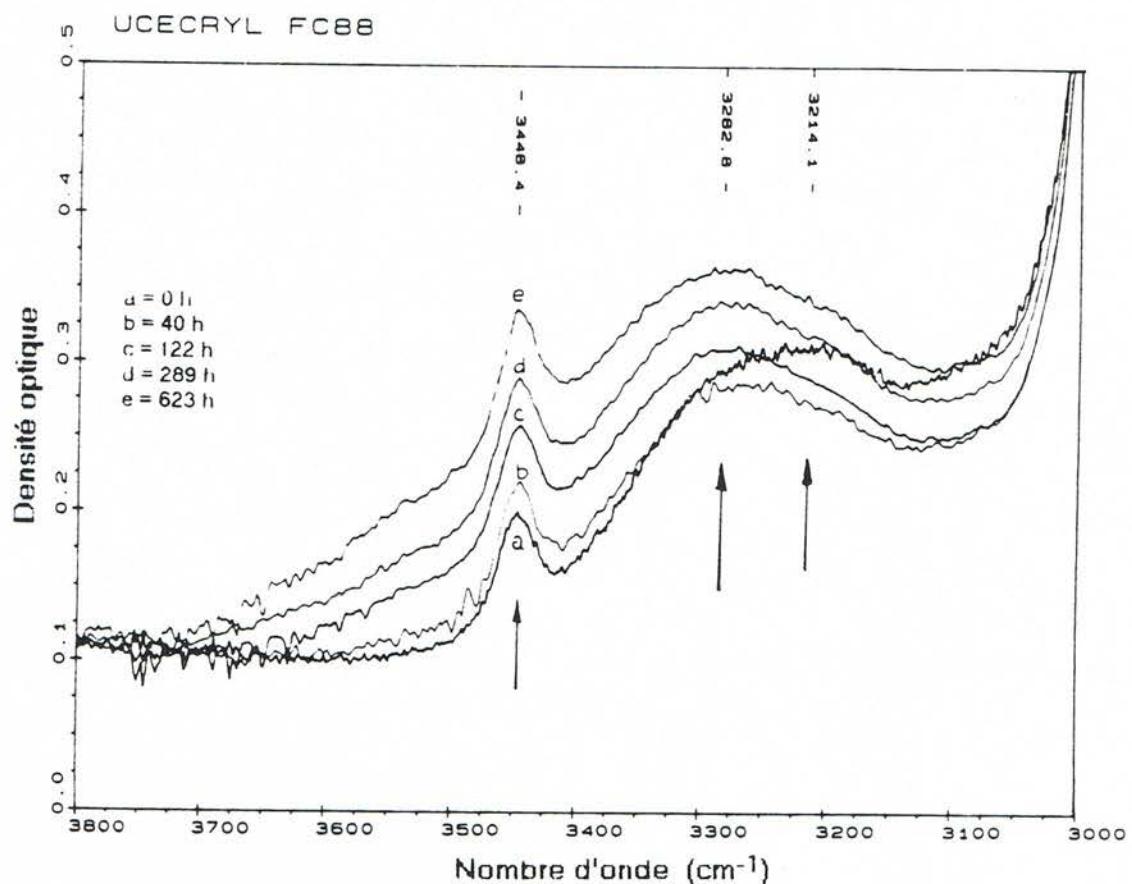


Figure 34: Evolution des spectres de l'UCECRYL FC 88, soumis à un vieillissement hydrolytique, dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$ .

Dans le domaine de vibrations de valence des groupements carbonyles aucun changement n'apparaît. L'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH ne semble pas liée à une oxydation mais à une réhydratation de l'adhésif.

## II-4 INTERPRETATION DES RESULTATS

### II-4-1 Vieillissement thermo-oxydatif.

Les variations de la densité optique s'inscrivent dans des amplitudes de l'ordre du 1/100 et moins pour les spectres obtenus en vieillissement thermo-oxydatif. Ces variations sont donc très faibles et montrent que *l'évolution chimique de ces adhésifs reste très limitée dans les conditions expérimentales du vieillissement thermo-oxydatif à 60°C pendant les 4500 heures*. Pour l'ensemble des produits, l'évolution des bandes est la même dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$  sauf pour l'ACRONAL 101 L. Dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{C=O})$  et  $\nu(\text{C=C})$  seuls les spectres des ACRONALS V 205 et 101L présentent quelques différences notables. Pour ces deux PSA l'élargissement de petite amplitude de la bande d'absorption à  $1780 \text{ cm}^{-1}$  qui se manifeste du côté des hautes fréquences traduit une oxydation de très faible intensité.

### II-4-2 Vieillissement hydrolytique

Quand aux spectres obtenus à partir du vieillissement hydrolytique, l'amplitude des densités optiques est plus importante. Elle est de l'ordre du 1/10. L'évolution de ces bandes n'est pas négligeable d'autant plus que le temps de vieillissement est plus court (650 heures) que précédemment. Notons que l'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$  pour l'ensemble des PSA ne s'accompagne pas sauf pour la MOWILITH DM 45 et l'ACRONAL 101 L d'un élargissement de la bande  $\nu(\text{C=O})$ . Cette observation nous laisse penser que l'augmentation des bandes d'absorption dans le domaine de vibrations  $\nu(\text{OH})$  est liée à une **hydratation du produit** plutôt qu'à un événement chimique. Seules les évolutions des spectres de la MOWILITH DM 45, de l'ACRONAL 101 L et du SOLUCRYL 320 dans les deux domaines suggèrent l'intervention d'une oxydation limitée. Dans aucun des PSA soumis au vieillissement hydrolytique nous n'avons pu déceler un mécanisme d'hydrolyse.

La différence entre les variations de la densité optique ( $\Delta\text{DO}$ ) des spectres obtenus en vieillissement thermo-oxydatif ( $0,007 < \Delta\text{DO} < 0,06$ ) et les  $\Delta\text{DO}$  des spectres obtenus en vieillissement hydrolytique ( $0,05 < \Delta\text{DO} < 0,5$ ) signifie que ce dernier est plus "agressif" que le vieillissement thermo-oxydatif.

D'après les résultats, la tenue de ces PSA aux vieillissements varie d'un produit à l'autre. Nous notons que les PSA non protégés contre l'oxydation finissent par s'oxyder. La disparition des anti-oxydants de certains produits durant les vieillissements thermo-oxydatif et hydrolytique est probablement à l'origine de leur altération. Dans le tableau suivant nous proposons un classement des produits en fonction de leur *resistance à l'oxydation et à l'hydrolyse*. Tableau 4.

Tableau 4: Classement des adhésifs en fonction de leur résistance chimique

	V.THERMO OXYDATIF	V.HYDROLYTIQUE	TENUE AUX VIEIL.
<b>MOWILITH 491</b>	Déshydratation	Hydratation	Bonne
<b>MOWILITH DM 56</b>	Déshydratation	Hydratation	Bonne
<b>MOWILITH DM 45</b>	Déshydratation	Hydratation/Oxydation	Moyenne
<b>ACRONAL V 205</b>	Oxydation		
<b>ACRONAL 85 D</b>		Hydratation	
<b>ACRONAL 101 L</b>	Oxydation	Hydratation/Oxydation	Mauvaise
<b>SOLUCRYL 320</b>		Hydratation/Oxydation	
<b>UCECRYL FC 88</b>		Hydratation	

### III - SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DE SURFACE DES ADHESIFS PENDANT LE VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF

#### III-1 ANGLES DE CONTACT.

Dans le cadre de cette étude, les 8 adhésifs sont soumis à un vieillissement thermo-oxydatif de 4300 heures. Nous allons mesurer régulièrement sur les échantillons les angles de contact que font trois liquides de référence. La variation de l'angle de contact d'un même liquide au cours du vieillissement permet de mettre en évidence l'évolution des propriétés de surface des adhésifs, [8].

##### III-1-1 Liquides utilisés.

Le choix s'est porté sur trois liquides. Un liquide fortement polaire; l'eau, un liquide très peu polaire; le diiodométhane, un liquide apolaire; l'α-bromonaphtalène. Ils sont caractérisés par leurs composantes polaire et dispersive. En partant de la théorie "des forces attractives à l'interface" FM FOWKES [10] et [12] a calculé les composantes polaire et dispersive des liquides suivants:

###### EAU

$$\gamma_1 = 72,8 \text{ mJ/m}^2 *$$

$$\gamma_1^d = 21,8 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^p = 51 \text{ mJ/m}^2$$

###### DIIODOMETHANE

$$\gamma_1 = 50,8 \text{ mJ/m}^2 *$$

$$\gamma_1^d = 49,5 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^p \approx 1,3 \text{ mJ/m}^2$$

###### α-BROMONAPHTALENE ou BROMO-1-NAPHTALENE...

$$\gamma_1 = 44,6 \text{ mJ/m}^2 *$$

$$\gamma_1^d = 47 \pm 7 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^p \approx 0 \text{ mJ/m}^2$$

\* La valeur de tension superficielle ( $\gamma_1$ ) de chaque produit est obtenue à 20°C.

Avant d'aborder la phase expérimentale proprement dite nous avons vérifié les valeurs de la tension superficielle des trois liquides de référence retenus à l'aide d'un tensiomètre DOGNON ABRIBAT (annexe B). Les valeurs sont obtenues à partir de la moyenne des résultats de deux mesures faites à  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  et une humidité de  $53\% \pm 2\%$ .

EAU

$$\gamma_1 = 68,5 \text{ mJ/m}^2 \pm 0,1$$

DIIODOMETHANE

$$\gamma_1 = 52,7 \text{ mJ/m}^2$$

$\alpha$ -BROMONAPHTALENE

$$\gamma_1 = 44,2 \text{ mJ/m}^2$$

Les valeurs expérimentales obtenues sont différentes des valeurs trouvées dans la littérature. Ces variations de tension superficielle peuvent être dues à la pureté des produits et aux conditions expérimentales de température et de l'humidité et au soin du mode opératoire. Les caractéristiques du diiodométhane et de l' $\alpha$ -bromonaphtalène sont mentionnées en annexe B.

### III-1-2 Mode opératoire

La mesure de la mouillabilité d'un solide exige la réalisation d'une surface plane sur laquelle va être déposée la goutte de liquide.

### III-1-2-1 Préparation des surfaces

Les surfaces sont obtenues par le séchage de l'adhésif, à 20 °C et 55% d'humidité relative, coulé dans une petite cavité aménagée sur une plaquette de PMMA, (fig.35).

### Photo manquante

Figure 35: Photo des éprouvettes permettant la mesure de l'angle de contact entre adhésif et liquide.

### III-1-2-2 Mesure des angles de contact

Les angles de contact sont mesurés à l'aide d'un "CONTACT ANGLE METER" (annexe B). Avant de prendre la mesure de l'angle de contact nous devons attendre que l'équilibre entre la goutte et le solide s'établisse. Le temps varie avec les matériaux en contact et il est indispensable de le déterminer afin que les mesures soient effectuées toujours dans les mêmes conditions. Les erreurs qui sont à l'origine de la dispersion des points sont liées à la précision de la lecture des angles, à la variation de la température entre 2 séries de mesures et aux imperfections de la surface de l'échantillon. Ces erreurs sont difficiles à évaluer. Pour les limiter, les mesures la valeur de l'angle de contact sont obtenues en moyennant 6 mesures dont l'écart entre 2 valeurs d'angle ne doit pas dépasser  $\pm 2^\circ$ . Chaque série correspond à une séance de mesure et à un temps de vieillissement des adhésifs. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 5, 6, 7.

Tableau 5: Evolution de l'angle de contact (\*) entre les adhésifs et l'eau pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

SERIES	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TEMPS (heures)	0	111	279	447	639	807	975	1143	1335	2055	2871	3711	4239
MOWILITH 491	73	70	58	65	70	82	74	75	73	85	90	81	89
MOWILITH DM 56	100	99	103	106	105	107	103	104	102	108	105	98	108
MOWILITH DM 45	104	102	105	100	101	101	102	98	100	102	101	97	98
ACRONAL V 205	100	104	103	108	102	104	106	105	96	105	104	96	90
ACRONAL 85 D	100	105	104	102	104	105	108	105	108	98	100	98	75
ACRONAL 101 L	106	112	106	96	97	107	107	80	107	106	106	104	82
SOLUCRYL 320	100	93	90	71	86	89	93	76	90	96	89	89	90
UCECRYL FC 88	99	97	96	84	75	69	74	66	83	87	93	71	72

Tableau 6: Evolution de l'angle de contact (\*) entre les adhésifs et le diiodométhane pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

SERIES	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TEMPS (heures)	0	111	279	447	639	807	975	1143	1335	2055	2871	3711	4239
MOWILITH 491	90	88	88	88	90	84	89	85	79	72	74	76	74
MOWILITH DM 56	45	45	46	45	43	46	40	43	46	42	39	38	41
MOWILITH DM 45	88	47	66	72	74	66	72	75	70	62	61	59	57
ACRONAL V 205	90	89	96	88	79	86	90	86	79	87	70	69	76
ACRONAL 85 D	89	75	85	81	88	74	76	81	76	86	73	66	76
ACRONAL 101 L	81	84	88	62	65	76	75	62	76	79	67	66	75
SOLUCRYL 320	67	77	63	56	54	53	57	55	54	53	48	47	53
UCECRYL FC 88	81	83	90	73	61	88	62	63	65	58	63	56	52

Tableau 7: Evolution de l'angle de contact ( $^\circ$ ) entre les adhésifs et l'  $\alpha$  bromonaphtalène pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

SERIES	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TEMPS (heures)	0	111	279	447	639	807	975	1143	1335	1479	2056	2871	4239
MOWILITH 491	56	55	60	62	64	62	58	66	73	66	65	64	64
MOWILITH DM 56	42	43	47	51	45	44	49	53	48	44	48	45	37
MOWILITH DM 45	50	48	54	55	54	52	55	55	58	52	50	53	42
ACRONAL V 205	54	52	53	57	59	56	59	55	57	54	53	55	44
ACRONAL 85 D	55	53	53	54	56	51	55	55	52	52	50	50	47
ACRONAL 101 L	49	52	51	53	53	54	54	56	54	45	49	52	45
SOLUCRYL 320	59	50	53	50	53	46	45	55	56	51	51	54	47
UOCRYL FC 88	55	52	65	63	62	65	64	60	65	61	60	60	52

Afin d'exploiter au mieux ces résultats nous avons tracé les courbes moyennes de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de vieillissement pour chaque adhésif avec chaque liquide de référence. Pour illustrer cette méthode nous proposons les courbes obtenues pour la MOWILITH DM 45 (fig.36) et pour l'ACRONAL V 205. (fig.37).

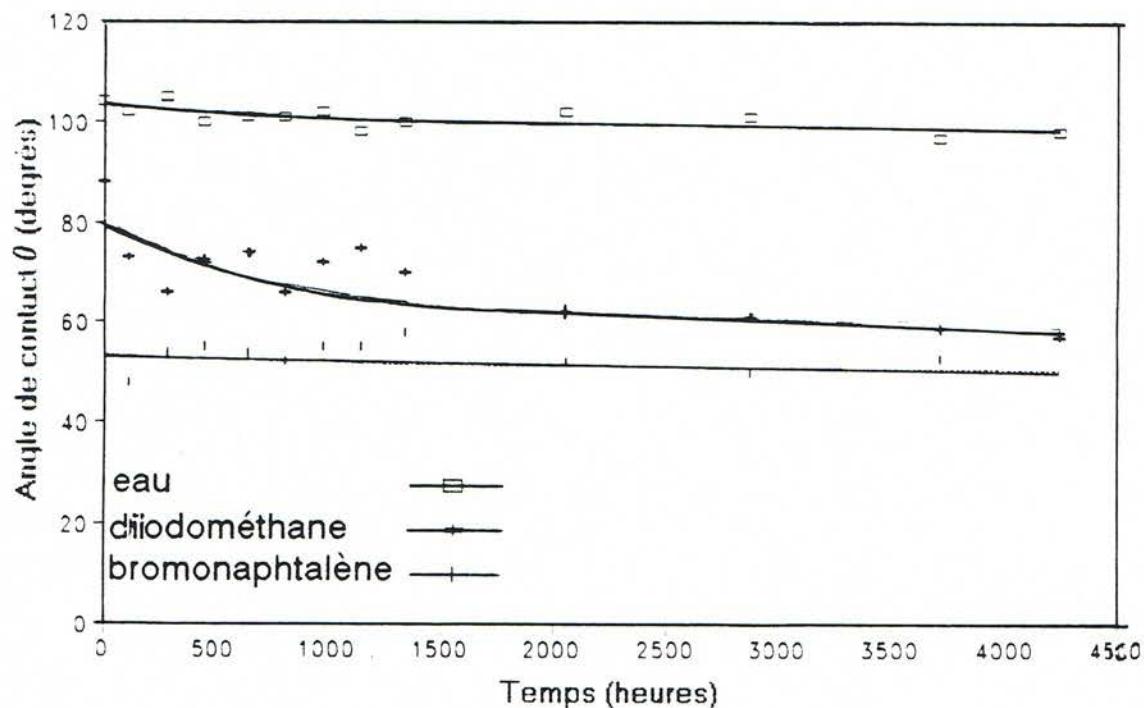


Figure 36: MOWILITH DM 45 variation des angles de contact en fonction du temps de vieillissement thermo-oxydatif.

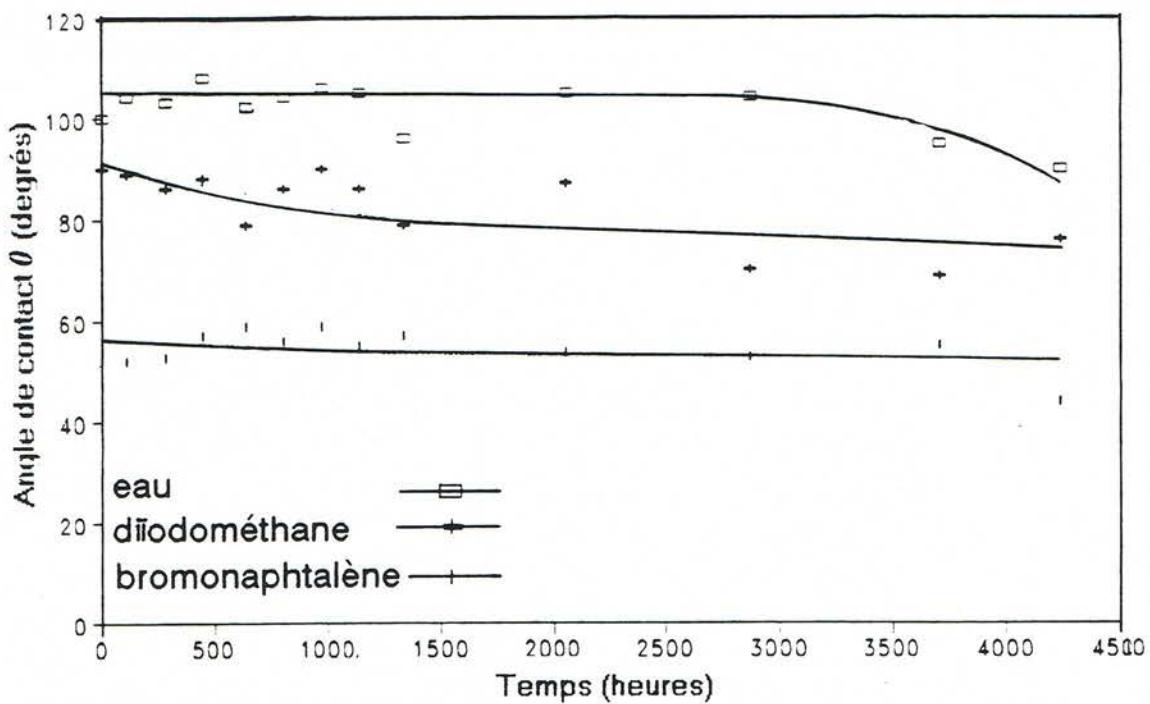


Figure 37: ACRONAL V 205 variation des angles de contact en fonction du temps de vieillissement thermo-oxydatif.

### III-1-3 Analyse des résultats

Nous allons analyser les résultats à partir de la formule générale:

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^d)^{1/2} \cdot [(\gamma_1^d)^{1/2} / \gamma_1] + 2(\gamma_s^p)^{1/2} \cdot [(\gamma_1^p)^{1/2} / \gamma_1] - 1 \quad [1]$$

dans les différents cas rencontrés.

#### III-1-3-1 Variation des angles de contact de l'eau durant le vieillissement thermo-oxydatif

*L'eau est un liquide polaire* Nous supposons que les PSA présentent également une légère polarité en surface. D'après la relation générale [1] si

$$A = (\gamma_1^d)^{1/2} / \gamma_1$$

$$B = (\gamma_1^p)^{1/2} / \gamma_1$$

nous écrivons:

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^d)^{1/2} \cdot A + 2(\gamma_s^p)^{1/2} \cdot B - 1$$

l'angle de contact ( $\theta$ ) est fonction de  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^P$  car les coefficients A et B sont constants.

Comme  $B > A$  l'angle de contact est plus sensible à une variation de la composante polaire du solide. D'après les modalités expérimentales et la dispersion des points, on évalue l'erreur de la mesure des angles de contact à  $\pm 2,5^\circ$ .

a) Petites variations de l'angle de contact de l'eau. (<5°)

Les variations de  $\theta$  sont faibles pour les MOWILITHS DM 56, DM 45 et le SOLUCRYL 320 (fig.38). Ces trois PSA ne présentent apparemment pas de modification significative de la polarité en surface.

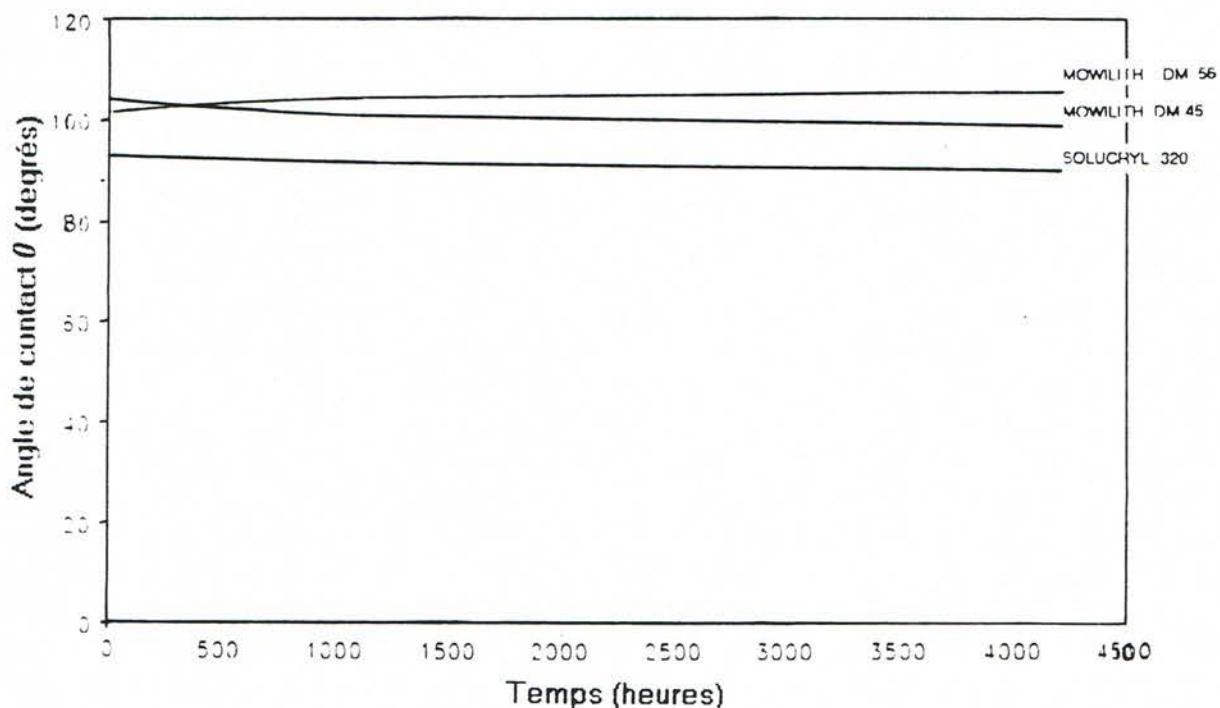


Figure 38: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  de l'eau sur les MOWILITH DM 56, DM 45, et le SOLUCRYL 320 durant le vieillissement thermo-oxydatif.

b) Diminution de  $\theta$  de l'eau

Les variations de  $\theta$  sont supérieures à 10°. Pour les ACRONALS V 205 et 85 D l'angle de contact est constant pendant un temps de vieillissement supérieur à 2000 heures puis diminue lentement (fig.39). L'augmentation de la polarité des deux adhésifs est probablement à l'origine du meilleur étalement de l'eau. Pour l'ACRONAL 101 L, le phénomène est moins évident car la dispersion des points est plus grande.

