

Conservation-restauration des polymères utilisés dans l'horlogerie depuis la fin du 19^e siècle.

Approche pluridisciplinaire.

Projet Sagex n° 15141

Rapport VT2

Analyses d'identification des plastiques

Julita Beck et Gaëlle Théodoloz

Table des matières

INTRODUCTION	3
RAPPORTS D'ANALYSES DE L'EIA-FR	3

Introduction

Ce rapport présente les résultats des analyses effectuées par l'Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg (EIA-FR) dans le but d'identifier les différents plastiques présents dans le corpus des objets étudiés dans ce projet.

Il est concrètement composé des rapports d'analyses fournis par l'EIA-FR.

Afin de faciliter l'utilisation de ces rapports dans notre projet, nous les nommerons différemment. Cette nouvelle dénomination est notée en gras.

Rapport intermédiaire - Projet Prospect-CROHP : Vincent Adamo, Août 2006 : **VT2-1**

Complément rapport intermédiaire (2) - Projet Prospect-CROHP : Gaëlle Théodoloz, Mai 2007 : **VT2-2**

Rapport intermédiaire (3) - Projet Prospect-CROHP : Gaëlle Théodoloz, Mai 2007 : **VT2-3**

Rapport intermédiaire (4) - Projet Prospect-CROHP : Gaëlle Théodoloz, Mai 2007 : **VT2-4**

Rapports d'analyses de l'EIA-FR

Cf. ci-après



Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Hochschule für Technik und Architektur Freiburg

Département des technologies industrielles
Filière de chimie
V. Adamo

Rapport intermédiaire

Projet Prospect-CROHP

Août 2006

1. Choix et description des méthodes analytiques utilisées
2. Résultats et discussion par objet
3. Conclusion

1. Choix des méthodes et description des appareils analytiques

Introduction

Les travaux présentés dans ce rapport correspondent à une partie du volet technique du projet destiné à l'identification physico-chimique des polymères de quelques objets du corpus. Le choix et la description des méthodes analytiques utilisées ainsi que les résultats obtenus seront présentés en fonction des différents objets faisant partie de l'étude. Pour cette première approche d'identification, les analyses ont portées exclusivement sur 5 objets du corpus. Il s'agit d'une horloge rouge, d'une minuterie de cuisine de couleur verte, d'un réveil orange, d'une montre Swatch et d'un verre de montre-chronomètre Omega.

Choix des méthodes

Dans un contexte de conservation et de restauration, des méthodes d'analyse non invasives ont été préférablement choisies. Ces méthodes, certes limitées, permettent en effet de mesurer certaines propriétés physico-chimiques, qui par comparaison peuvent amener à l'identification du matériau. Ces analyses, qui ont l'énorme avantage de ne pas endommager l'objet, ne nécessitent aucun prélèvement. Cependant, une identification plus précise ainsi que l'étude de la stabilité thermique des polymères requièrent la ponction de quelques milligrammes de l'objet. Dans notre cas d'étude, certains objets étaient endommagés ou cassés, ce qui a permis de prélever des échantillons (< 5 mg) par grattage afin de réaliser des analyses spécifiques.

La spectroscopie ATR-FTIR et Raman représentent les deux techniques principales qui ont été utilisées comme méthode de mesure non invasive. Dans le même contexte, des mesures de l'absorbance par réflexion ont également été réalisées. Avec les échantillons prélevés, les mesures ATR-FTIR et Raman ont été répétées afin d'obtenir des spectres dont le rapport signal bruit étaient meilleurs. Ces échantillons ont été ensuite soumis à des analyses élémentaires, RMN (^1H et ^{13}C si échantillon soluble) et DSC.

Description des appareils

ATR-FTIR: *Brücker Tensor 27* avec support STI.

Raman: *Dilor Labram 1-300* avec laser rouge 632,8 nm.

RMN: Les spectres ^1H et ^{13}C (200.013 MHz et 50.33 MHz) ont été enregistrés avec un appareil *Brücker Avance DRX-20* en utilisant le TMS comme référence interne.

DSC: Mettler Toledo DSC821e effectué dans un creuset pour haute pression M20.

Analyses élémentaires: *Carlo Erba CE Instrument*, EA1110.

Absorbtion de la lumière visible par réflexion: spectrophotomètre pour support opaque, *Spectrolino, GretagMcbeth*.

2. Résultats et discussions

Aucun élément de la nature ou la composition des différents matériaux des objets étudiés étant connu, l'identification est effectuée par comparaison des spectres obtenus (ATR-IR et Raman) avec des spectres se trouvant dans différentes bases de données. Les autres analyses (CHN, RMN et DSC) apportent certains indices qui peuvent orienter ou confirmer l'identification des polymères. La table I montre une vue d'ensemble des mesures réalisées sur chaque objet. Une discussion détaillée du résultat des analyses pour tous les objets est maintenant présentée.

	ATR-IR attribution fiabilité % ^{a)}	Raman qualité ^{c)}	Analyses élémentaires CHN [%]	Absorption visible [λ]	DSC paramètres	RMN
boitier horloge rouge	-	mauvais	-	525 nm	-	-
boitier horloge rouge poudre	résine urée-formaldéhyde 87.6 %	moyen	C 35.65; H 5.88; N 20.5	-	4°C/min, 30-400°C	Insoluble ^{d)}
vitre horloge rouge	-	bon	-	-	-	-
boitier swatch	-	moyen	-	-	-	-
boitier swatch poudre	PMMA 92.8 %	-	C 72.37; H 7.74; N 1.36	-	4°C/min, 30-400°C	¹ H, ¹³ C, CDCl ₃
verre swatch	PMMA 90.6 %	bon	-	-	-	-
boitier minuterie verte	-	moyen	-	600 nm	-	-
boitier minuterie verte poudre	résine urée-formaldéhyde 82.7%	-	C 36.43; H 6.00; N 19.86	-	4°C/min, 30-400°C	(¹ H), DMSO ^{e)}
boitier réveil orange	-	mauvais	-	575 nm	-	-
boitier réveil orange poudre	ABS 88.3%	impossible	C 80.90; H 7.85; N 6.46	-	4°C/min, 30-400°C	¹ H, ¹³ C, DMSO
verre réveil orange	-	bon	-	-	-	-
verre omega	PMMA 88.3 / 89.8 / 86.1 % ^{b)}	bon	-	-	-	-

Table 1. Récapitulatif des analyses effectuées sur 5 objets du corpus. Les mesures ont été effectuées soit directement sur l'objet soit sur l'échantillon (poudre) prélevé. a) degré de correspondance avec la base de donnée Sadtler. b) degré de correspondance avec respectivement les bases de données Sadtler, Fluka Library et Perkin-Elmer Polymers Library. c) Aucune base de donnée était actuellement disponible pour une comparaison, seul une appréciation de la qualité du spectre Raman obtenu est donnée. d) complètement insoluble dans les solvants organiques comme le CDCl₃, DMSO, D₂O, Ethanol. e) très peu soluble dans le DMSO, le spectre pourrait correspondre soit au polymère ou à un additif extrait.

2.1 Horloge rouge



ATR

La mesure ATR-IR directement sur l'objet ne donne pas satisfaction du à un mauvais contact entre l'horloge rouge très arrondie et le cristal de mesure qui est relativement plat. Par contre, l'échantillon prélevé sur le boîtier permet d'obtenir un spectre dont la correspondance avec une *résine urée-formaldéhyde* est de 87.6%. Des mesures ATR-IR sur la vitre de l'horloge ont également été réalisées mais pour l'instant aucune correspondance a été trouvée. Des mesures de la vitre avec un autre appareil ATR-IR Perkin-Elmer (Office de la Santé Publique, Liebefeld) sont actuellement en cours d'investigation.

CHN

L'analyse élémentaire du boîtier montre la présence de 35.65 % de carbone, 20.50% d'azote et 5.88% d'hydrogène. Ces pourcentages pourrait correspondre effectivement à une résine urée-formaldéhyde. La figure I décrite la formation de mono, di- et triméthylurée par addition de formaldéhyde sur de l'urée. En examinant, les compositions élémentaires de chaque produits possibles, on constate que les proportions ressemblent effectivement à celles trouvées lors de l'analyse de l'horloge rouge.

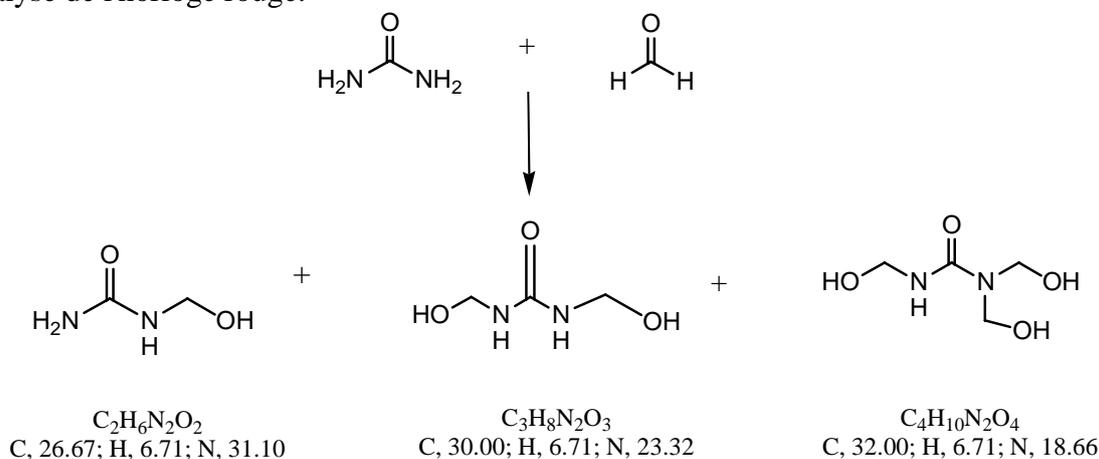


Figure 1. Formation du mono, di-, triméthylurée par addition de formaldéhyde sur de l'urée. Les compositions centésimales de ces différentes méthylurées sont relativement proches de la valeur expérimentale obtenue C:35.65, H:5.88; N:20.50.

Les différentes réactions de condensation qui peuvent produire à des polymères de grande masse moléculaire de type urée-formaldéhyde sont décrites dans la figure 2. Parmi plusieurs combinaison de condensation, une des réactions peut aboutir à la formation d'un pont méthylène formé à partir de l'azote de l'amide qui réagit avec un hydroxyméthyle (figure 2a) ce type de produit présente toutefois un pourcentage trop élevé d'azote. Une autre réaction puet aboutir à un produit contenant un pont méthylène-éther issu d'une réaction entre deux hydroxyméthyles (figure 2b). Ce dernier montre un pourcentage d'azote plus proche de notre

mesure mais toujours relativement plus élevé que cette dernière. Comme la teneur de carbone relativement basse dans nos modèles nous fait penser à une structure plus ramifiée. La résine est probablement formé d'un mélange de divers produits de condensation présents en différentes proportions.

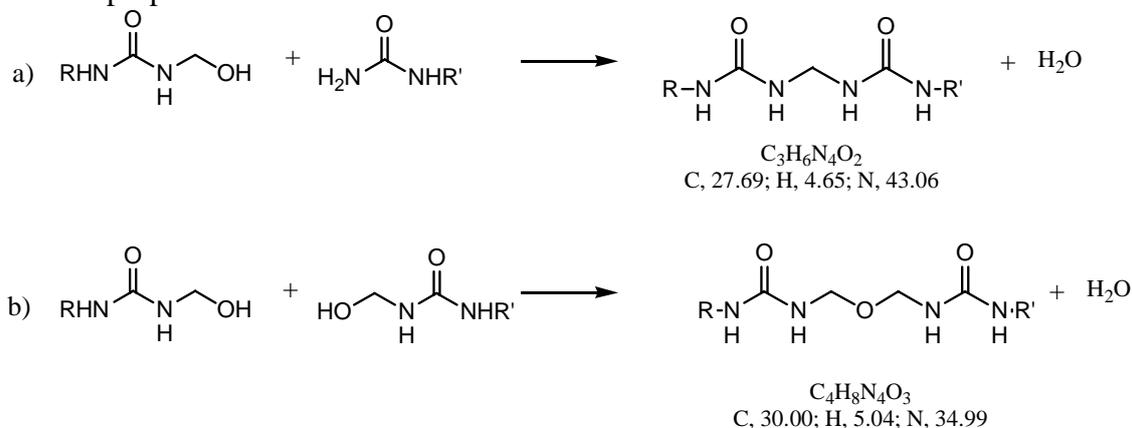


Figure 2. Réactions de condensation entre des méthylurées. a) avec formation d'un pont méthylène b) avec formation d'un pont méthylène éther.

Solubilité

L'insolubilité du boîtier dans des solvants organiques du boîtier de l'horloge rouge est un indice supplémentaire qui oriente à nouveau notre supposition vers la résine urée-formaldéhyde connue pour sa très grande résistance face à ces solvants.

DSC

Finalement le DSC ne permet pas d'estimer la température de fusion avec certitude car le thermogramme décrit soit trois phénomènes (180, 200 et 270°C) de réorganisation exothermiques (décompositions?) ou deux processus (170 et 250°C) d'endothermiques (fusion?). Une température de transition vitreuse d'environ 61°C a été tout de même estimée.

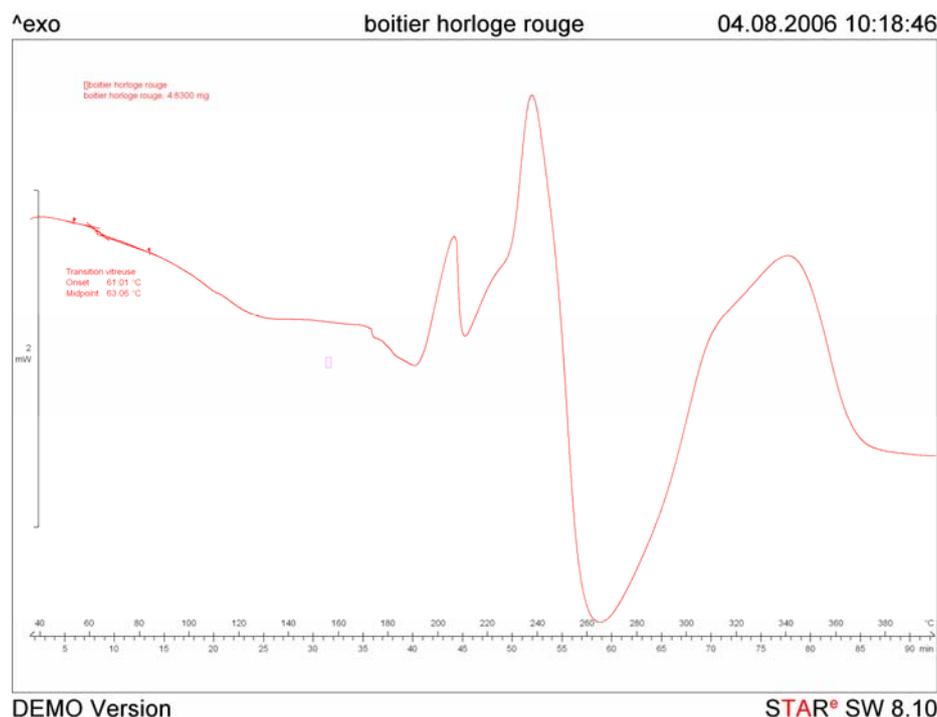


Figure 3. DSC du boîtier de l'horloge rouge effectuée à 4°C/min entre 30 et 400°C

Absorption visible

Le spectre montre un changement de densité optique vers 525 nm. Comme le boîtier est rouge, il absorbe le vert (~ 530 nm) qui sa couleur complémentaire.

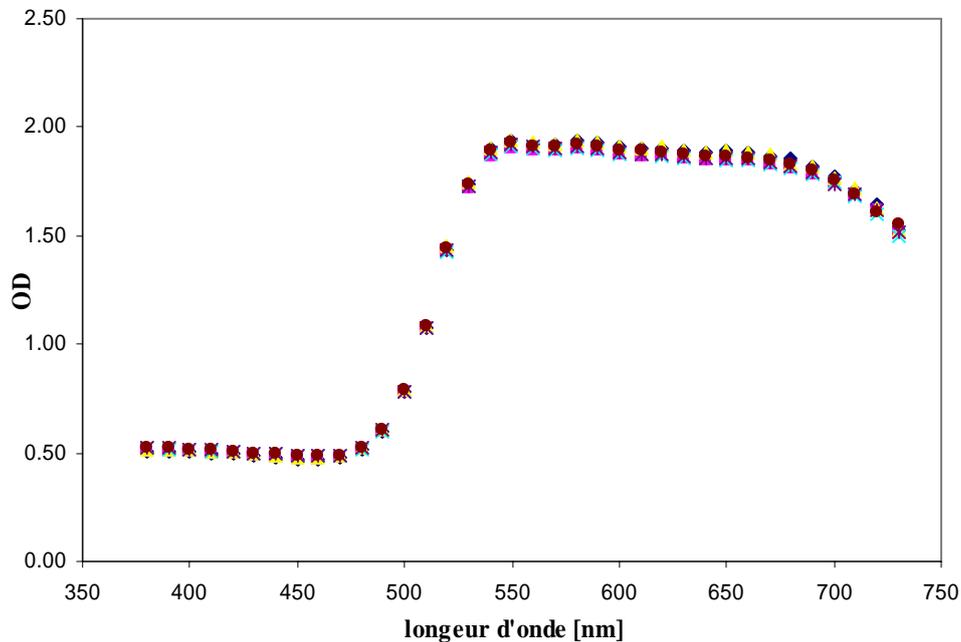


Figure 4. Spectre de la densité optique réfléchi par le boîtier de l'horloge rouge.

2.2 Swatch



ATR

Les spectres IR du boîtier ainsi que du verre de la montre Swatch correspondent les deux avec un degré de fiabilité supérieur à 90 % à un polymère de type *polyméthylméthacrylate PMMA* (base de données Stadler).

CHN

Les résultats obtenus de l'analyse élémentaire du boîtier donne les valeurs suivantes: C 72.37 % de carbone, 7.74 % d'hydrogène et 1.36% d'azote. En supposant, que le boîtier a été fabriqué en PMMA (figure 5), une différence notable de la proportion de carbone est observée peut-être due à l'ajout de fibre de carbone permettant d'augmenter la solidité du polymère ou à la présence d'une autre unité carbonée.

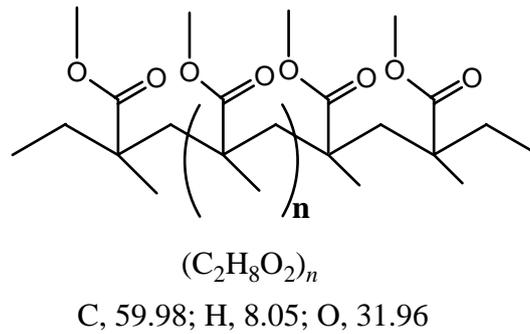


Figure 5. Structure et formule chimique du PMMA.

RMN

Le spectre RMN du proton permet d'observer des pics à 7.16 et 6.77 ppm. Ces déplacements chimiques paraissent un peu élevé pour une structure aliphatique telle que le PMMA. Une insaturation ou un cycle aromatique pourrait être à l'origine de ces pics particuliers. Le singulet à 3.64 ppm confirme par contre la présence d'un groupement méthyle proche d'un oxygène.

La faible quantité de substance prélevée ne permet pas au spectre du carbone de mettre en évidence le carbone faisant partie du groupement carbonyle. Par contre, à nouveau, les pics apparaissant vers 128 ppm reflètent la présence d'une insaturation ou d'un cycle aromatique. Les pics à 61 et 44 ppm correspondent probablement à deux types de groupement méthyles différents.

DSC

Le thermogramme présente une transition vitreuse à env. 59°C suivi de très près d'un léger phénomènes exothermique à 85°C. Ensuite, une transition très large et déboulée à partir de 170°C fait son apparition (figure 6).

