

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| Résumé | 4 |
| Abstract | 5 |
| Zusammenfassung..... | 6 |
| Introduction | 7 |
| I. Intervention de collage | 9 |
| 1. Mécanismes du collage : principes théoriques..... | 9 |
| 1.1 Forces d'adhésion | 9 |
| 1.2 Notion de mouillabilité..... | 11 |
| 1.3. Forces de cohésion | 11 |
| II. Collage du verre en conservation-restauration | 13 |
| 1. Critères de sélection d'un adhésif pour la conservation-restauration du verre | 13 |
| 2. Adhésifs recommandés pour le collage du verre en conservation-restauration | 16 |
| 3. Emploi des adhésifs photopolymérisables pour la conservation-restauration du verre..... | 17 |
| III. Adhésif photopolymérisable | 21 |
| 1. Polymérisation sous rayonnement UV..... | 21 |
| 1.1 Rayonnement UV | 21 |
| 1.2 Principes fondamentaux de la photopolymérisation | 22 |
| 1.3 Formulation des résines photopolymérisables | 22 |
| 2. Photopolymérisation radicalaire | 23 |
| 2.1 Mécanisme | 23 |
| 2.2 Type de résines | 24 |
| 3. Paramètres influant sur la polymérisation | 25 |
| 3.1 Nature du monomère | 25 |
| 3.2 Nature de la fonction réactive | 26 |
| 3.3. Présence d'oxygène | 26 |
| 3.4 Intensité lumineuse..... | 27 |
| 4. Avantages et inconvénients des adhésifs photopolymérisables..... | 27 |
| 4.1 Avantages | 27 |
| 4.2 Inconvénients | 28 |
| IV. Etude technico-scientifique : essais de résistance au cisaillement | 31 |
| 1. Définition de l'étude..... | 31 |
| 1.1 Contexte de l'étude | 31 |
| 1.2. Objectifs de l'étude | 31 |
| 2. Approche expérimentale..... | 32 |
| 2.1 Choix de l'essai de résistance..... | 32 |

| | |
|--|----|
| 2.2 Choix du verre | 33 |
| 2.3. Choix des adhésifs | 34 |
| 3. Fabrication des échantillons..... | 36 |
| 3.1 Conditions requises pour l'essai de cisaillement..... | 36 |
| 3.2 Remarque sur l'application des adhésifs | 37 |
| 4. Etape I : Comparaison de la résistance mécanique au cisaillement des 5 adhésifs sélectionnés | 37 |
| 4.1 Préparations des échantillons..... | 37 |
| 4.2. Essais de résistance au cisaillement | 43 |
| 4.3 Présentation des résultats | 47 |
| 4.4 Synthèse des caractéristiques des différents adhésifs | 54 |
| 5. Etape II : Influence de la dose d'UV sur les performances mécaniques des adhésifs | 55 |
| 5.1 Préparation des éprouvettes | 56 |
| 5.2. Présentation des résultats | 57 |
| 5.3 Synthèse des caractéristiques des différents adhésifs | 62 |
| V. Synthèse..... | 64 |
| VI. Conclusion | 67 |
| VII. Glossaire | 70 |
| VIII. Bibliographie | 72 |
| 1. Sources écrites | 72 |
| 2. Sources en ligne | 74 |
| 3. Documents non publiés..... | 75 |
| 4. Fiches techniques | 75 |
| IX. Table des illustrations | 76 |
| 1. Illustrations | 76 |
| 2. Tableaux..... | 81 |
| 3. Graphiques..... | 81 |
| 4. Planches | 82 |
| X. Annexes..... | 83 |