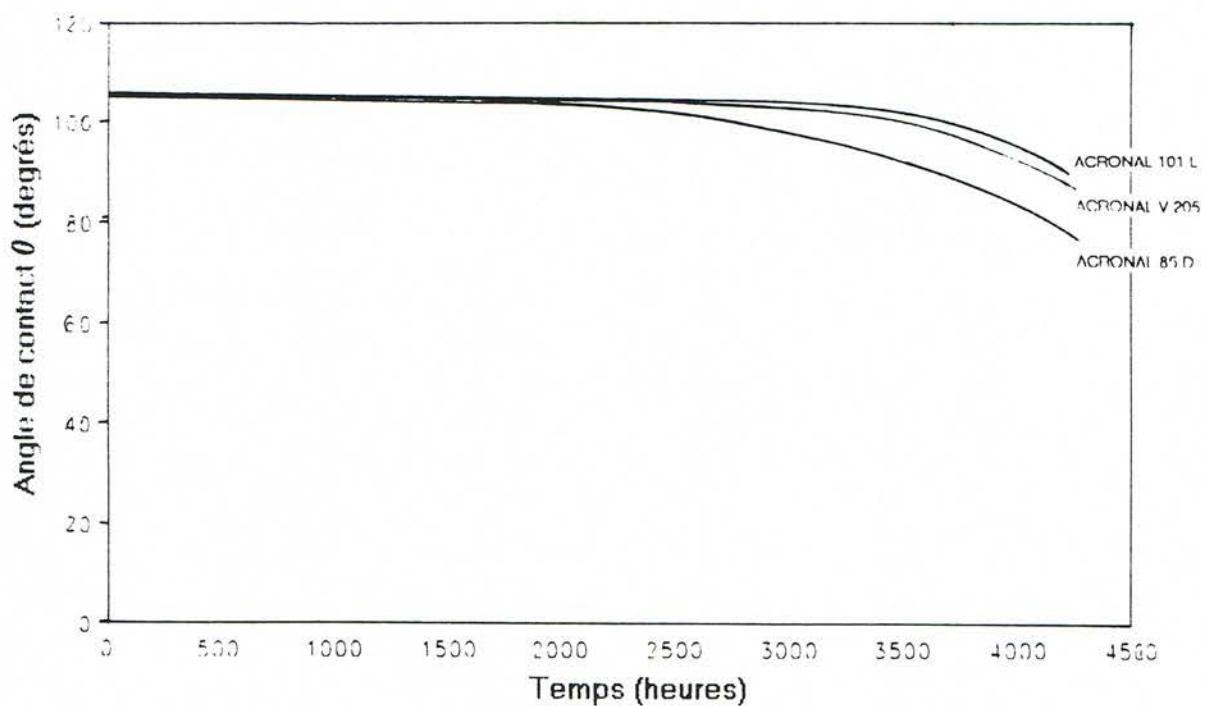


Figure 39: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  de l'eau sur les ACRONALS V 205, 85 D et 101 L durant le vieillissement thermo-oxydatif.

c) Augmentation de  $\theta$

Seule la MOWILITH 491 présente une augmentation de l'angle de contact (fig.40). La diminution de la mouillabilité doit être provoquée probablement par une augmentation des forces dispersives de la surface. Il est difficile d'identifier l'origine de ce phénomène.

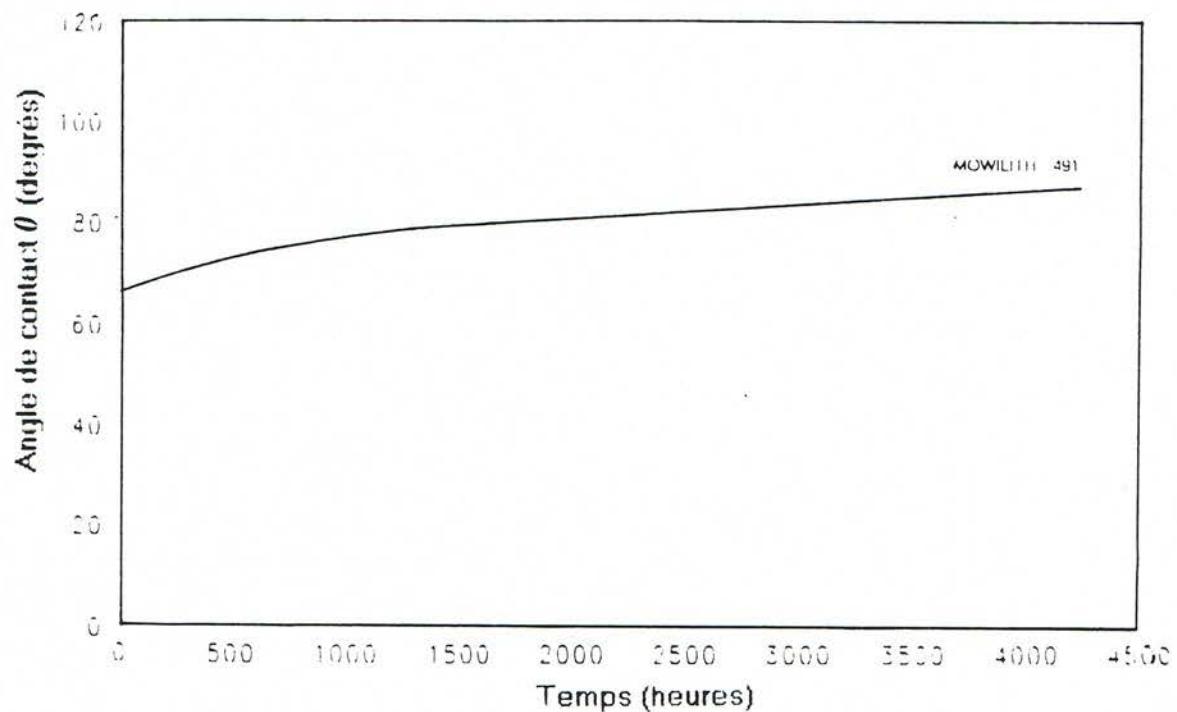


Figure 40: Courbe moyenne des variations de  $\theta$  de l'eau sur la MOWILITH 491 durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Les résultats obtenus pour l'UCECRYL FC 88 ne sont pas à priori exploitables car la dispersion des points est trop importante.

### III-1-3-2 Variation des angles de contact du diiodométhane durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Le diiodométhane est considéré comme un liquide très peu polaire. Dans l'expression du  $\cos \theta$  comme  $(\gamma_s^d)^{1/2} \cdot A \gg (\gamma_s P)^{1/2} \cdot B$  la composante polaire peut-être négligée. La relation [1] devient:

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^d)^{1/2} \cdot A - 1$$

Dans cette expression la variation de  $\theta$  dépend essentiellement de la composante dispersive du solide.

#### a) Petites variations de $\theta$ du diiodométhane

La variation de  $\theta$  est faible pour la MOWILITH DM 56 (fig. 41). Elle ne caractérise pas de changement notable de la mouillabilité de la surface.

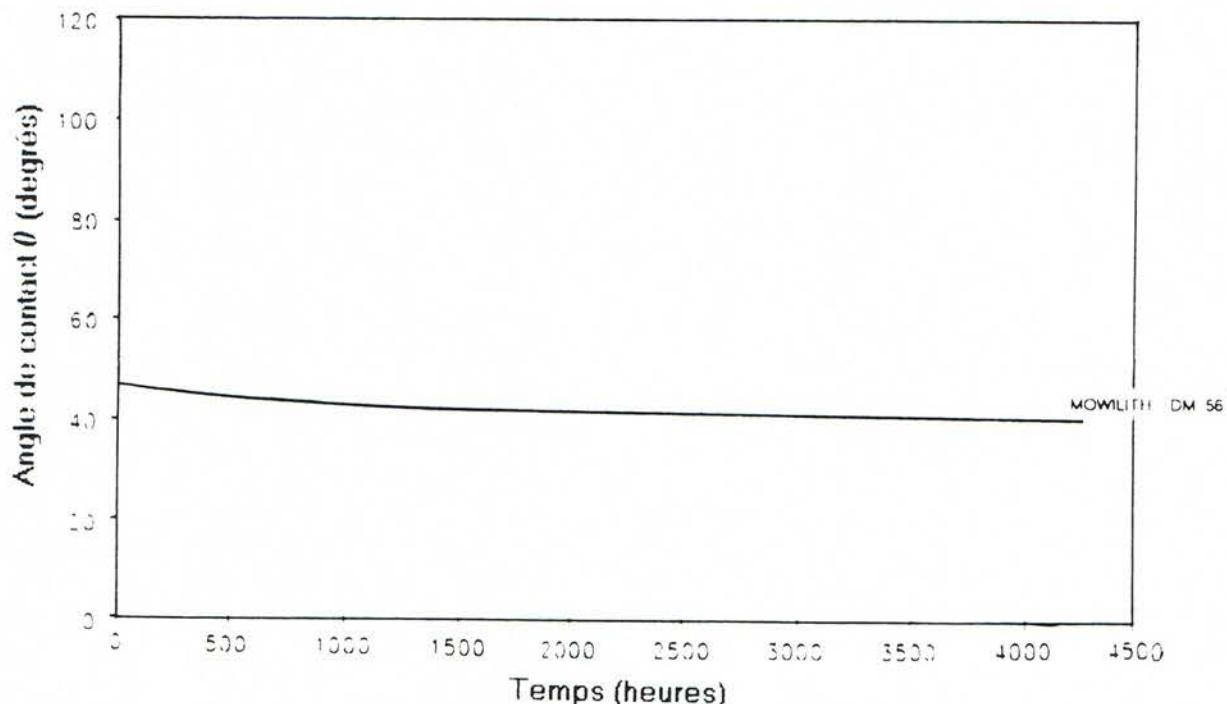


Figure 41: Courbe moyenne des variations de  $\theta$  du diiodométhane sur la MOWILITH DM 56, durant le vieillissement thermo-oxydatif.

b) Diminution de  $\theta$  du diiodométhane

Les angles de contact des MOWILITHS 491, DM 45, des ACRONALS V 205, 85 D du SOLUCRYL 320 et de l'UCECRYL FC 88 diminuent progressivement durant le vieillissement thermo-oxydatif (fig.42). Ces courbes présentent un point d'inflexion entre 1000 et 1500 heures. Cette meilleure mouillabilité souligne une modification en surface des interactions dispersives des PSA.

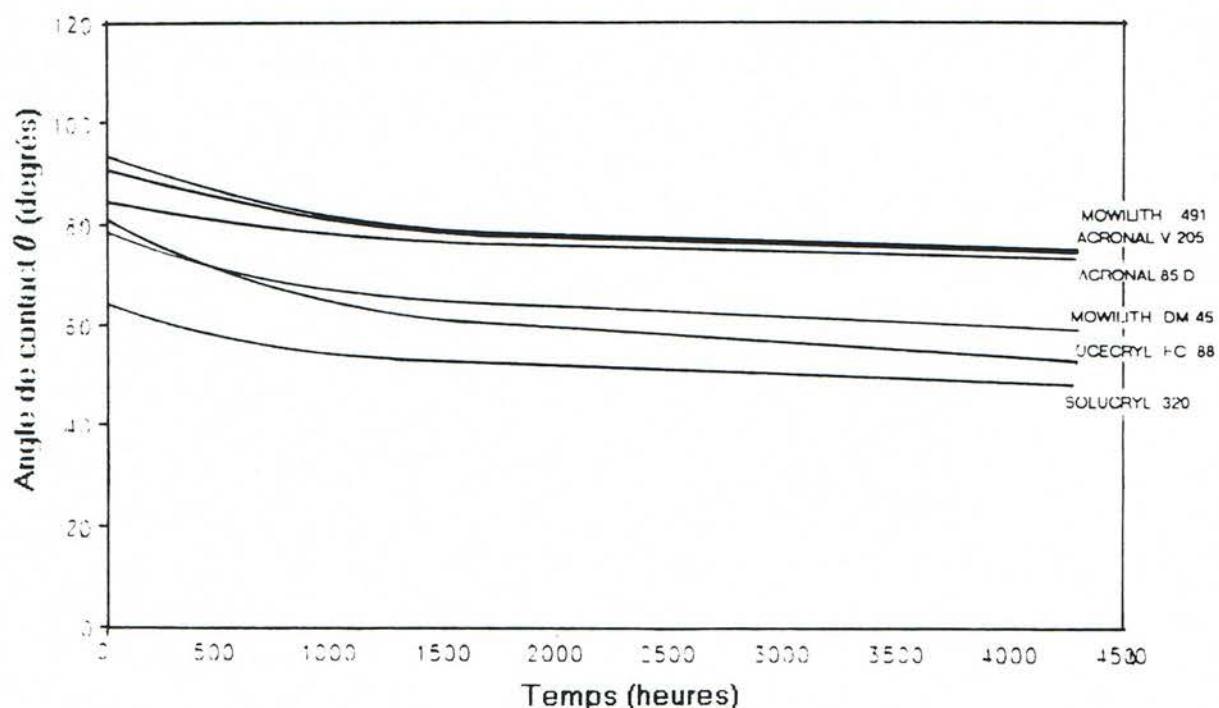


Figure 42: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  du diiodométhane sur les MOWILITHS 491, DM 45, les ACRONALS V 205, 85 D le SOLUCRYL 320, et l'UCECRYL FC 88 durant le vieillissement thermo-oxydatif

Pour l'ACRONAL 101 L la dispersion des points de la courbe rend l'interprétation de la courbe hasardeuse.

### III-1-3-3 Variation des angles de contact du Bromo-1 naphtalène durant le vieillissement thermo-oxydatif

Le bromo 1 naphtalène est un liquide apolaire. Dans l'expression [1] du  $\cos \theta$  les termes  $2(\gamma_s P)^{1/2} (\gamma_1 P)^{1/2} / \gamma_1 = 0$  et  $\gamma_1^d = \gamma_1$  ce qui entraîne :

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^d)^{1/2} / (\gamma_1)^{1/2} - 1$$

La variation de l'angle de contact ne dépend que de la composante dispersive du solide. Dans l'ensemble les variations de  $\theta$  sont plus faibles, mais elles varient dans le même sens.

#### a) Petites variations de $\theta$ du bromo-1 naphtalène (< 3°)

Les MOWILITHS DM 56, DM 45 et le SOLUCRYL 320 présentent une très faible variation de  $\theta$  (fig. 43). Il est difficile d'observer à travers ces petites variations de  $\theta$  une quelconque modification des interactions de surface.

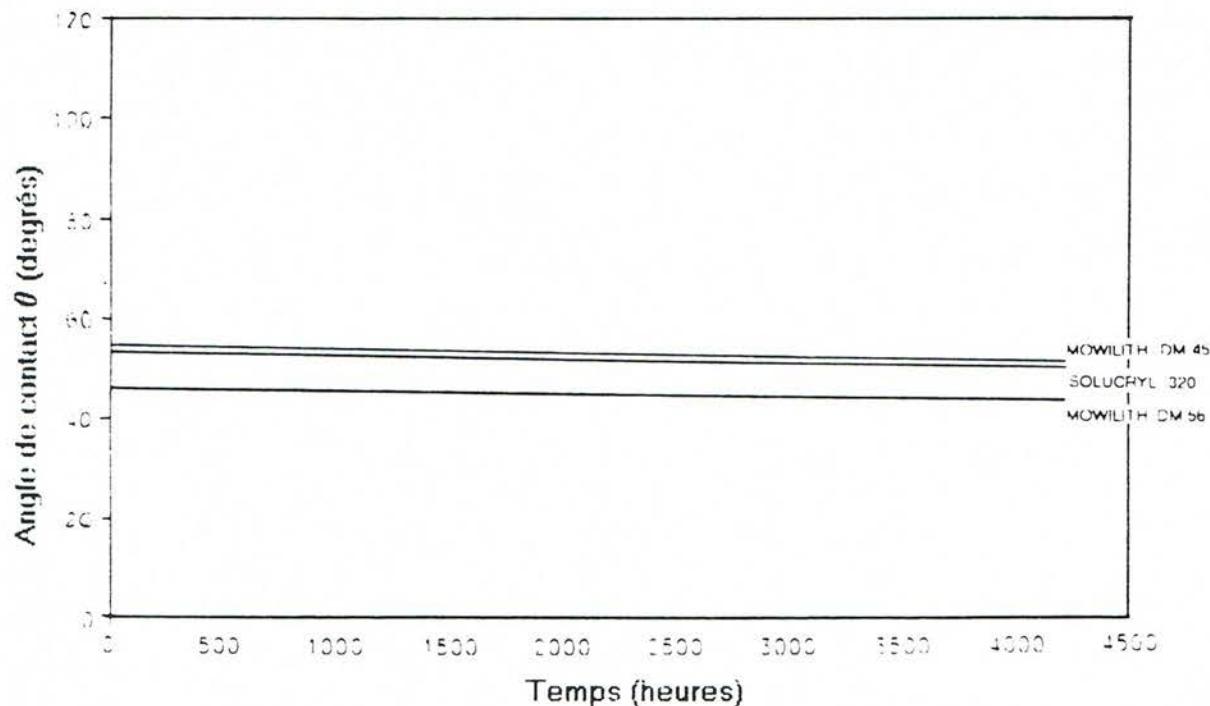


Figure 43: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  du bromo-1 naphtalène sur les MOWILITHS DM 56, DM 45 et le SOLUCRYL 320 durant le vieillissement thermo-oxydatif.

b) Diminution de  $\theta$  du bromo-1 naphtalène.

Les ACRONALS V 205, 85 D et 101 L ont des angles de contact qui diminuent progressivement pendant le vieillissement thermo-oxydatif (fig.44). Cette augmentation de la mouillabilité est significative et souligne une modification des interactions dispersives de la surface.

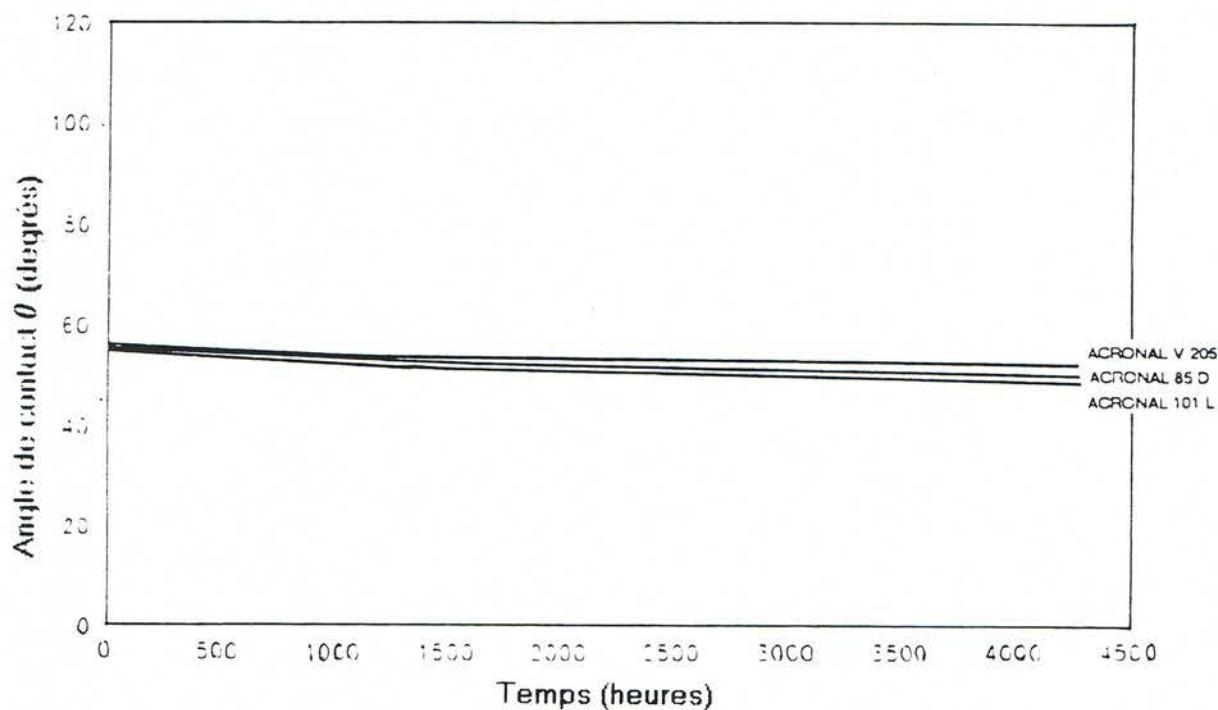


Figure 44: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  du bromo-1 naphtalène sur les ACRONALS V 205, 85 D et 101 L durant le vieillissement thermo-oxydatif.

c) Augmentation de  $\theta$  du bromo-1 naphtalène

Sur la MOWILITH 491 et l'UCECRYL FC 88 nous observons une augmentation de l'angle de contact  $\theta$ , (fig.45) La diminution de la mouillabilité est difficile à interpréter.

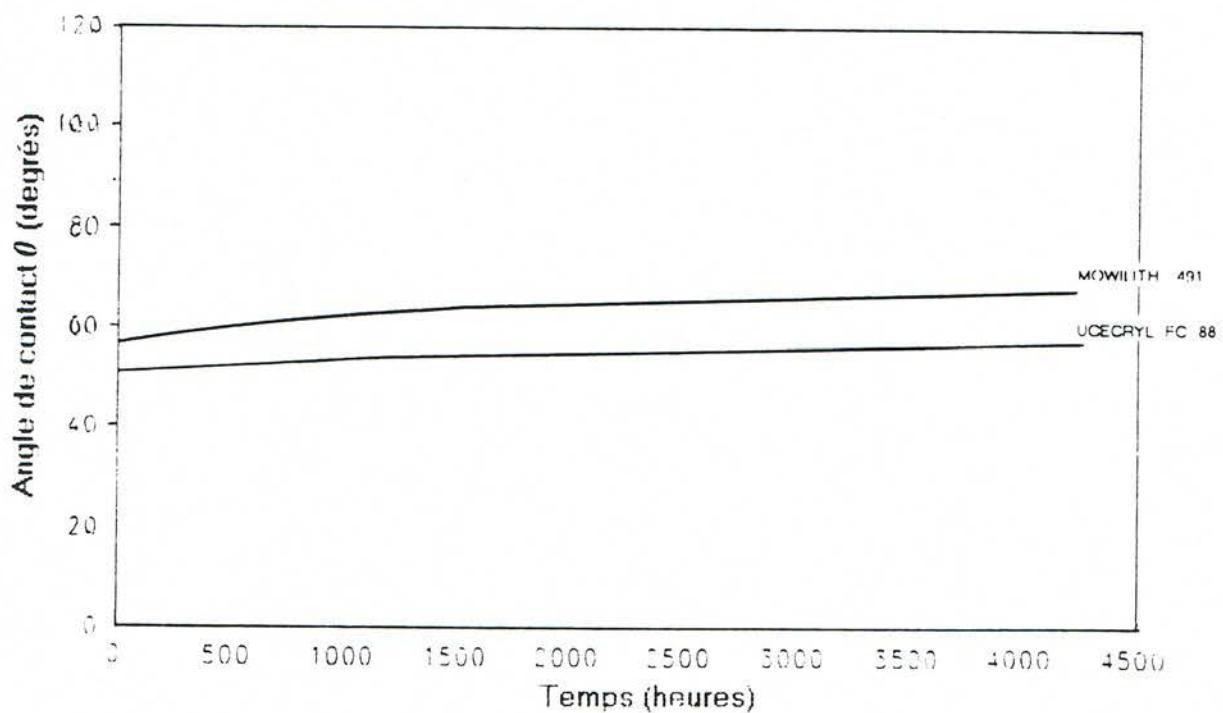


Figure 45: Courbes moyennes des variations de  $\theta$  du bromo-1 naphtalène sur la MOWILITH 491 et l'UCECRYL FC 88 durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Le tableau 8 nous permet d'avoir une vue d'ensemble de l'évolution de la mouillabilité de chaque PSA étudiés durant le vieillissement

Tableau 8: Evolution de la mouillabilité des 8 PSA

	EAU	DIIODOMETHANE	$\alpha$ BROMONAPHTALENE
MOWILITH 491	$\theta \nearrow$ MOUILLABILITE (-)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \nearrow$ MOUILLABILITE (-)
MOWILITH DM 56	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)
MOWILITH DM 45	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)
ACRONAL V 205	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)
ACRONAL 85 D	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)
ACRONAL 101 L	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)
SOLUCRYL 320	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \text{ ct}$ MOUILLABILITE (-)
UCECRYL FC 88	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \searrow$ MOUILLABILITE (+)	$\theta \nearrow$ MOUILLABILITE (-)

### III-2 ENERGIE DE SURFACE

On accède à la mesure de l'énergie de surface indirectement. Il existe une méthodes empiriques qui permet de mesurer l'énergie de surface à partir de la mouillabilité du solide par une série de liquides en appliquant la méthode de calcul proposée par OWENS et WENDT

### III-2-1 Calcul de $\gamma_s^d$ , $\gamma_s^p$ , $\gamma_s$ (méthode OWENS et WENDT) [11]

En combinant les équations :

$$W_A = \gamma_s + \gamma_1 - \gamma_{s1}$$

$$\gamma_{s1} = \gamma_s + \gamma_1 - [2(\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_1^p)^{1/2}]$$

nous obtenons une expression du travail d'adhésion entre un solide et un liquide telle que :

$$W_A = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_1^p)^{1/2}$$

Cette équation contient 2 inconnues  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^p$ .

Pour la résoudre nous utilisons les valeurs expérimentales de

$$W_A = \gamma_1 (1 + \cos \theta)$$

obtenues à partir de la mesure des angles de contact de deux liquides sur les polymères et les valeurs des composantes dispersives et polaires de ces deux liquides. Ensuite à l'aide d'un système de deux équations à deux inconnues nous pouvons calculer les valeurs de  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^p$ . En utilisant la relation:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

nous obtenons la valeur de  $\gamma_s$ .

Les valeurs de tension superficielle des liquides utilisés s'écartent des valeurs standards. En utilisant les rapports de proportionnalité entre la tension superficielle de chaque liquide standard et leurs composantes dispersive et polaire, nous pouvons réajuster les composantes dispersives et polaires des valeurs expérimentales de la tension superficielle des liquides utilisés.