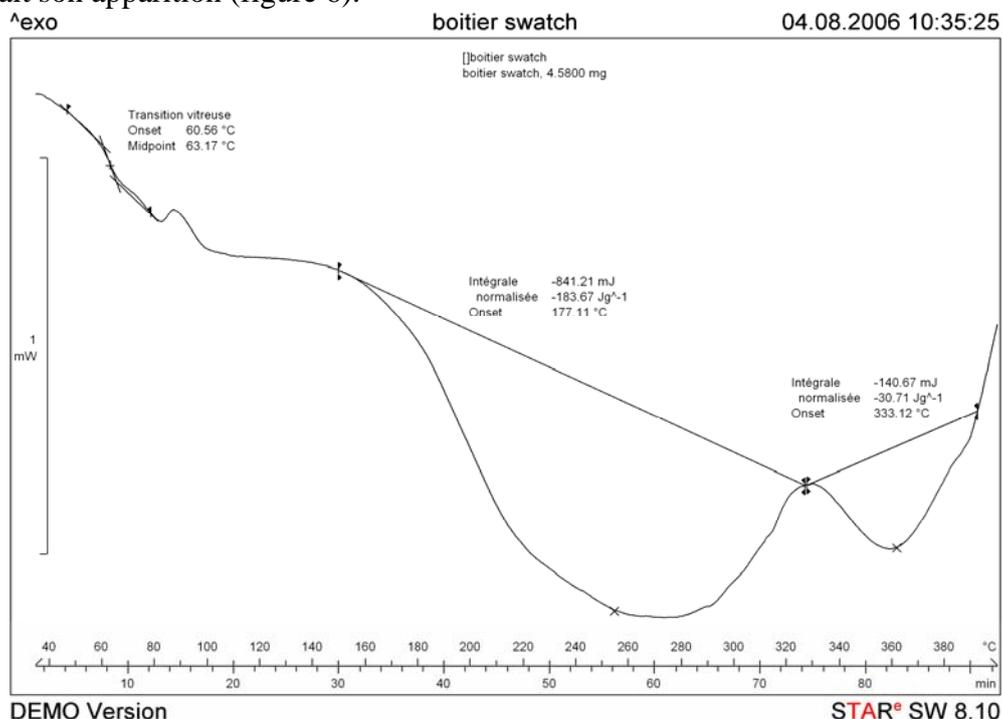


Figure 6. DSC du boitier de la Swatch effectuée à 4°C/min entre 30 et 400°C.

2.3 Minuterie verte



ATR

Le spectre IR du boîtier de la minuterie verte correspond avec un degré de fiabilité de 82.7 % à celui d'une *résine urée-formaldéhyde* (base de données Stadler).

CHN

Les résultats obtenus de l'analyse élémentaire du boîtier donne les valeurs suivantes: C 36.43 % de carbone, 6.00 % d'hydrogène et 19.86 % d'azote. Ces proportions, qui sont très similaires à celle obtenues pour le boîtier de l'horloge rouge, pourrait correspondre à une composition moyenne d'une résine urée-formaldéhyde.

Absorption visible

Le spectre montre une bande d'absorbance centrée vers 600 nm. Comme le boîtier est verte, il absorbe le rouge (600 nm) qui sa couleur complémentaire.

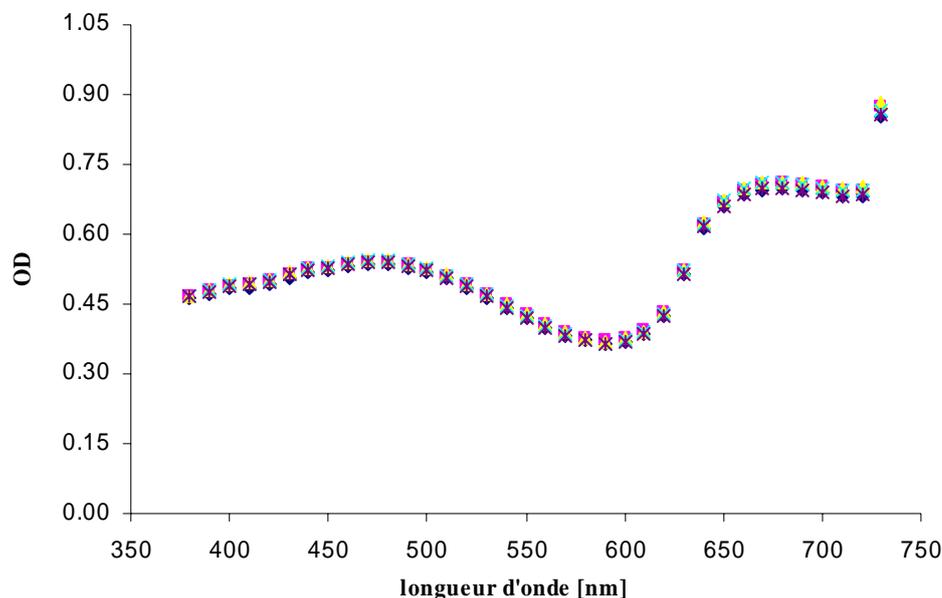


Figure 7. Spectre de la densité optique réfléchi par le boîtier de la minuterie verte.

RMN

La très faible solubilité du boîtier dans le DMSO entraîne une incertitude quant à la nature des signaux observés. En effet, le spectre mesuré pourrait correspondre soit au polymère ou à un additif qui aurait été extrait ou aux deux. Certains pics peuvent être relevés 7.71 singulet, 5.77 singulet, 4.17 doublet, 1.93 singulet, 1.31 multiplet, 0.90 multiplet mais ne peuvent pas être attribués.

DSC

Le thermogramme mesure ressemble également à celui obtenu pour l'horloge rouge. Une température de transition vitreuse d'environ 61°C a été mesurée. Le DSC ne permet pas d'estimer la température de fusion avec certitude car le thermogramme (figure 8) décrit soit trois phénomènes (140, 200 et 270°C) de réorganisation exothermiques (décompositions?) ou deux processus (180 et 240°C) d'endothermiques (fusion?).

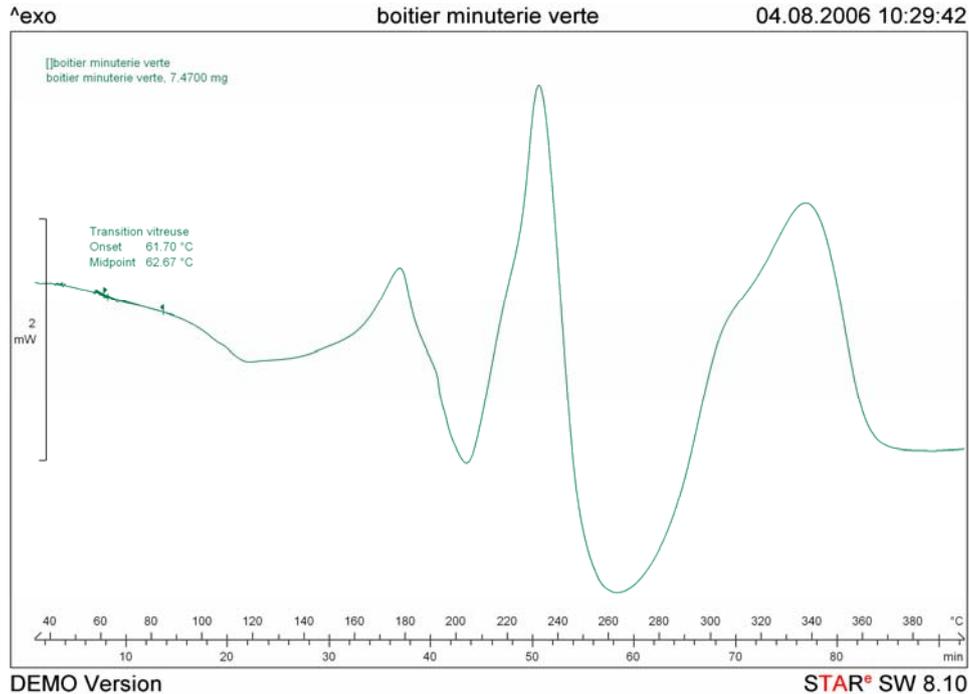


Figure 8. DSC du boitier de la minuterie verte effectuée à 4°C/min entre 30 et 400°C

2.4 Réveil orange



ATR

Le spectre IR du boitier du réveil orange correspond avec un degré de fiabilité de 88.3 % à celui d'un polymère de type *Acrylonitrile Butadiène Styène ABS* (base de données Stadler).

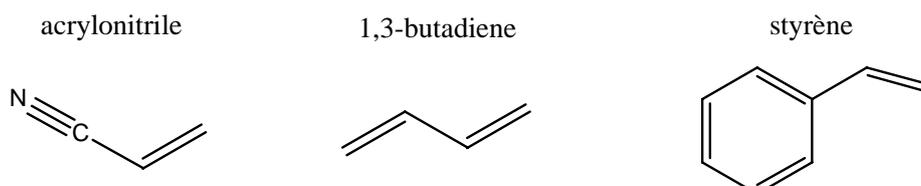


Figure 9. Structure des monomères composant le polymère ABS.

Des mesures ATR-IR sur la vitre du réveil ont également été réalisées mais pour l'instant aucune correspondance a été trouvée. Des mesures de la vitre avec un autre appareil ATR-IR Perkin-Elmer (Office de la Santé Publique, Liebfeld) sont actuellement en cours d'investigation.

CHN

Les résultats obtenus de l'analyse élémentaire du boîtier donne les valeurs suivantes: C 80.90 % de carbone, 7.85 % d'hydrogène et 6.46 % d'azote. L'examen de certaines formules probables pour le polymère ABS montre que ces compositions élémentaires sont relativement proches de la valeur expérimentale obtenue.

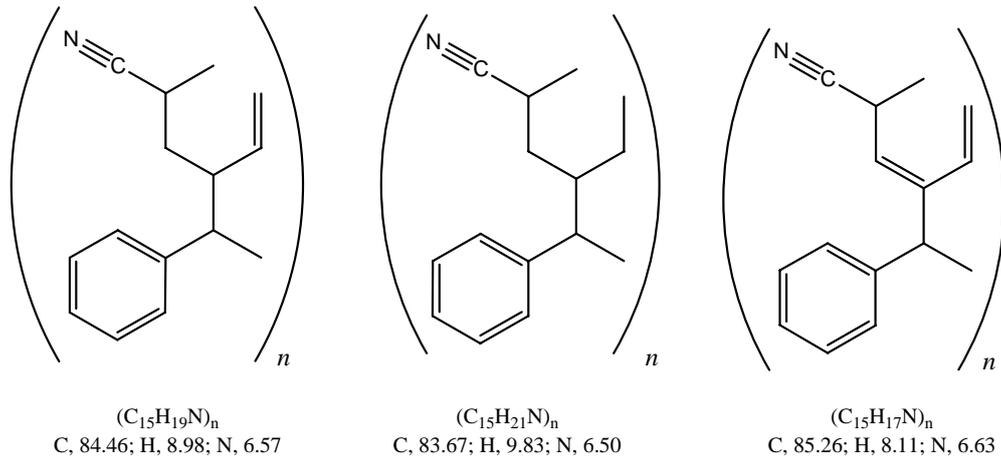


Figure 10. Formules hypothétiques des unités constituant un polymère ABS avec leurs compositions chimiques centésimales.

Absorption par réflexion

Le spectre montre un changement de densité optique centrée vers 575nm. Comme le boîtier est orange, il absorbe le vert-jaune (575 nm) qui sa couleur complémentaire.

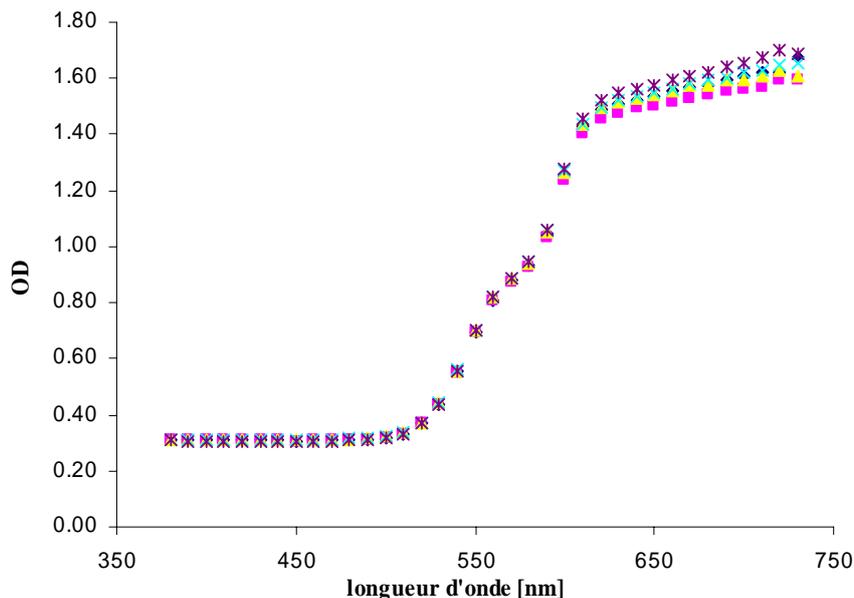


Figure 11. Spectre de la densité optique réfléchi par le boîtier du réveil orange.

DSC

Le thermogramme présente une transition vitreuse à env. 60°C. Une transition exothermique vers 130°C est ensuite observée suivi directement par un phénomène endothermique s'étalant de 230 à 340°C. Le dernier pic endothermique vers 363°C correspond probablement à une décomposition.

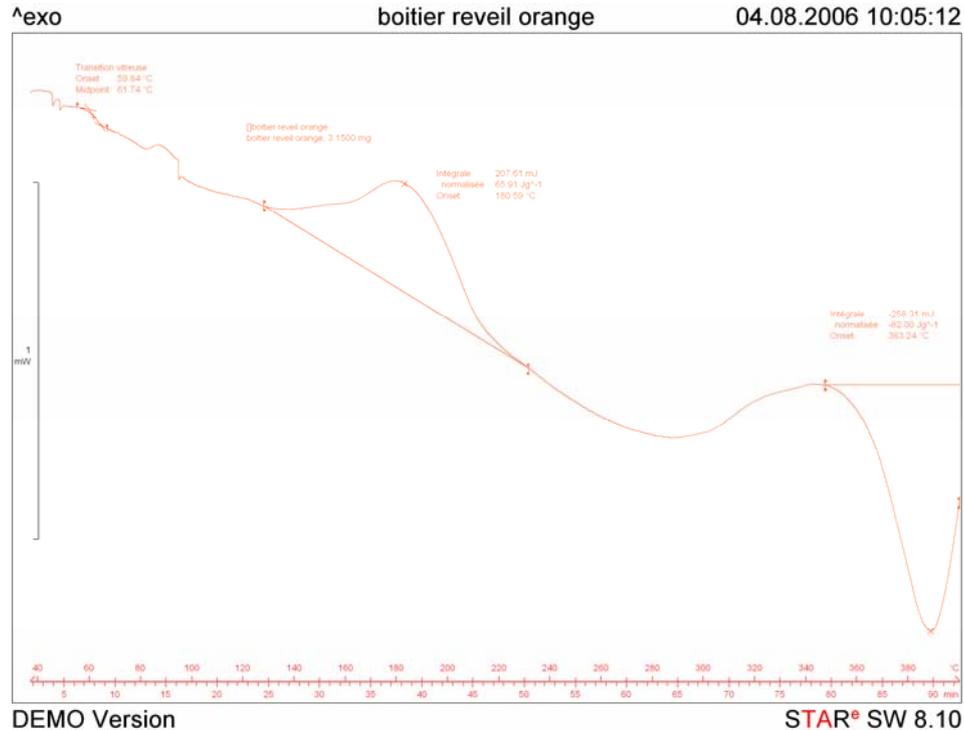


Figure 12. DSC du boitier du réveil orange effectuée à 4°C/min entre 30 et 400°C

2.5 Verre Omega**ATR**

Le spectre IR du boitier du réveil orange correspond avec un degré de fiabilité de 88.3 % à celui d'un polymère de type *polyméthylméthacrylate* (base de données Stadler). Une comparaison avec d'autres bases de données fournit un degré de fiabilité très similaire (88.8% et 86.1% avec Fluka Library et Perkin-Elmer Polymers Library)

Comme le prélevement d'une échantillon n'a volontairement pas été réalisé sur cet objet vu sa valeur et son bon état, les analyses invasives n'ont par conséquent pas pu être réalisées.

3. Conclusion

Ces premières analyses apportent déjà certains indices qui permettent de se rapprocher d'une identification partielle des matériaux constituant ces 5 objets d'études. Cependant, l'exploitation des spectres Raman par comparaison avec une base de donnée semble être indispensable afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses retenues actuellement. Sans oublier qu'une identification de la composition exacte de ces matériaux (polymères et additifs) demeure une étude complexe vues les innombrables combinaisons possibles de synthèses des matières plastiques.

Annexe:

- classeur contenant tous les spectres ATR-IR, Raman, RMN et DSC des 5 objets étudiés.



Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Hochschule für Technik und Architektur Freiburg

Département des technologies industrielles
Filière de chimie

Complément rapport intermédiaire (2)

Projet Prospect-CROHP

Théodoloz Gaëlle

Table des matières

Table des matières	i
Projet Prospect-CROHP	1
1. Introduction	1
2. Horloge rouge	2
La comparaison de ces deux spectres montre clairement que le boîtier de l'horloge rouge est en résine urée formaldéhyde.....	2
3. Minuterie verte	2
La comparaison de ces deux spectres montre clairement que le boîtier de l'horloge rouge est en résine urée formaldéhyde.....	2
4. Conclusion	3

Projet Prospect-CROHP

Abstract: Cette partie est un complément du rapport intermédiaire (2) qui traite de l'identification par ATR de certains objets du premier corpus

Keywords: Polymères, horlogerie, ATR

1. Introduction

Suite aux premières analyses, des analyses complémentaires ont été réalisées sur l'identification des polymères utilisés pour certains objets du premier corpus qui n'avait pu être identifié de manière sûre lors des premières analyses RAMAN. Les résultats obtenus pour l'analyse du premier corpus d'objet par RAMAN ont été retranscrits dans le deuxième rapport intermédiaire. Ces résultats sont récapitulés ci-dessous :

		Analyse Raman	Remarque
Montre Swatch	Verre	PMMA	Comparaison avec spectre de référence PMMA => identique
	Boîtier	ABS	Comparaison avec spectre de référence ABS => identique
Réveil orange	Vitre	PMMA	Comparaison avec spectre de référence PMMA => identique
	Boîtier	ABS	Comparaison avec spectre de référence ABS => identique à l'exception d'un pic à 843 nm
Verre Omega		PMMA	Comparaison avec spectre de référence PMMA => identique
Horloge rouge	Vitre	PMMA	Comparaison avec spectre de référence PMMA => identique
	Boîtier	-	Analyse Raman impossible
Minuterie verte	Boîtier vert	?	Polymère non identifié
	Cadran blanc	-	Analyse Raman impossible

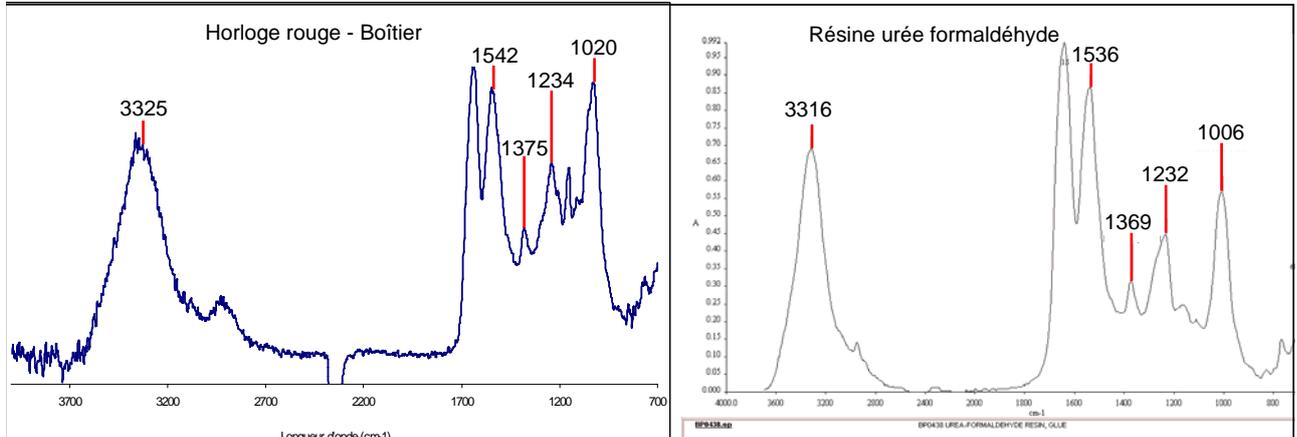
L'analyse par spectroscopie ATR-IR n'avait pu être effectuée de manière optimale car les objets présentaient un mauvais contact avec le cristal de mesure de l'ATR. Des prélèvements sur les objets non-identifié par spectroscopie RAMAN ont donc été faits. Ces prélèvements ont ensuite été analysés par ATR-IR.

Dans ce complément de rapport, le boîtier de l'horloge rouge et de la minuterie verte ont donc été analysés par l'intermédiaire de prélèvements par spectroscopie ATR-IR.

2. Horloge rouge

La vitre de l'horloge rouge avait déjà été identifiée par spectroscopie RAMAN comme étant en PMMA. Par contre, l'analyse RAMAN du boîtier de l'horloge rouge n'avait pas donné de résultats probants, car la fluorescence était trop importante.