RESUME

Les adhésifs photopolymérisables, dont la prise s'effectue en quelques secondes sous rayonnement ultraviolet (UV), représentent une option séduisante pour le collage du verre en conservation-restauration, particulièrement lorsque les fragments ne peuvent être maintenus de manière temporaire. Dans le présent travail, nous avons étudié la compatibilité des adhésifs photopolymérisables avec le collage du verre en conservation-restauration en nous focalisant sur leur résistance mécanique. Quatre adhésifs photopolymérisables à voie radicalaire ont été sélectionnés – Conloc® 665 (EGO), Loctite® 350 (Henkel), NOA® 61 (Norland Optical Adhesives) et Verifix® LV740 (Bohle) – en employant à titre de comparaison la résine époxyde de référence pour le collage structural du verre – Hxtal® Nyl-1 (Hxtal Adhesive). L'étude a été menée par des essais de cisaillement sur des éprouvettes de verre encollées. Les résultats ont été analysés en termes de contrainte à la rupture et de mode de rupture des assemblages. Dans une première étape, les performances mécaniques des adhésifs ont été mesurées selon un taux de conversion final des polymères. Les valeurs expérimentales de contrainte de rupture ont démontré que les adhésifs photopolymérisables offrent des performances mécaniques élevées, globalement proches de celles de l'adhésif Hxtal® Nyl-1. Néanmoins, la rupture cohésive du substrat dans tous les cas, illustre qu'avant vieillissement, la résistance au cisaillement des collages est plus importante que celle du verre et est susceptible d'engendrer de nouvelles dégradations structurelles du verre. Dans une seconde étape, l'étude s'intéresse à la rapidité de prise des adhésifs photopolymérisables au regard du risque de photo-oxydation des décolorants du verre par le rayonnement UV. Pour se faire, les performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables ont été évaluées en fonction de la dose d'UV employée pour la polymérisation afin de caractériser la vitesse de prise des adhésifs examinés dans notre étude. Les résultats ont démontré que les adhésifs Conloc® 665, Loctite® 350 et Verifix® LV740 présentent un taux de polymérisation élevé après quelques secondes sous rayonnement UV tandis que la polymérisation de l'adhésif NOA® 61 est moins efficace. Ce travail permet d'identifier les adhésifs photopolymérisables ayant un potentiel intéressant pour le collage structural du verre en conservation-restauration lorsqu'une prise rapide est nécessaire.

ABSTRACT

Because their polymerization occurs in a few seconds under UV light, Ultraviolet light curing adhesives (UV adhesives) represent a seductive choice for the bonding of glass in conservation, especially when the fragments cannot be temporarily maintained. This thesis evaluated the suitability in terms of mechanical resistance of UV adhesives for the bonding of glass in conservation. Four UV adhesives—Conloc® 665 (EGO), Loctite® 350 (Henkel), NOA® 61 (Norland Optical Adhesives) et Verifix® LV740 (Bohle) – were compared with the reference epoxyde in the field - Hxtal Nyl-1® (Hxtal Adhesive LCC). We conducted shear compressive tests on bonded glass samples and observed the shear stress and failure mode of the joinings. In a first step, the mechanical performances of the adhesives were assessed according to the final conversion rate of the polymers. The results showed that UV adhesives present high mechanical performances, similar to those of Hxtal Nyl-1®. Nevertheless, the cohesive failure of the substrate, demonstrated that before aging, the shear resistance of the bonding is more important than the glass and is likely to cause new structural degradation of glass. In a second step, we investigated the rate of UV adhesives curing and the risk of glass photo-oxidation due to UV light, by assessing the mechanical performances of UV adhesives according to the UV dose used for the polymerization. The results showed that UV adhesives Conloc® 665, Loctite® 350 et Verifix® LV740 presented a high polymerization rate after a few seconds of UV exposure although the polymerization of NOA® 61 was less effective. In this thesis, we identified UV adhesives that have a interesting potential for the structural glass bonding in conservation when a quick cure is necessary.

ZUSAMMENFASSUNG

Die UV-härtende Klebstoffe, welche man nach einigen Sekunden unter Bestrahlung von ultravioletten Licht erhält, stellt eine attraktive Art der Glascollage für die Konservierung sowie Restauration dar, vor allem wenn die Fragmente nur zeitlich begrenzt erhalten werden können.