EAU .

$$\gamma_1 = 68.5 \text{ mJ/m}^2 \pm 0.1$$

$$\gamma_1^d = 20.5 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^p = 48.0 \text{ mJ/m}^2$$

DIODOMETHANE

$$\gamma_1 = 52.7 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^d = 51.4 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_1^p = 1.35 \text{ mJ/m}^2$$

Les écarts de tension superficielle de l'eau et diiodométhane par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature n'a pas d'incidence sur le calcul de  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  et  $\gamma_s$  puisqu'il prend en compte les angles de contact que font ces deux liquides sur la surface des adhésifs. Par contre l'erreur sur la mesure de  $\theta$  évaluée à  $\pm 2.5^\circ$  entraîne sur le calcul de  $\gamma_s$  une erreur de  $\pm 1.5$ . Les résultats des calculs et les figures sont regroupés dans le tableau 9

Tableau 9: Valeurs de l'énergie de surface  $\gamma_s$  et de ses composantes  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  en fonction du temps au cours du vieillissement thermo-oxydatif

Vieillissement T.O Heures	0	111	279	447	639	807	975	1143	1335	2055	2871	3711	4239
<b>MOWILITH 491</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	8,75	9,34	9,43	8,90	8,48	12,24	9,26	11,19	14,00	19,46	18,94	16,59	18,81
polaire mJ/m <sup>2</sup>	20,20	21,90	21,00	26,20	22,70	11,40	19,00	16,60	15,90	6,50	4,60	9,60	5,00
$\gamma$	28,95	31,24	30,43	35,10	31,18	23,64	28,26	27,79	29,90	25,96	23,54	26,19	23,81
<b>MOWILITH DM 56</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	39,47	39,28	39,41	40,63	41,72	40,17	43,18	41,52	39,22	42,93	44,19	43,36	43,56
polaire mJ/m <sup>2</sup>	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20	0,30	0,20	0,20	0,00	0,60	0,40	0,00	0,70
$\gamma$	39,47	39,28	39,41	40,93	41,92	40,47	43,38	41,72	39,22	43,53	44,59	43,36	44,26
<b>MOWILITH DM45</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	21,56	21,23	26,25	21,58	20,46	25,63	21,86	19,43	22,86	28,47	28,98	29,66	31,18
polaire mJ/m <sup>2</sup>	1,20	0,90	0,10	1,20	1,20	0,60	0,80	2,00	1,00	0,20	0,30	0,70	0,40
$\gamma$	22,76	22,13	26,35	22,78	21,66	26,23	22,66	21,43	23,86	28,67	29,28	30,36	31,58
<b>ACRONAL V205</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	13,54	13,30	13,74	14,24	17,55	13,85	15,01	13,97	16,78	15,43	20,44	22,76	17,75
polaire mJ/m <sup>2</sup>	2,70	2,20	2,10	1,20	1,50	1,80	2,80	2,60	3,20	1,70	2,40	2,10	5,00
$\gamma$	16,24	15,50	15,84	15,44	19,05	15,65	17,81	16,57	19,98	17,13	22,84	24,86	22,75
<b>ACRONAL 85 D</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	13,87	19,38	14,39	16,39	14,81	20,01	19,16	16,76	18,16	16,18	19,94	23,94	15,85
polaire mJ/m <sup>2</sup>	3,50	1,60	1,70	1,70	2,10	1,50	1,30	1,10	2,30	3,70	2,30	4,00	13,50
$\gamma$	17,37	20,98	16,09	18,09	16,91	21,51	20,46	17,86	20,46	19,88	22,24	27,94	29,35
<b>ACRONAL101 L</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	16,88	15,87	17,02	24,49	25,66	20,03	20,66	28,96	20,03	18,06	25,73	26,09	17,29
polaire mJ/m <sup>2</sup>	0,90	0,30	0,60	0,10	0,20	0,40	0,30	0,00	0,40	0,70	0,10	0,20	8,80
$\gamma$	17,78	16,17	17,62	24,59	25,86	20,43	20,96	28,96	20,43	18,76	25,83	26,29	26,09
<b>SOLUCRYL 320</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	24,81	25,04	25,87	30,63	31,07	32,24	30,31	31,29	31,77	33,50	35,47	36,10	32,42
polaire mJ/m <sup>2</sup>	0,80	2,20	2,80	1,70	2,90	1,90	1,30	1,60	1,80	0,50	1,50	1,40	1,70
$\gamma$	25,61	27,24	28,67	32,33	33,97	34,14	31,61	32,89	33,57	34,00	36,97	37,50	34,12
<b>UCECRYL FC 88</b>													
dispersive mJ/m <sup>2</sup>	16,02	14,66	15,09	18,73	24,81	19,70	24,04	22,29	21,63	28,64	26,35	27,94	29,97
polaire mJ/m <sup>2</sup>	2,60	3,50	3,70	7,20	9,20	15,00	10,00	15,40	13,30	3,10	1,90	10,00	8,70
$\gamma$	18,62	18,16	18,79	25,93	34,01	34,70	34,04	37,69	34,93	31,74	28,25	37,94	38,67

### III-2-2 Analyse des résultats

#### III-2-2-1 Energie de surface $\gamma_s$

De par la variété des PSA étudiés, nous sommes tentés de penser que les écarts entre les valeurs de l'énergie de surface de chaque produit pourraient caractériser la nature et la complexité de chacun de ces adhésifs. Nous pouvons les classer selon les valeurs de  $\gamma_s$  avant le vieillissement, tableau 13.

Tableau 13: Classement des énergies de surface des 8 PSA.

ENERGIE DE SURFACE		
FAIBLE	MOYENNE	ELEVEE
ACRONAL V 205		SOLUCRYL 320
ACRONAL 85 D	MOWILITH DM 45	MOWILITH 491
ACRONAL 101 L	UCECRYL FC 88	MOWILITH DM 56

A partir des mesures effectuées durant le vieillissement nous avons calculé les coefficients de corrélation linéaire de manière à évaluer la dispersion des points, tableau 11.

Tableau 11: Valeurs des énergies de surface  $\gamma_s$  des adhésifs pendant le vieillissement thermo-oxydatif et calcul des coefficients de corrélation linéaire ( $r$ )

Vieillissement T.O Heures	0	111	279	447	639	807	975	1143	1335	2055	2871	3711	4239	$r$
énergie de surface en mJ/m <sup>2</sup>														
MOWILITH 491	28,95	31,24	30,43	35,10	31,18	23,64	28,26	27,79	29,9	25,96	23,54	26,19	23,81	0,86
MOWILITH DM 56	39,47	39,28	39,41	40,93	41,92	40,47	43,38	41,72	39,22	43,53	44,59	43,36	44,26	0,79
MOWILITH DM 45	22,76	22,13	26,35	22,78	21,66	26,23	22,66	21,43	23,86	26,67	29,28	30,36	31,58	0,82
ACRONAL V 205	16,24	15,50	15,84	15,44	19,05	15,65	17,81	16,57	19,98	17,13	23,84	24,86	22,75	0,82
ACRONAL 85 D	17,37	20,98	16,09	18,09	16,91	21,51	20,46	17,86	20,46	16,88	22,24	27,94	29,35	0,84
ACRONAL 101 L	17,78	16,17	17,62	24,59	26,86	20,43	20,96	28,96	20,43	18,76	25,83	26,29	26,09	0,54
SOLUCRYL 320	26,61	27,24	28,67	32,33	33,97	34,14	31,61	32,89	33,57	34,00	36,97	37,50	34,12	0,73
UCECRYL FC 88	18,62	18,16	18,79	25,93	34,01	34,70	34,04	37,69	34,93	31,74	28,25	37,94	38,67	0,63

Ensuite nous avons tracé les droites de régression linéaire (fig. 46)

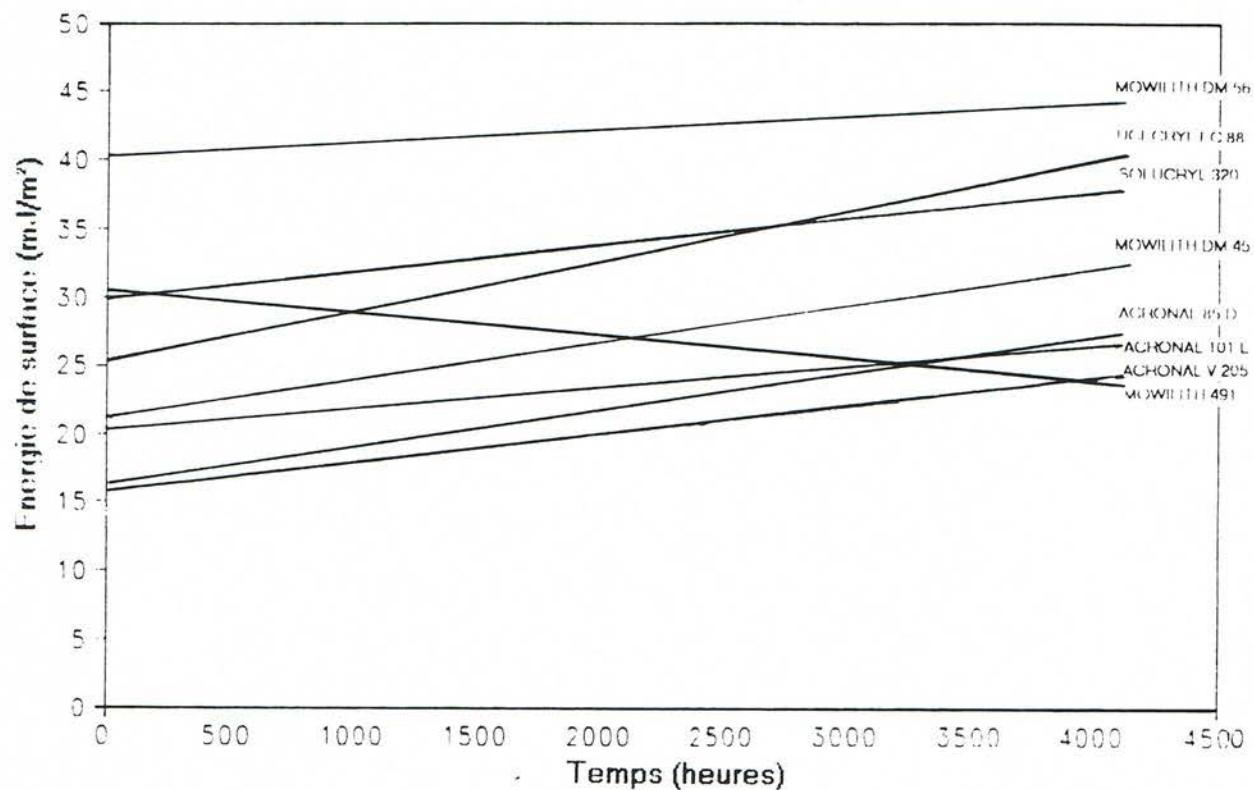


Figure 46: Droites de régression linéaire de la variation des énergies de surface de chaque adhésif.

L'approximation des différentes valeurs de  $\gamma_s$  obtenues durant le vieillissement de chaque produit se manifeste par une plus ou moins grande dispersion des points autour de la droite de régression. On doit attribuer cette dispersion aux erreurs de mesure mais aussi aux altérations des surfaces par les poussières qui viennent se coller durant le vieillissement en étuve ventilée à 60°C. Malgré tout l'allure des droites nous indique les tendances de l'évolution  $\gamma_s$ . En extrapolant les valeurs d'énergie de surface de la droite de régression nous pouvons établir les valeurs de l'énergie de surface avant et après le vieillissement tableau 12.

Tableau 12: Variations de l'énergie de surface  $\gamma_s$  des adhésifs non vieillis et vieillis.

	Avant	Après	Ecart
	vieillissement	vieillissement	
MOWILITH 491	31 ± 1,5	24 ± 1,5	-5
MOWILITH DM 56	40 ± 1,5	45 ± 1,5	5
MOWILITH DM 45	22 ± 1,5	32 ± 1,5	10
ACRONAL V 205	16 ± 1,5	24 ± 1,5	8
ACRONAL 85 D	17 ± 1,5	27 ± 1,5	10
ACRONAL 101 L	20 ± 1,5	27 ± 1,5	7
SOLUCRYL 320	30 ± 1,5	38 ± 1,5	8
UCECRYL FC 88	25 ± 1,5	40 ± 1,5	15

Pour ces produits, à base de poly(acrylate de butyle) ou de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) l'énergie de surface doit dépendre en grande partie des additifs qu'ils contiennent. La différence de valeurs que nous notons entre le MOWILITH DM 56 ( $\gamma_s = 40 \text{ mJ/m}^2$ ) et l'ACRONAL 85 D ( $\gamma_s = 17 \text{ mJ/m}^2$ ) illustre bien ce propos.

Les valeurs de l'énergie de surface des 8 adhésifs s'étendent de 16 à 40  $\text{mJ/m}^2$  avant le vieillissement et de 24 à 45  $\text{mJ/m}^2$  après le vieillissement. Les valeurs de  $\gamma_s$  des différents PSA augmentent pendant le vieillissement thermo-oxydatif, sauf pour la MOWILITH 491.

L'origine de l'évolution de l'énergie de surface durant le vieillissement thermo-oxydatif est diverse. Elle peut-être due à la migration ou la dégradation des contaminants. La migration est facilitée par la température et peut avoir lieu dans les premières heures du vieillissement. Les contaminants concernés sont les tensio-actifs, les anti-oxydants et les colloïdes protecteurs. La modification de la structure du produit résultant de la déshydratation ou de la dégradation du polymère, entraîne l'évolution de l'énergie de surface.

### III-2-3 Caractéristiques des surfaces avant la thermo-oxydation

L'énergie de surface d'un solide se caractérise par deux composantes

#### III-2-3-1 Composante polaire (tableau 13)

Tableau 13: Caractéristiques polaires des adhésifs.

COMPOSANTE POLAIRE $\gamma_{ad}^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )		
NULLE $\gamma_{ad}^p = 0$	FAIBLE $0 < \gamma_{ad}^p < 5$	ELEVEE $\gamma_{ad}^p > 20$
MOWILITH DM 56	MOWILITH DM 45 ACRONAL V 205 ACRONAL 85 D ACRONAL 101 L SOLUCRYL 320 UCECRYL FC 88	MOWILITH 491

#### III-2-3-2 Composante dispersive (Tableau 14)

Tableau 14: Caractéristiques dispersives des adhésifs.

COMPOSANTE DISPERSIVE $\gamma_{ad}^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )		
FAIBLE $\gamma_{ad}^d < 10$	MOYENNE $10 < \gamma_{ad}^d < 25$	ELEVEE $\gamma_{ad}^d > 25$
MOWILITH 491	MOWILITH DM 45 ACRONAL V 205 ACRONAL 85 D ACRONAL 101 L SOLUCRYL 320 UCECRYL FC 88	MOWILITH DM 56

### III-2-4 Evolution des propriétés de surface durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Nous allons analyser l'évolution des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface de chacun des PSA.

Dans le but d'exploiter plus facilement l'évolution des valeurs des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface durant le vieillissement thermo-oxydatif, nous avons tracé les courbes moyennes pour chaque adhésif. Nous avons choisi de présenter les courbes moyennes obtenues de la MOWILITH DM 56 (fig. 47) et du SOLUCRYL 320 (fig. 48).

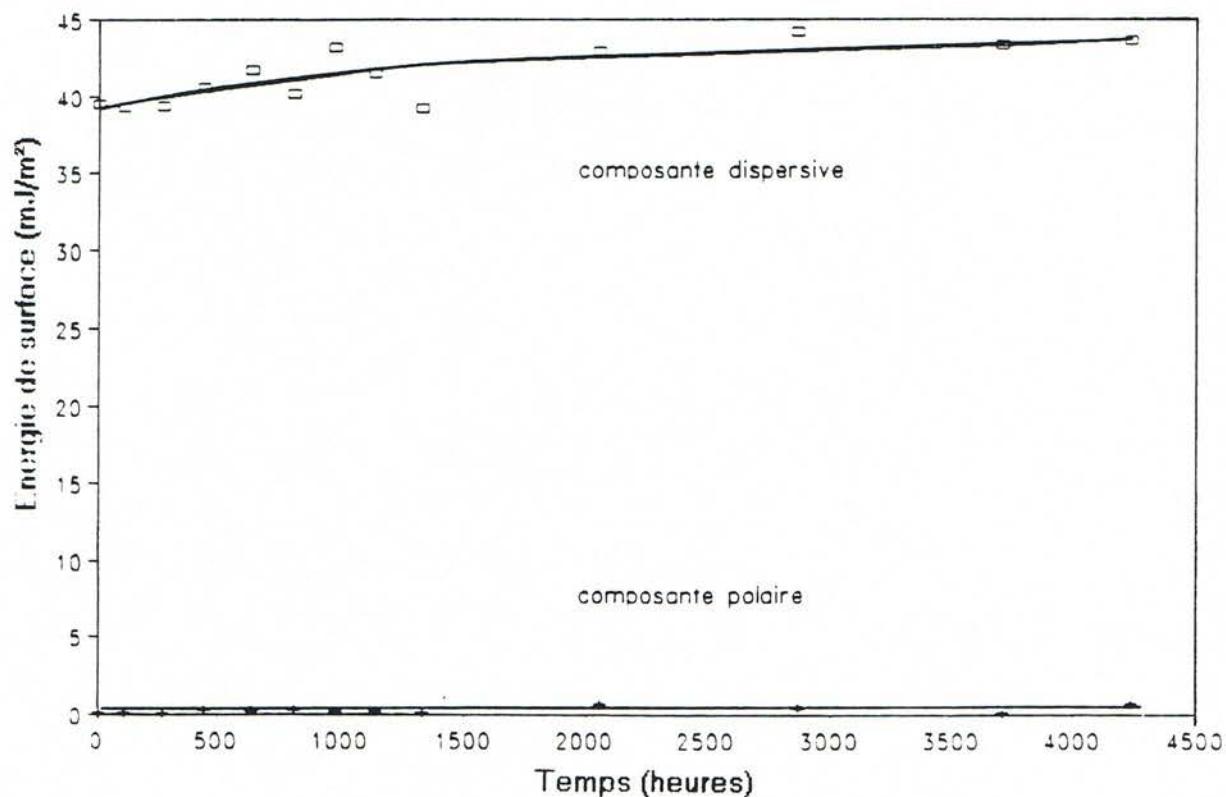


Figure 47: Courbes moyennes de l'évolution des composantes polaire et dispersive de la MOWILITH DM 56 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

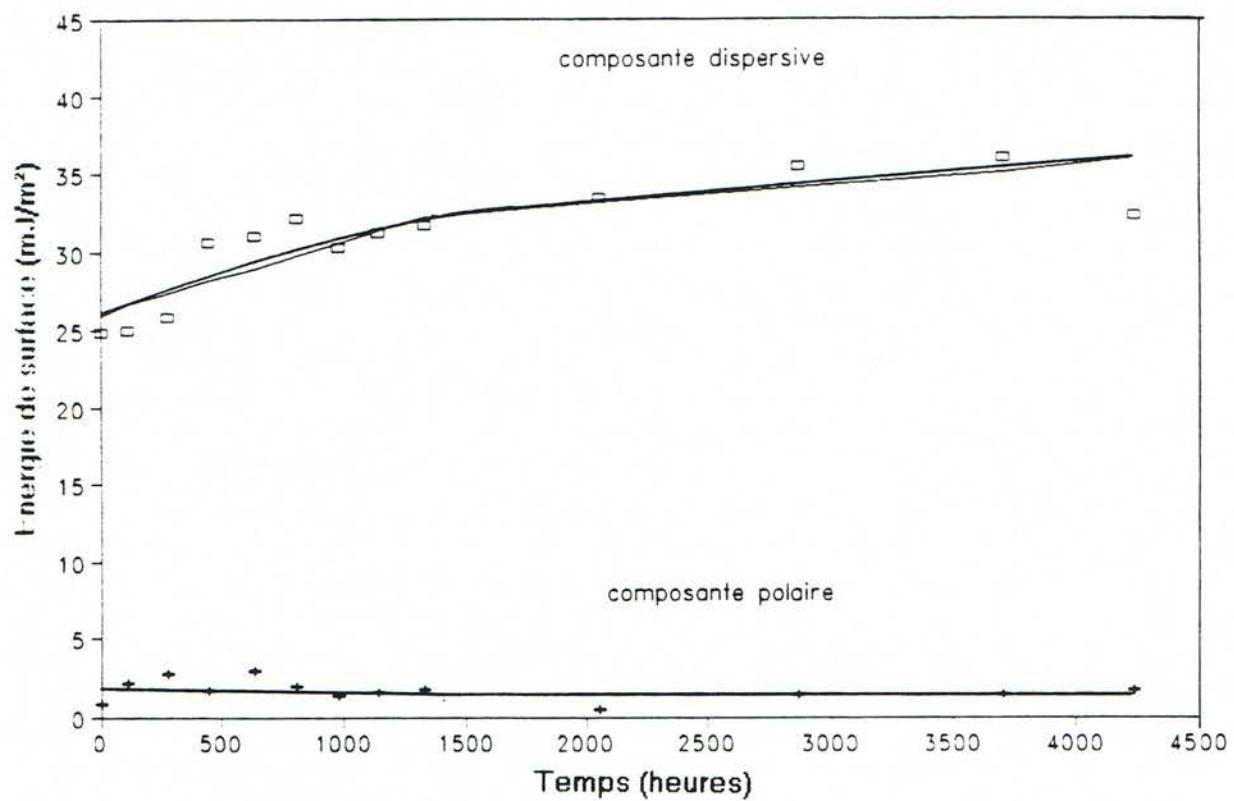


Figure 48: Courbes moyennes de l'évolution des composantes polaire et dispersive du SOLUCRYL 320 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

### III-2-4-1 Composante polaire

Il existe 3 cas de figures

a) La composante polaire est pratiquement constante pendant les 4500 heures de vieillissement pour les MOWILITHS DM 56, DM 45 le SOLUCRYL 320 et l'UCECRYL FC 88. (fig.49).

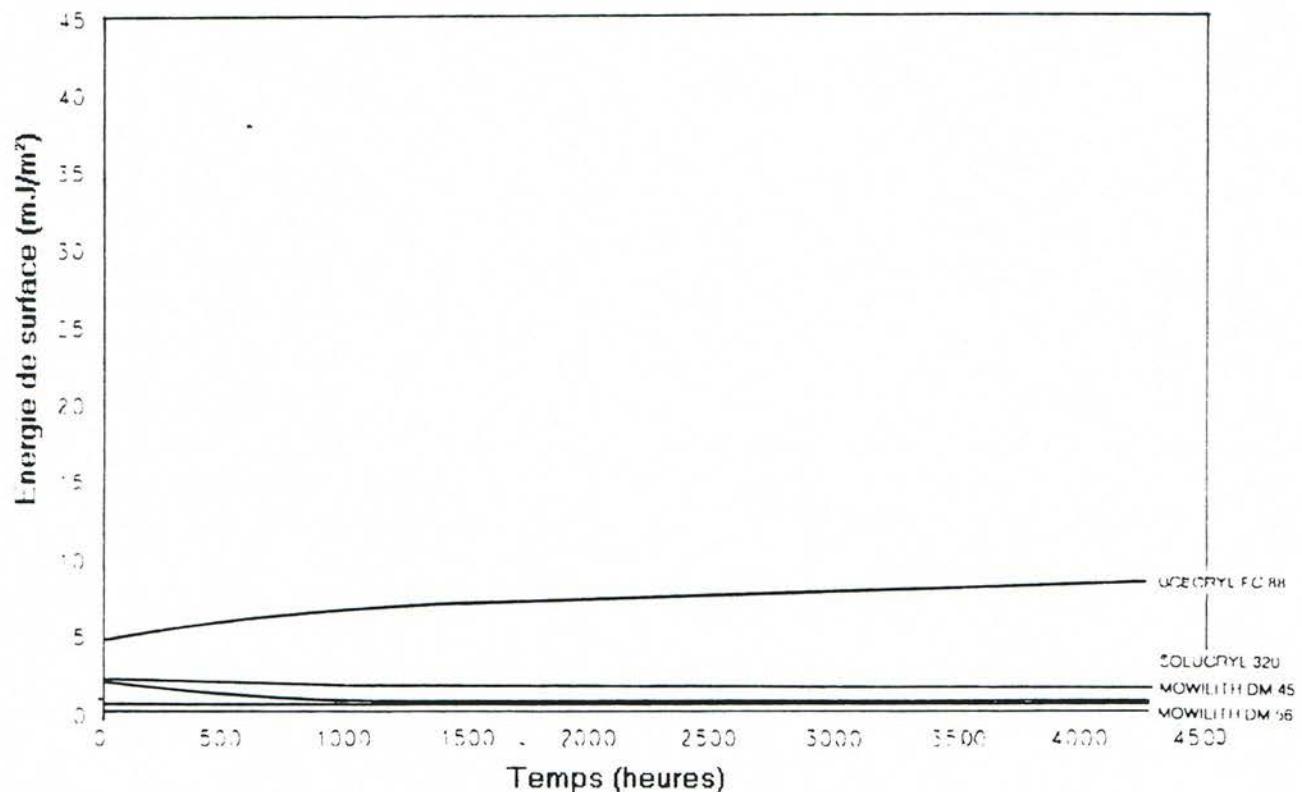


Figure 49: Evolution de la composante polaire des MOWILITHS DM 56, DM 45 du SOLUCRYL 320 et de l'UCECRYL FC 88 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

b) La composante polaire est relativement constante jusqu'aux 2/3 du vieillissement. Elle s'élève dans la dernière partie. Ce comportement concerne les ACRONALS V 205, 85 D, et 101 L (fig.50).

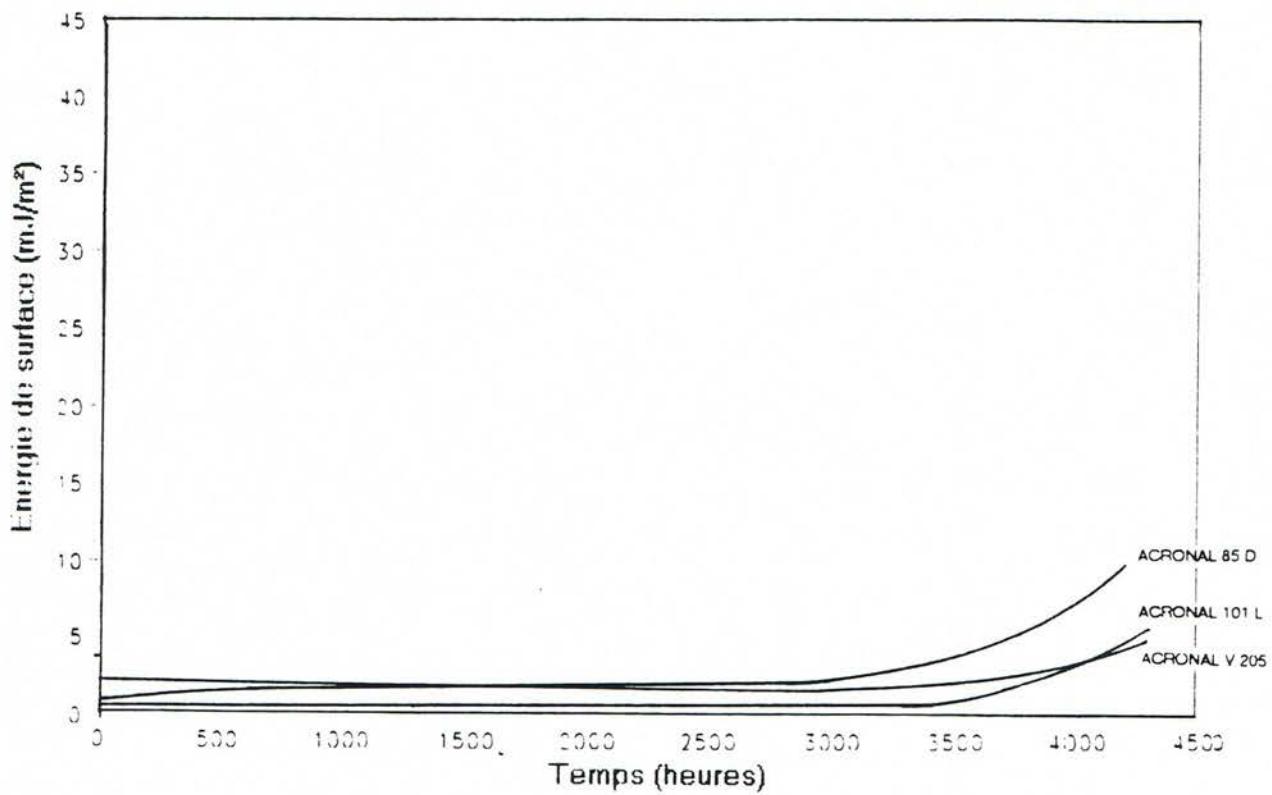


Figure 50: Evolution de la composante polaire des ACRONALS V 205, 85 D, et 101 L pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

c) Contrairement aux autres PSA, la MOWILITH 491 présente une diminution de la composante polaire, (fig.51).