L'analyse ATR a cependant pu être faite cette fois-ci, grâce aux prélèvements effectués sur le boîtier. La comparaison avec un spectre de résine urée formaldéhyde montre que le boîtier de l'horloge rouge est fait dans ce matériau :

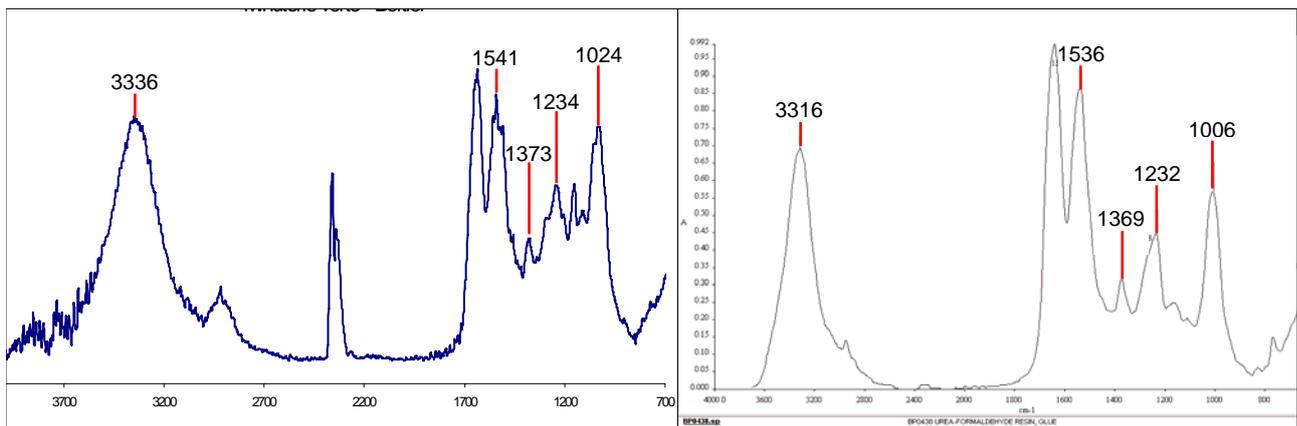


Graphique 1 : Comparaison des spectres ATR du boîtier de l'horloge rouge et de la résine urée formaldéhyde. La comparaison de ces deux spectres montre clairement que le boîtier de l'horloge rouge est en résine urée formaldéhyde.

3. Minuterie verte

L'analyse RAMAN du boîtier de la minuterie verte n'avait pas donné de résultats probants, car la fluorescence était trop importante.

L'analyse ATR a cependant pu être faite cette fois-ci, grâce aux prélèvements effectués sur le boîtier. La comparaison avec un spectre de résine urée formaldéhyde montre que le boîtier de la minuterie verte est également fait dans ce matériau :



Graphique 2 : Comparaison des spectres ATR du boîtier de la minuterie verte et de la résine urée formaldéhyde.

La comparaison de ces deux spectres montre clairement que le boîtier de l'horloge rouge est en résine urée formaldéhyde.

4. Conclusion

Ci-dessous, un tableau récapitulatif des résultats obtenus :

		Polymère
Montre Swatch	Verre	PMMA
	Boîtier	ABS
Réveil orange	Vitre	PMMA
	Boîtier	ABS
Verre Omega		PMMA
Horloge rouge	Vitre	PMMA
	Boîtier	Résine urée formaldéhyde
Minuterie verte	Boîtier vert	Résine urée formaldéhyde
	Cadran blanc	Non-identifié

Les différents objets du premier corpus ont donc pu être majoritairement identifiés. Seuls le cadran blanc de la minuterie verte n'a pu être analysé car il n'a pas été possible d'effectuer de prélèvement.

Fribourg, le 12 février 2007

Théodoloz Gaëlle



Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Hochschule für Technik und Architektur Freiburg

Département des technologies industrielles
Filière de chimie

Rapport intermédiaire (3)

Projet Prospect-CROHP

Théodoloz Gaëlle

Table des matières

Table des matières	i
Projet Prospect-CROHP	1
1. Introduction	1
2. Identification des polymères des pièces de l'horloge de Vachey	2
2.1. Groupe 1	2
2.1.1. Sucre blanc	2
2.1.2. Sucre noir	2
2.1.3. Câble transparent	4
2.1.4. Embout noir	5
2.2. Groupe 3	5
2.2.1. Verre de la mappemonde	5
2.3. Groupe 4	6
2.3.1. Roue noire	6
2.3.2. Gaine jaune	6
2.4. Groupe 5	6
2.4.1. Disque transparent	6
2.5. Groupe 7	7
2.5.1. Roue beige sur axe	7
2.6. Groupe 10	8
2.6.1. Boîtier beige	8
2.7. Groupe 11	8
2.7.1. Echantillon gaine rose	8
2.7.2. Roue en « écaille de tortue »	8
2.8. Groupe 12	8
2.8.1. Fixation câble blanche	8
2.8.2. Sucre brun	9
2.9. Groupe 14	9
2.9.1. Banane blanche	9
2.9.2. Banane verte	9
2.9.3. Banane noire	9
2.9.4. Banane rose	10
2.9.5. Banane rouge	10
2.9.6. Câble blanc	10
2.9.7. Câble bleu	10
2.9.8. Câble vert	10
2.9.9. Câble rouge	10
2.9.10. Câble jaune	10
2.9.11. Boîtier noir	10
2.9.12. Interrupteur blanc avec morceau de câble blanc	11
2.10. Groupe 15	11
2.10.1. Partie translucide entre embouts	11
2.10.2. Prise blanche	11
2.11. Groupe 18	12
2.11.1. Tube bleu	12
2.12. Groupe 19	12
2.12.1. Pieds en caoutchouc	12
2.13. Groupe 25	12
2.13.1. Banane jaune	12
2.14. Groupe 29	12
2.14.1. Banane verte	12
2.14.2. Banane bleue	13
2.15. Groupe 32	13

2.15.1. Main	13
3. Graphiques de comparaison des divers échantillons de l'horloge Vachey	13
3.1. Comparaison des spectres ATR des échantillons en polyéthylène	13
3.2. Comparaison des spectres ATR des échantillons en polystyrène	14
3.3. Comparaison des spectres ATR des échantillons en PVC + HEDP	14
3.4. Comparaison des spectres ATR des échantillons en résine urée formaldéhyde	15
3.5. Comparaison des spectres RAMAN des échantillons en résine urée formaldéhyde	15
3.6. Tableau Récapitulatif des polymères composants les échantillons de l'horloge de Vachey	16
4. Conclusion	17
4.1. Discussion des résultats obtenus	17

Projet Prospect-CROHP

Abstract: Cette partie consiste à identifier les polymères composant divers objets en lien avec l'horlogerie. L'identification de ces polymères est faite à l'aide de méthodes de mesure non invasives, en l'occurrence par spectroscopie Raman et ATR-FTIR.

Keywords: Polymères, horlogerie, Raman, ATR

1. Introduction

Dans le cadre du projet du PROSPECT – Conservation restauration des polymères utilisés dans l'horlogerie depuis la fin du 19^{ème} siècle, l'identification des polymères utilisés correspond à une étape clé du projet. Des analyses d'objets ont donc été effectuées à l'aide de méthodes de mesure non invasives (spectroscopie Raman et la spectroscopie ATR-FTIR).

Suite aux premières analyses, des analyses complémentaires ont été réalisées sur l'identification des polymères utilisés pour les pièces constituant l'horloge de Vachey. Les résultats obtenus ont été retranscrits dans le deuxième rapport intermédiaire. Ces résultats sont récapitulés ci-dessous :

Groupe	Objet	Raman	ATR
1	Sucre blanc	Polyéthylène	-
1	Sucre noir	Polymer A	-
1	Câble transparent	Polymer A	Polymer A
3	Verre de la mappemonde	PMMA	-
4	Echantillon gaine jaune	Mauvais spectre (possible comparaison)	Polymer A
5	Disque transparent	Polymer D	Polymer D
7	Roue beige sur axe	-	-
11	Echantillon gaine rose	-	Polymer A
11	Roue en écaille de tortue	-	Mauvais spectre (possible comparaison)
12	Fixation câble blanche	Polyéthylène	Polyéthylène
12	Sucre brun	-	-
14	Banane blanche	Polymer B	-
14	Banane verte	Polystyrène	-
14	Banane noire	-	-
14	Banane rouge	-	-
14	Banane rose	-	-
14	Câble blanc	Polymer A	Polymer A
14	Câble bleu	-	Polymer A
14	Câble vert	-	Polymer A
14	Câble rouge	-	Polymer A
14	Câble jaune	-	Polymer A
14	Interrupteur - Boîtier brun	-	-
14	Interrupteur - Embout cylindrique blanc	Polymer B	-
14	Interrupteur - Embout blanc	Polymer B	-
18	Tube bleu	-	Polymer C
19	Pied en caoutchouc	-	-
25	Banane jaune	Polymer B	-
29	Banane bleue	Polymer B	-
29	Banane verte	Polystyrène	-
32	Main	-	-

Ces premières analyses avaient été faites sur les pièces directement, ce qui avait entraîné pour certaines, l'obtention de spectres de qualité très moyenne amenant à une interprétation très délicate. Un deuxième problème limitant le bon déroulement des analyses, avait été l'incapacité d'obtenir un bon contact entre certaines pièces et le cristal de mesure du module ATR. Ce problème a pu être simplement résolu en effectuant les analyses sur des prélèvements de ces pièces.

Cette partie du projet s'est donc concentrée sur la suite de l'identification des polymères utilisés pour la conception de certaines pièces de l'horloge de Vachey grâce à l'analyse par spectroscopie ATR-IR des prélèvements effectués sur ces pièces.

2. Identification des polymères des pièces de l'horloge de Vachey

2.1. Groupe 1

2.1.1. Sucre blanc

Lors des premières analyses, il est ressorti grâce à l'analyse RAMAN que le sucre blanc était en polyéthylène. Ce résultat peut maintenant être confirmé par l'analyse ATR effectuée sur un prélèvement de ce sucre. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polyéthylène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polyéthylène se trouvent représentés dans le Graphique 10 (Chapitre 3.1).

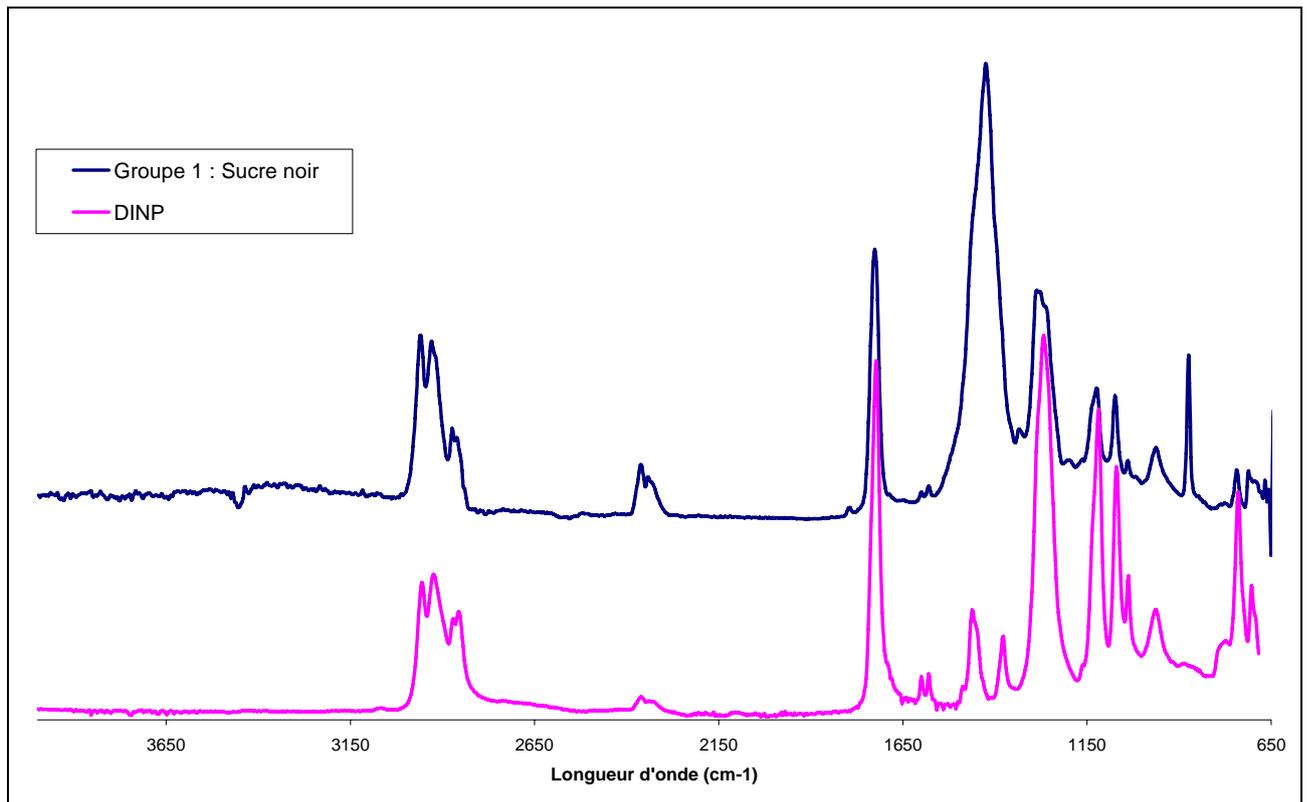
2.1.2. Sucre noir

L'analyse ATR a permis d'identifier le polymère composant le sucre noir. L'identification n'a toutefois pas été évidente malgré l'obtention d'un spectre de bonne qualité. En effet, l'interprétation du spectre obtenu laissait penser à la présence d'un polymère comportant un phthalate. L'identification du spectre grâce à la base de données Sadtler à l'Office Fédérale de la Santé Publique (OFSP) a montré une grande correspondance avec du poly diallyl phthalate ou PDAP. Toutefois, après l'exécution d'un spectre de référence, il s'est avéré que le polymère en question n'était pas du PDAP.

Après une recherche dans la littérature, il est apparu que les phthalates sont largement utilisés comme aditifs pour le poly chlorure de vinyle ou PVC. Le sucre noir pourrait donc être en PVC contenant une part importante d'un aditif formé de phthalates.

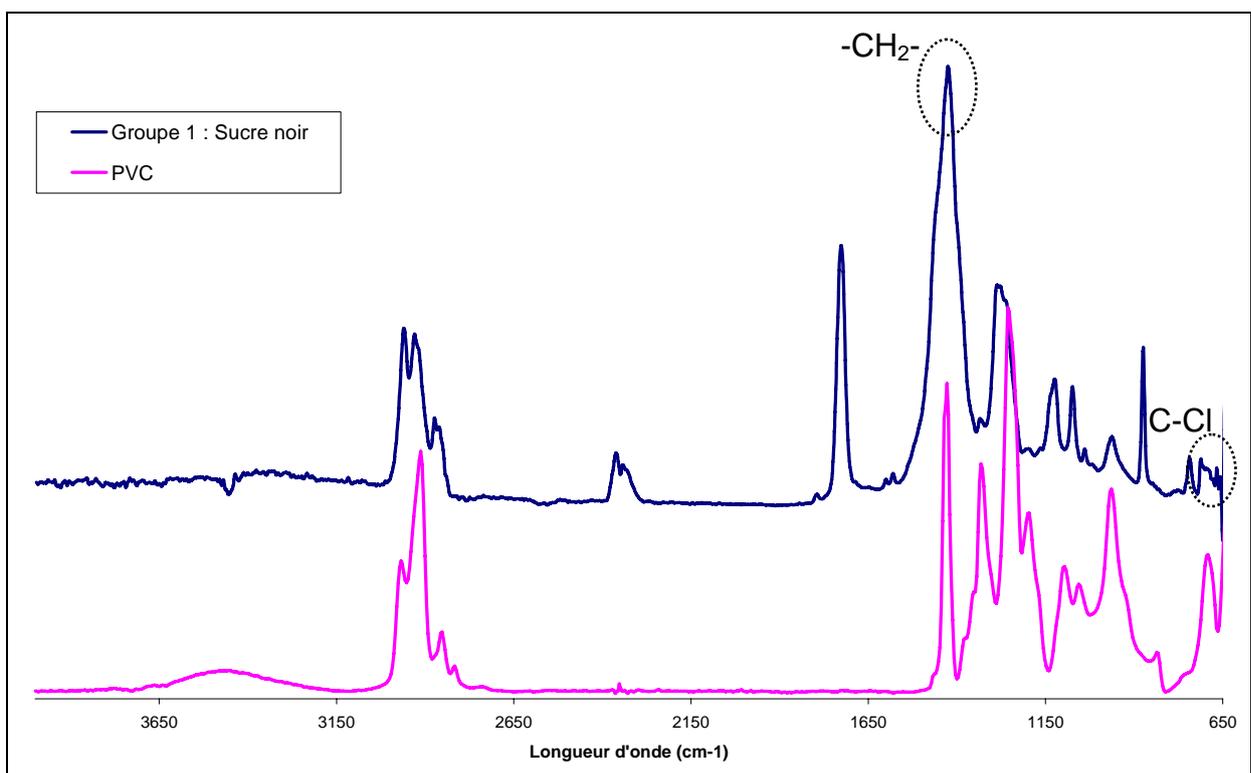
Les phthalates ajoutés au PVC jouent le rôle de plastifiant. Les plastifiants sont des substances ajoutées aux formulations des plastiques en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini. Ils contribuent à changer les propriétés du plastique qui devient mou, souple et tenace, alors qu'il était rigide, cassant et vitreux. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 50%. Sans plastifiant, le PVC est rigide et cassant, additionné de plastifiant, il devient plus mou, plus souple et plus facile à fabriquer. Les phthalates les plus utilisés comme plastifiant du PVC sont : le DINP (di-iso-nonyl phthalate), le DIDP (di-iso-decyl phthalate) et le DEHP (di-éthylhexyl phthalate), mieux connu sous le nom de DOP (dioctylphthalate).

Le spectre du sucre noir obtenu lors de son analyse ATR-IR a donc été à nouveau comparé à la base de données de l'OFSP. La correspondance avec un spectre ATR-IR de DINP s'est révélé être extrêmement probante (Graphique 1).



Graphique 1 : Comparaison des spectres ATR-IR du sucre noir (groupe 1) avec du DINP

La contribution du PVC au spectre n'est pas extrêmement marquée. Malgré tout, elle peut être clairement observée grâce au pic à 1423 cm^{-1} , correspondant au groupement méthylène, tout comme dans la zone $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux différents modes de vibrations de la liaison C-Cl (Graphique 2). Dans les autres zones, les spectres du PVC et du phthalate se superposent et la contribution du PVC est bien moins évidente.



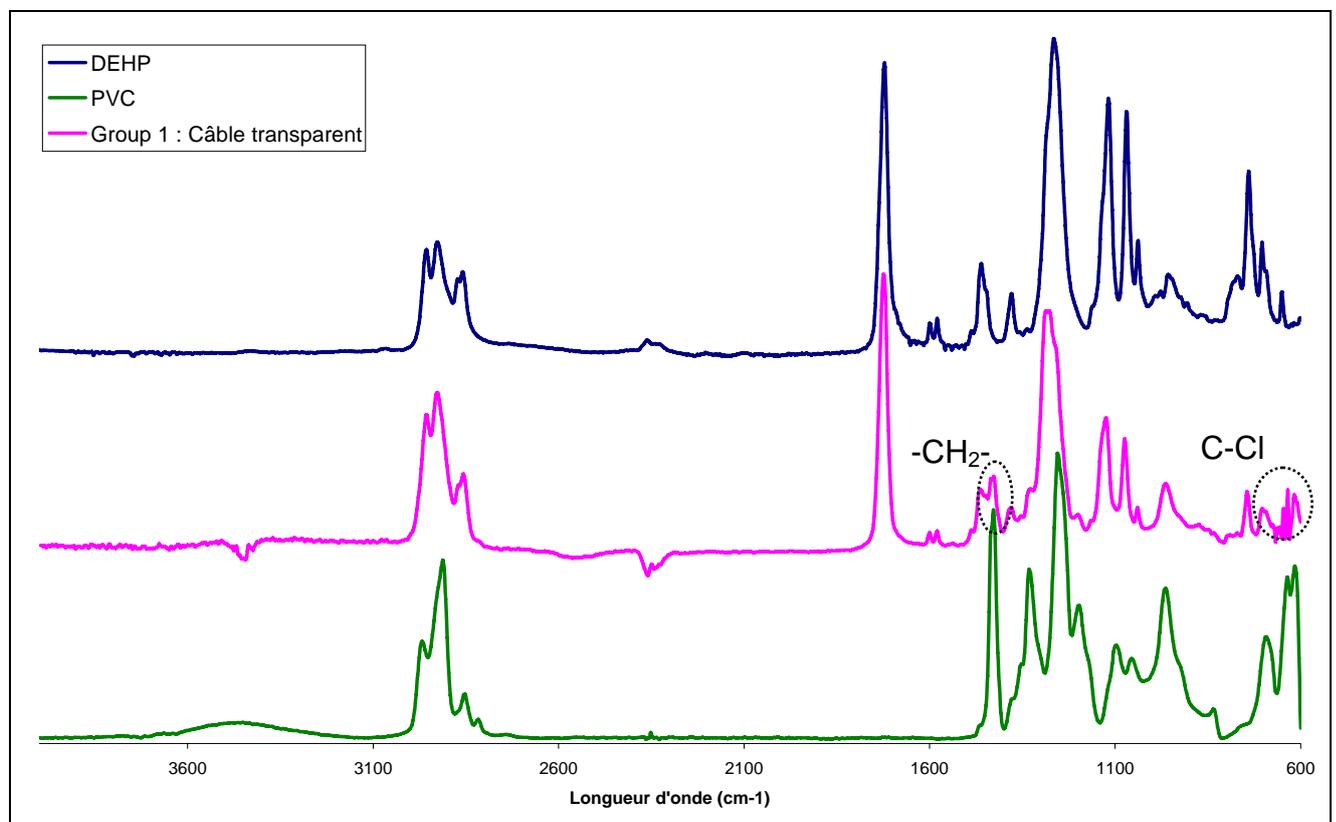
Graphique 2 : Comparaison des spectres ATR-IR du sucre noir et du PVC

Ce résultat a été également confirmé par la comparaison du spectre avec la base de données interne de l'OFSP. Une correspondance à 97% a été trouvée avec un spectre de la base de données. Ce spectre provenait de l'analyse d'un échantillon d'un jouet en PVC contenant du DINP à raison d'environ 25%.