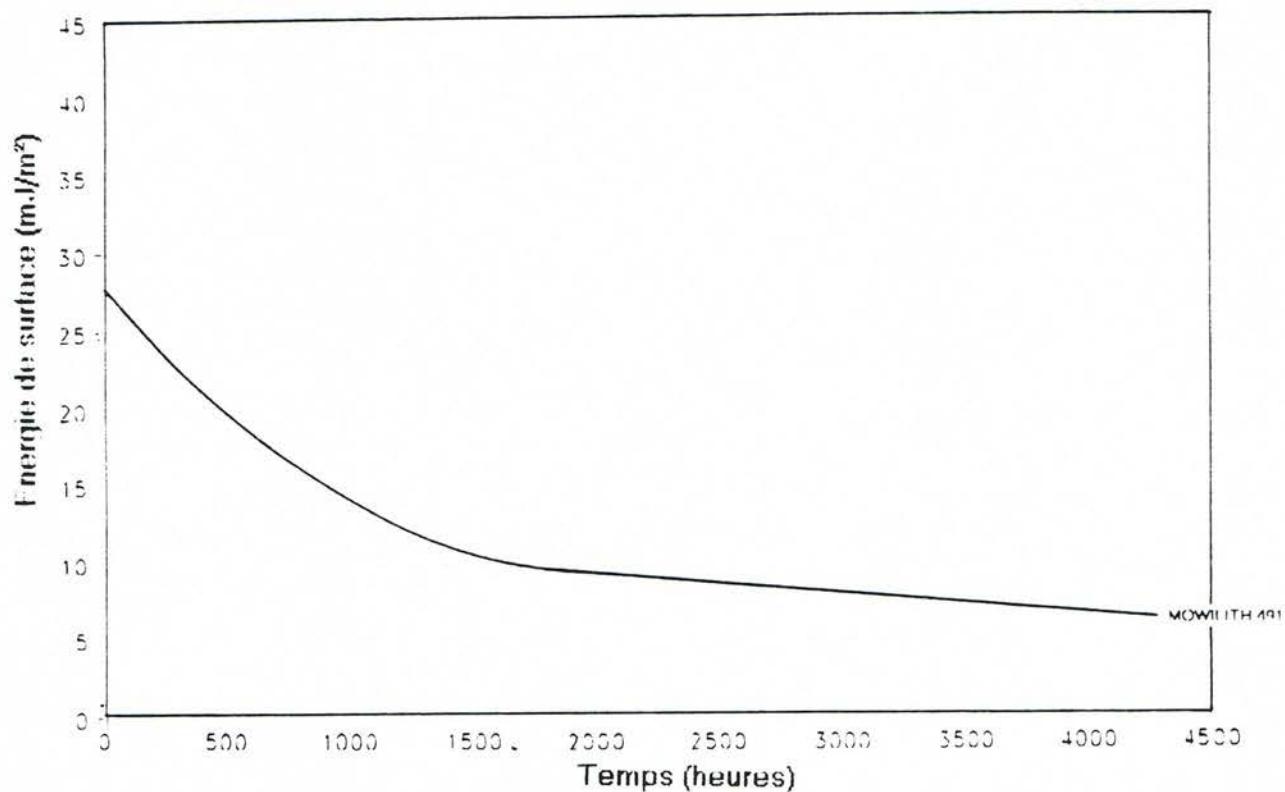


Figure 51: Evolution de la composante polaire de la MOWILITH 491 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

La variation de la composante polaire peut être liée à l'apparition d'un événement chimique. Dans le deuxième cas de figure l'augmentation de la composante polaire est probablement provoquée par une oxydation de la matrice polymère ou de l'un de ces additifs après la consommation de l'anti-oxydant. Nous pouvons aussi admettre que la diminution de la composante polaire dans le cas de la MOWILITH 491 est liée à la perte ou la dégradation d'un élément polaire.

### III-2-4-2 Composante dispersive

Pour tous les adhésifs étudiés la composante dispersive augmente. Nous pouvons regrouper les PSA selon les variations de l'amplitude de  $\gamma_s^d$  :

a) Faibles variations pour la MOWILITH DM 56 et les ACRONALS 85 D, 101 L (fig. 52).

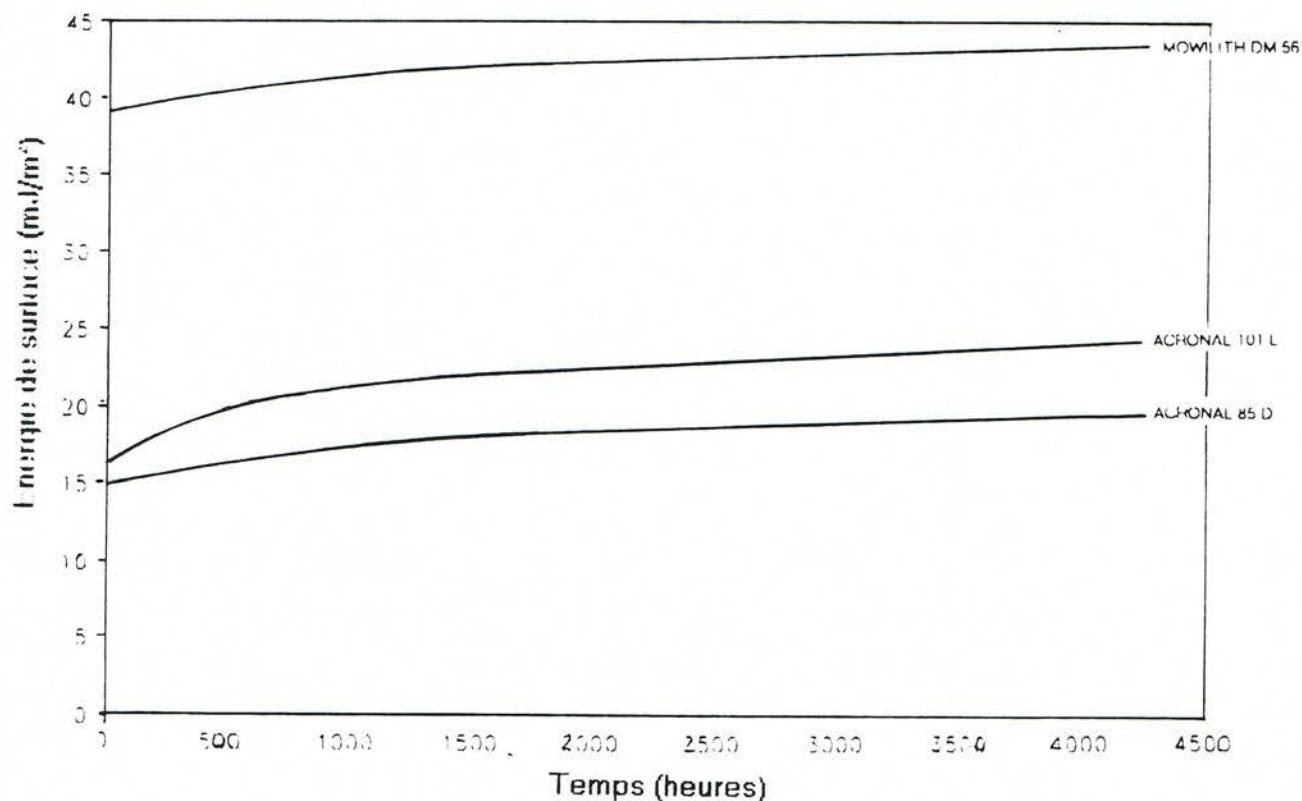


Figure 52: Evolution de la composante dispersive de la MOWILITH DM 56, des ACRONALS 85 D, et 101 L pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

b) Variations moyennes pour l'ACRONAL V 205 et le SOLUCRYL 320. (fig.53)

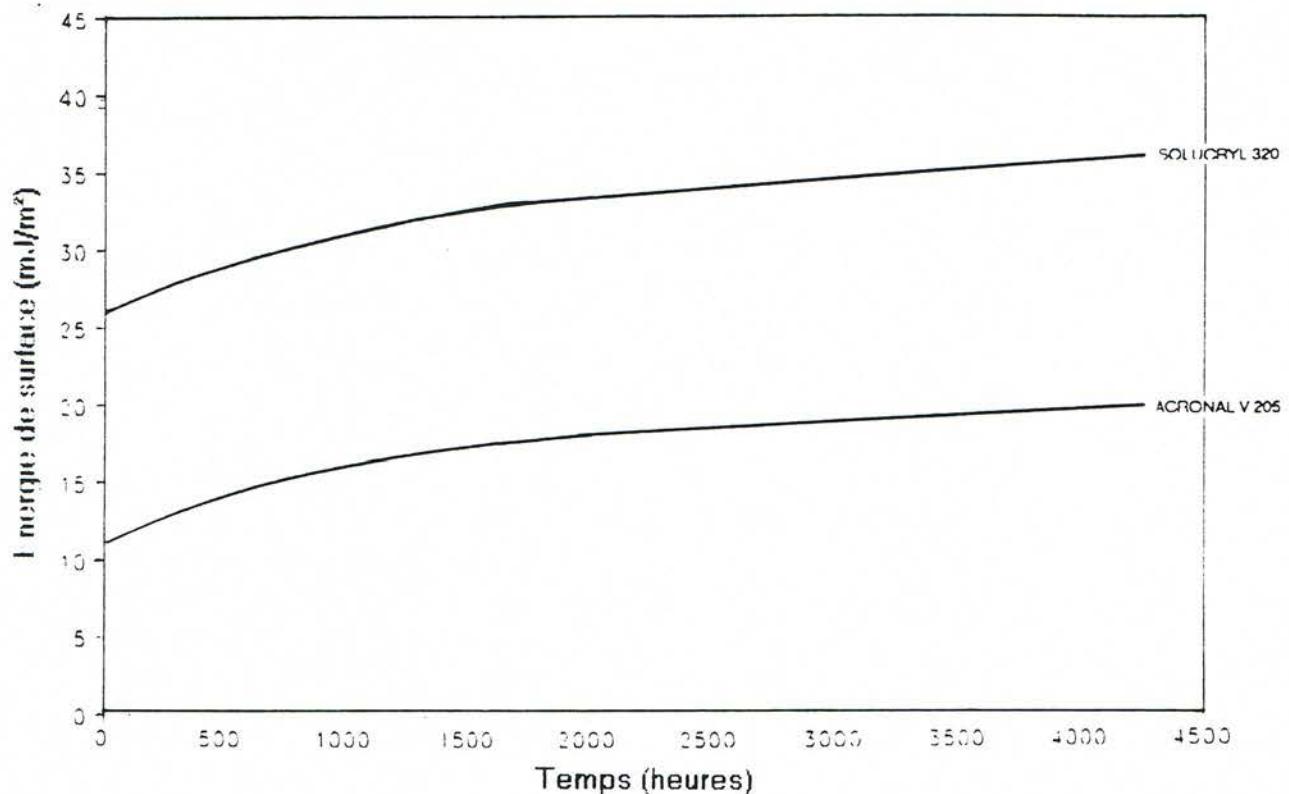


Figure 53: Evolution de la composante dispersive de l'ACRONAL 85 D, et du SOLUCRYL 320 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

c) Fortes variations pour les MOWILITHS 491, DM 45 et pour l'UCECRYL FC 88, (fig.54).

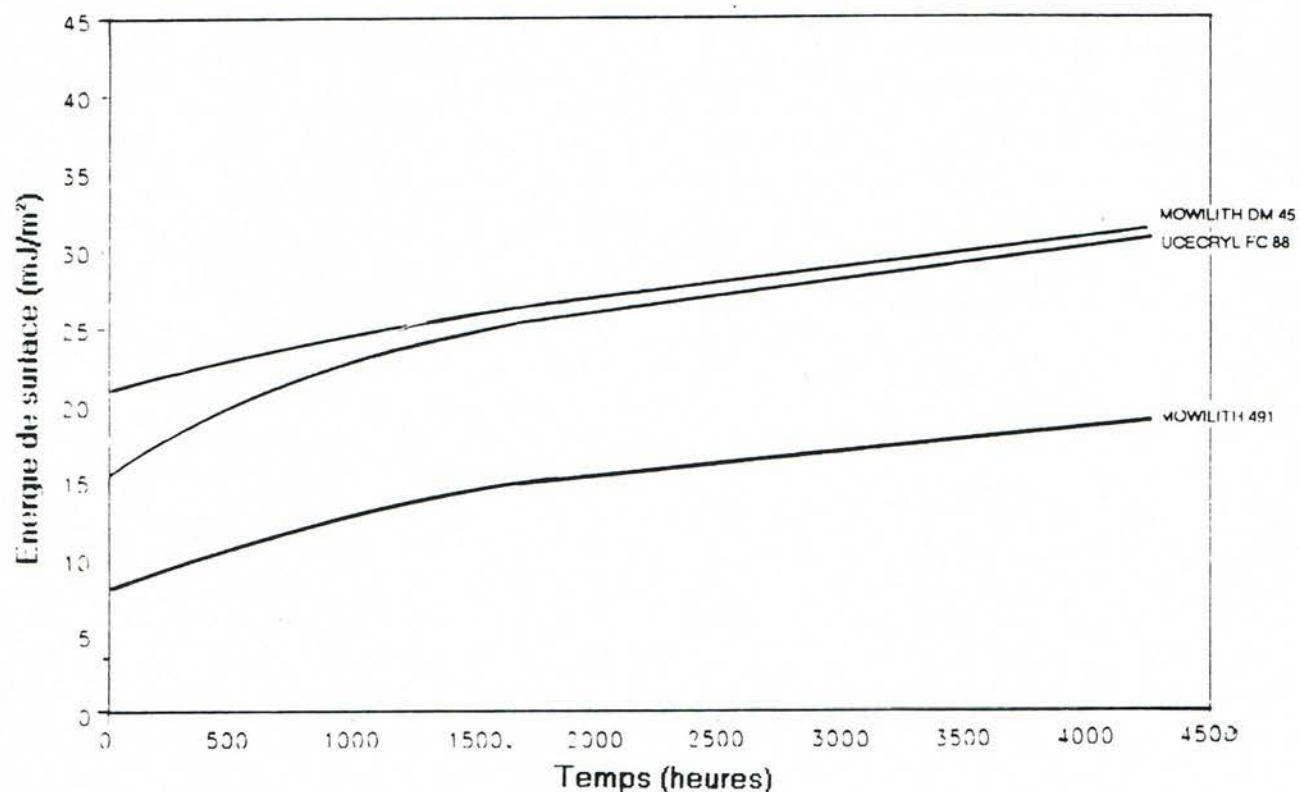


Figure 54: Evolution de la composante dispersive des MOWILITHS 491, DM 45 et de l'UCECRYL FC 88 pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

L'augmentation de  $\gamma_s^d$  se manifeste dès le début du vieillissement thermo-oxydatif pour se stabiliser vers la fin. L'élévation de la composante dispersive peut être liée à la migration ou la dégradation de certains additifs (tensio-actifs, colloïdes protecteurs) mais aussi à la déshydratation ou la réticulation du film d'adhésif.

Au terme des 4500 heures de vieillissement thermo-oxydatif les propriétés de surface ont évolué. Cette évolution, mise en évidence par l'analyse des variations des angles de contact et de l'énergie de surface, reflète non seulement les modifications chimiques identifiées par l'analyse des spectres IR et UV mais également des changements dans la composition des produits. La correspondance des conclusions tirées de l'analyse des spectres IR et des résultats obtenus de l'analyse de l'évolution de la polarité de surface est satisfaisante. Nous pouvons classer les PSA selon la variation de leur polarité.

**Les PSA ayant une polarité constante.** Il s'agit des MOWILITHS DM 56, DM 45, du SOLUCRYL 320 et de l'UCECRYL FC 88. Ces produits n'ont pas subi d'oxydation comme le confirme l'analyse IR. La protection par un anti-oxydant a joué correctement son rôle.

**Les PSA ayant une polarité croissante.** Nous trouvons les ACRONALS V 205, 85 D et 101 L. Deux de ces produits ont subi une oxydation en fin de vieillissement. Ces résultats sont confirmés par l'analyse IR. Seul l'ACRONAL 85 D qui est protégé par un anti-oxydant ne présente pas d'oxydation aux IR.

**Le PSA ayant une polarité décroissante.** La MOWILITH 491 a un comportement inattendu dans le cadre de ce type de vieillissement. La chute de la composante polaire se manifeste dès le début du vieillissement pour tendre vers une valeur plus ou moins constante. Nous pouvons penser qu'il s'agit de la disparition de l'un des constituants polaires de l'adhésif.

## IV- SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES ADHESIVES DES COLLES TYPE PSA.

Dans ce chapitre notre but est de contrôler les propriétés de collage des huit adhésifs durant les 4500 heures de vieillissement thermo-oxydatif. Nous avons choisi de vérifier d'une part l'évolution d'un collage mettant en contact les éléments d'un doublage de peinture sur toile et d'autre part de suivre les propriétés adhésives des PSA lorsque ceux-ci sont directement exposés au vieillissement.

### IV-1 ESSAIS DE PELAGE

Ces essais de pelage ont été inspirés par les normes ASTM D 903-49 et NF T 76 112.

Pour les besoins expérimentaux deux types d'éprouvettes ont été réalisés. Le premier type d'éprouvettes nous donne la possibilité d'évaluer l'influence du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés de collage de l'adhésif. Nous reprendrons le type d'éprouvettes *PAZ* qui a été utilisé dans l'étude préliminaire pour suivre l'évolution du collage durant le vieillissement.

#### IV-1-1 Conception des éprouvettes

Les éprouvettes comprennent une partie flexible encollée partiellement (a) et une partie rigide (b).

##### IV-1-1-1 Type 1 MYLAR/ADHESIF/ACIER (MAA)

La partie (a) est constituée d'une couche d'adhésif déposée sur un film MYLAR de 50 µm d'épaisseur. Les dimensions de la bande sont 25 mm de large sur 330 mm de longueur. L'adhésif est étalé sur 152 mm de longueur et 25 mm de largeur. L'épaisseur de la colle dépend des propriétés rhéologiques de l'adhésif à l'état liquide. Elle est pratiquement constante pour chaque adhésif. Nous avons une variation qui correspond

à environ  $\pm 1/40$  de l'épaisseur moyenne. Cette partie de l'éprouvette est vieillie en étuve. La partie (b) est constituée d'une plaque d'acier dégraissée polie (GOST 1050-60), épaisse de 3 mm, large de 25 mm, longue de 200 mm (fig.55). Au moment du collage le positionnement de la partie encollée sur le support rigide en acier se fait à l'aide d'un gabarit.

## Photo manquante

Figure 55: Eprouvette MAA

### IV-1-1-2 Type 2 TOILE DE POLYESTER/ADHESIF/TOILE DE LIN (PAL)

Rappelons que ces éprouvettes sont fabriquées à partir des matériaux propres au doublage des peintures. Nous en avons déjà fait la description dans l'étude préliminaire (§ I-2)

#### IV-1-2 Matériel expérimental

Le dynamomètre INSTRON 4507 est un appareil électromécanique à contrôle digital. Il est composé d'un bâti vertical, d'un panneau de contrôle et d'une unité de commande électrique et électronique. Le bâti est équipé d'une cellule de dynamométrique et d'une traverse mobile. Les éprouvettes sont maintenues entre la partie fixe et mobile par un dispositif de blocage. L'appareil est prévu pour être piloté par un système informatique. Le logiciel SERIES IX.1.11 permet d'enregistrer et de traiter les données. (fig.56).

### Photo manquante

Figure 56 INSTRON 4507

#### IV-1-3 Conditions opératoires.

Nous avons fabriqué 7 séries de 5 éprouvettes *MA4* numérotées de 1 à 7 et 3 séries de 5 éprouvettes *PAL* numérotées de 1 à 3 pour suivre l'évolution du pelage durant les 4500 heures de vieillissement thermo-oxydatif.

Dans le cas des éprouvettes *MA4* les parties (a) sont sorties de l'étuve de vieillissement et laissées pendant 1 heure à  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  et  $55\% \pm 5\%$  HR. Ensuite les parties (a) et (b) sont collées ensemble. Les essais ont lieu deux heures après le collage des deux parties.

Les éprouvettes *PAL* sont sorties de l'étuve deux heures avant les essais.

La vitesse de traction est programmée à 100 mm/min comme le prévoit la norme NF 76 112. La température est maintenue à  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  et l'humidité relative se situe à  $55\% \pm 5\%$ .

#### IV-1-4 Méthode de calcul.

Le programme de calcul du logiciel SERIES IX permet de calculer la charge moyenne à partir de l'énergie de pelage. L'énergie de pelage  $E_p$  se détermine en intégrant l'aire qui se trouve sous la courbe charge/déplacement. D'après la norme NF T 76 112, il convient de ne pas tenir compte des 25 mm de pelage qui se situent au début et à la fin de l'essai. SERIES IX prévoit de calculer l'énergie entre deux limites fixées et le déplacement D dans le cadre de ces essais est fixé à 100 mm. (fig. 57).

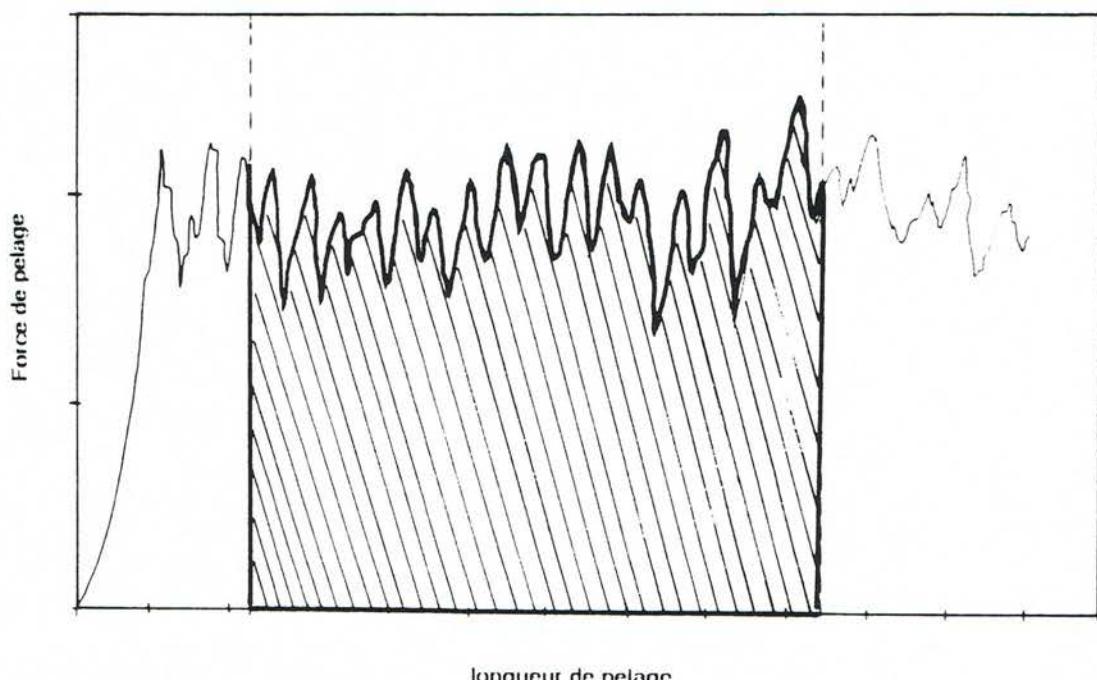


Figure 57: Détermination de l'énergie de pelage à partir d'une courbe de pelage.

La charge moyenne  $F_p$  est obtenue en divisant la valeur de l'énergie de pelage par le déplacement D.

Les résultats des essais sont regroupés dans les tableaux 15 et 16.

Tableau 15: Evolution de la force moyenne de pelage ( $10^2\text{N/m}$ ) des éprouvettes PAL pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

Séries	1	3	7	Types de
Temps (heures)	0	903	4575	rupture
MOWILITH 491	8,82	11,62	11,94	rupt.adh *
MOWILITH DM 56	5,57	5,04	5,46	rupt.adh
MOWILITH DM 45	2,15	3,5	3,27	rupt.adh
ACRONAL V 205	2,3	3,26	2,52	rupt.adh
ACRONAL 85 D	1,91	10,56	2,61	rupt.adh
ACRONAL 101 L	12,9	4,68	17,18	rupt.adh
SOLUCRYL 320	6,8	5,62	3,33	rupt.adh
UCECRYL FC 88	4,79	3,16	5,54	rupt.adh

\* rupture adhésive

Tableau 16: Evolution de la force moyenne de pelage ( $10^2\text{N/m}$ ) des éprouvettes MAA pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

Séries	1	2	3	4	5	6	7	Types de
Temps (heures)	0	735	1071	1383	2055	2919	4575	rupture
MOWILITH 491	21,92	17,47	16,34	13,47	13,29	12,11	15,59	rupt.adh
MOWILITH DM 56	13,13	9,67	9,49	9,77	9,61	6,07	6,73	rupt. adh
MOWILITH DM 45	14,74	10,57	7,32	6,35	8,65	7,58	5,41	rupt. adh
ACRONAL V 205	25,7	15,56	15,42	17,77	13,04	13,48	12,33	rupt.adh
				23,05	21,91			rupt.coh**
ACRONAL 85 D	19,7	10,43	7,54	5,25	4,91	5,28	3,99	rupt.adh
ACRONAL 101 L	19,03	12,55	7,2		9,25		4,99	rupt.adh
				25,43	21,78	22,16	16,04	rupt.coh
SOLUCRYL 320	15,67	6,22	5,49	3,31	3,57	3,46	3,81	rupt.adh
UCECRYL FC 88	28,94	10,75	8,97	11,25	8,04	8,49	8,68	rupt.adh

\*\* rupture cohésive

## IV-2 ANALYSE DES RESULTATS

### IV-2-1 Classement des adhésifs avant le vieillissement

Nous devons distinguer les forces de pelage obtenues par les deux types d'éprouvettes.