Il n'est pas possible sans des analyses quantitatives complémentaires de déterminer exactement le pourcentage de DINP présent dans le PVC du sucre noir, mais qualitativement, il est aisé d'affirmer maintenant que le sucre noir est en PVC contenant un fort pourcentage de DINP.

2.1.3. Câble transparent

Tout comme le sucre noir (groupe 1), le câble transparent est en PVC avec un fort ajout de phthalate comme plastifiant. Toutefois le plastifiant utilisé correspondrait plus à du DEHP (di-éthylhexyl phthalate). L'analyse et la comparaison du spectre ATR permet d'aboutir à ce résultat (Graphique 3) :



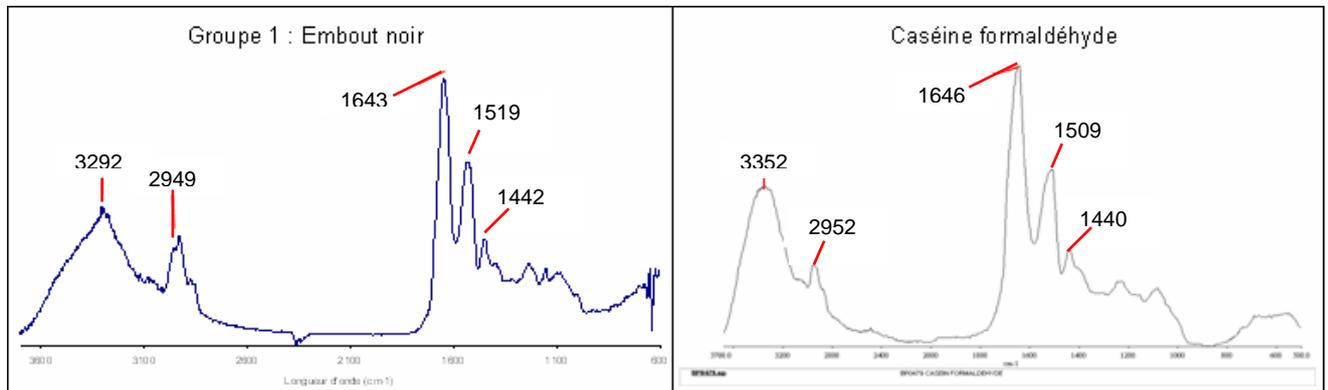
Graphique 3 : Comparaison des spectres ATR du câble transparent (groupe 1) et du PVC+DEHP

Tout comme pour le spectre du sucre noir (groupe 1), la contribution du PVC est moindre comparée à celle du DEHP. Le spectre du DEHP est quasiment similaire à celui du câble transparent et les pics correspondants au méthylène et aux vibrations de la liaison C-Cl sont également présents, confirmant ainsi que le câble transparent est bien du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

Plusieurs autres échantillons de l'horloge de Vachey ont des spectres identiques à celui du câble transparent et sont donc également en PVC dopé en DEHP. Dans la suite du rapport, les spectres de ces échantillons ne seront plus systématiquement traités en les comparant avec les spectres de références de PVC et de DEHP, mais un graphique comparant tous ces spectres avec celui du câble transparent est disponible (Graphique 12, Chapitre 3.3).

2.1.4. Embout noir

L'identification à partir du spectre ATR du polymère formant l'embout noir a été faite grâce à la base de données spectrales de l'OFSP. Le polymère en question serait de la caséine formaldéhyde connue aussi sous le nom de Galalite d'après la base de données Stadler avec un indice de fiabilité de 86.8%. Le graphique ci-dessous (Graphique 4) permet de rendre compte de la très nette ressemblance entre les spectres ATR de l'embout noir et celui de la caséine formaldéhyde :



Graphique 4 : Comparaison entre les spectres ATR de l'embout noir et de caséine formaldéhyde

Il est donc possible d'affirmer que l'embout noir est en caséine formaldéhyde.

2.2. Groupe 3

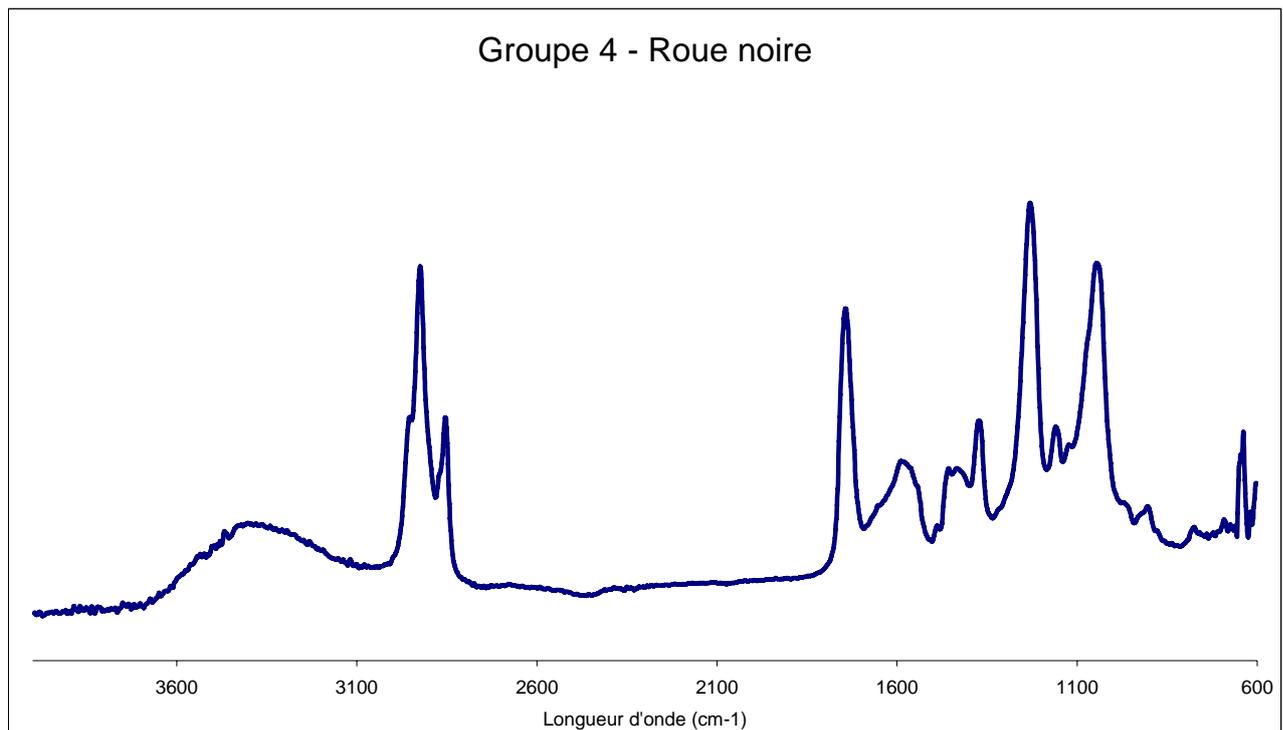
2.2.1. Verre de la mappemonde

Le verre de la mappemonde avait été identifié sans équivoque par spectroscopie RAMAN comme étant en PMMA (Rapport intermédiaire (2)). Aucune autre analyse complémentaire n'a donc été nécessaire.

2.3. Groupe 4

2.3.1. Roue noire

Le polymère dont est faite la roue noire n'a pu être identifié avec certitude. En effet, son spectre ATR a donné quelques informations sur la nature du polymère, comme la présence d'une fonction carbonyle (pic à 1739 cm^{-1}) et celle de groupements méthyles ou méthylène formant vraisemblablement une chaîne carbonée d'une certaine importance (pics 2852 et 2922). Les comparaisons avec d'autres spectres soit d'échantillons, soit de références n'ont pas permis de déterminer exactement quel était ce polymère ni de trouver une similitude probante permettant d'associer le polymère de cet objet à un groupe.



Graphique 5 : Spectre de la roue noire (groupe 4)

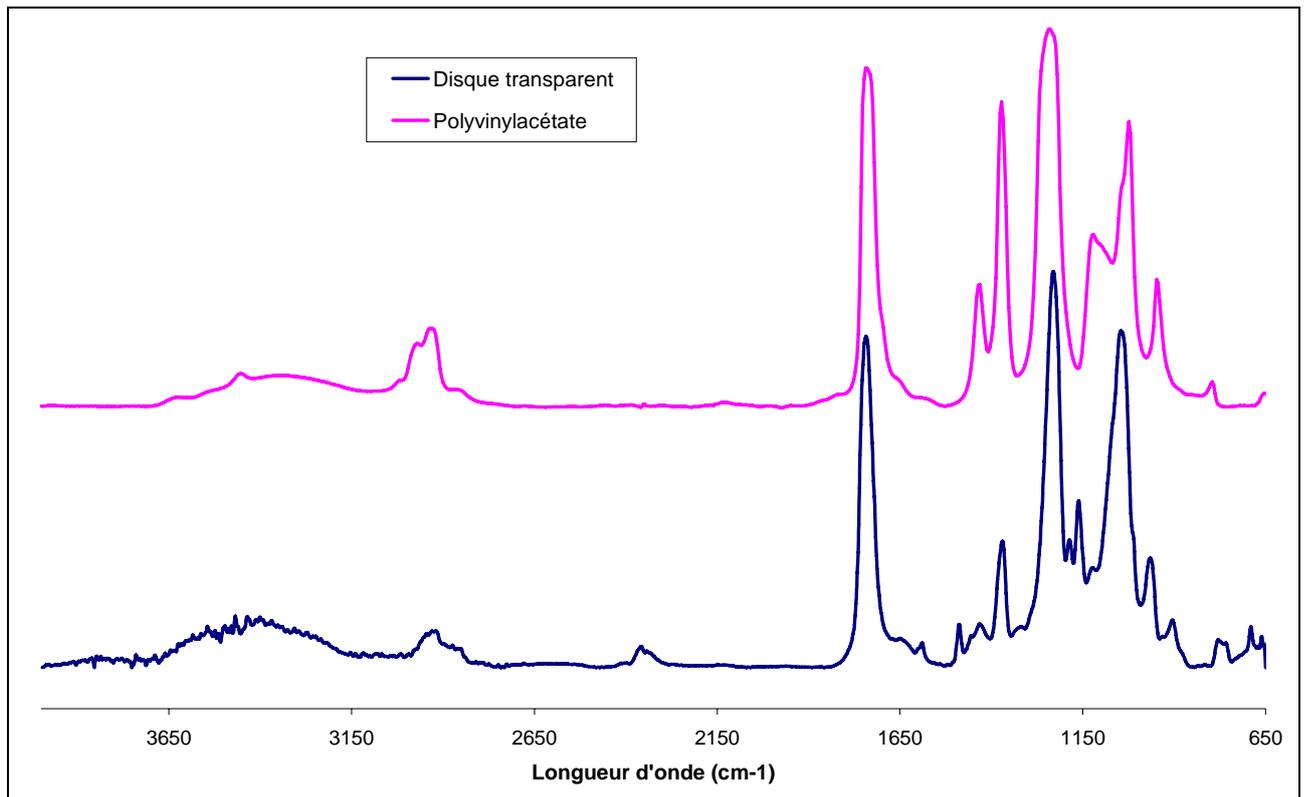
2.3.2. Gaine jaune

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.4. Groupe 5

2.4.1. Disque transparent

De même que pour la roue noire du groupe 4, le polymère dont est fait le disque transparent n'a pu être identifié avec certitude. En effet, son spectre ATR a pu à nouveau donner quelques informations sur la nature du polymère, comme la présence d'une fonction carbonyle (pic à 1739 cm^{-1}). Les comparaisons avec d'autres spectres soit d'échantillons, soit de références, n'ont pas permis de déterminer exactement quel était ce polymère. Toutefois, une certaine similitude avec du polyvinylacétate (PVA) a été remarquée.



Graphique 6 : Comparaison des spectres ATR-IR du disque transparent (groupe 5) avec du PVA

Suite à cette comparaison, il est très probable que le disque transparent soit en PVA. Malgré tout, il se pourrait que ce soit un polymère très proche du PVA, donc aucune garantie ne peut être fournie pour ce résultat.

2.5. Groupe 7

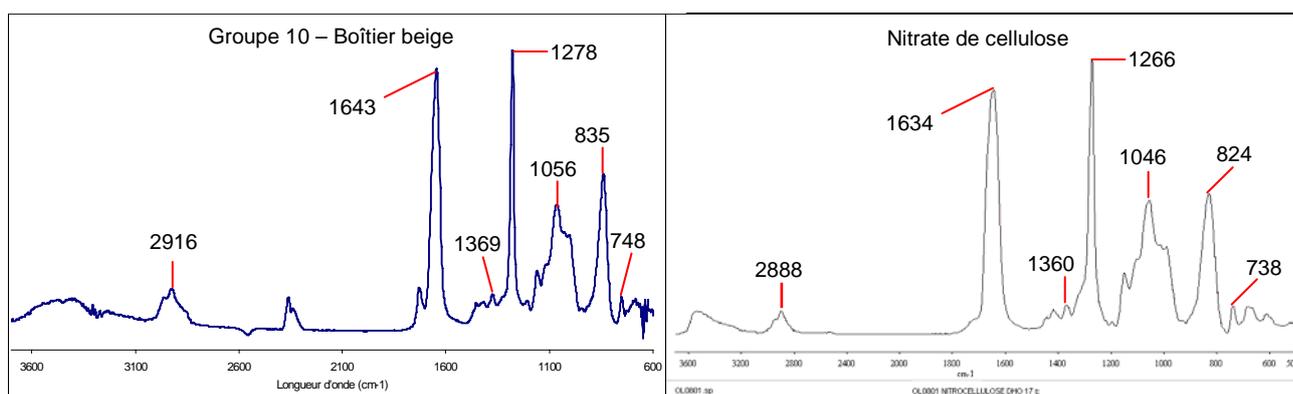
2.5.1. Roue beige sur axe

L'analyse ATR n'a pas pu être effectuée, dû à un contact impossible entre une partie de l'objet et le cristal de mesure. Aucun prélèvement n'a pu être fait sur l'échantillon car il n'était pas possible de l'abîmer. Les analyses par spectroscopie ATR-IR n'ont donc pu être renouvelées.

2.6. Groupe 10

2.6.1. Boîtier beige

L'identification à partir du spectre ATR du polymère formant le boîtier beige a été faite grâce à la base de données spectrales de l'OFSP. Le polymère en question serait du nitrate de cellulose d'après la base de données Stadler avec un indice de fiabilité de 97%. Le graphique ci-dessous (Graphique 7) permet de rendre compte de la très nette correspondance entre les spectres ATR du boîtier beige et celui du nitrate de cellulose :



Graphique 7 : Comparaison entre les spectres ATR du boîtier beige et du nitrate de cellulose

Suite à cette comparaison il est donc possible d'affirmer que le boîtier beige est en nitrate de cellulose.

2.7. Groupe 11

2.7.1. Echantillon gaine rose

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.7.2. Roue en « écaille de tortue »

L'analyse ATR avait pu être effectuée lors du premier jet d'analyses, mais le spectre obtenu était relativement mauvais, rendant difficile l'interprétation. Aucun prélèvement n'a pu être fait ensuite sur l'échantillon car il n'était pas possible de l'abîmer. Les analyses par spectroscopie ATR-IR n'ont donc pu être renouvelées.

2.8. Groupe 12

2.8.1. Fixation câble blanche

La fixation de câble blanche avait déjà identifié que ce soit par spectroscopie RAMAN ou ATR comme étant en polyéthylène lors des premières analyses répertoriées dans le deuxième rapport intermédiaire. Aucune nouvelle analyse n'a donc été effectuée. Un graphique regroupant tous les spectres ATR de tous les éléments en polyéthylène est disponible (Graphique 10, Chapitre 3.1).

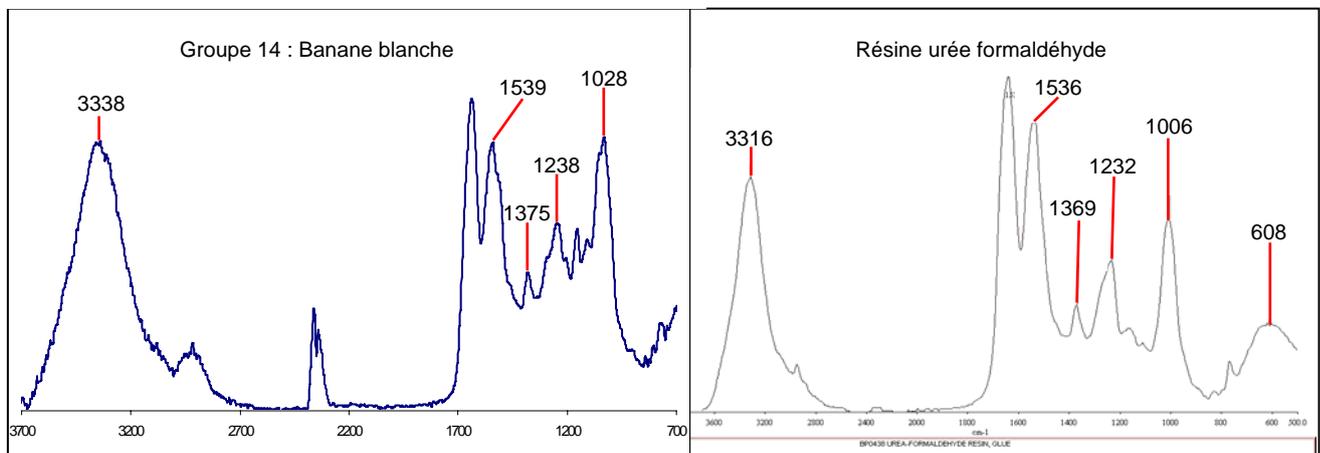
2.8.2. Sucre brun

L'analyse ATR du sucre brun a permis de donner une première orientation sur la nature du polymère utilisé. En effet, le spectre est proche de ceux obtenus pour des résines d'urée formaldéhyde. Malgré tout, la correspondance n'est pas parfaite. L'identification à l'aide de la base données Sadtler de l'OFSP n'a pu être effectuée car les prélèvements n'étaient plus en quantité suffisante pour effectuer l'analyse. Le polymère composant le sucre brun n'a donc pas pu être clairement identifié.

2.9. Groupe 14

2.9.1. Banane blanche

L'identification à partir du spectre ATR du polymère formant la banane blanche a été faite grâce à la base de données spectrales de l'OFSP. Le polymère en question serait en fait une résine urée formaldéhyde avec un indice de fiabilité de 85.2%.



Graphique 8 : Comparaison entre les spectres ATR de la banane blanche avec un résine urée formaldéhyde

Suite à cette comparaison, il est possible d'affirmer que la banane blanche a été faite dans une résine d'urée formaldéhyde.

2.9.2. Banane verte

Il avait déjà été établi lors des premières analyses par spectroscopie RAMAN que la banane verte était en polystyrène. Les analyses par spectroscopie ATR-IR n'avaient pu être menées car il y avait un mauvais contact entre la banane et le cristal de mesure. Ce problème n'est donc plus rentré en compte pour cette série d'analyses puisqu'elles étaient faites sur des prélèvements. Le spectre ATR obtenu a donc permis de confirmer la présence de polystyrène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polystyrène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polystyrène se trouvent représenté dans le Graphique 11 (Chapitre 3.2).

2.9.3. Banane noire

L'analyse ATR du prélèvement a permis de déterminer que le polymère utilisé pour la banane noire est également le polystyrène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polystyrène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polystyrène se trouvent représenté dans le Graphique 11 (Chapitre 3.2).

2.9.4. Banane rose

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de la banane blanche (groupe 14). Le polymère utilisé est donc également une résine urée formaldéhyde. Un graphique comparant tous les spectres ATR des échantillons faits avec ce polymère est disponible et permet une vérification du bien fondé de ce résultat (Graphique 13, Chapitre 3.4).

2.9.5. Banane rouge

L'analyse ATR du prélèvement a permis de déterminer que le polymère utilisé pour la banane rouge est le polystyrène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polystyrène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polystyrène se trouvent représentés dans le Graphique 11 (Chapitre 3.2).

2.9.6. Câble blanc

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.9.7. Câble bleu

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.9.8. Câble vert

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.9.9. Câble rouge

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.9.10. Câble jaune

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de l'analyse du câble transparent du groupe 1 (Graphique 12, Chapitre 3.3). Le polymère utilisé est donc également du PVC comportant un certain pourcentage de DEHP.

2.9.11. Boîtier noir

Le polymère du boîtier noir n'a pu être identifié. En effet, dans le spectre ATR obtenu, il y a de fortes similitudes avec ceux de résines phénoliques. Toutefois, aucune identification sûre ne peut être fournie.

2.9.12. Interrupteur blanc avec morceau de câble blanc

Boîtier brun

L'analyse ATR n'a pu être effectuée car aucun prélèvement n'a été fait et le boîtier brun ne présentait pas un contact avec le cristal de mesure suffisant lors du premier jet d'analyses. Le polymère n'a donc pas été identifié.

Embout blanc

L'analyse ATR n'a pu être effectuée car aucun prélèvement n'a été fait et l'embout blanc ne présentait pas un contact avec le cristal de mesure suffisant lors du premier jet d'analyses. Toutefois, lors des analyses RAMAN effectuées précédemment, il avait été mis en avant que le spectre RAMAN de l'embout blanc était identique à celui de la banane blanche (groupe 14) (Graphique 14, Chapitre 3.5). La banane blanche étant clairement faite en résine urée formaldéhyde, il est possible par cette voie de comparaison de pouvoir affirmer que l'embout blanc est également en résine urée formaldéhyde.

Embout cylindrique blanc

L'analyse ATR n'a pu être effectuée car aucun prélèvement n'a été fait et l'embout cylindrique blanc ne présentait pas un contact avec le cristal de mesure suffisant lors du premier jet d'analyses. Toutefois, lors des analyses RAMAN effectuées précédemment, il avait été mis en avant que le spectre RAMAN de l'embout cylindrique blanc était également identique à celui de la banane blanche (groupe 14) (Graphique 14, Chapitre 3.5). La banane blanche étant clairement faite en résine urée formaldéhyde, il est possible par cette voie de comparaison de pouvoir affirmer que l'embout blanc cylindrique est également en résine urée formaldéhyde.

2.10. Groupe 15

2.10.1. Partie translucide entre embouts

L'analyse ATR du prélèvement a permis de déterminer que le polymère utilisé pour la banane noire est également le polyéthylène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polyéthylène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polyéthylène se trouvent représentés dans le Graphique 10 (Chapitre 3.1).

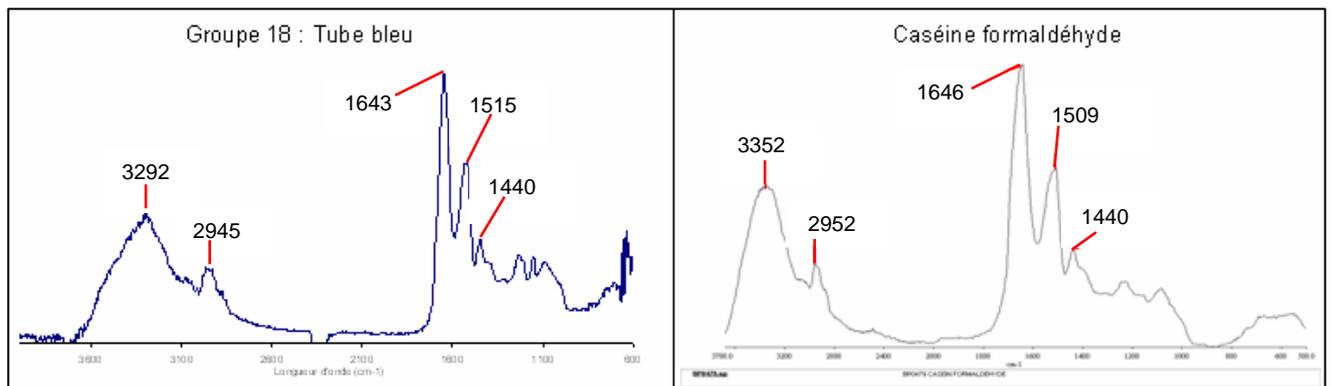
2.10.2. Prise blanche

L'analyse ATR du prélèvement a permis de déterminer que le polymère utilisé pour la banane noire est également le polyéthylène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polyéthylène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polyéthylène se trouvent représentés dans le Graphique 10 (Chapitre 3.1).

2.11. Groupe 18

2.11.1. Tube bleu

L'identification à partir du spectre ATR du polymère formant l'embout noir a été faite grâce à la base de données spectrales de l'OFSP. Le polymère en question serait de la caséine formaldéhyde connue aussi sous le nom de Galalite d'après la base de données Stadler avec un indice de fiabilité de 86.2%. Le graphique ci-dessous (Graphique 9) permet de rendre compte de la très nette ressemblance entre les spectres ATR de l'embout noir et celui de la caséine formaldéhyde :



Graphique 9 : Comparaison des spectres ATR du Tube bleu (Groupe 18) et de caséine formaldéhyde

Il est donc possible d'affirmer également que le tube bleu est en caséine formaldéhyde.

2.12. Groupe 19

2.12.1. Pieds en caoutchouc

L'analyse ATR n'a quand a elle pas pu être effectuée, dû à un mauvais contact entre l'objet et le crystal de mesure.

2.13. Groupe 25

2.13.1. Banane jaune

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de la banane blanche (groupe 14). Le polymère utilisé est donc également une résine urée formaldéhyde. Un graphique comparant tous les spectres ATR des échantillons faits avec ce polymère est disponible et permet une vérification du bien fondé de ce résultat (Graphique 13, Chapitre 3.4).

2.14. Groupe 29

2.14.1. Banane verte

Il avait déjà été établi lors des premières analyses par spectroscopie RAMAN que la banane verte était en polystyrène. Les analyses par spectroscopie ATR-IR n'avaient pu être menées car il y avait un mauvais contact entre la banane et le cristal de mesure. Ce problème n'est donc plus rentré en compte pour cette série d'analyses puisqu'elles étaient faites sur des prélèvements. Le spectre ATR obtenu a donc permis de confirmer la présence de polystyrène. Le spectre, ainsi que la comparaison avec un spectre ATR de référence du polystyrène et d'autres échantillons de l'horloge de Vachey également en polystyrène se trouvent représenté dans le Graphique 11 (Chapitre 3.2).

2.14.2. Banane bleue

Le spectre obtenu grâce à l'analyse ATR est similaire à celui de la banane blanche (groupe 14). Le polymère utilisé est donc également une résine urée formaldéhyde. Un graphique comparant tous les spectres ATR des échantillons faits avec ce polymère est disponible et permet une vérification du bien fondé de ce résultat (Graphique 13, Chapitre 3.4).

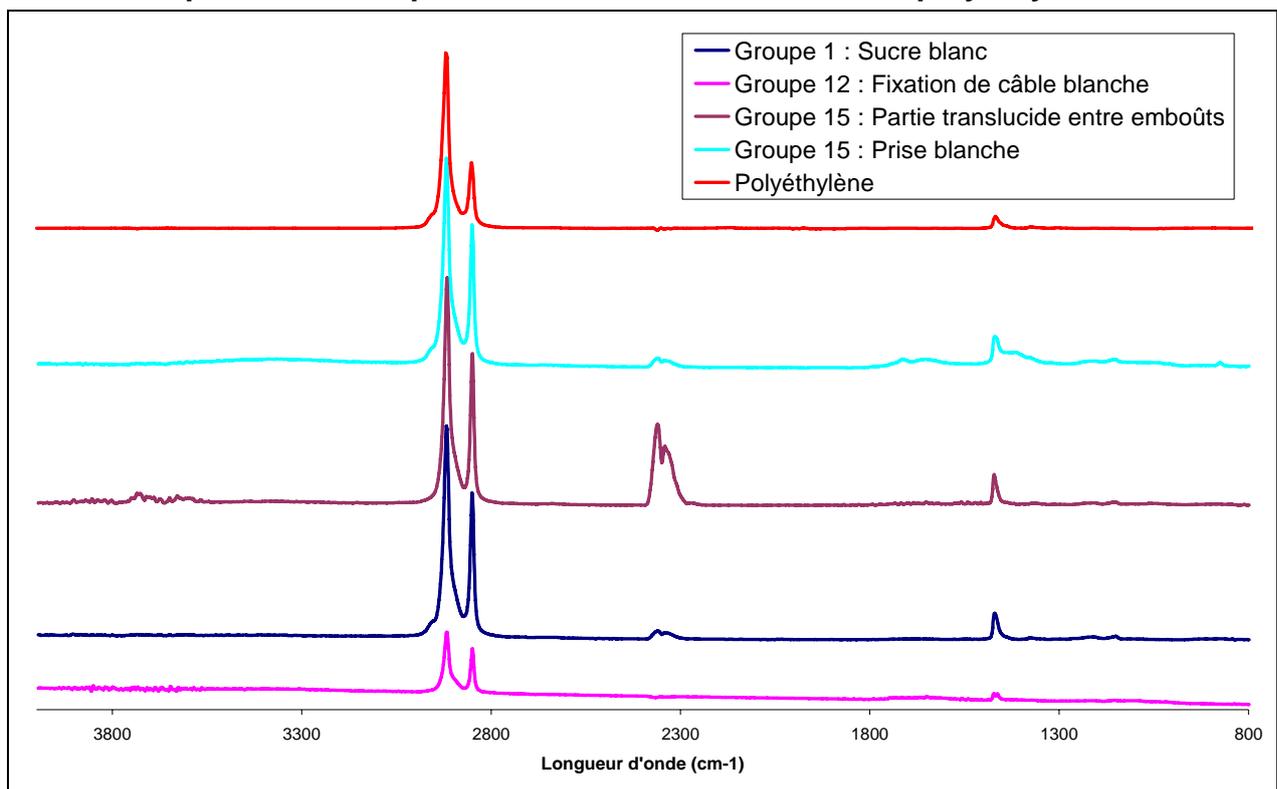
2.15. Groupe 32

2.15.1. Main

L'analyse ATR n'a quand a elle pas pu être effectuée, dû à un mauvais contact entre l'objet et le cristal de mesure. Aucun prélèvement n'a non plus pu être réalisé, rendant donc impossible l'analyse de cette main par ATR-IR.

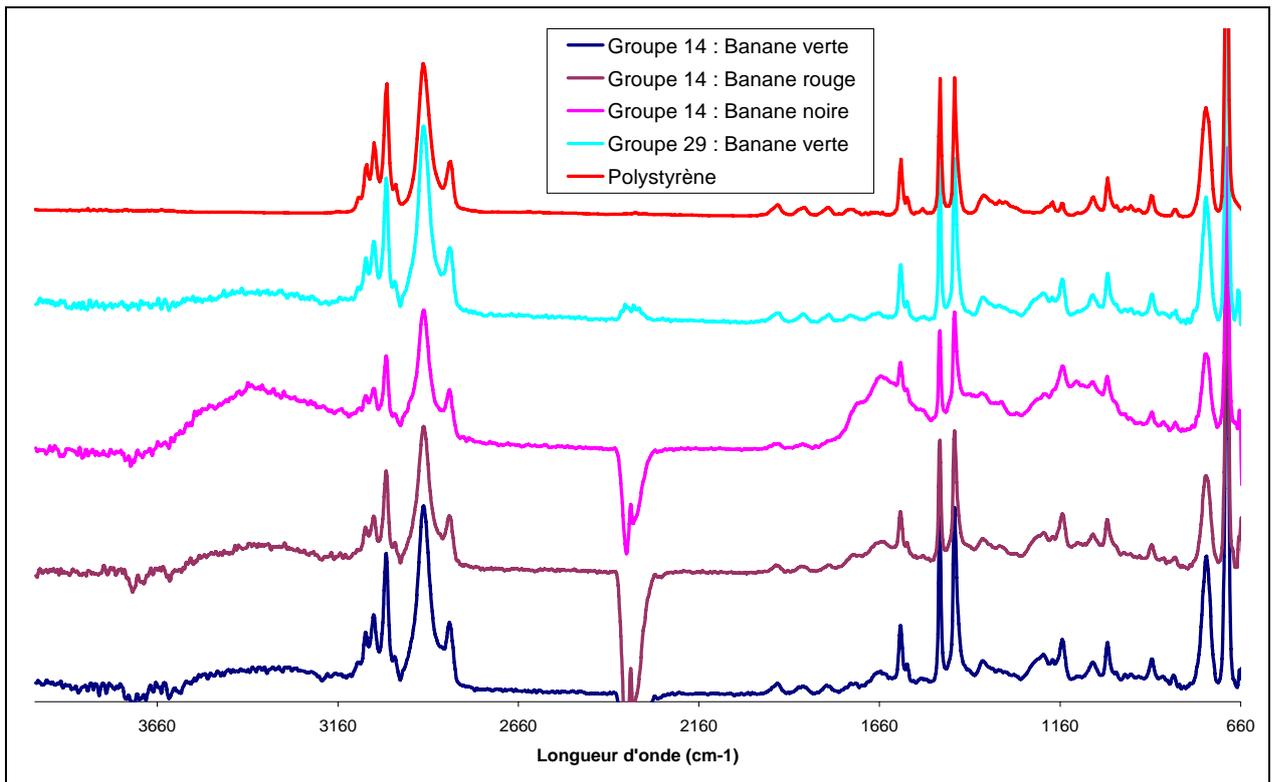
3. Graphiques de comparaison des divers échantillons de l'horloge Vachey

3.1. Comparaison des spectres ATR des échantillons en polyéthylène



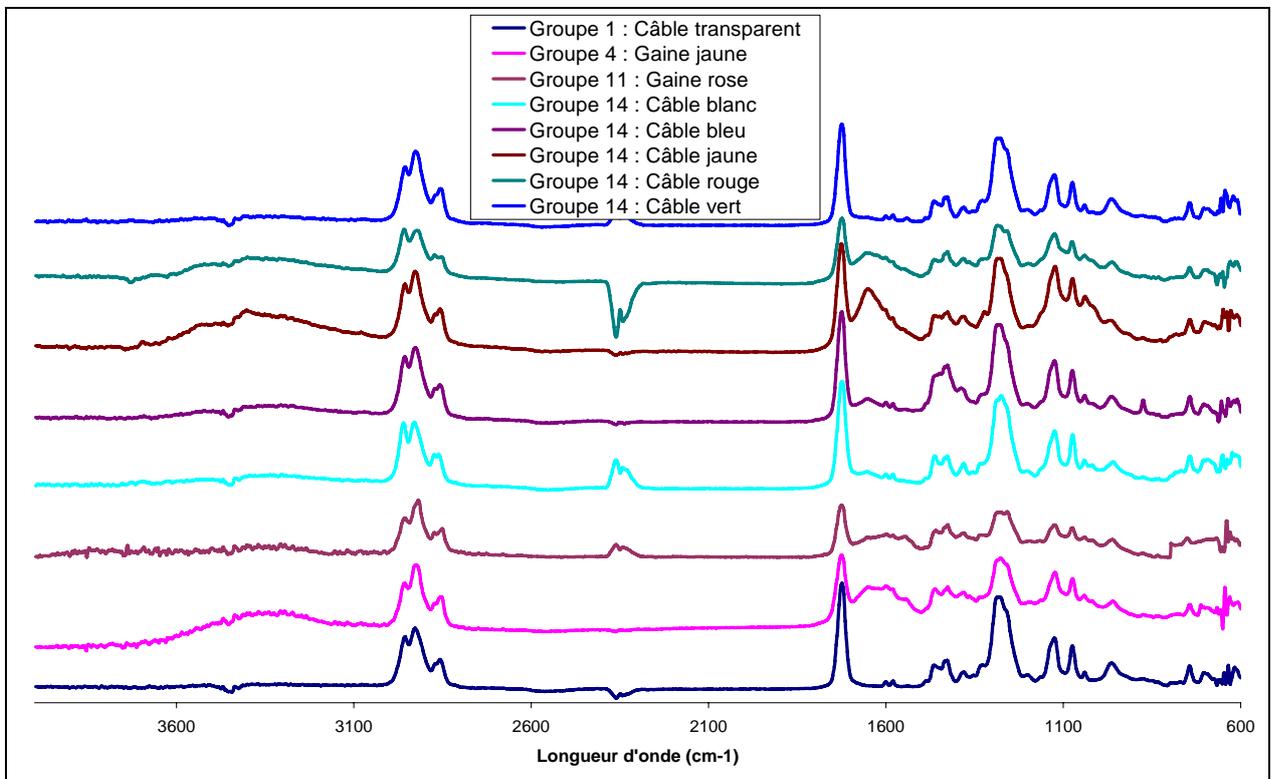
Graphique 10 : Comparaison des spectres ATR des échantillons en polyéthylène

3.2. Comparaison des spectres ATR des échantillons en polystyrène



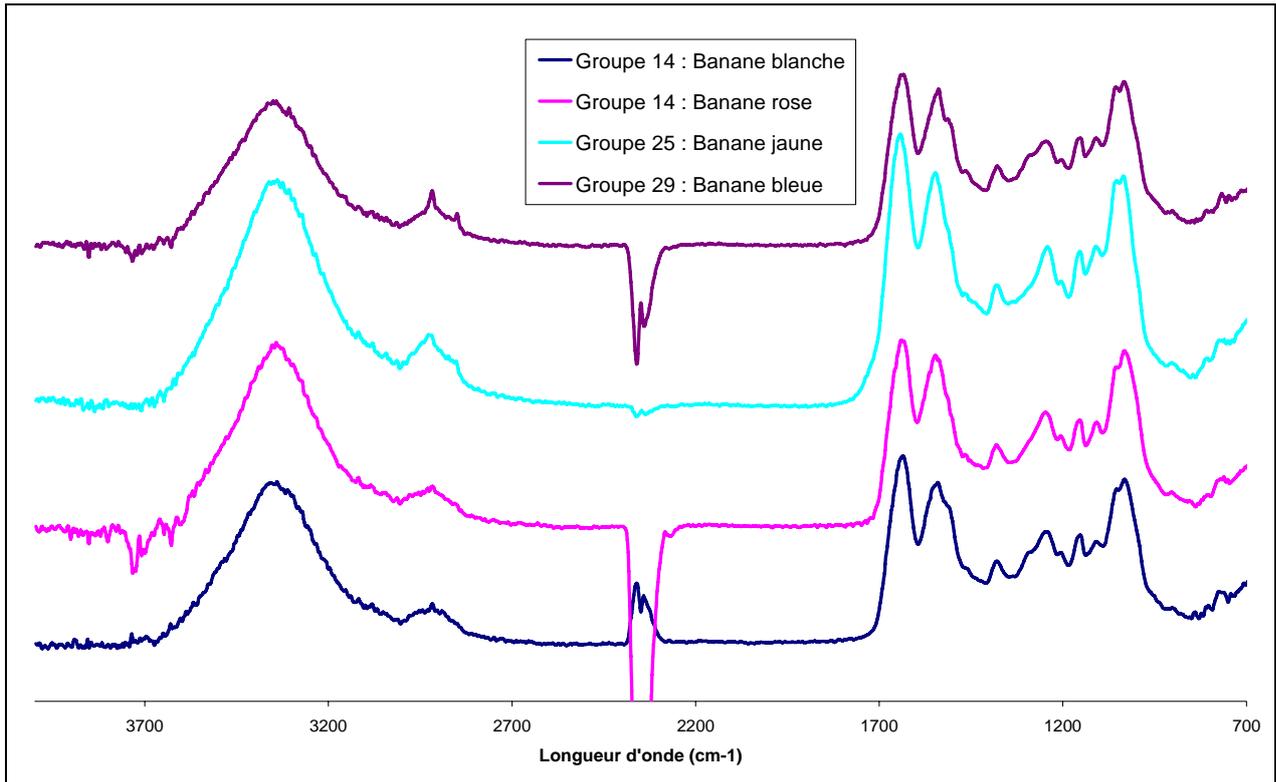
Graphique 11 : Comparaison des spectres ATR des échantillons en polystyrène