Pour les éprouvettes *PAL* les forces de pelage s'étaient entre  $2$  et  $13 \cdot 10^2$  N/m. Un classement des adhésifs par ordre croissant est représenté par l'histogramme suivant (fig.58).

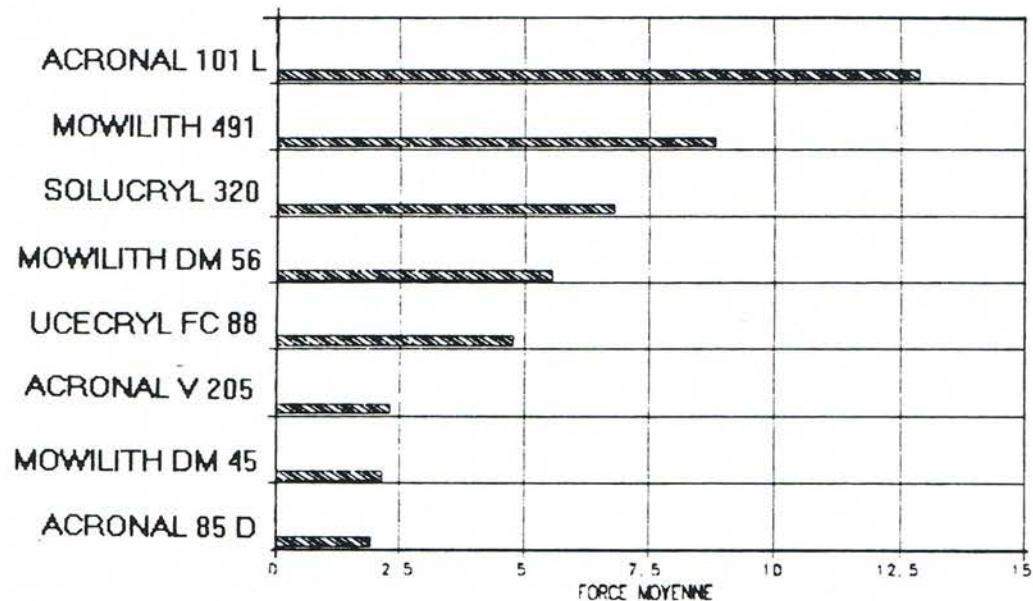


Figure 58: Classement des adhésifs par ordre croissant dans le cas des éprouvettes *PAL*.

Pour les éprouvettes **MAA** les valeurs de force de pelage s'étendent entre 15 et  $30 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ . classement des PSA par ordre croissant est représenté par l'histogramme suivant (fig.59).

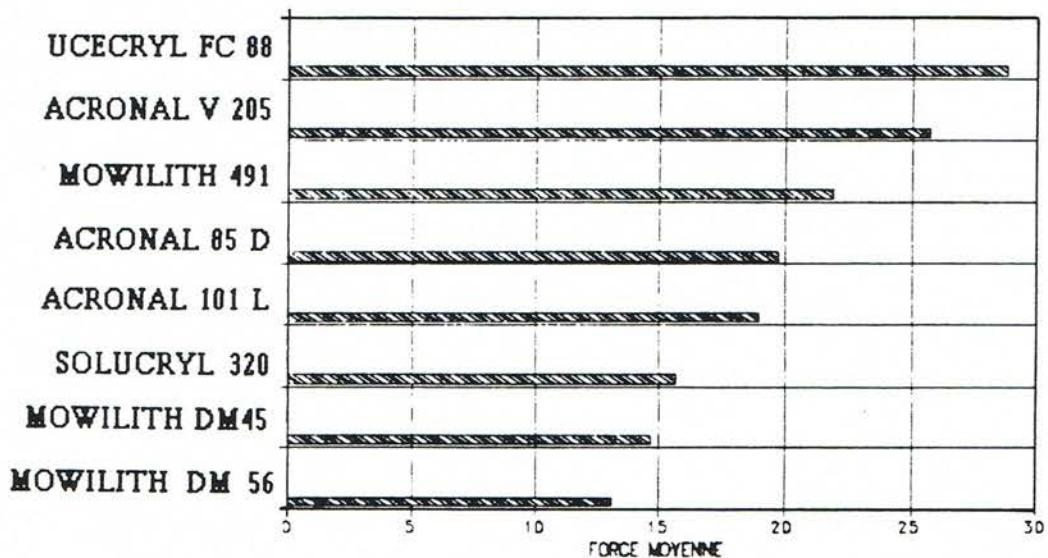


Figure 59: Classement des adhésifs par ordre croissant dans le cas des éprouvettes **MAA**

En comparant la résistance au pelage des mêmes adhésifs dans les deux situations **PAZ** et **MAA** nous avons d'une part un accroissement systématique des valeurs des forces de pelage et d'autre part des modifications dans les classements des adhésifs. Nous constatons que la nature et la structure des supports conditionnent totalement la résistance du collage de l'assemblage, ce qui est en accord avec les différentes théories. [13],[14].

#### IV-2-2 Influence du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés de collage des PSA dans le cas des éprouvettes *PAL*

Le collage ayant été effectué avant l'introduction dans l'étuve, c'est l'ensemble de l'éprouvette qui est vieilli. Le vieillissement s'exerce sur tous les matériaux composant le système. L'adhésif n'est plus en contact avec l'air mais avec la toile de polyester imprégnée de PLEXTOL B 500. Cette toile présente une surface texturée et poreuse.

L'analyse de ces résultats est complexe car aux forces d'adhésion vont s'ajouter l'accrochage mécanique de la colle aux fibres du textile.

Les interfaces de l'adhésif au sein du collage sont isolées des agressions extérieures et des altérations chimiques. Seules, dans ce cas de figure, la mouillabilité du support par l'adhésif et la diffusion de l'adhésif dans le support entre en jeu. Ces deux phénomènes sont liés par des relations de compatibilité.

Si la mouillabilité du support par l'adhésif est satisfait ( $\gamma_{\text{toile}} > \gamma_{\text{adh.}}$ ), l'adhésif sous l'influence de la température peut diffuser immédiatement dans les espaces interfibrillaires. Dans ce cas, la force de pelage est étroitement liée à l'accrochage mécanique, elle a tendance à augmenter.

Inversement si la mouillabilité du support par l'adhésif est mauvaise ( $\gamma_{\text{toile}} < \gamma_{\text{adh.}}$ ), la diffusion du PSA est fortement freinée, l'accrochage mécanique n'a pas lieu complètement et les micro-cavités dues à la structure de la toile limitent les forces d'adhésion. Ces deux phénomènes sont responsables de l'affaiblissement du collage. Lorsqu'au cours du vieillissement la colle parvient à pénétrer suffisamment dans le support, la force de pelage s'élève de nouveau.

D'après les résultats obtenus nous pouvons observer 2 types de comportement:

Une élévation de la force de pelage suivie d'une valeur presque constante dans le cas des MOWILITH 491, DM 45 et l'ACRONAL V 205. Les énergies de surface de ces trois PSA  $14 < \gamma_{adh} < 30 \text{ mJ/m}^2$  sont inférieures à l'énergie du support  $35 < \gamma_{sup} < 40 \text{ mJ/m}^2$ , (fig.58).

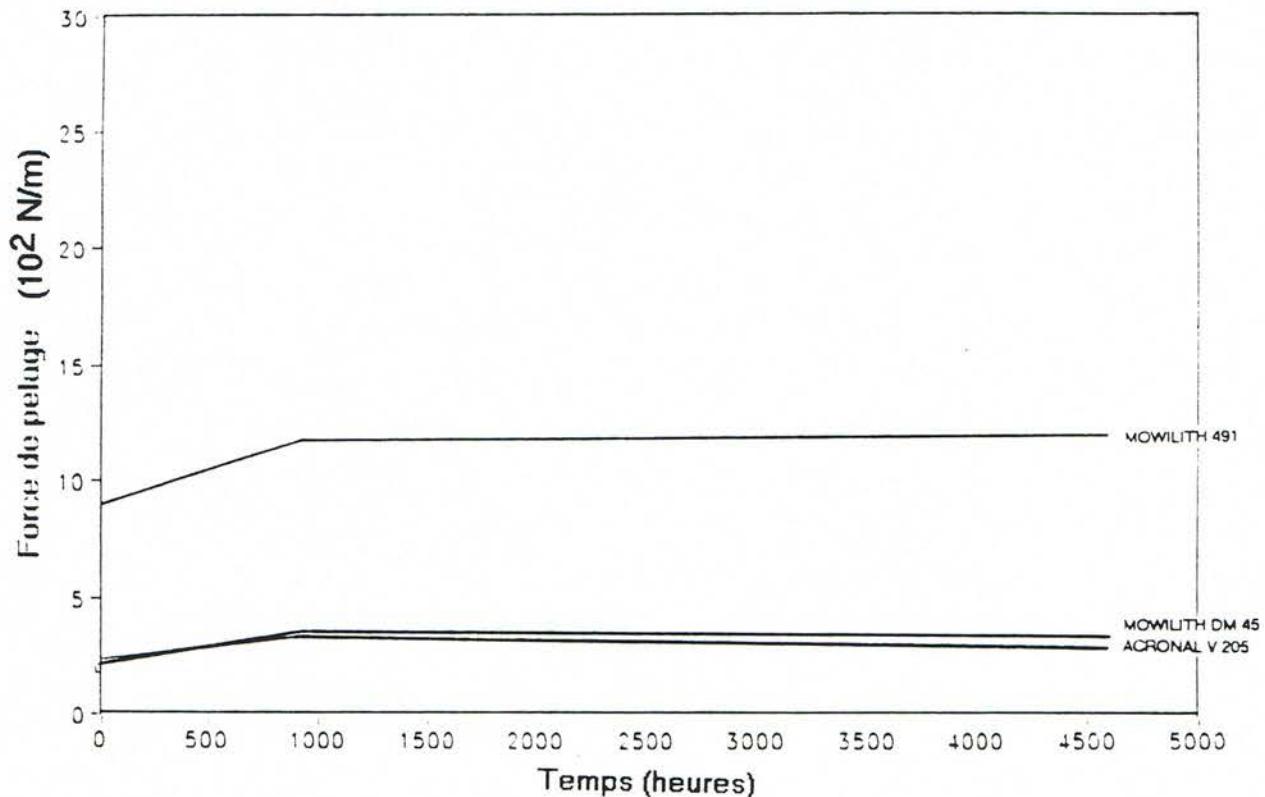


Figure 58: Variations de la force de pelage des MOWILITHS 491, DM 45 et de l'ACRONAL V 205 dans le cas des éprouvettes PAL durant le vieillissement thermo- oxydatif.

— Une diminution suivie d'une élévation progressive de la force de pelage pour le MOWILITH DM 56 et l'UCECRYL FC 88, ou une force de pelage décroissante pour le SOLUCRYL 320. Les énergies de surfaces de ces trois adhésifs sont du même ordre de grandeur que l'énergie de surface du support ( $26 < \gamma_{adh} < 40 \text{ mJ/m}^2$ ), (fig.59)..

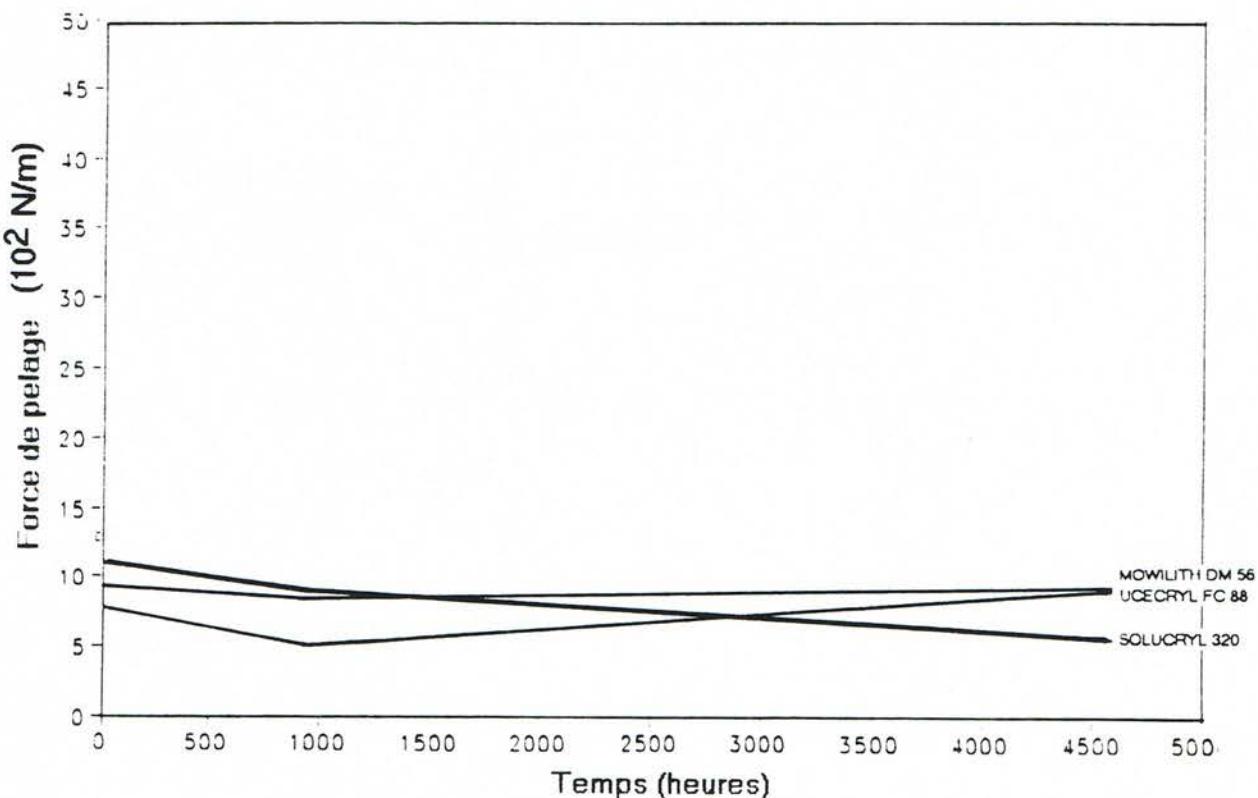


Figure 59: Variations de la force de pelage des MOWILITHS DM 56 de l'UCECRYL FC 88 et du SOLUCRYL 320 dans le cas des éprouvettes PAL durant le vieillissement thermo-oxydatif.

La force maximale de l'ACRONAL 85 semble beaucoup trop élevée et sa chute ne s'explique pas. Bien que l'ACRONAL 101 L mouille le tissu de polyester encollé, nous observons une décroissance de  $F_p$ . Ce phénomène ne peut pas s'interpréter en partant des considérations précédentes.

#### IV-2-3 Influence du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés de collage des PSA dans le cas des éprouvettes **MAA**.

La surface de l'adhésif est exposée au vieillissement thermo-oxydatif avant le collage sur le support en acier et l'essai de pelage.

Au début du vieillissement tous les adhésifs accusent une chute de la force de pelage avec une stabilisation vers la fin. La dispersion des points autour d'une courbe moyenne obtenue graphiquement est due à certains défauts de fabrication des éprouvettes.

Nous avons tracé à partir des points expérimentaux les courbes moyennes de l'évolution de la force de pelage par rapport au temps de vieillissement. Nous avons choisi comme exemple les courbes de la MOWILITH 491, (fig.60) et de l'ACRONAL 85 D (fig.61)

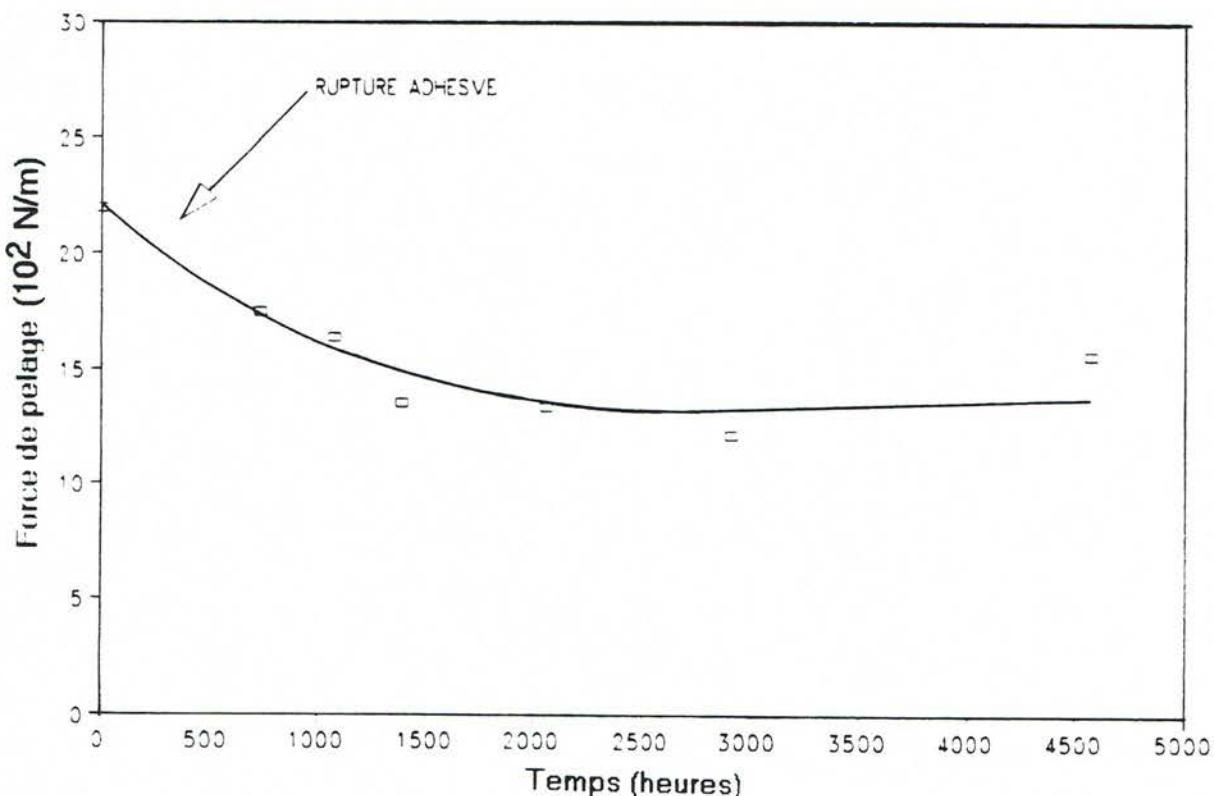


Figure 60: Courbe moyenne de l'évolution de la force de pelage de la MOWILITH 491, dans le cas des éprouvettes **MAA**, pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

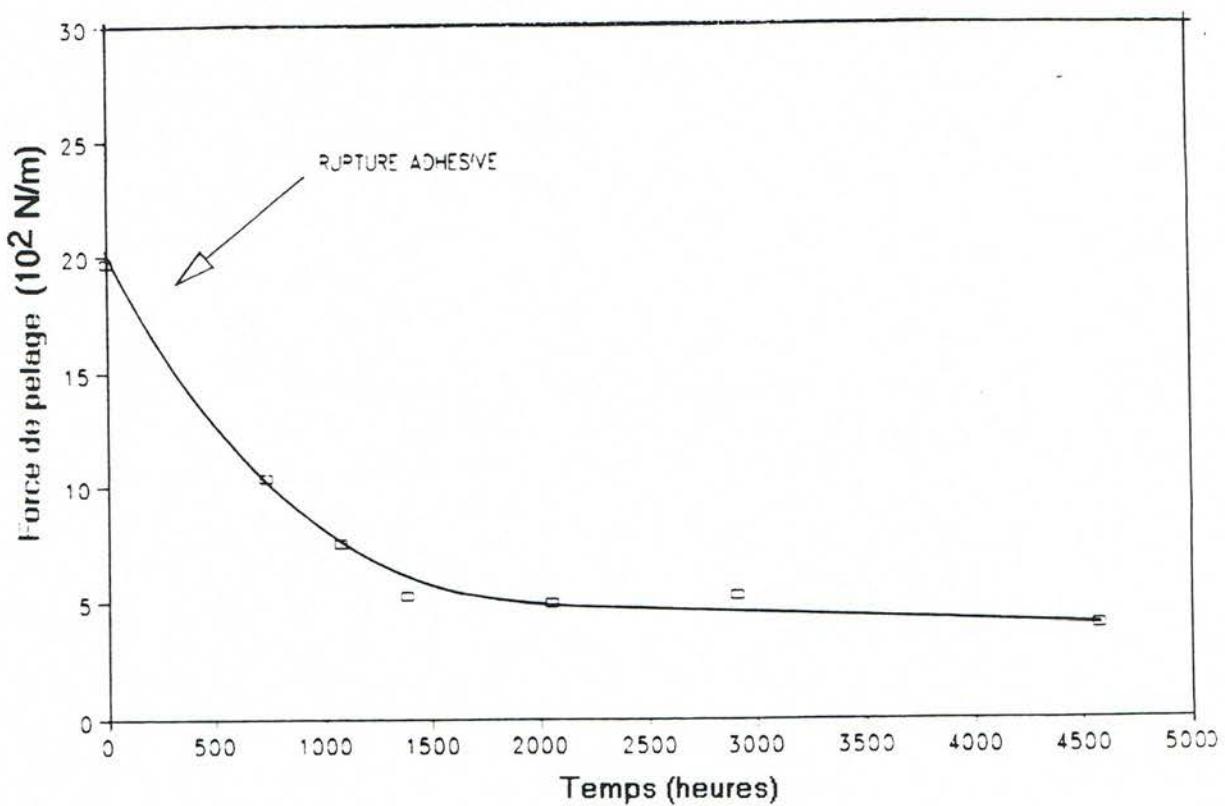


Figure 61. Courbe moyenne de l'évolution de la force de pelage de l'ACRONAL 85 D, dans le cas des éprouvettes MAA, pendant le vieillissement thermo-oxydatif.

Ces courbes moyennes sont représentatives de l'évolution de la force de pelage pendant les 4500 heures de vieillissement thermo-oxydatif. La chute des propriétés d'adhésion varie selon les adhésifs.

Certains d'entre eux sont très sensibles au vieillissement et perdent jusqu'à 80% de la force de pelage initiale, tels que l'UCECRYL FC 88, le SOLUCRYL 320 et l'ACRONAL 85 D, (fig.62).

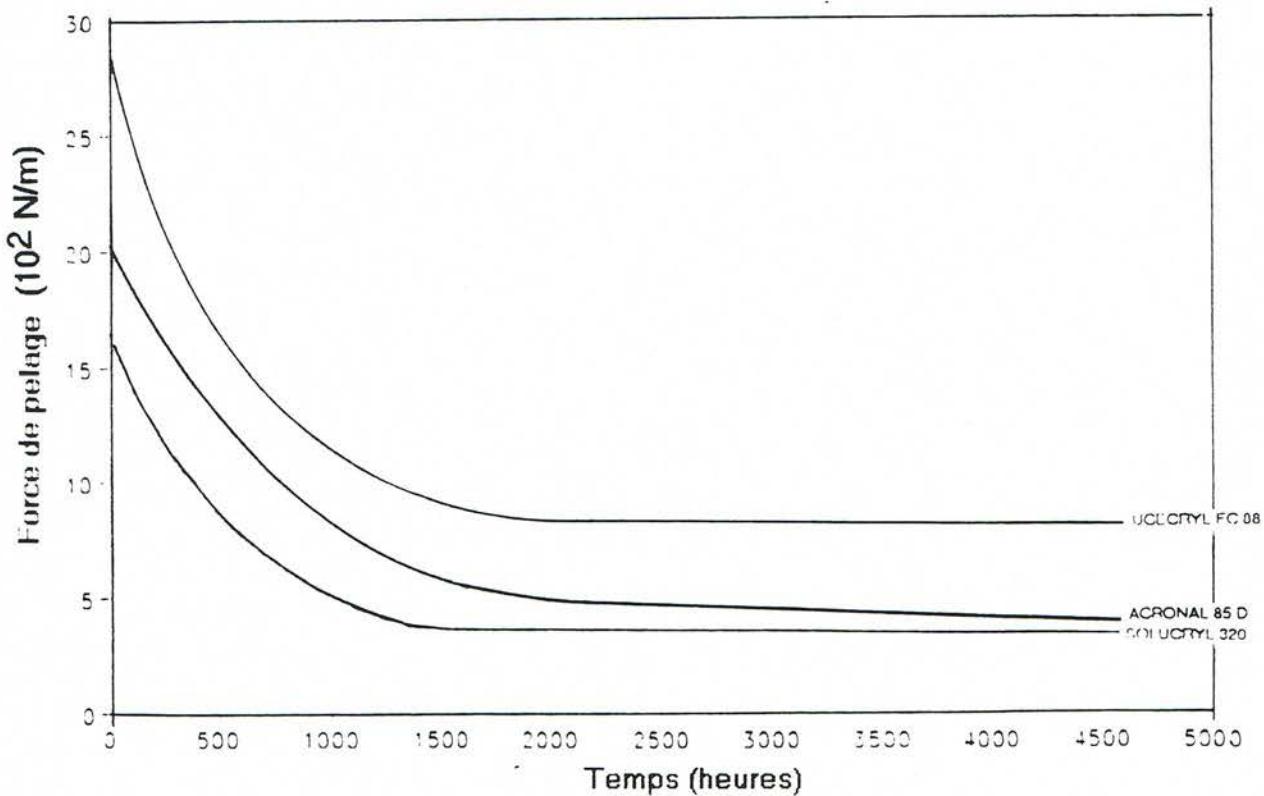


Figure 62: Variations de la force de pelage de l'UCECRYL FC 88, du SOLUCRYL 320 et de l'ACRONAL 85 D, dans le cas des éprouvettes MAA, durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Les MOWILITHS 491, DM 56, DM 45 conservent une meilleure résistance au pelage durant le vieillissement (fig.63).