3.3. Comparaison des spectres ATR des échantillons en PVC + HEDP



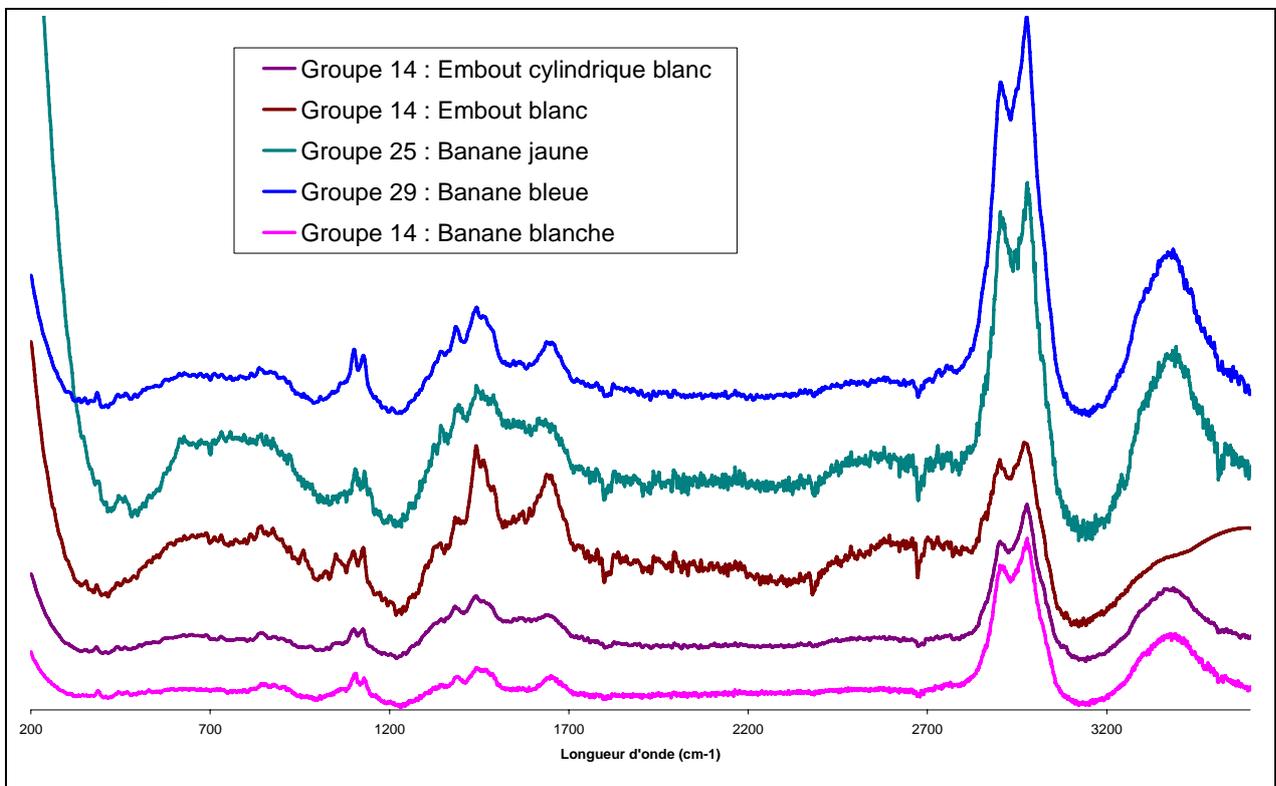
Graphique 12 : Comparaison des spectres ATR des échantillons en PVC + HEDP

3.4. Comparaison des spectres ATR des échantillons en résine urée formaldéhyde



Graphique 13 : Comparaison des spectres ATR des échantillons en résine urée formaldéhyde

3.5. Comparaison des spectres RAMAN des échantillons en résine urée formaldéhyde



Graphique 14 : Comparaison des spectres RAMAN des échantillons en résine urée formaldéhyde

3.6. Tableau Récapitulatif des polymères composants les échantillons de l'horloge de Vachey

Groupe	Objet	Polymère
1	Sucre blanc	Polyéthylène
1	Sucre noir	PVC + DINP
1	Câble transparent	PVC + DEHP
1	Embout noir	Caséine formaldéhyde
3	Verre de la mappemonde	PMMA
4	Roue noire	Non - identifié
4	Echantillon gaine jaune	PVC + DEHP
5	Disque transparent	(Poly vinylacétate)
7	Roue beige sur axe	Non - identifié
10	Boîtier beige	Nitrocellulose
11	Echantillon gaine rose	PVC + DEHP
11	Roue en écaille de tortue	Non - identifié
12	Fixation câble blanche	Polyéthylène
12	Sucre brun	Non - identifié
14	Banane blanche	résine urée formaldéhyde
14	Banane verte	Polystyrène
14	Banane noire	Polystyrène
14	Banane rouge	Polystyrène
14	Banane rose	résine urée formaldéhyde
14	Câble blanc	PVC + DEHP
14	Câble bleu	PVC + DEHP
14	Câble vert	PVC + DEHP
14	Câble rouge	PVC + DEHP
14	Câble jaune	PVC + DEHP
14	Boîtier noir	Non - identifié
14	Interrupteur - Boîtier brun	Non - identifié
14	Interrupteur - Embout cylindrique blanc	résine urée formaldéhyde
14	Interrupteur - Embout blanc	résine urée formaldéhyde
15	Partie translucide entre embout	Polyéthylène
15	Prise blanche	Polyéthylène
18	Tube bleu	Caséine formaldéhyde
19	Pied en caoutchouc	Non - identifié
25	Banane jaune	résine urée formaldéhyde
29	Banane bleue	résine urée formaldéhyde
29	Banane verte	Polystyrène
32	Main	Non - identifié

4. Conclusion

4.1. Discussion des résultats obtenus

Les prélèvements effectués sur les échantillons ont permis de procéder à des analyses ATR-IR sur quasiment tous les échantillons. Les spectres obtenus ont permis l'identification sûre d'un bon nombre de polymères composants ces divers échantillons.

Il est donc nécessaire de relever que les analyses ATR directement sur les échantillons sont bien moins efficaces que si elles sont réalisées sur des prélèvements. Un deuxième point important à noter est que l'identification en passant par la base de données Sadtler de l'OFSP a été d'une aide précieuse.

Fribourg, le 2 février 2007

Théodoloz Gaëlle



Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Hochschule für Technik und Architektur Freiburg

Département des technologies industrielles
Filière de chimie

Rapport intermédiaire (4)

Projet Prospect-CROHP

Théodoloz Gaëlle

Table des matières

Table des matières	i
Projet Prospect-CROHP	1
1. Introduction	1
2. L'ABS	1
3. Transition thermique de l'ABS	3
3.1. Transition thermique d'une référence d'ABS	3
3.2. Transition thermique d'un échantillon du réveil orange	4
4. Dégradation thermique de l'ABS	5
4.1. Dégradation d'une référence d'ABS	5
4.2. Dégradation thermique d'un échantillon du réveil orange	7
5. Prédiction de l'oxydation de l'ABS	8
5.1. DSC	8
5.1.1. Oxydation d'une référence d'ABS	8
5.1.2. Oxydation d'échantillons du réveil orange	10
6. Test de nettoyage sur l'ABS	11
6.1. Premier test	11
6.2. Deuxième test	12
6.3. Troisième test	12
7. Conclusion	14
7.1. Transition thermique de l'ABS	14
7.2. Dégradation thermique de l'ABS	14
7.3. Prédiction de l'oxydation de l'ABS	14
7.4. Test de nettoyage sur l'ABS	14
8. Littérature	14

Projet Prospect-CROHP

Abstract: Cette partie consiste en l'étude plus approfondie des objets en polymère ABS (acrylonitrile butadiène styrène). Cette étude regroupe également un bon nombre d'information sur les différentes propriétés de l'ABS permettant ainsi une meilleure compréhension des différents processus pouvant altérer le polymère.

Keywords: ABS, horlogerie

1. Introduction

Suite aux recherches effectuées afin de déterminer les polymères composant les objets du premier corpus, il s'est avéré que l'ABS, copolymère acrylonitrile butadiène styrène, était présent dans plusieurs objets, à savoir le réveil orange ainsi que la montre Swatch (Rapport intermédiaire (2)). Il a donc été convenu de concentrer les recherches sur les dégradations pouvant subir l'ABS ainsi que les différentes possibilités de restauration.

2. L'ABS

Découvert en 1947 et commercialisé pour la première fois en 1948, l'acrylonitrile butadiène styrène, plus simplement appelé ABS, présente des qualités de résistance indéniables, parfaitement adaptées à une utilisation industrielle dans les domaines tels que l'industrie automobile (tableaux de bord, calandres...) l'électroménager (réfrigérateurs, capotages, carters...), la radio, la télévision, l'ameublement (poignées, moulures...), l'outillage (carrosseries de perceuses, manches d'outils divers...), ou encore la coutellerie (manches de couteaux à usage professionnel) ou l'informatique (disquettes, souris, boîtiers d'ordinateurs, etc....).

Les polymères ABS comprennent une importante classe de mélanges de polymères multi phases qui contiennent une phase particulaire et élastomérique dispersée dans une matrice thermoplastique. Le mélange de composants est constitué de particules de polybutadiène ou d'un copolymère de butadiène greffées à un copolymère de styrène et d'acrylonitrile et dispersées dans une matrice de copolymère de styrène et d'acrylonitrile (SAN). Les ABS fournissent une gamme de propriétés très intéressantes incluant une grande résistance aux impacts, une facilité de manufacture et une bonne stabilité.

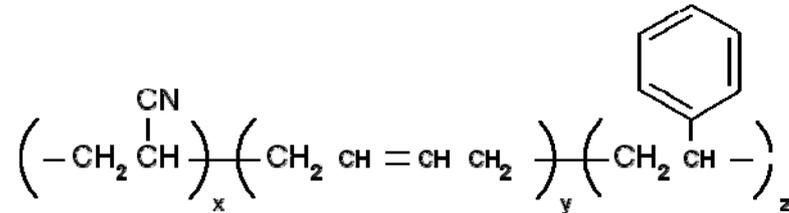
Pour ce projet, une référence d'ABS a été utilisée dont voici les différentes caractéristiques :

Fournisseur : Sigma – Aldrich

No de produit : 431037

No Cas : 9003-56-9

Formule chimique :



Composition : ~25 % (p/p) d'acrylonitrile

Transition vitreuse : $T_g = 103^\circ\text{C}$

Solubilité : Soluble dans l'acétone, le méthyléthylcétone (MEK), le diméthylformamide(DMF).
Insoluble dans l'eau et les alcools.

Densité : 1.04 g/ml (25°C)

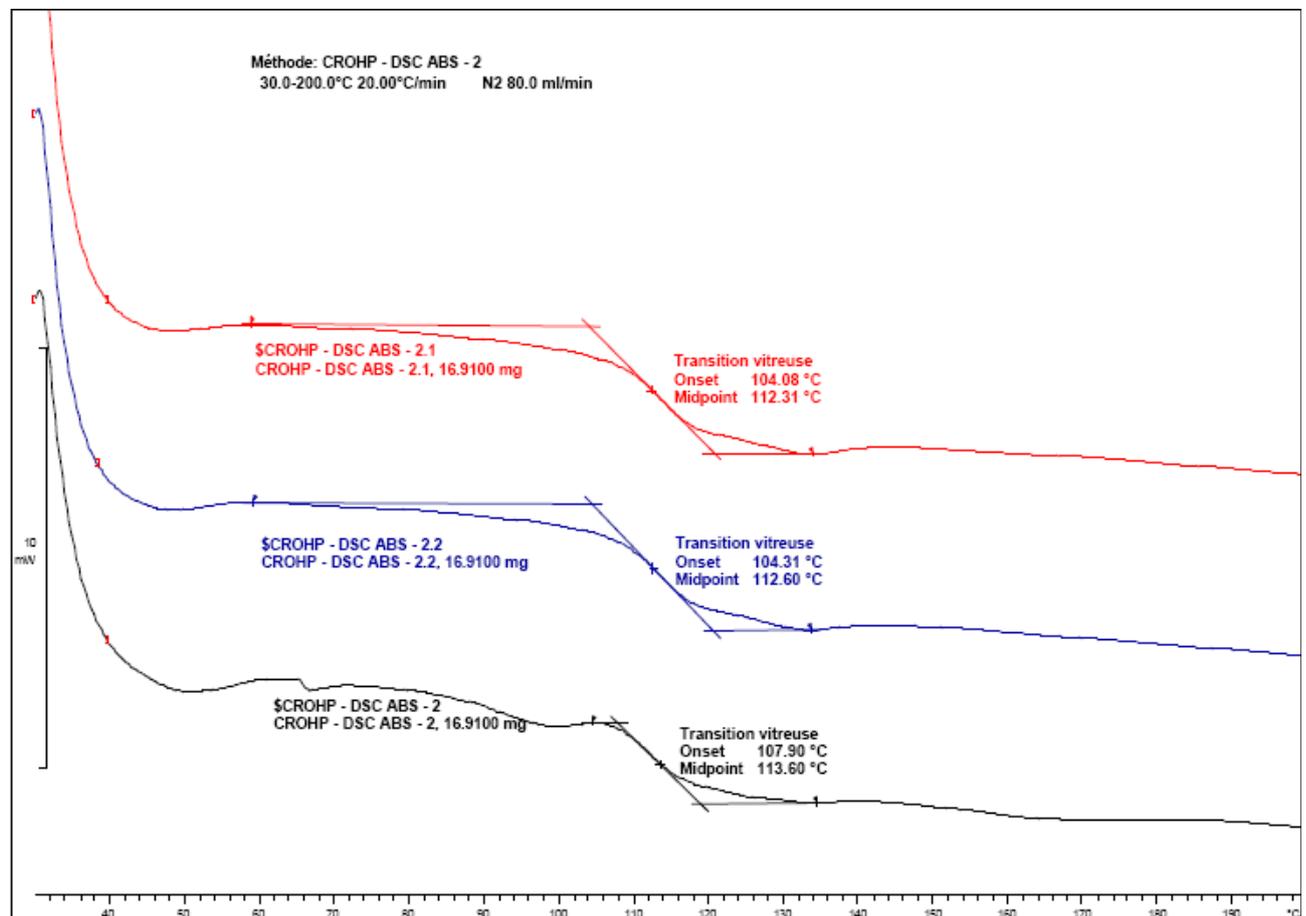
3. Transition vitreuse de l'ABS

3.1. Transition vitreuse d'une référence d'ABS

La température de transition vitreuse d'une référence d'ABS a été déterminée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC) [Mettler Toledo, DSC 821^e]. La température a été variée de 30 à 200°C avec une rampe de 20°C/min. L'expérience a été réalisée sous azote avec un débit de 80 ml/min.

Un même échantillon a été analysé à plusieurs reprises dans le but de déterminer la transition vitreuse de l'ABS sans que l'histoire du polymère influence la détermination de cette valeur. L'histoire du polymère correspond aux différents changements qu'a pu subir le polymère soit pendant sa manufacture ou encore, des dégradations survenant au cours du temps. Une première chauffe du polymère permet d'annuler cette histoire. Lors de la deuxième chauffe, il est ainsi possible de déterminer réellement la température vitreuse du polymère.

Le graphique ci-dessous permet d'illustrer le phénomène décrit précédemment ainsi que de déterminer la température de transition vitreuse de l'ABS :



Graphique 1 : Thermogrammes d'une référence d'ABS pure (détermination de Tg)

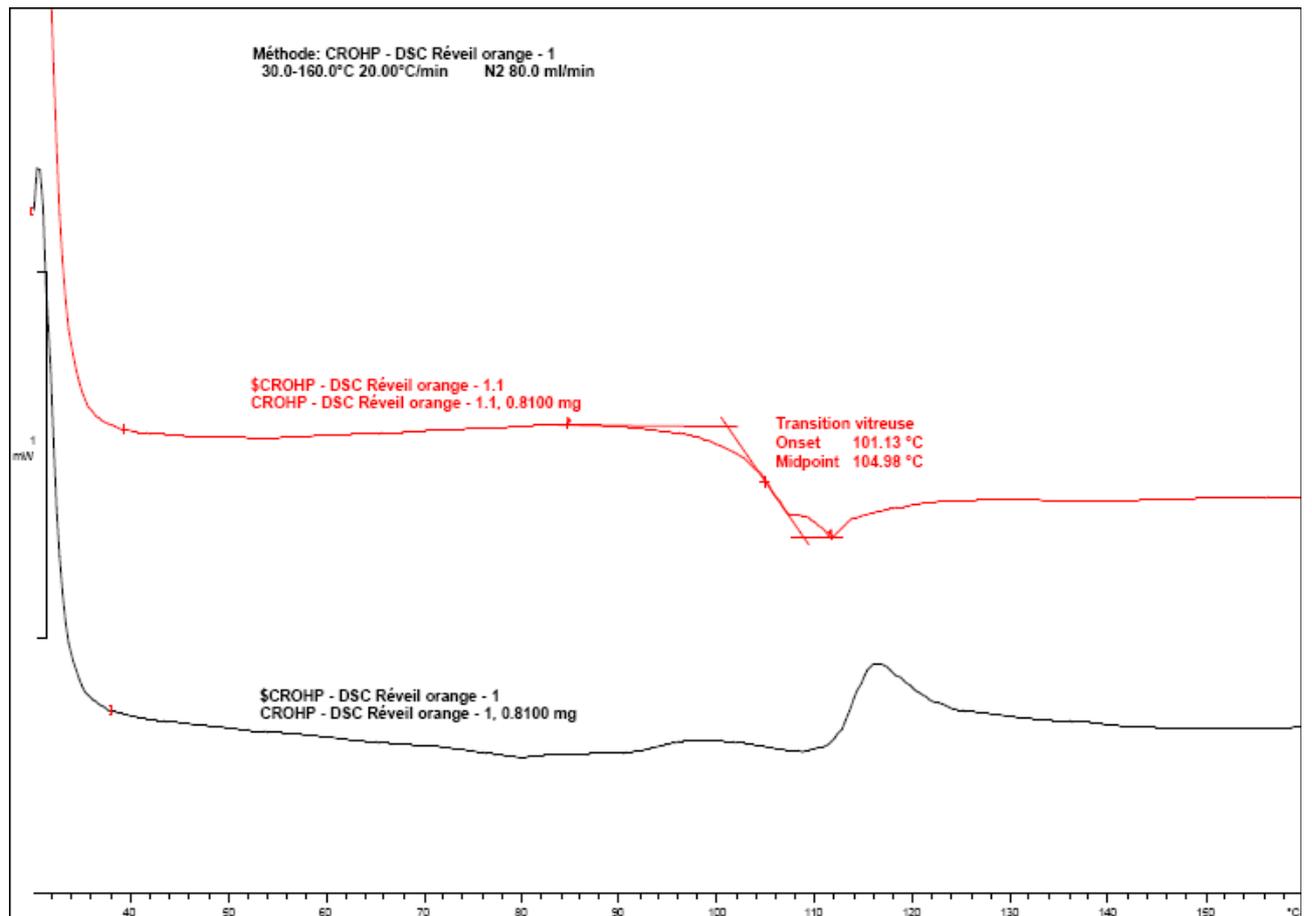
La courbe " CROHP - DSC ABS – 2 " (courbe noire) correspond au premier passage de l'échantillon. Après ce passage, l'échantillon a été refroidi à température ambiante et analysé à nouveau aux mêmes conditions (second run). La même démarche a été répétée une troisième fois. Les deux courbes résultantes sont les courbes dénommées " CROHP - DSC ABS – 2.1 " et " CROHP - DSC ABS – 2.2 " (courbes rouge et bleue).

La comparaison entre la courbe noire et les courbes bleue et rouge permet de se rendre compte du phénomène appelé histoire du polymère.

En ne considérant donc que les courbes bleue et rouge, il est possible de définir une température de transition vitreuse de l'ABS à 104°C. La température vitreuse de l'ABS analysé est donnée par le fournisseur à 103°C. Ce léger écart n'est pas significatif pour ce genre de mesures.

3.2. Transition vitreuse d'un échantillon du réveil orange

La transition vitreuse de l'ABS du réveil orange a été déterminée suivant la même méthode et les mêmes paramètres que pour de l'ABS de référence. Le graphique ci-dessous montre le résultat obtenu :



Graphique 2 : Thermogrammes d'un échantillon du réveil orange (détermination de Tg)

La courbe noire correspond comme précédemment au premier processus de chauffe de l'échantillon, ce passage servant d'annulation de l'histoire du polymère.

En second run (courbe rouge), il est possible de voir de manière précise la transition vitreuse dont la température est de 101.13°C. Cette température est donc dans la même plage de température que celle de l'ABS avec toutefois une légère différence. Cette différence peut être due soit à la composition de l'ABS du réveil orange différente de celle de l'ABS de référence, soit à la présence d'additifs modifiant légèrement la transition vitreuse.