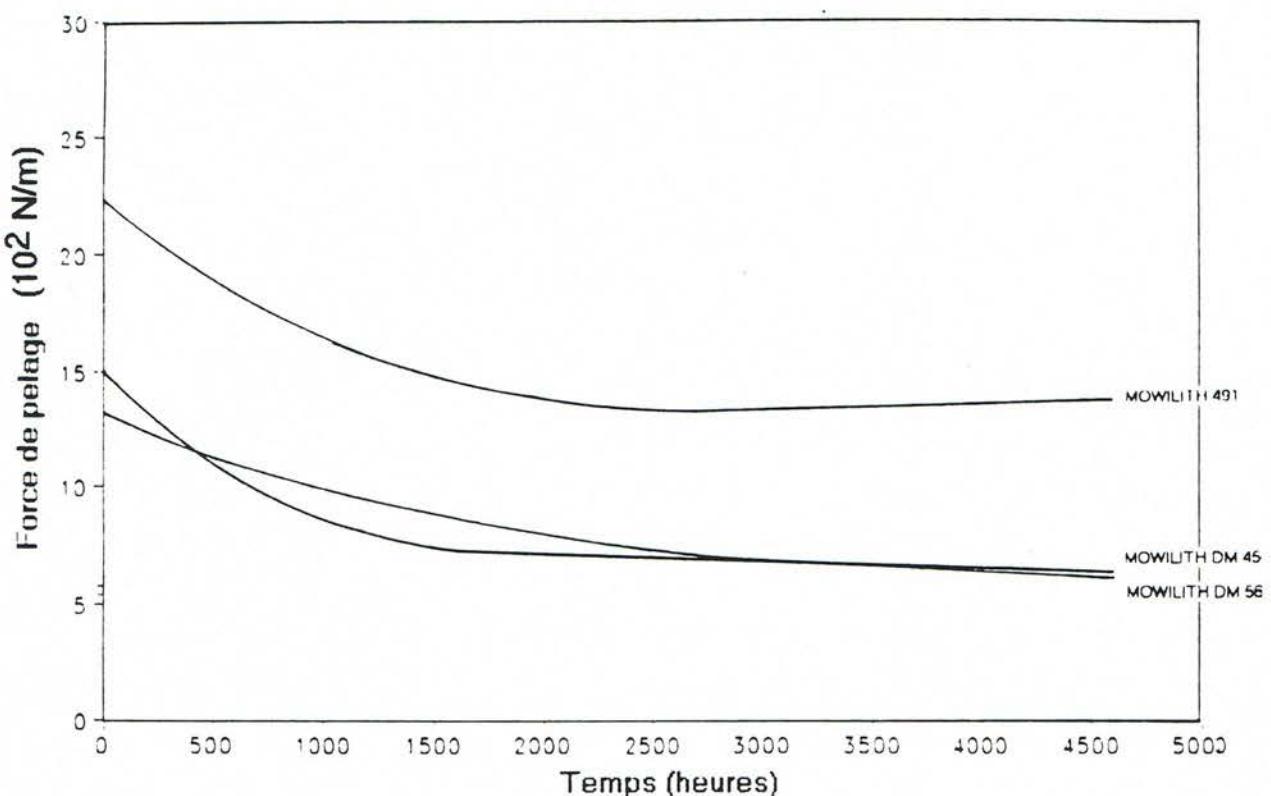


Figure 63: Variations de la force de pelage des MOWILITHS 491, DM 56 et DM 45, dans le cas des éprouvettes MAA, durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Dans ces essais de pelage la rupture s'est produite à l'interface entre l'adhésif et l'acier pour les 6 adhésifs que nous venons de voir.

Pour deux d'entre eux l'ACRONAL V 205 et 101 L sur les 5 essais par échantillon qui ont été faits à chaque prélèvement nous voyons apparaître vers 1500 heures des ruptures cohésives sur certaines éprouvettes. Ces ruptures se situent au sein de l'adhésif en laissant des résidus de colle sur l'acier et le mylar. Ces phénomènes se traduisent par une discontinuité des courbes moyennes, (fig.64).

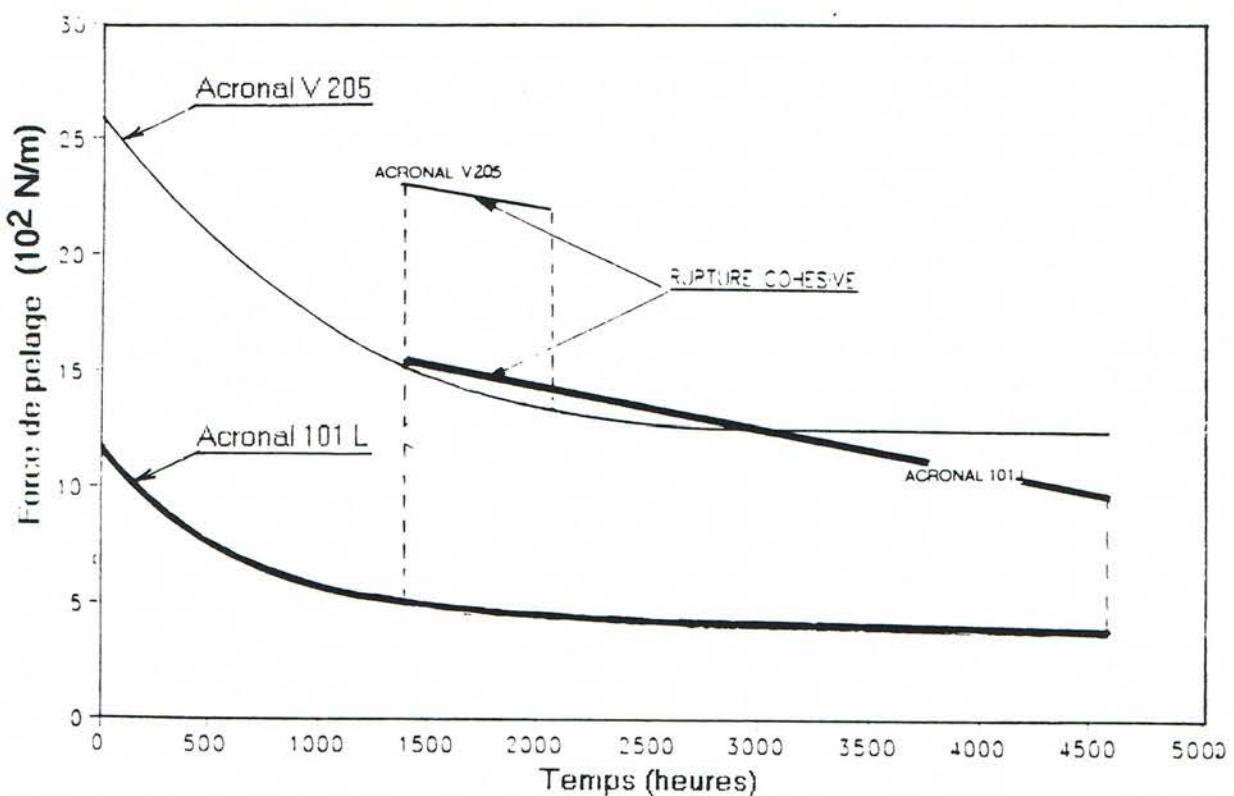


Figure 64: Variations de la force de pelage des ACRONALS V 205 et 101 L, dans le cas des éprouvettes MAA, durant le vieillissement thermo-oxydatif.

Un classement en fonction de la perte en % de leur force de pelage par rapport à la force de pelage initiale ( $F_p$ ) a pu être établi, tableau 17.

Tableau 17: Résistance au pelage des 8 adhésifs.

	BONNE	MOYENNE	MAUVAISE
MOWILITH 491	$F_p \downarrow 40\%$		
MOWILITH DM 56	$F_p \downarrow 43\%$		
MOWILITH DM 45	$F_p \downarrow 50\%$		
ACRONAL V 205		$F_p \downarrow 52\%$	
ACRONAL 85 D			$F_p \downarrow 80\%$
ACRONAL 101 L		$F_p \downarrow 65\%$	
SOLUCRYL 320			$F_p \downarrow 78\%$
UCECRYL FC 88			$F_p \downarrow 72\%$

## IV-3 RELATION ENTRE TRAVAIL D'ADHESION ET TRAVAIL DE PELAGE

Il s'agit d'analyser les variations des propriétés adhésives des PSA durant le vieillissement thermo-oxydatif.

### IV-3-1 Influence de l'énergie de surface de l'adhésif sur $W_A$ .

Considérons les éprouvettes *MAA* et l'adhésion des PSA sur l'acier. L'énergie de surface des aciers est  $\gamma_{ac} \approx 2000 \text{ mJ/m}^2$ . D'après les mesures de l'énergie de surface effectuées sur les adhésifs nous pouvons prendre comme valeur moyenne avant le vieillissement  $\gamma_{ad}^d = 25 \text{ mJ/m}^2$  avec une augmentation de  $10 \text{ mJ/m}^2$  pendant les 4500 heures de vieillissement.

Le travail d'adhésion d'après FOWKES [15]

$$W_A = 2(\gamma_{ac}^d \cdot \gamma_{ad}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{ac}^p \cdot \gamma_{ad}^p)^{1/2}$$

peut s'exprimer dans le cas d'un adhésif sur acier par:

$$W_A = 2(\gamma_{ac}^d \cdot \gamma_{ad}^d)^{1/2}$$

étant donné que  $\gamma_{ac}^p = 0$ .

Le calcul numérique nous montre que le travail d'adhésion passe de  $447 \text{ mJ/m}^2$  à  $529 \text{ mJ/m}^2$  lorsque l'énergie de surface de l'adhésif croît de  $25 \text{ mJ/m}^2$  à  $35 \text{ mJ/m}^2$ . D'après ces données une hausse de 40% de l'énergie de surface de l'adhésif entraîne une augmentation de 19% du travail d'adhésion. Donc l'effet du vieillissement sur les propriétés d'adhésion n'est pas négligeable. L'élévation de la tension superficielle d'un adhésif est à l'origine d'un accroissement du travail d'adhésion.

#### IV-3-2 Influence des propriétés viscoélastiques des PSA sur le collage.

Le dépouillement des résultats nous montre que pour tous les adhésifs la force de pelage décroît plus ou moins rapidement alors que le travail d'adhésion augmente. Ces résultats semblent contradictoires si l'on ne tient pas compte des théories de KAELBLE [16], d'ANDREW et KINLOCH [17], GOOD, RAKESH, GUPKA [18] qui mettent en évidence l'influence des propriétés mécaniques et viscoélastiques des adhésifs sur le collage. Les résultats expérimentaux nous montrent que les propriétés de collage sont plus sensibles aux modifications du comportement viscoélastique qu'aux variations des propriétés de surface de cette série de PSA.

Durant le vieillissement thermo-oxydatif, l'analyse en IR nous a révélé de petites modifications de la structure chimique des PSA et nous avons noté une déshydratation des MOWILITHS 491, DM 56, DM 45, ainsi qu'une oxydation des ACRONALS V 205 et 101 L. Par ailleurs nous avons remarqué grâce à l'évolution des spectres, certains phénomènes que nous n'avons pas pu identifier (exemple, la disparition d'une bande d'absorption vers  $670\text{ cm}^{-1}$ ). Donc l'accumulation des événements reconnus (déshydratation et oxydation) et non reconnus est en partie responsable de la modification des propriétés de surface et viscoélastiques des PSA.

A la suite des 4500 heures de vieillissement thermo-oxydatif, le suivi de l'évolution chimique des adhésifs en infra-rouge nous révèle peu de changement. Les phénomènes observés sont peu importants et la concentration des groupements oxydés résultant de l'oxydation est faible. A priori l'apparition des groupements oxydés ne semble pas être directement à l'origine des fortes variations des propriétés physiques de certains adhésifs. Cependant au cours de l'oxydation radicalaire nous avons nécessairement une augmentation du degré de polymérisation ou une réticulation lors de la recombinaison des macroradicaux formés. D'autre part une température de  $60^\circ\text{C}$  est suffisante pour favoriser la déshydratation du polymère. Ce sont les modifications de la structure du polymère provoquée par l'oxydation qui sont responsables des variations des propriétés viscoélastiques et par voie de conséquence sur les propriétés de collage.

## V- ESSAIS DE SOLUBILITE.

La solubilité d'un polymère dans un solvant dépend d'une part des interactions qui s'exercent entre les macromolécules du corps à dissoudre et celle du solvant et d'autre part des interactions qui maintiennent la cohésion moléculaire du solide à dissoudre. Le polymère est soluble si les énergies d'interaction entre le solvant et la chaîne sont du même ordre de grandeur que celles à l'intérieur du polymère. Le solvant et le polymère doivent avoir des énergies de cohésion voisines.

Le nombre d'interactions susceptibles de s'établir, dans la phase solide, entre une chaîne macromoléculaire et ses voisines augmentant avec la longueur de la chaîne, il est normal d'observer une **décroissance de la solubilité quand le degré de polymérisation augmente**.

Par ailleurs le renforcement de la cohésion moléculaire dans les parties cristallines entraîne une **solubilité du composé d'autant plus faible que son taux de cristallinité est plus élevé**.

La réticulation est également à l'origine d'une diminution rapide de la solubilité. Lorsque le taux de réticulation est très élevé, le polymère devient insoluble même à chaud dans certains solvants.

Enfin, la température favorise, en général, la solubilité des composés macromoléculaires et l'on peut définir pour un système polymère/solvant donné, une température critique au-dessus de laquelle le polymère et le solvant sont miscibles en toutes proportions, tandis qu'au-dessous de cette température le système est séparé en deux phases.

## V-1 PROCEDURE DES ESSAIS.

Le but de ces essais est de mettre en évidence une éventuelle réticulation de certains adhésifs après le vieillissement thermo-oxydatif.

Les essais de solubilité des 8 adhésifs ont été effectués avec deux solvants

- *Acétate d'éthyle*

- *Toluène*

Ces deux liquides organiques sont d'après les fiches de renseignement des solvants des acrylates.

0,1 g de chaque adhésif est immergé dans 10 ml de solvant contenus dans des tubes à essai. La solubilité de l'adhésif est contrôlée au bout d'une heure à température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Si le polymère ne s'est pas solubilisé, le tube à essai est chauffé sur un bécu bunsen pendant environ 5 minutes. Les résultats sont portés dans le tableau 18.

Tableau 18: Solubilité des adhésifs dans l'acétate d'éthyle et le toluène.

G. Gonflement PS Partiellement soluble S Soluble I Insoluble	ACETATE D'ETHYLE				TOLUENE			
	avant vieil.		après vieil.		avant vieil.		après vieil.	
	1 h	chaud	1 h	chaud	1 h	chaud	1 h	chaud
<b>MOWILITH 491</b>	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS
<b>MOWILITH DM 56</b>	G / I	G / I	G / I	G / I	G / I	G / PS	G / I	G / PS
<b>MOWILITH DM 45</b>	G / I	G / I	G / I	G / I	G / I	G / PS	G / I	G / PS
<b>ACRONAL V 205</b>	G / I	G / I	G / I	G / I	G / I	G / PS	G / I	G / I
<b>ACRONAL 85 D</b>	G / I	G / I	I	I	G / I	G / PS	G / I	G / I
<b>ACRONAL 101 L</b>	S	S	G / PS	S	G / PS	S	I	G / PS
<b>SOLUCRYL 320</b>	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	G / PS	S	G / PS	G / PS
<b>UCECRYL FC 88</b>	G / I	G / I	G / I	G / I	G / I	G / PS	G / I	G / I

## V-2 ANALYSE DES RESULTATS

Nous distinguons quatre cas de figures:

*L'adhésif est insoluble. - I -*

*L'adhésif gonfle mais reste insoluble. - G / I -*

*L'adhésif gonfle mais il est partiellement solubilisé - G / PS -*

*L'adhésif est soluble - S -*

Examinons la solubilité des adhésifs avant et après le vieillissement dans les deux solvants choisis.

### V-2-1 Solubilité dans l'acétate d'éthyle.

Dans les conditions expérimentales définies précédemment il s'avère que l'acétate d'éthyle n'est pas un solvant des MOWILITHS DM 56, DM 45, de l'ACRONAL V 205, et de l'UCECRYL FC 88 et que c'est un mauvais solvant de la MOWILITH 491 et du SOLUCRYL 320. Seul l'ACRONAL 101 L est soluble dans l'acétate d'éthyle.

Avant le vieillissement nous ne notons aucune différence de solubilité entre les essais à froid et à chaud.

L'ACRONAL 85 D devient insoluble après vieillissement: et ne présente plus le gonflement que l'on observe sur l'adhésif non vieilli.

L'ACRONAL 101 L vieilli devient partiellement soluble à froid. Il se solubilise de nouveau à chaud.

### V-2-2 Solubilité dans le toluène

Les MOWILITHS 491, DM 56 et DM 45, n'ont pas subi de changement de solubilité avant et après le vieillissement.

Les ACRONALS V 205, 85 D et l'UCECRYL FC 88 deviennent insolubles à chaud après le vieillissement alors qu'ils sont partiellement solubles avant le vieillissement.

L'ACRONAL 101 L et le SOLUCRYL 320 sont solubles à chaud avant le vieillissement. Ils deviennent partiellement solubles lorsque ces deux adhésifs sont thermo-vieillis. De plus l'ACRONAL 101 L devient insoluble à froid après la thermo-oxydation.

Les MOWILITHS 491, DM 56, DM 45 n'ayant pas subi de modification de leur solubilité durant le vieillissement elles n'ont vraisemblablement pas été le siège d'importantes modifications de leur structure chimique. Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes

L'*oxydation*, que nous avons identifié aux IRTF, est responsable sans aucun doute de la diminution de la solubilité des ACRONALS V 205 et 101 L.

L'évolution de la solubilité de l'ACRONAL 101L et du SOLUCRYL 320 (adhésifs en solution et auto-réticulables) semble confirmée la *réticulation* de ces deux produits.

La *réticulation* de l'ACRONALS 85 D et de l'UCECRYL FC 88 pourrait être à l'origine de leur insolubilisation après le vieillissement thermo-oxydatif.

## VI- DISCUSSION

Dans le cadre de cette étude notre intérêt s'est porté vers les grandes lignes de l'évolution chimique des produits provoquées par les vieillissements thermo-oxydatif et hydrolytique et son influence sur les propriétés de surface et de collage. Entre le début et la fin du vieillissement les différentes méthodes d'investigation: (IRTF, goniométrie, pelage à 180°) établissent clairement une évolution des propriétés des PSA. Les relations entre la structure chimique, l'énergie de surface et le pelage ont été exposées dans la première partie du document. C'est en partant de ces arguments et en se basant sur l'évolution de la force de pelage que nous allons développer notre discussion.

La force de pelage à 180° est sensible aux modifications de la structure de l'adhésif. Les changements qui apparaissent au sein des PSA durant le vieillissement thermo-oxydatif sont:

- *la déshydratation*
- *l'oxydation*
- *la réticulation*.

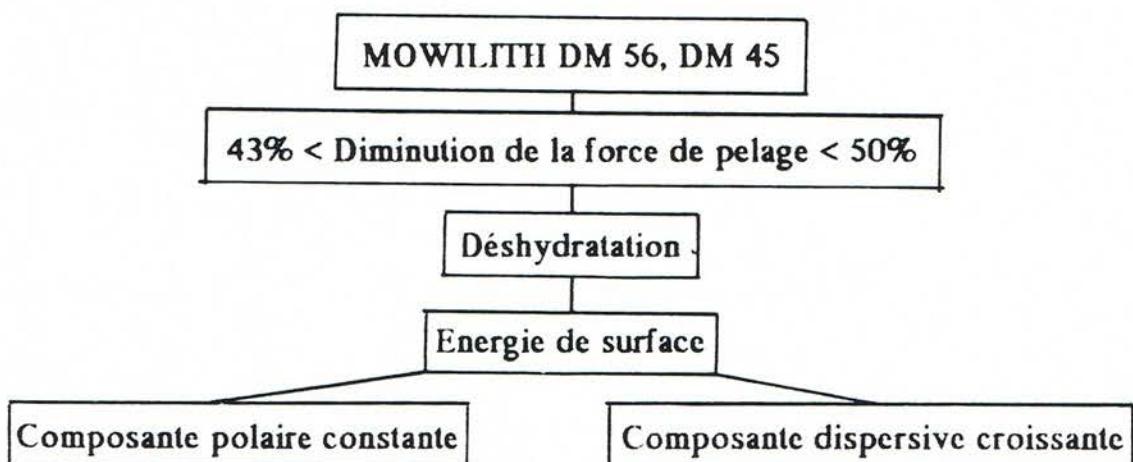
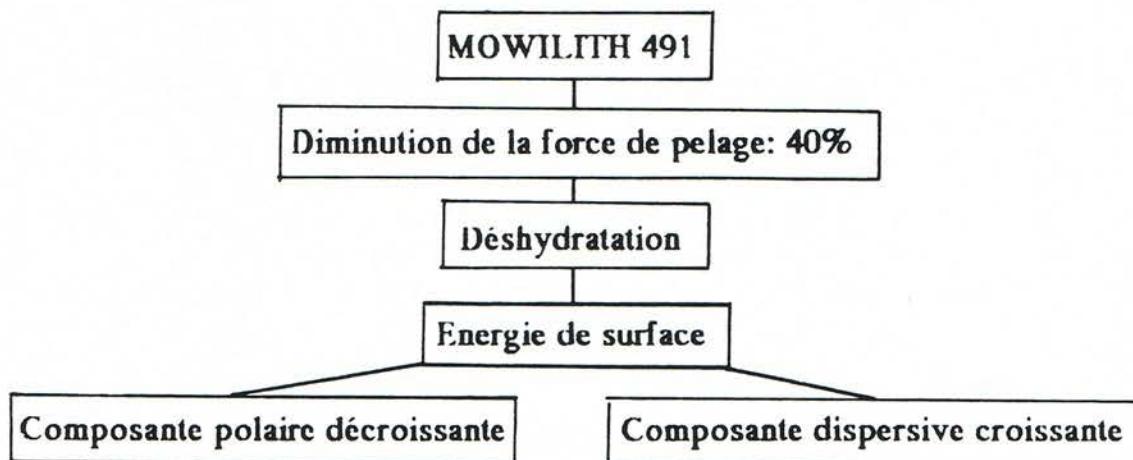
Ces phénomènes sont à l'origine des variations des propriétés mécaniques et viscoélastiques des adhésifs. D'après la relation de KAELBLE, (17):

$$F_p = (\sum f_i x_i)^2 / (4EI)$$

la force de pelage diminue lorsque le module d'élasticité (E) augmente. L'augmentation de E dépend du degré de polymérisation du polymère ou du degré d'oxydation ou du taux de réticulation des polymères.

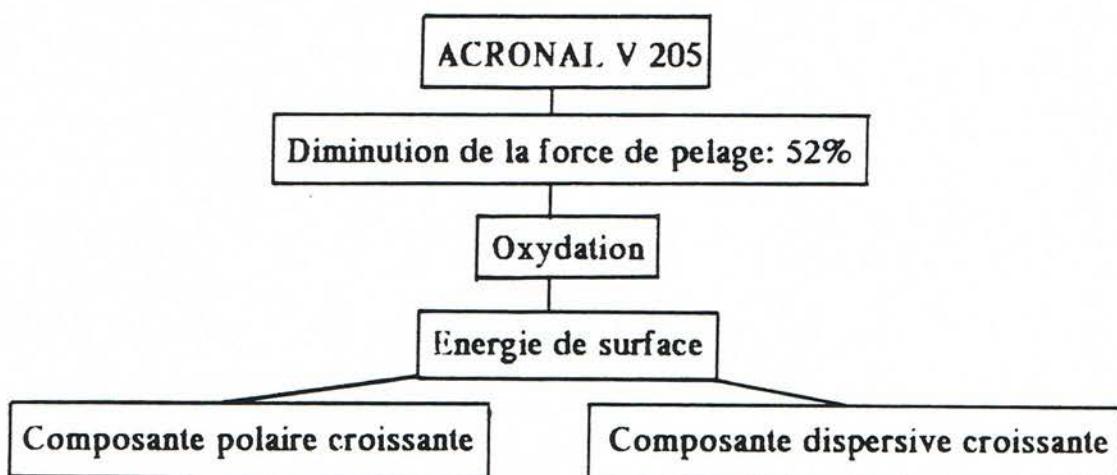
## VI-1 DESHYDRATATION

L'eau contenue avant le vieillissement thermo-oxydatif dans les MOWILITHS 491, DM 56 et DM 45, joue un rôle de plastifiant et leur confère certaines propriétés d'élasticité et de flexibilité. A la suite de la perte d'eau par déshydratation, l'élasticité des MOWILITHS diminue entraînant un affaiblissement de  $F_p$ .



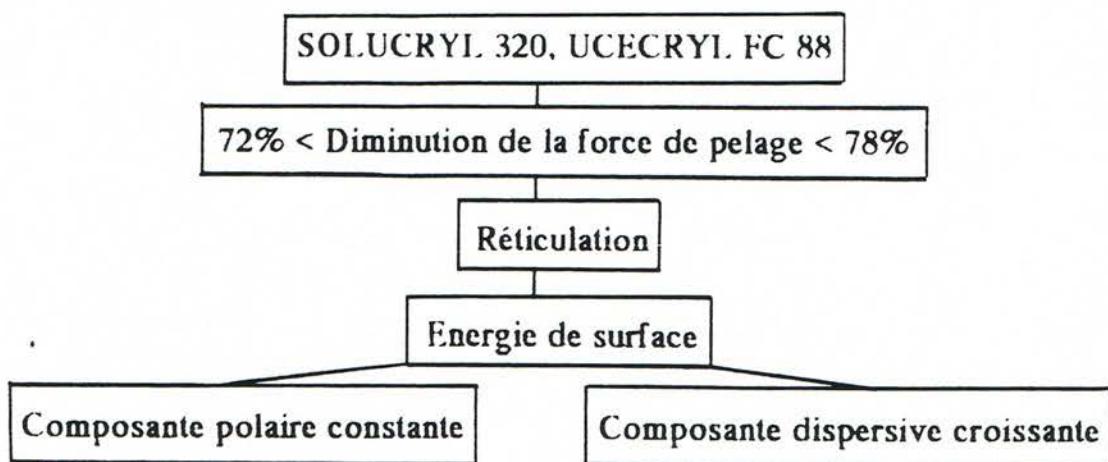
## VI-2 OXYDATION.