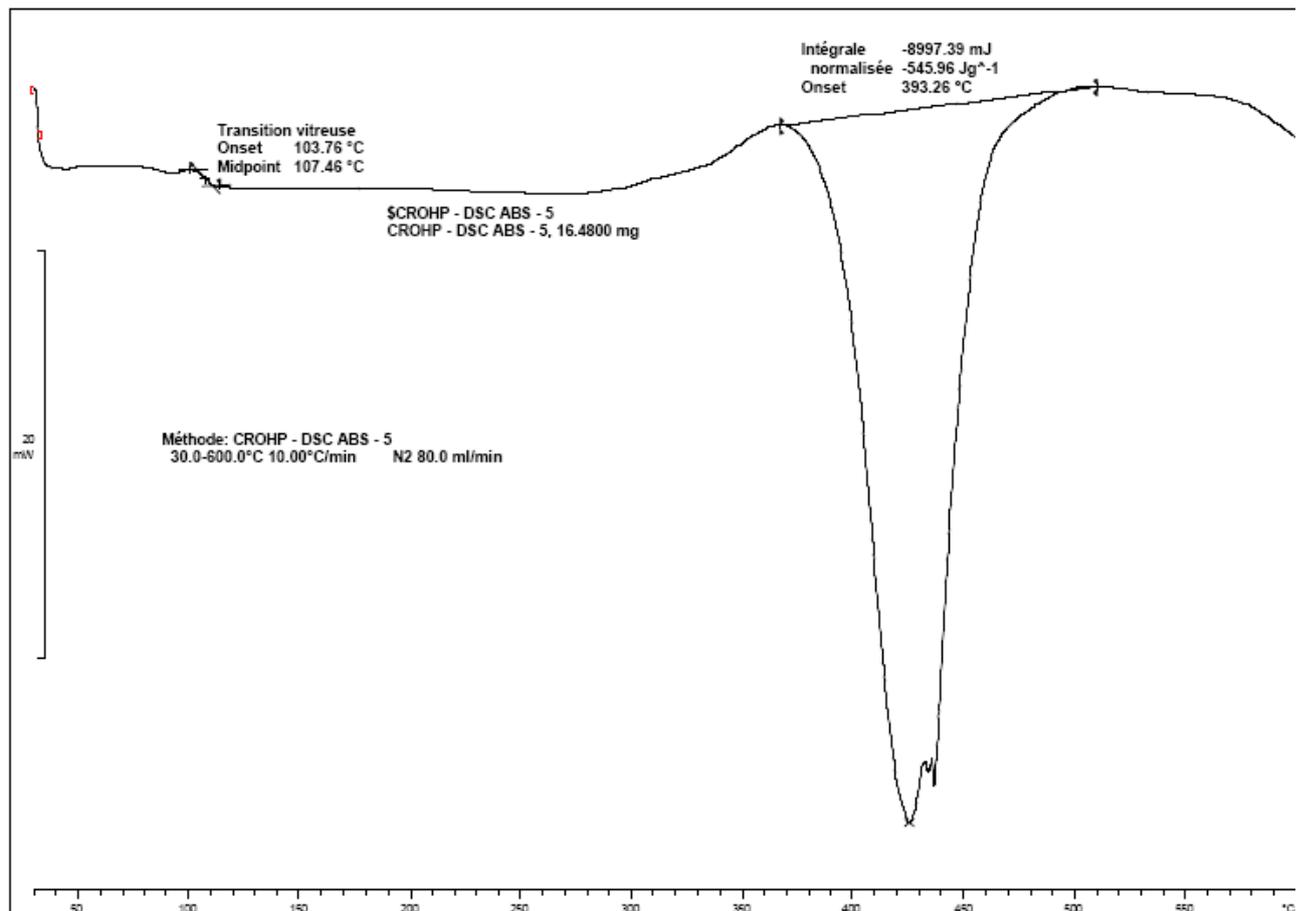
4. Dégradation thermique de l'ABS

4.1. Dégradation d'une référence d'ABS

Le DSC a également servi à déterminer le processus de dégradation de l'ABS. L'ABS servant de référence est de provenance identique à celui utilisé pour la détermination de la température vitreuse.

La température a donc été variée sur une plage allant de 30°C à 600°C avec une rampe de 10°C/min. L'expérience a été réalisée sous azote avec un débit de 80 ml/min.

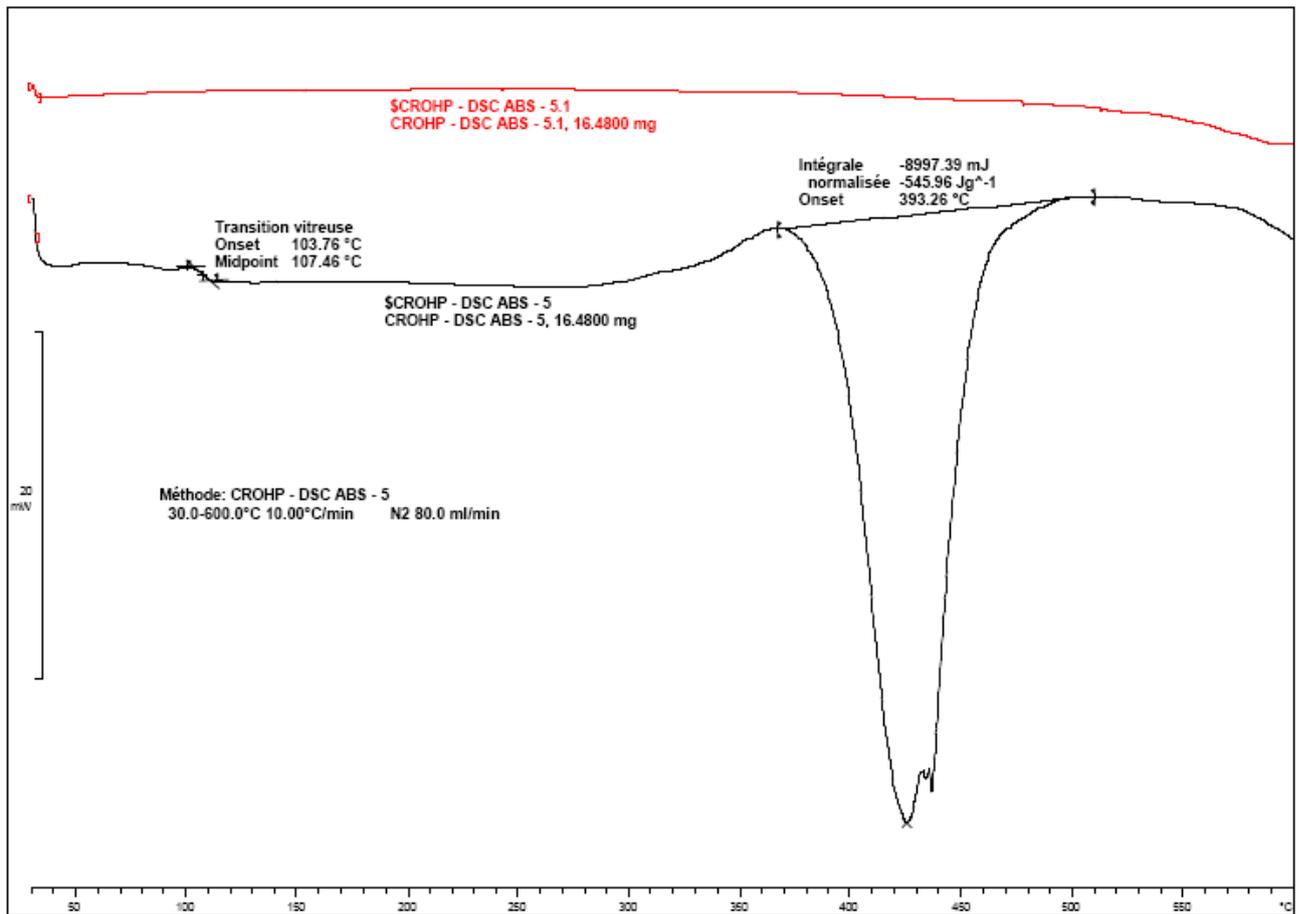
Le graphique ci-dessous présente le thermogramme obtenu pour cette expérience.



Graphique 3 : Thermogrammes d'un échantillon du réveil orange (dégradation thermique)

La courbe présentée dans ce graphique montre la dégradation thermique de l'ABS survenant jusqu'à 600°C. Le changement vitreux est à nouveau observé à 103.79°C.

Le pic observé à 393.26°C peut correspondre soit à une décomposition (processus irréversible) soit à une fusion (processus réversible) du polymère. Ceci peut être déterminé simplement en effectuant une deuxième analyse identique sur le même échantillon :



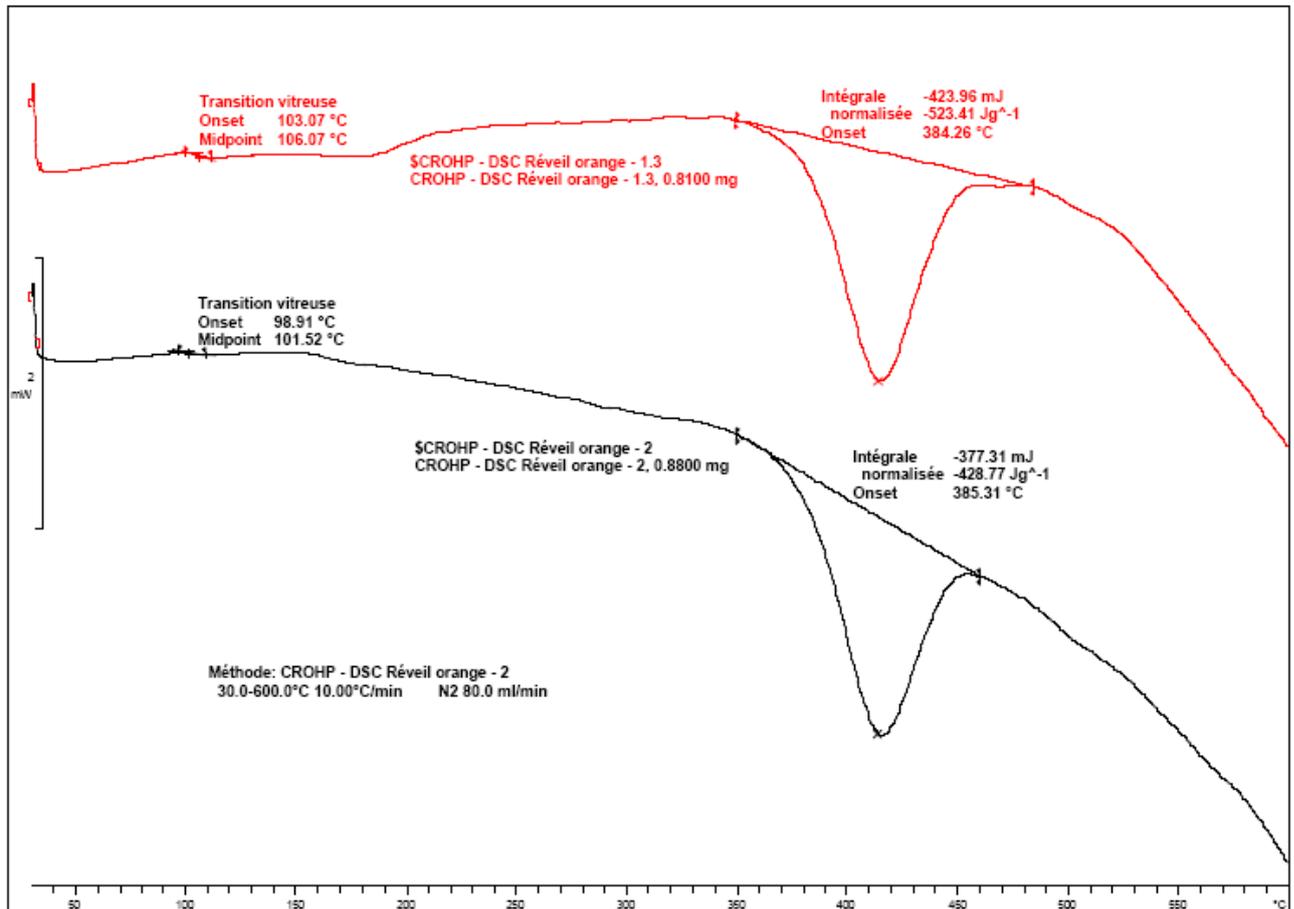
La courbe rouge, correspondant au second run, permet donc de clairement confirmer que le pic à 393.26°C est une décomposition du polymère et non pas un changement de phase puisqu'il y a disparition de ce pic lors du second run.

Après une recherche littérature, ce pic retranscrit la décomposition du styrène sous forme volatil.

4.2. Dégradation thermique d'un échantillon du réveil orange

La même méthode que pour la détermination de la dégradation thermique de la référence d'ABS a été appliquée pour la dégradation thermique d'un échantillon du réveil orange.

Le thermogramme ci-dessous montre donc la dégradation thermique subie par un échantillon prélevé sur le réveil orange :



Graphique 5 : Thermogrammes d'un échantillon du réveil orange (dégradation thermique)

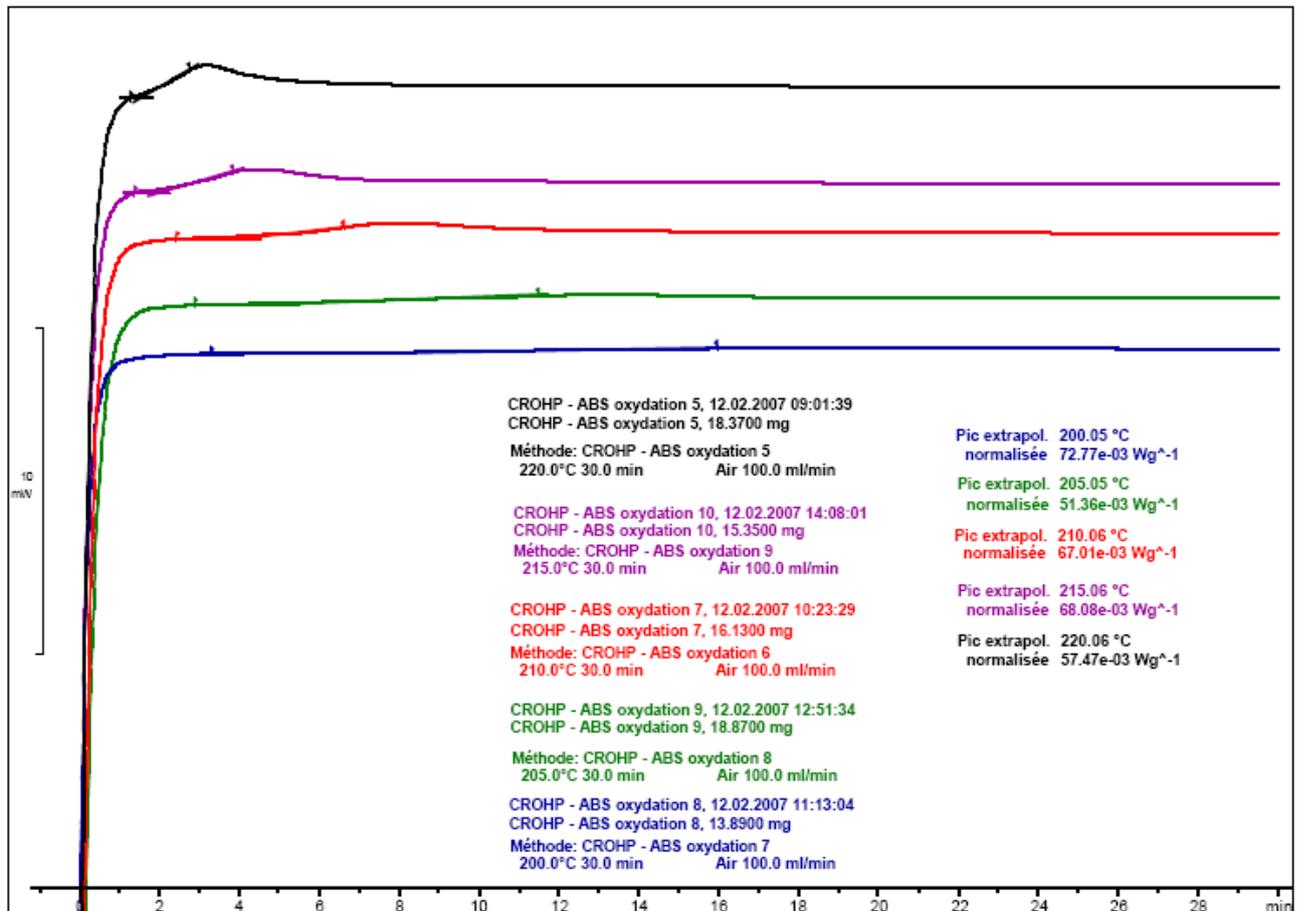
Dans ce graphique, les deux courbes correspondent donc à la décomposition thermique d'un échantillon du réveil orange jusqu'à 600°C. La courbe noire a été obtenue en analysant un prélèvement du réveil orange sans traitement préalable. La courbe rouge correspond quand à elle au passage de l'échantillon utilisé pour la détermination de la transition vitreuse vue au chapitre précédent. L'ABS de cet échantillon a donc perdu son histoire puisqu'il a déjà été préchauffé jusqu'à 160°C puis refroidi. Il apparaît pour les deux courbes que le pic endothermique, correspondant selon l'hypothèse à la décomposition du styrène, survient au même endroit que lors de l'analyse de la référence d'ABS. Une différence notable entre les deux courbes est toutefois visible. Cette différence semble liée à l'influence de l'histoire du polymère.

5. Prédiction de l'oxydation de l'ABS

5.1. DSC

5.1.1. Oxydation d'une référence d'ABS

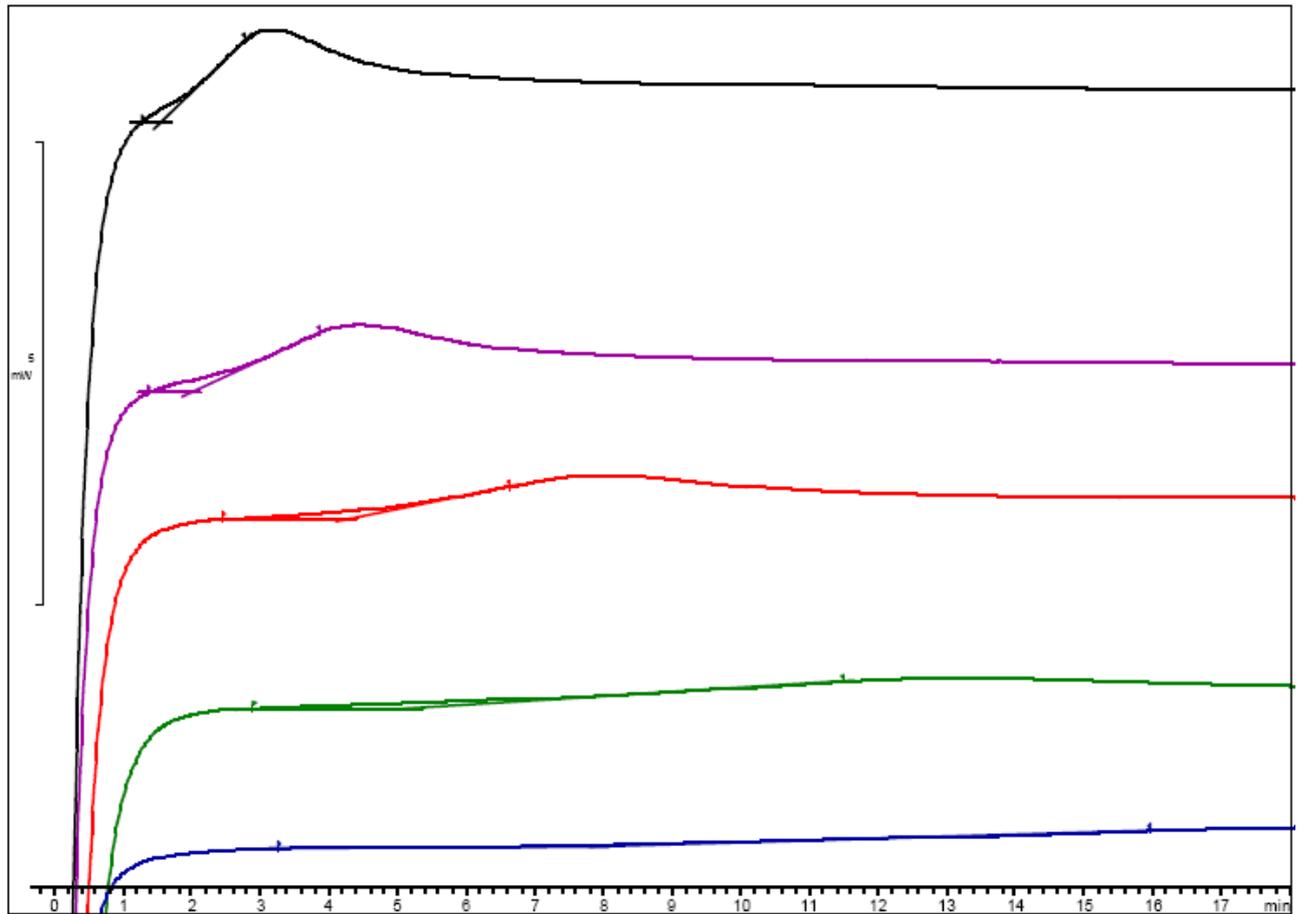
L'oxydation de l'ABS utilisé comme référence a été étudiée en effectuant des isothermes compris entre 200 et 220°C en présence d'air comprimé à un débit de 100ml/min comme atmosphère. Les courbes DSC ont ensuite permis d'obtenir le temps d'induction à l'oxydation (OIT). Ci-dessous, les courbes DSC avec les programmes de température correspondant :



Graphique 6 : Thermogrammes d'échantillons d'ABS purs (Détermination de l'oxydation)

Les OIT sont déterminés grâce à la valeur relevée entre l'intersection de la ligne de base de la courbe et la tangente au point de la courbe où la pente est maximale.