Compte tenu des études mentionnées dans le paragraphe (IV-6, V6) de la première partie du document nous pouvons penser que l'oxydation de l'ACRONAL V 205 et 101L provoque une modification de la cohésion du polymère. Cette évolution de la structure est à l'origine des modifications des propriétés mécaniques des adhésifs et par voie de conséquence de la chute de la force de pelage.



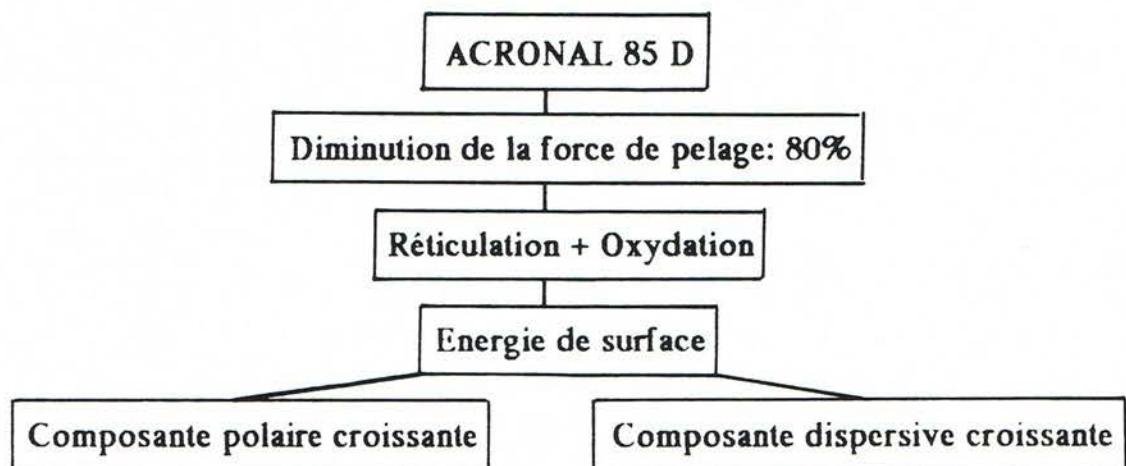
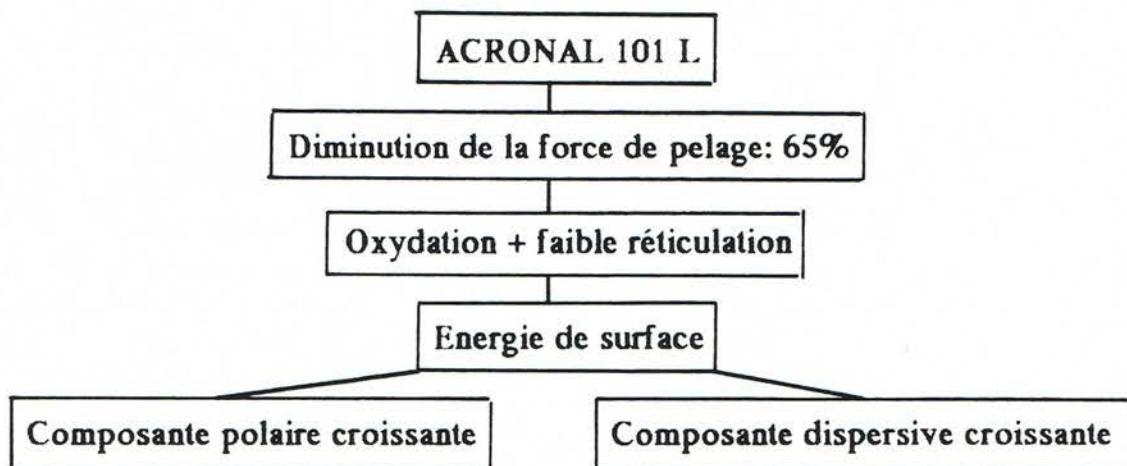
## VI-3 RETICULATION

La réticulation qui se manifeste par une insolubilisation des adhésifs après le vieillissement thermo-oxydatif n'est pas facilement identifiable aux IRTF. La formation de liaisons covalentes entre les chaînes modifie les propriétés mécaniques des colles. La cohésion du polymère se trouve renforcée mais ses propriétés de collage sont fortement affaiblies.



#### VI-4 RETICULATION + OXYDATION

La superposition de deux phénomènes tels que réticulation et oxydation nous montre leur importance relative vis-à-vis de la décroissance de la force de pelage.



A partir des résultats de cette étude nous constatons que la déshydratation est la transformation de l'adhésif la moins préjudiciable pour ses qualités de collage et sa durée de vie. Il est important de souligner que l'affaiblissement de la force de pelage est provoquée par l'apparition d'événements chimiques ou physico-chimiques de très faible amplitude. Notons aussi que ces phénomènes se manifestent assez rapidement et que les forces de pelage se stabilisent à partir de 2000 heures de vieillissement.

## CONCLUSION

Grâce aux différents essais mis en oeuvre dans la partie expérimentale, nous avons pu avoir une idée précise de l'évolution des 8 adhésifs au cours des vieillissements. La concordance entre les résultats expérimentaux de cette étude et les résultats obtenus par d'autres chercheurs semble satisfaisante. Nous aurions pu écarter quelques incertitudes si nous avions été en possession d'informations plus précises sur la composition des produits étudiés. Cette condition de travail nous oblige à observer certaines réserves vis-à-vis des conclusions tirées.

En tout état de cause nous avons remarqué que de petits événements de nature physique tels que la déshydratation ou de nature chimique comme l'oxydation ou le réticulation sont à l'origine d'importantes variations des propriétés de collage des adhésifs. Nous avons déduit que c'est en provoquant une modification de la structure du polymère, que ces phénomènes sont en partie responsables de l'affaiblissement des propriétés de collage.

Dans le domaine de la conservation-restauration où les critères de sélection des matériaux sont soumis aux "Règles d'éthiques générales et principes déontologiques des interventions", la gamme des adhésifs retenus ne manque pas d'intérêt.

En dehors de toutes considérations théoriques, l'étude met en évidence la stabilité chimique et la résistance du collage des différents PSA sélectionnés.

Le choix des adhésifs avant le vieillissement s'est fait essentiellement à partir de leurs propriétés de collage et l'ACRONAL V 205 et l'UCECRYL FC 88 présentaient à priori les meilleures "qualités". Cependant durant les vieillissements hydrolytique et thermo-oxydatif les "performances" de ces deux produits se sont effondrées. La stabilité chimique de l'ACRONAL V 205 s'est révélée médiocre, l'UCECRYL FC 88 réticule et leurs propriétés de collage ont chuté considérablement. Dans les conditions de vieillissement de l'étude, ce sont les MOWILITHS qui s'approchent le plus des exigences soumises en conservation-restauration. Nous avons noté leur bonne stabilité chimique ainsi que des propriétés de collage relativement stables. Les vieillissements auxquels

ont été soumis les adhésifs ne prétendent pas refléter complètement les véritables conditions de conservation des œuvres d'art mais ils peuvent servir de référence pour de futures études.



## ***REMERCIEMENTS***

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur J. LEMAIRE directeur du laboratoire de photochimie à l'université Blaise Pascale et du Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP) de Clermont Ferrand pour avoir suivi cette étude.

Je remercie également Messieurs les Professeurs C. GENTY et G VILLOUTREIX d'avoir bien voulu m'accueillir dans leurs laboratoires au Conservatoire National des Arts et Métiers.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] DEONTOLOGIE PROFESSIONNELLE DU CONSERVATEUR/RESTAURATEUR  
Texte élaboré par les associations de Conservateur/restaurateur français.
- [2] V.R. MEHRA - Comparative study of conventional relining methods and materials and research towards their improvement - ICOM 1972 , Interim Report.
- [3] A. ROCHE - Proposition d'une méthode de doublage à froid.- CONSERVATION/RESTAURATION N°5 et 6, 1985.
- [4] G.HEDLEY, A .PHENIX - Lining without heat or moisture- ICOM committee for Conservation 7 triennal Meeting Copenhagen 1984
- [5] K.B. KATZ. - The quantitative testing and comparaison of peel and lap/shear for Lascaux and Beva 371.- J.A.IC 24, 1985, 60-65.
- [6] J.J HAWKER - The bond strengths of two table lining adhesives BEVA 371 and PLEXTOL D360- ICOM committee for conservation 1987.
- [7] E. GOMEZ. - Infra-rouge à Transformée de Fourier; applications aux élastomère -.CAOUTCHOUCS ET PLASTIQUES N° 705 Mai 1991.
- [8] R.B. FOX, T.R. PRICE and D.S. CAIN - Wettability an constitution of photooxidized Polystyrene and other Amorphous polymers.- ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES 1968 Vol. 87 p. 72 - 84.
- [9] N. SIAMPIRINGUE, J.P. LECA, J.LAMAIRE. - Mécanisme de photo-oxydation du poly (méthacrylate de méthyle) - Eur.Polm. J. vol 27, n° 7, 1991.
- [10] F.M. FOWKES -Determination of interfacial tensions contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surface - J. of Physical chemistry 1962 Vol 66.
- [11] D.K. OWENS R.C. WENDT - Estimation of the surface free energy of polymers- J. of APPLIED POL. SC. 1969 Vol. 13 p. 1741-1747.
- [12] F.M. FOWKES: Attractives Forces at interfaces - INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY - The interface Symposium 5 - 1964 dec. Vol. 56 n°12.
- [13] J.H. ENGEL, J.R. FITZWATER, R.N. FITZWATER - Adhesion of surface coating as determined by the peel method- Symposium held at the General Motor research laboratories - Adhesion and cohesion - ed Philip Weiss 1963.

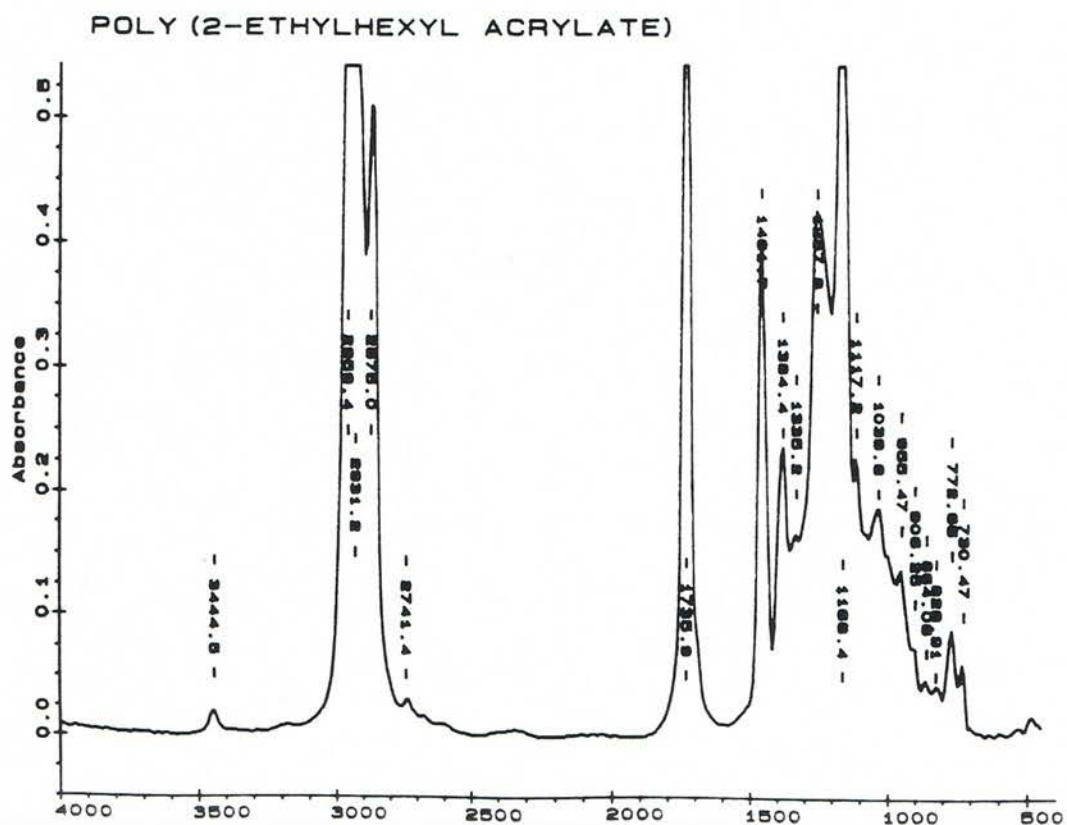
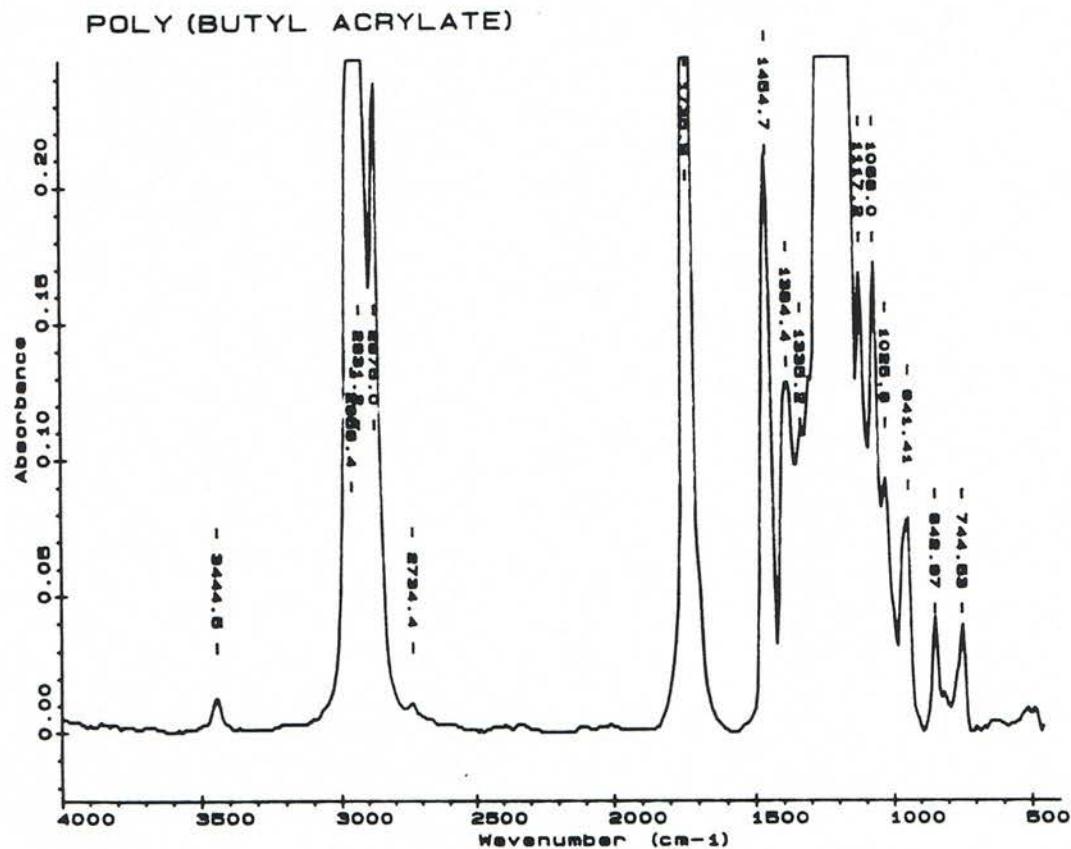
- [14] J. JOHNSTON - Peel adhesion testing of Pressure sensitive adhesives tapes - Adhesives age - April 1968.
- [15] F.M. FOWKES - Donor-acceptor interactions at interfaces - J. ADHESION 1972 Vol.4 p. 155-159.
- [16] D.H. KAELBLE. - Theory and analysis of Peel adhesion: Mechanism and Mechanics.-Transaction of the Society of Rheology III -1959 p. 161- 180
- [17] E.H. ANDREWS and A.J. KINLOCH. - Mechanics of elastomeric adhesion - J. Polymer sc.Symposium N° 46, p. 1 - 14 , 1974.
- [18] R.J. GOOD and R.K. GUPTA - Rheological, Interfacial and Thermal Control of Polymer Adhesion ; I - Isothermal Theory.- J. Adhesion, 1988, Vol. 26, p. 13 - 36.

## ***ANNEXE***

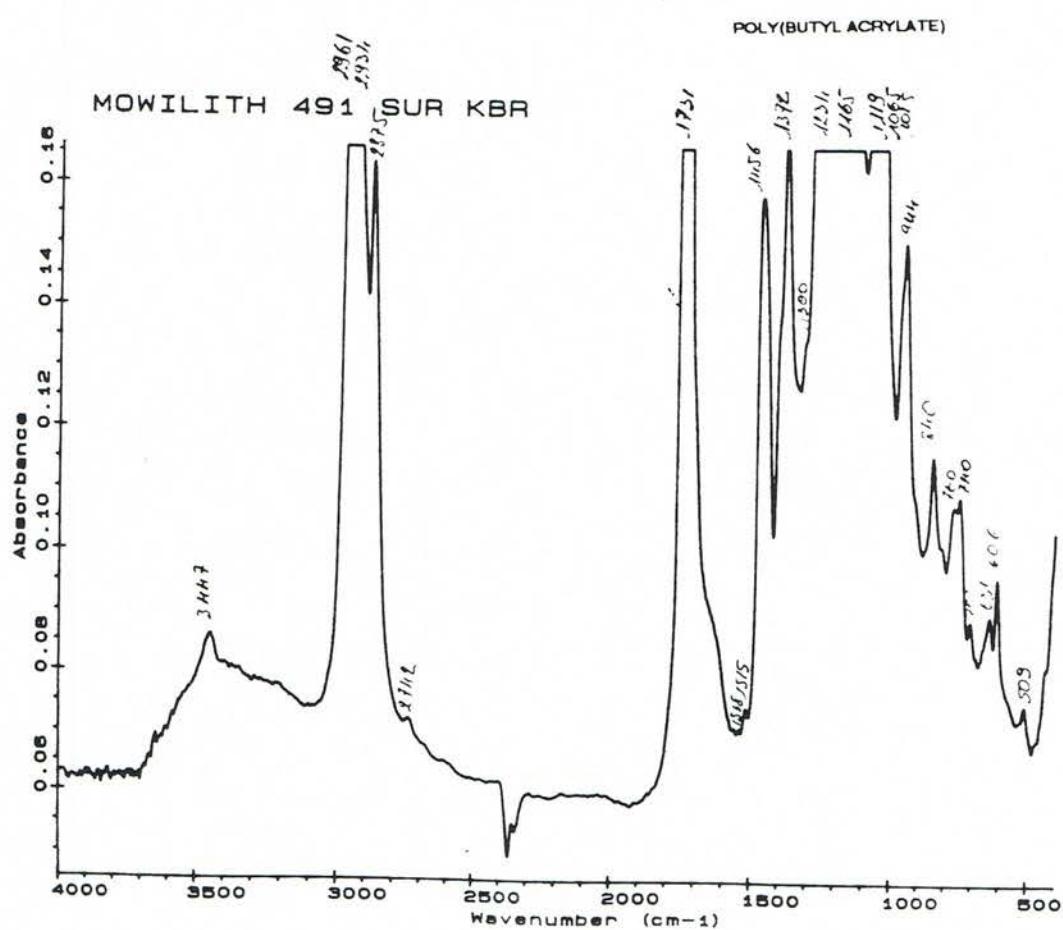
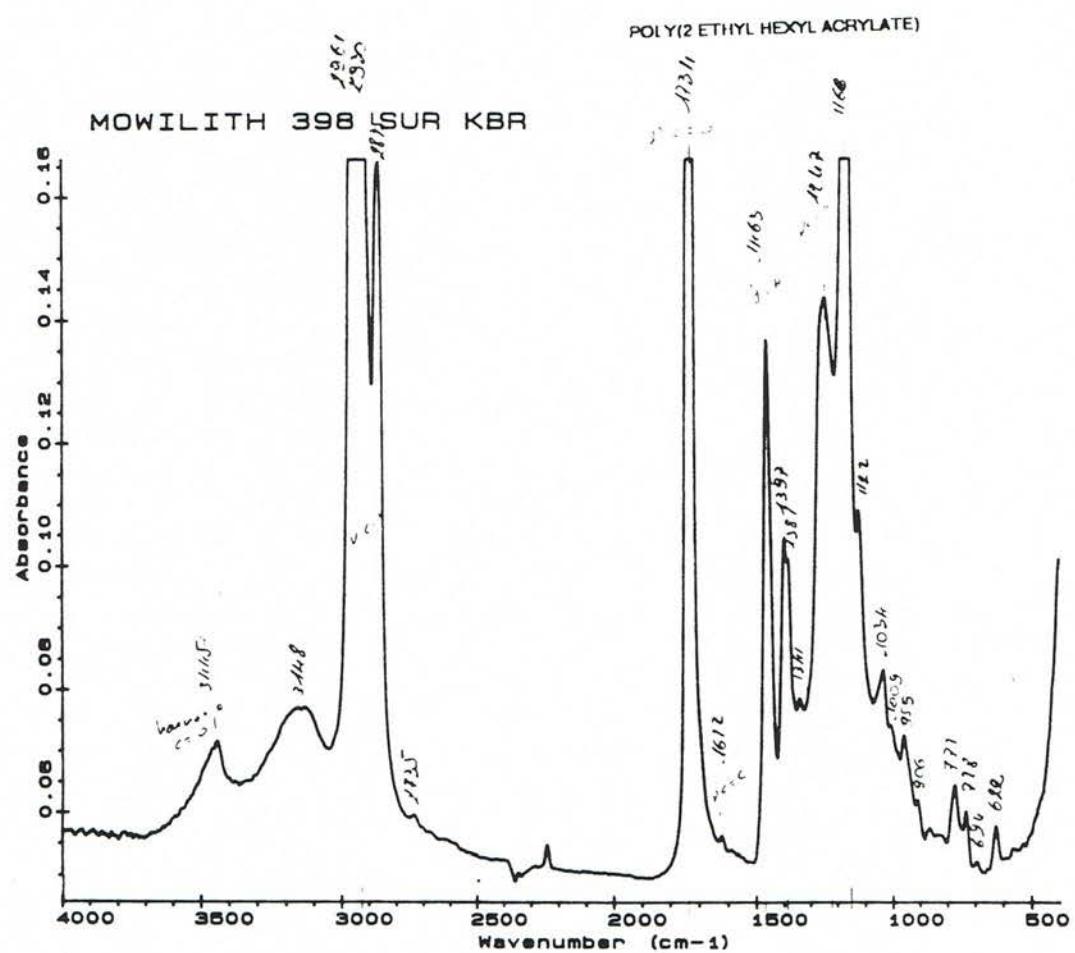
## Annexe A