L'agrandissement ci-dessous permet de mieux observer cette intersection :



Graphique 7 : Thermogrammes d'échantillons d'ABS purs (Détermination de l'oxydation)

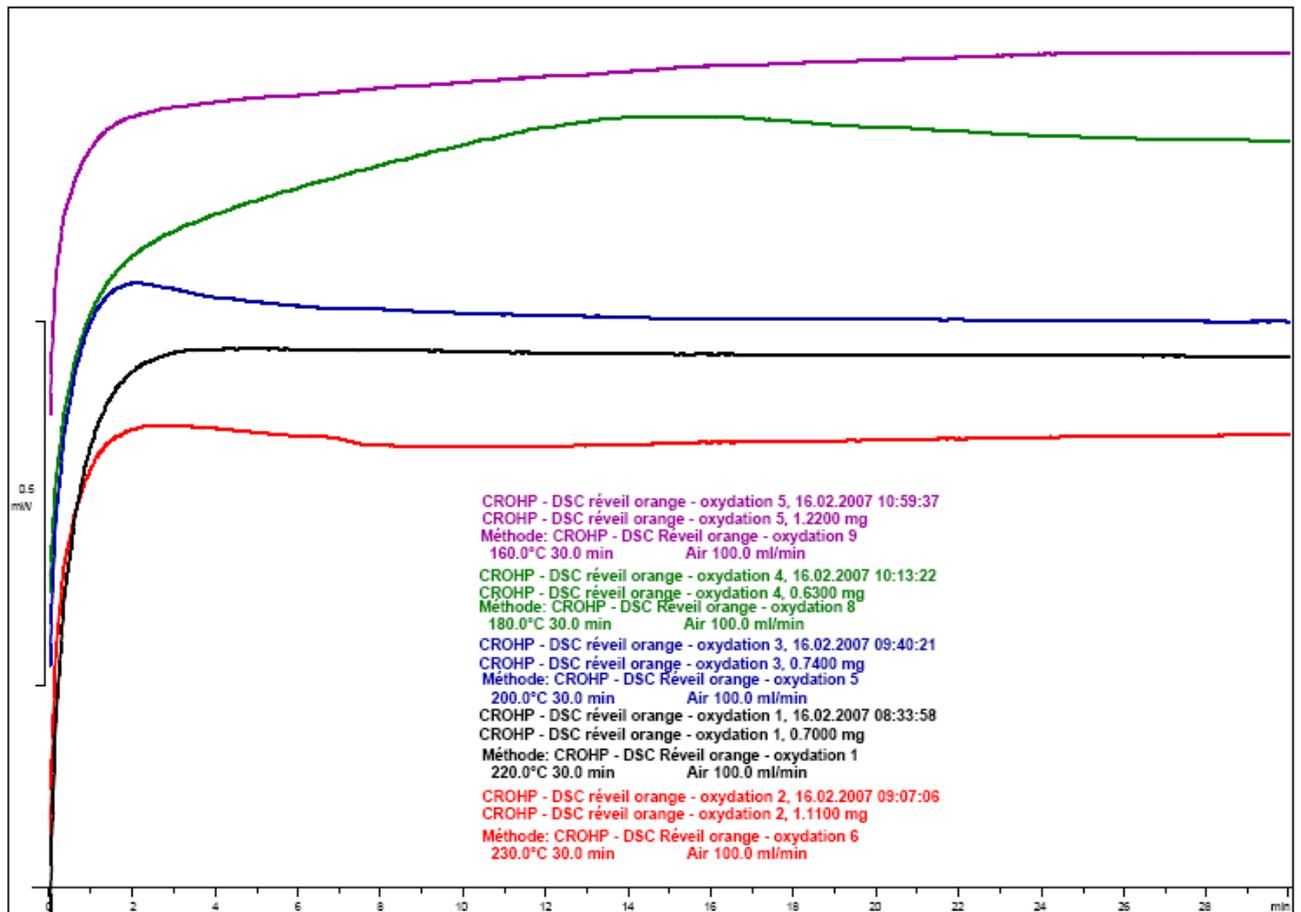
Le tableau ci-dessous comporte les différents OIT obtenus à partir des courbes :

Température de l'isotherme [°C]	OIT [min]
220	1.56
215	2.01
210	4.25
205	5.23
200	7.66

D'après la littérature, il est possible d'effectuer une extrapolation linéaire en accord avec Arrhenius afin de prédire la durée de vie avant oxydation de l'ABS à température ambiante [Litt.1]. Cependant, il reste encore une grande incertitude quand à la fiabilité de cette prédiction via cette méthode. C'est pourquoi elle n'a pas été appliquée dans ce cas.

5.1.2. Oxydation d'échantillons du réveil orange

L'oxydation d'échantillons du réveil orange a dû être étudiée sur une plus large plage de températures allant de 160°C à 230°C. Les thermogrammes obtenus ne retranscrivent pas un comportement similaire à celui observé lors des analyses effectuées sur la référence d'ABS :



Graphique 8 : Thermogrammes d'échantillons du réveil orange (Détermination de l'oxydation)

Il est toutefois possible d'observer une relation entre la température et l'initiation de l'oxydation. En effet, à un isotherme de 230°C l'oxydation se déroule rapidement dans les premières minutes, tandis qu'à 160°C l'oxydation survient plus tard et plus lentement.

En comparant avec les résultats obtenus pour l'ABS pur, il est tout de même frappant de constater que l'oxydation des échantillons du réveil orange survient en général à des températures plus basses. En effet, il paraîtrait logique que l'ABS du réveil orange contiennent des stabilisants et antioxydants et donc soit moins propice à l'oxydation que la référence d'ABS qui n'a pas ou peu subi de traitements en vue d'augmenter sa stabilisation. Il est donc probable, en lien avec l'âge de ce réveil, que les antioxydants ne soient plus présents ou aient perdu de leurs effets.

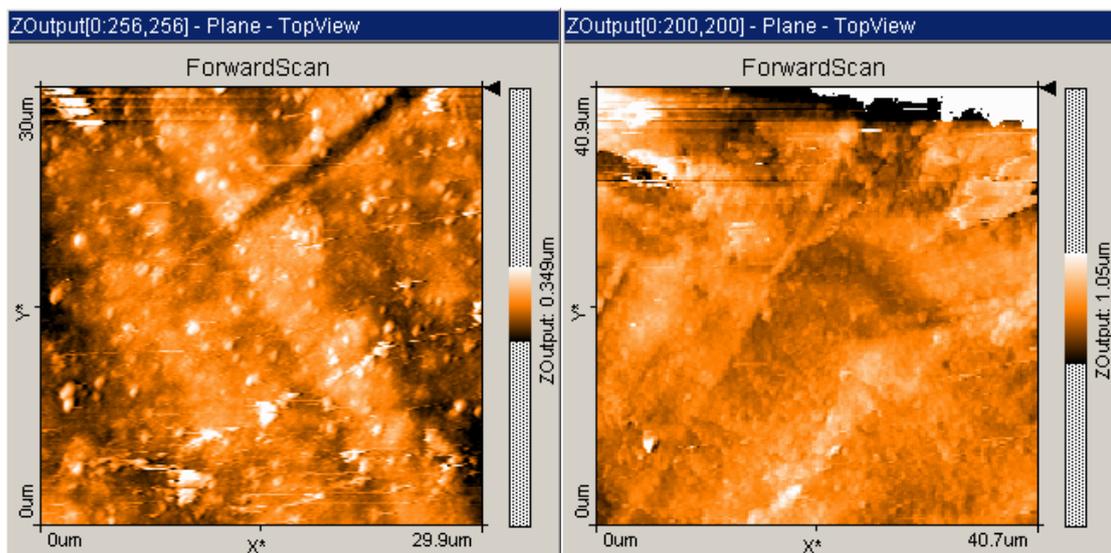
6. Test de nettoyage sur l'ABS

Ce test de nettoyage a pour but de déterminer si le triammonium citrate en solution de 10% dissout l'ABS. Le triammonium citrate en solution est usuellement utilisé pour le nettoyage de certaines pièces dans le domaine des œuvres d'art. Il s'agit donc par divers tests de définir dans quelle mesure des objets en ABS peuvent être traités par l'intermédiaire de cette solution.

L'expérience a donc été conduite sur une référence d'ABS qui est sous forme de pellets. La surface de l'ABS a ensuite été analysée par microscope à force atomique (AFM), puis traitée à l'aide de la solution de triammonium citrate. Une nouvelle analyse AFM a ensuite été faite sur le même échantillon, permettant ainsi de déterminer l'influence du traitement.

6.1. Premier test

Lors de ce premier test, un des pellets d'ABS présentant une surface suffisamment plane pour obtenir un bon scan AFM a été analysé. Cet échantillon après analyse a ensuite été trempé pendant 14h dans une solution de 10% de triammonium citrate, puis séché à l'aide d'un léger courant d'azote afin d'éviter tout frottement pouvant marquer la surface et fausser les résultats. Voici les deux images AFM de l'échantillon avant et après le traitement au triammonium citrate :

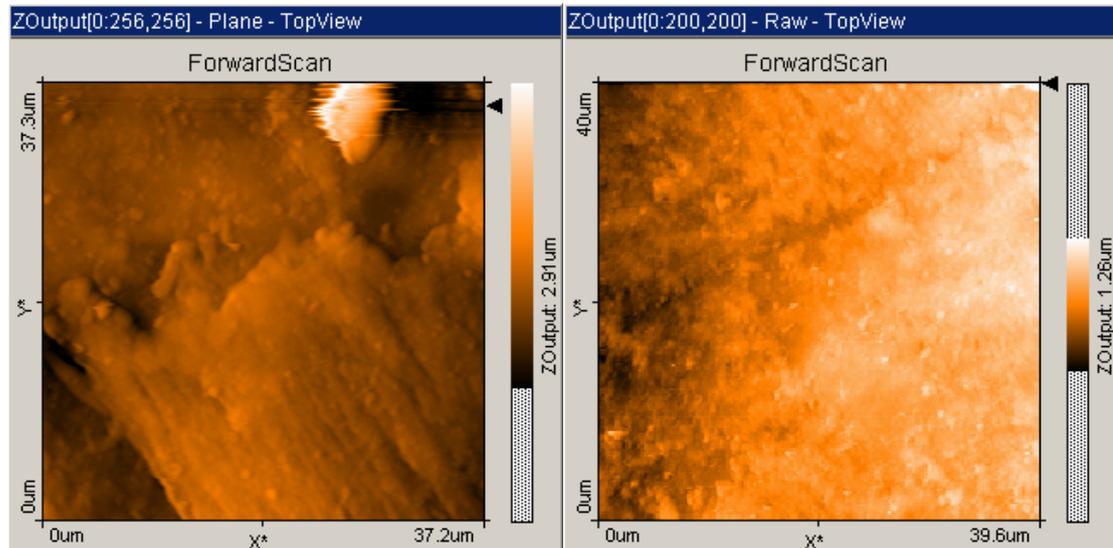


Scan 1 : Comparaison des scans AFM d'une surface d'ABS de référence avant et après traitement avec une solution de triammonium citrate

Les traces dues à la manufacture de l'échantillon sont donc très clairement visibles sur ces deux images. Un autre détail assez troublant est la présence, sur l'image de l'échantillon avant le traitement, de monticules d'environ 2-3 μ m disséminés sur la surface (points de couleur plus clairs). Ces monticules ne sont plus présents sur la deuxième image résultant de l'échantillon après le traitement avec l'triammonium citrate. Ce phénomène n'est sûrement pas lié à une dissolution de l'ABS, mais plutôt que ces petits monticules sont dus à des poussières ou peut être des résidus de fabrication. La principale raison pour laquelle ces images laissent à penser que le triammonium citrate ne rentre pas en compte dans un procédé de solubilisation de l'ABS, c'est que si on se réfère aux traces laissées par la manufacture, il n'y a pas de constatation de « etching » ou d'attaque corrosive significative de la surface.

6.2. Deuxième test

Le deuxième essai effectué, est pareil au premier sauf en ce qui concerne la durée pendant laquelle le deuxième échantillon a été trempé dans la solution. En effet, la durée a été raccourcie à 1h. Voici les images de la surface de l'échantillon avant et après traitement au triammonium citrate :

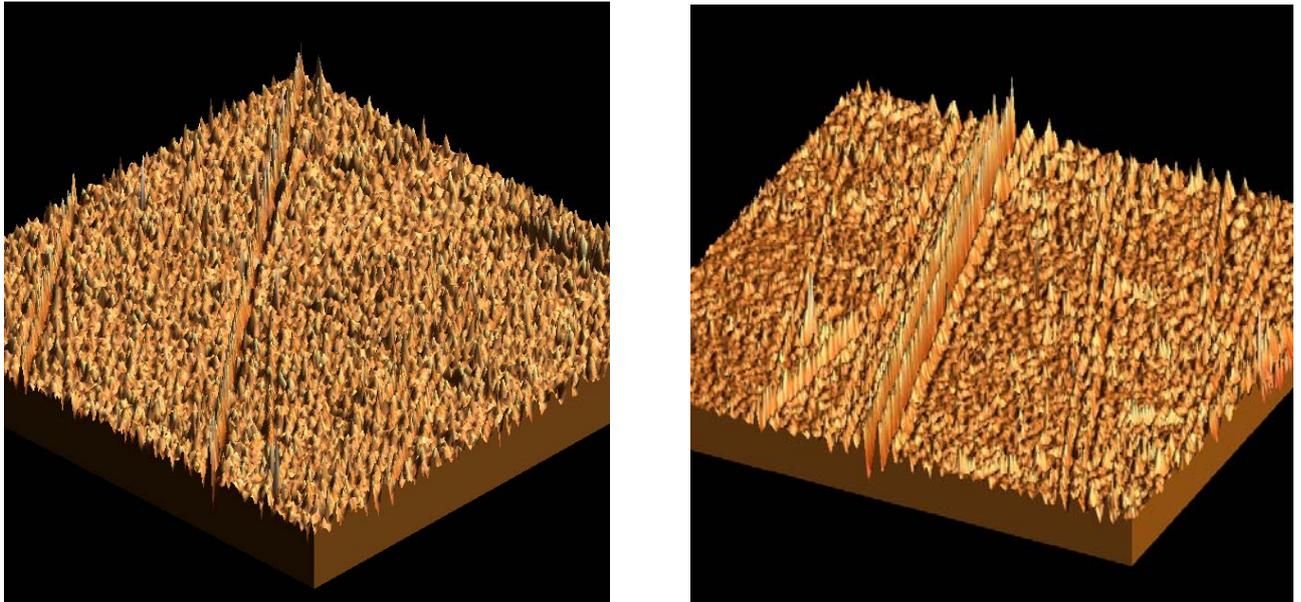


Scan 2 : Comparaison des scans AFM d'une surface d'ABS de référence avant et après traitement avec une solution de triammonium citrate

Les différences de luminosité sont dues uniquement au fait que la surface n'est pas totalement plane et horizontale. Par contre, plus d'irrégularités sont constatées en ce qui concerne la surface de base de l'échantillon non traité. Il est toutefois à noter que la fenêtre de mesure est de 40um et qu'entre les deux scans avant et après traitement, il est fort peu probable de retrouver exactement la même position de mesure. Malgré tout, il est important de relever à nouveau la présence de ces petits monticules, bien moins que pour le premier échantillon, mais qui ne sont plus non plus là après le traitement.

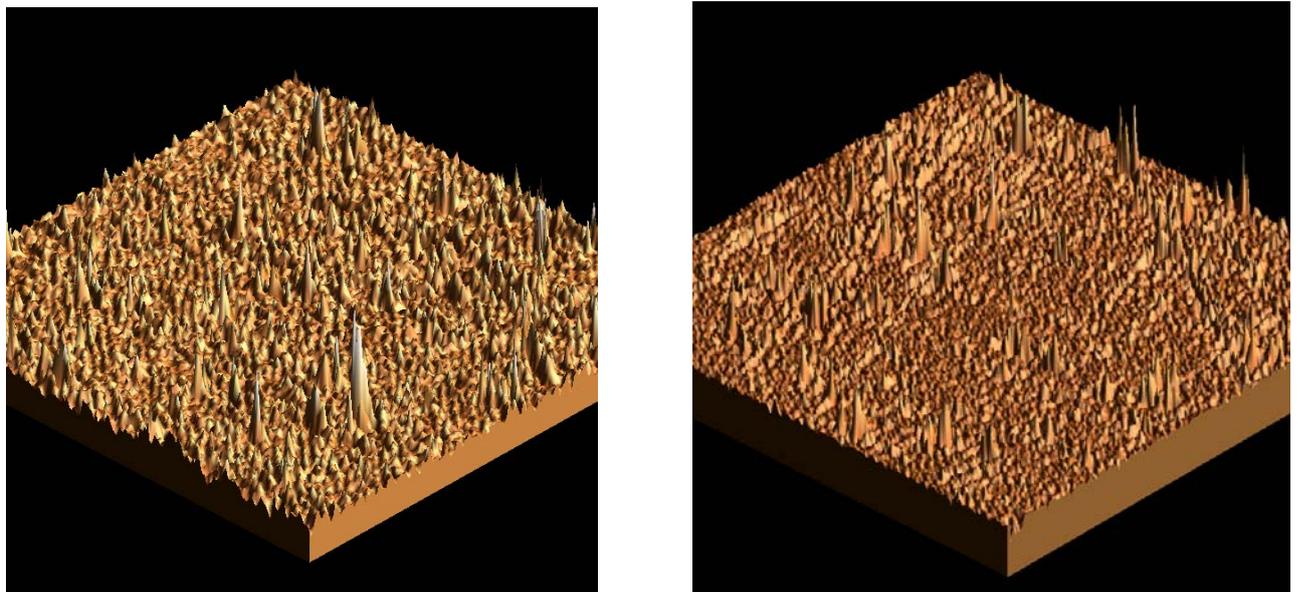
6.3. Troisième test

Pour le troisième test, un pellet d'ABS a été poli jusqu'à l'obtention d'une surface plane permettant un meilleur rendu des analyses AFM. Le traitement avec la solution de triammonium citrate a été effectué de manière à simuler l'opération du restaurateur. Concrètement, la surface d'ABS polie et analysée par AFM a été soumise à un léger frottement pendant 2 minutes avec un coton de tige imprégné de la solution à 10% de triammonium citrate. La surface ainsi traitée a ensuite été de nouveau analysée par AFM. Ci-dessous, le résultat des surfaces analysées avant et après le traitement :



Scan 3 : Comparaison des scans AFM d'une surface d'ABS de référence avant et après traitement avec une solution de triammonium citrate (échelle 60/60 μm)

Ces deux images permettent d'apprécier les marques laissées par le polissage de la pièce. La fenêtre de scan est de 60 μm et afin de mieux juger quelle a été l'influence du frottement du coton tige, l'analyse AFM a été également faite avec un balayage dans une fenêtre de dimensions plus petites en l'occurrence 10 μm :



Scan 4 : Comparaison des scans AFM d'une surface d'ABS de référence avant et après traitement avec une solution de triammonium citrate (échelle 10/10 μm)

Il est donc possible de constater qu'il y a une diminution du nombre de "pics" sur la surface avant et après traitement. Le traitement a eu donc pour effet de lisser cette surface d'ABS. Comme démontré lors des deux premiers tests, l'ABS n'a pas été dissolu, l'aplanissement de la surface provient donc du frottement du coton tige sur l'échantillon. Toutefois, en considérant l'échelle à laquelle la mesure a été faite, de l'ordre du nanomètre, les dommages provoqués par ce frottement peuvent être considéré comme minimes.

7. Conclusion

7.1. Transition vitreuse de l'ABS

La température de transition vitreuse de la référence d'ABS pure (104°C) et celle de l'ABS d'un échantillon du réveil orange (101°C) sont de valeur très proche. Il est vraisemblable que le léger décalage provient d'une différence de composition des deux ABS.

7.2. Dégradation thermique de l'ABS

La dégradation thermique de l'ABS se passe que ce soit pour la référence ou pour l'échantillon prélevé du réveil orange à une température de 390°C. Lors de l'analyse de l'échantillon du réveil orange, il a été remarqué que l'histoire du polymère peut influencer le processus de décomposition.

7.3. Prédiction de l'oxydation de l'ABS

La prédiction de l'oxydation de l'ABS n'a pu être effectuée de manière sûre, car la méthode voulant être employée ne présentait pas une fiabilité suffisante selon la littérature.

Toutefois, il a été relevé que l'oxydation de l'ABS du réveil orange survient plus rapidement que celui de la référence, alors que d'un point de vue logique, ce devrait être le contraire.

7.4. Test de nettoyage sur l'ABS

Le test de nettoyage portait sur l'influence d'une solution de 10% de triammonium citrate sur l'ABS. Les résultats ont montré que le triammonium citrate ne dissout pas l'ABS.

Fribourg, le 16 février 2007

Théodoloz Gaëlle

8. Littérature

- [1] Lifetime prediction of ABS polymers based on thermoanalytical data (L.Rosik, Jana Kovarova, J.Popisil, *J. of Thermal Analysis*, Vol. 46 (1996) 465-470)
- [2] Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends (B.E Tiganis, L.S Burn, P.Davis, A.J Hill, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2002) 425-434)