### Spectres infra-rouge

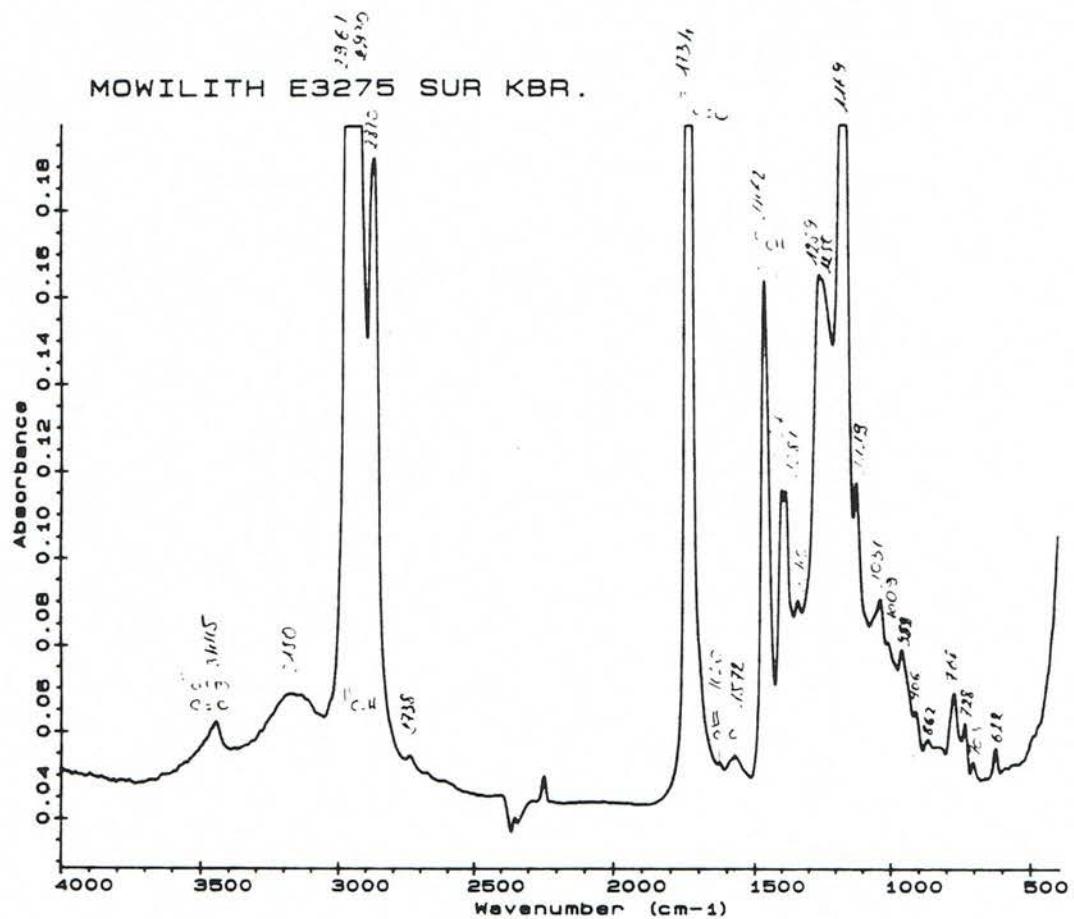
#### - Spectres de référence



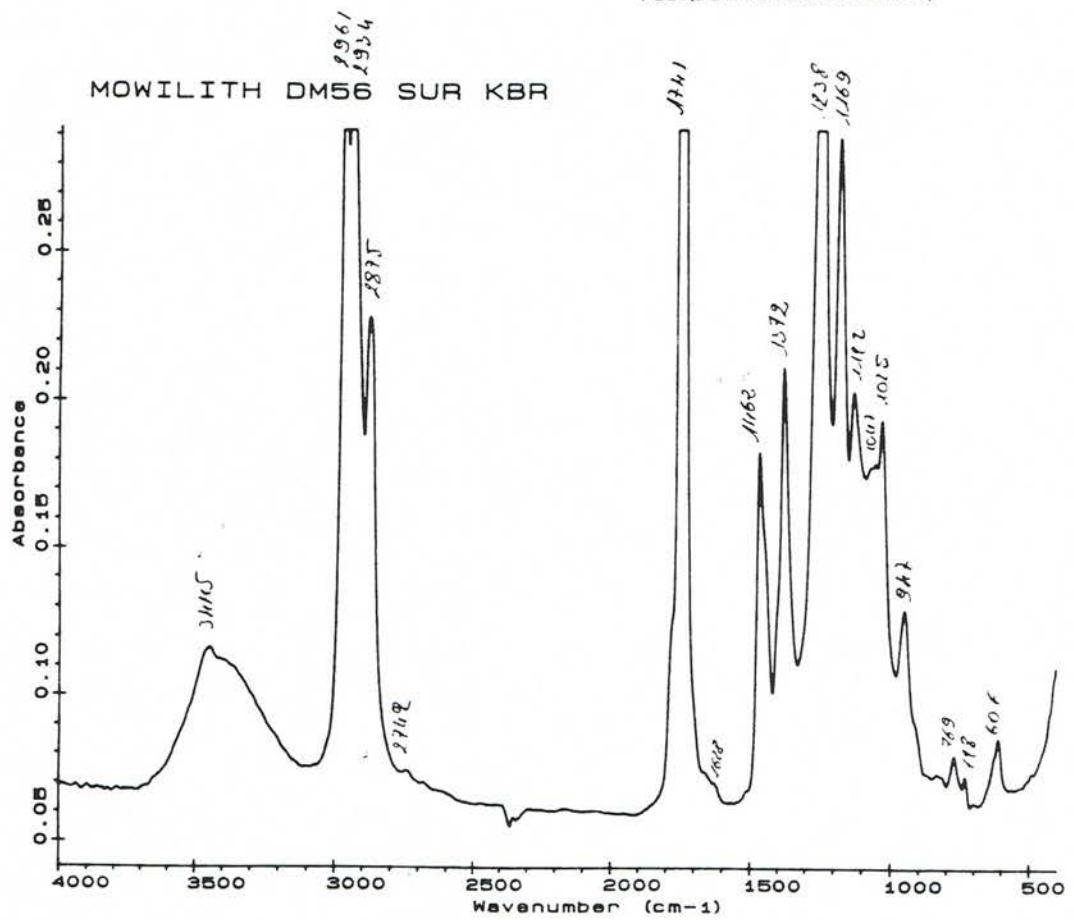
### Spectres infra-rouge des adhésifs



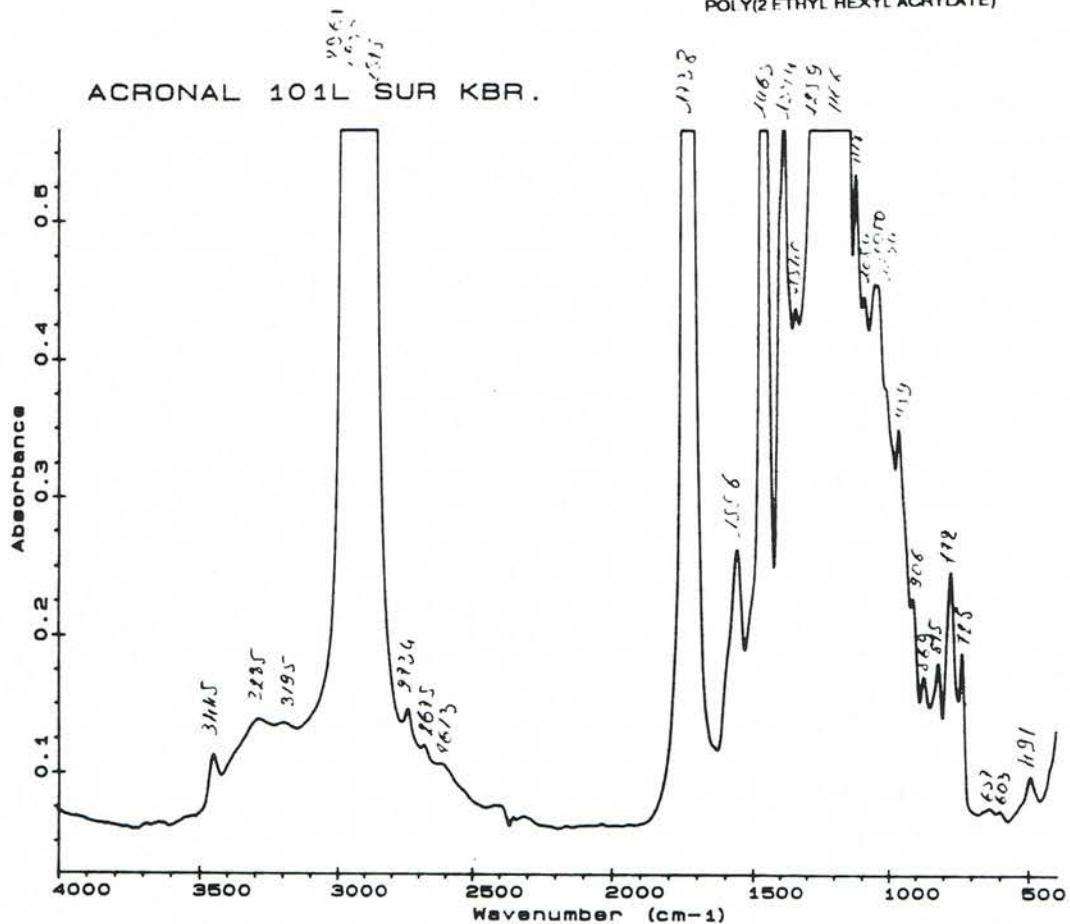
## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)



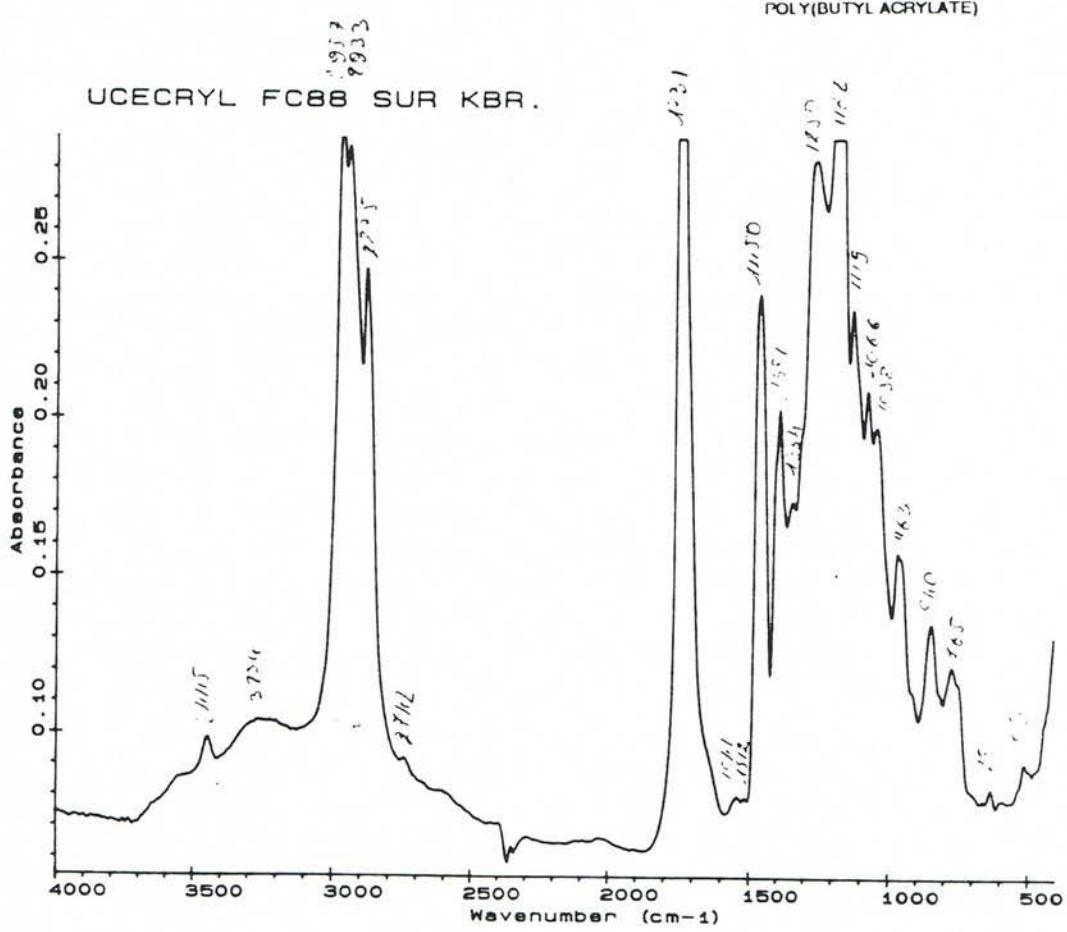
## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)



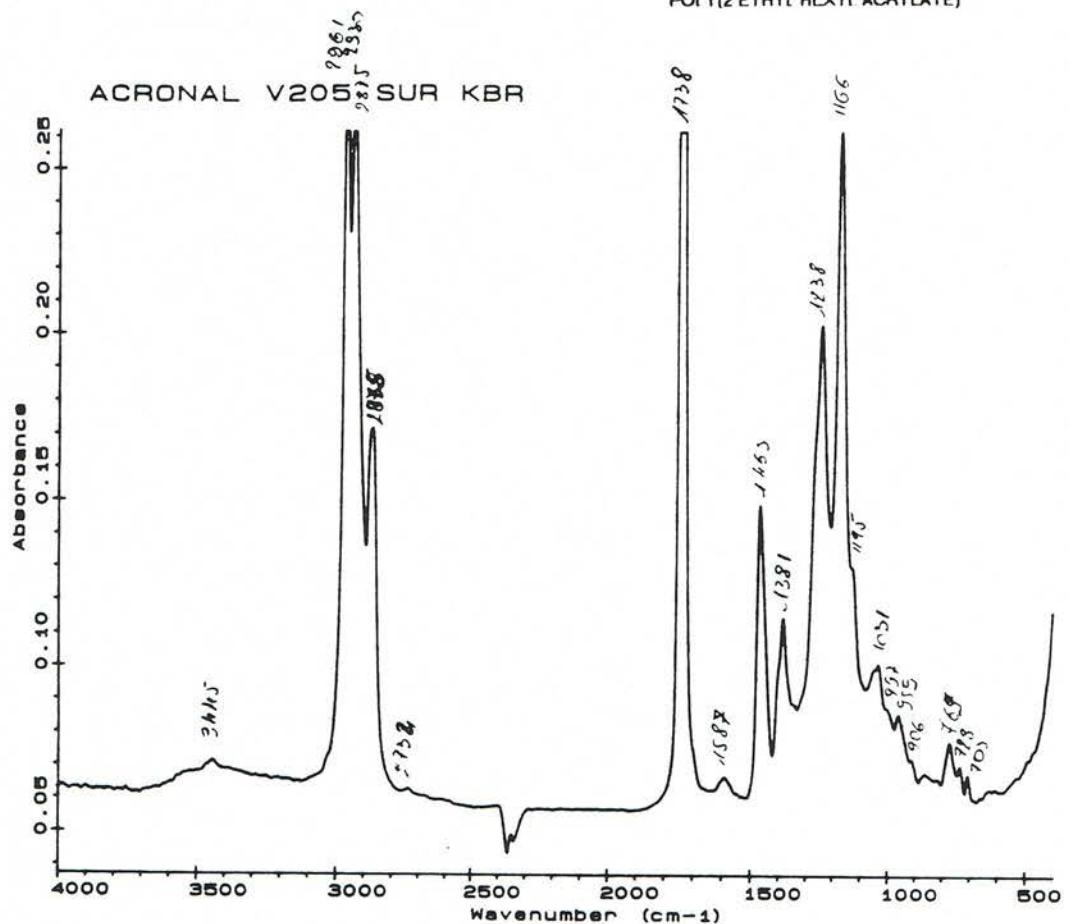
## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)



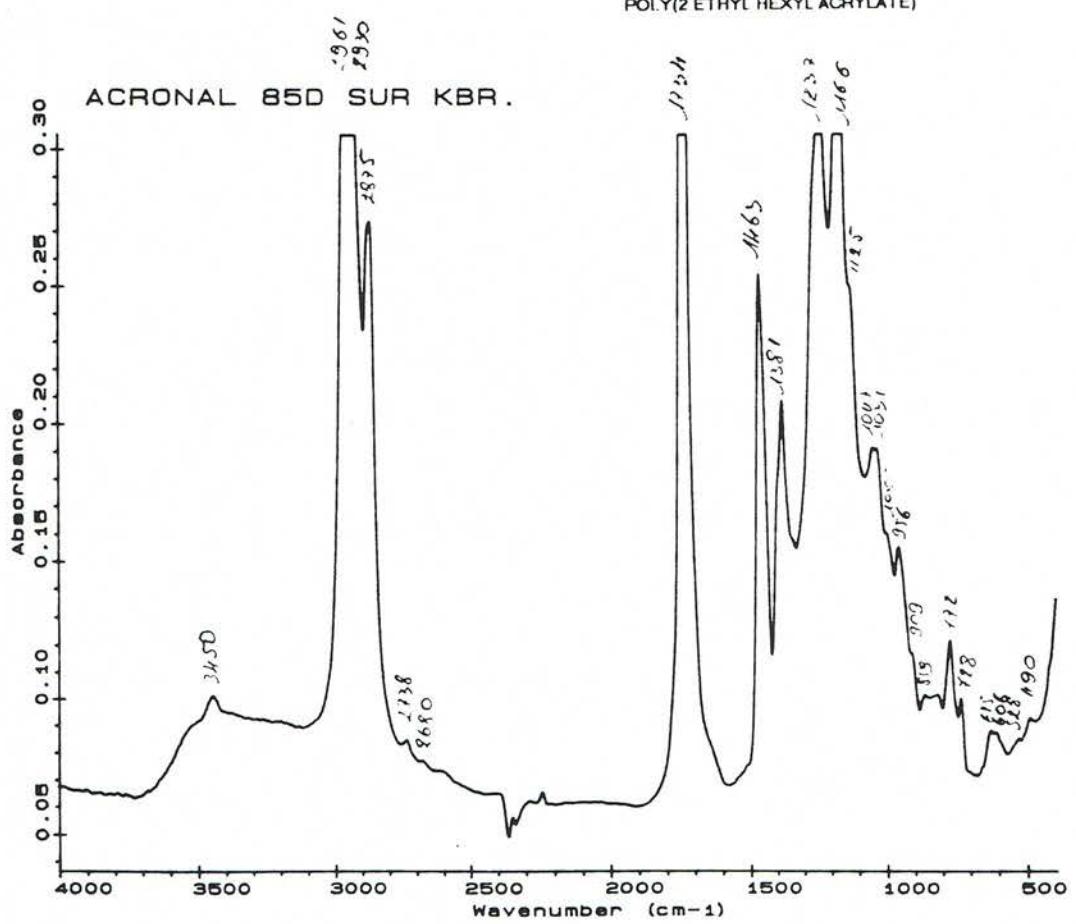
## POLY(BUTYL ACRYLATE)



## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)

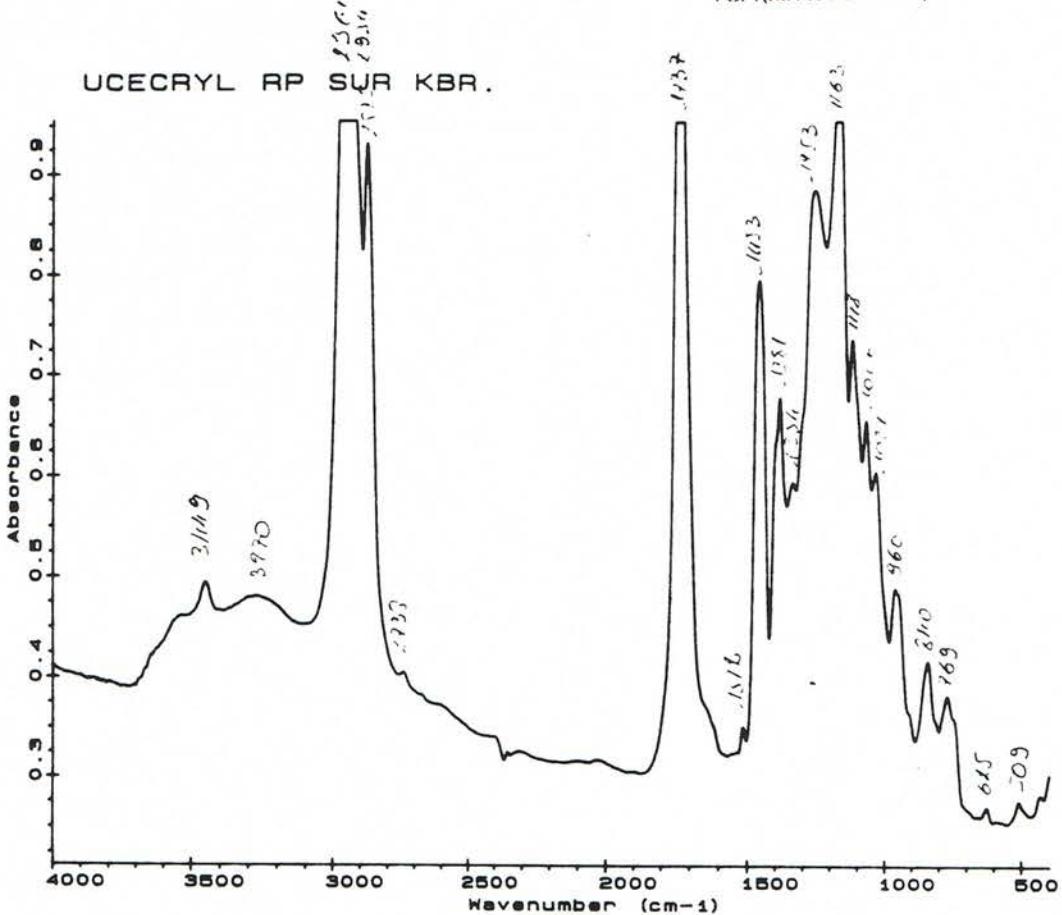


## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)



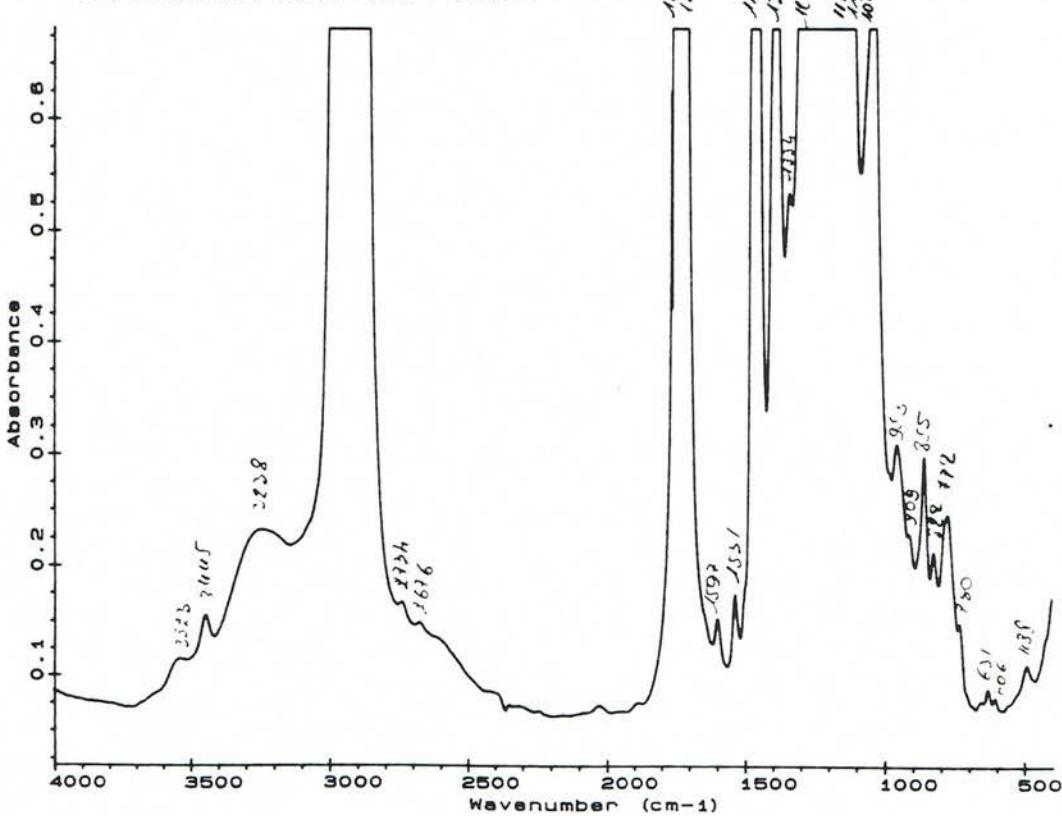
## POLY(BUTYL ACRYLATE)

UCECRYL RP SUR KBR.



## POLY(2 ETHYL HEXYL ACRYLATE)

SOLUCRYL 320 SUR KBR.



## Annexe B

### 1- TENSIOMETRE DOGNON-ABRIBAT

Cet appareil (fig.1) permet de mesurer la tension superficielle des liquides en s'appuyant sur l'emploi d'une méthode statique. Le principe de mesure consiste à réaliser un équilibre dans lequel les tensions sont mises en jeu de manière sélective. Une lame de platine pur spécialement dépolie et parfaitement mouillable est amenée au contact de la surface liquide. Le liquide forme un ménisque autour de la lame et l'attire vers lui avec une force égale au produit de la tension par la longueur de la lame. La balance est alors déséquilibrée. On envoie dans le cadre galvanométrique solidaire du fléau un courant d'intensité  $i$ . Le cadre placé dans l'induction se trouve soumis à un couple de rappel électromagnétique proportionnel à  $i$ . A l'équilibre, le moment  $f_A$  par rapport à O et le moment du couple électromagnétique sont égaux.

Figure 1: Tensiomètre DOGNOT-ABRIBAT

## 2- GONIOMETRE "CONTACT ANGLE METER".

L'appareil (fig.2) se compose d'un banc optique sur lequel sont montés différents éléments:

Un oculaire muni d'un réticule dont le déplacement angulaire est repérable avec une précision de 5 minutes.

Un porte pièce réglable par crémaillère, muni d'une platine destinée à recevoir le solide sur lequel la goutte sera déposée.

Un dispositif d'éclairage composé d'un projecteur équipé d'un filtre monochromateur et d'un écran dépoli.

Un jeu de 4 seringues munies d'aiguilles calibrées.

Un porte seringue manoeuvrable par des vis micrométriques permettant de déplacer avec précision la seringue.

Figure 2: Goniomètre "contact angle meter"

La surface de l'échantillon est placée devant le dispositif optique de grossissement 30. La goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur l'échantillon. Ce dispositif permet de calibrer la goutte et de la positionner sur la surface du solide. La mesure est obtenue en faisant coïncider dans le champ oculaire l'un des deux angles et l'axe mobile du réticule de manière à ce qu'il soit tangent à l'angle. La mesure est donnée par la lecture de l'angle sur le rapporteur (fig.3)

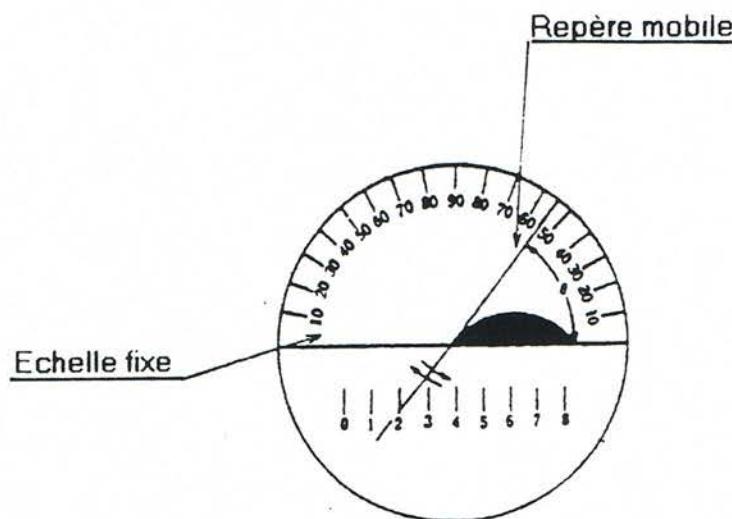


Figure 3 : Mesure de l'angle de contact

### 3- LIQUIDES DE REFERENCES

DIIODOMETHANE RP NORMAPUR™ pour minéralogie (PROLABO)  
(méthylène iodure)

$\text{CH}_2\text{I}_2$

PM : 267,84

PE: 181 °C

PF: 6 °C

Densité 20/4 ..... 1,310 à 1,322

Point de cristallisation ..... + 5,6 à + 6,2 °C

$\text{CH}_2\text{I}_2$  % (par CPG sur produit anhydre) ..... 99,6 min

Acidité % (en HI) ..... 0,0100 max

### BROMO-1 NAPHTALENE

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$

PM: 207,08

Densité: 1,48

PE: 281,1 °C

PF: 0,2-0,7 °C

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$  % (CPG) ..... 98