In der folgenden Arbeit, haben wir die Kompatibilität zwischen den UV-härtende Klebstoffe mit der Glascollage in Konservierung- Restauration erforscht und uns auf ihre mechanische Resistenz fokalisiert. Vier UV-härtende Klebstoffe wurden ausgewählt- Conloc® 665 (EGO), Loctite® 350 (Henkel), NOA® 61 (Norland Optical Adhesives) et Verifix® LV740 (Bohle) – zum Vergleich haben wir epoxyden Harz zur strukturierten Glascollage verwendet- Hxtal Nyl – 1 (Hxtal Adhesive). Die Studie wurde durch Stichproben auf verbunden Glasstücken durchgeführt. Die Resultate wurden durch ihre Zerbrechlichkeit analysiert und deren Auswirkungen. In einer ersten Phase, wurden die mechanischen Leistungen der Klebstoffe gemessen nach einem Wert der endgültigen Konservierung in Polymere. Die Ergebnisse der Experimente zeigen, dass die UV-härtende Klebstoffe eine höhere mechanische Leistung erreichen, ähnlich wie der Harz Hxtal® Nyl-1. Jedoch betrachten wir den Unterbruch der Verbindung des Glases unter all seinen Zuständen, dann kann man erkennen, dass der Widerstand vor Zersplitterung der Collage grösser ist als die des Glases und es kann noch zu anderen Abnutzungen der Struktur kommen. In einer zweiten Phase, hat sich die Studie daran interessiert wie schnell die Wirkung dieser UV-härtenden Klebstoffe im Blickwinkel der Gefahr die durch die photooxydation der Bleichmittel des Glases durch die UV Bestrahlung ist. Um dies zu tun, wurden die mechanischen Leistungen der UV-härtende Klebstoffe bewertet in Vergleich zur Menge an UV- Stahlen die man verwenden muss für eine Polymerisation, um so die Schnelligkeit der Verwendung der in unserer Forschung verwendeten die Lichthärtender Klebstoffe zu untersuchen. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die UV-härtende Klebstoffe Conloc® 665, Loctite® 350 und Verifix® LV740 schon nach einigen Sekunden unter UV Bestrahlung erhöhte Werte der Polymerisation anzeigen, hingegen ergibt die Polymerisation des UV-härtende Klebstoffs NOA® 61 weniger efficient. Diese Arbeit ermöglicht es die UV-härtende Klebstoffe zu identifizieren welche ein interessantes Potential haben in der strukturierten Glascollage Konservierung-Restauration wenn ein schneller Einsatz gefordert ist.

INTRODUCTION

Le verre est un matériau dont la fragilité intrinsèque rend difficile sa conservation. Particulièrement vulnérable aux sollicitations mécaniques, l'étude, la conservation et la mise en valeur du patrimoine verrier supposent fréquemment une intervention de collage visant à restituer son intégrité physique.

La complexité des formes, la miniaturisation des éléments ou à l'inverse le caractère sculptural des objets verriers modernes et contemporains ont multiplié les problématiques de remontage et de collage des œuvres en verre. En ce sens, la conservation-restauration du verre est parfois confrontée à l'assemblage de fragments qui peuvent difficilement être maintenus de manière temporaire. C'est le cas notamment d'assemblages difficiles – joint à bout, en porte-à-faux ou présentant des surfaces d'encollage réduites – sur lesquels s'opèrent des contraintes mécaniques importantes. Ce type d'assemblage structural, dont la force est essentielle à la réussite de l'assemblage¹, suppose l'emploi d'un adhésif à prise rapide et dont les performances mécaniques sont élevées.

Les adhésifs photopolymérisables - dont la polymérisation est photo-amorcée sous rayonnement ultraviolet (UV) - possèdent des qualités intéressantes pour le collage structural du verre, particulièrement lorsque les fragments ne peuvent être maintenus de manière temporaire. Ils combinent à la fois une rapidité de prise très élevée (quelques secondes selon les fournisseurs) et de hautes performances mécaniques. Ces avantages ont conduit les conservateurs-restaurateurs à s'intéresser aux adhésifs photopolymérisables peu après leur apparition dans l'industrie dans les années 1970. Les progrès de la photochimie réalisés depuis ont permis de développer de nouvelles générations de résines photopolymérisables dont les qualités optiques, les performances mécaniques et la stabilité physico-chimique se sont améliorées. Pour cette raison, les adhésifs photopolymérisables connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt pour des cas d'étude particuliers dans le domaine de la conservation-restauration de matériaux transparents tels que les polymères (appelés plus communément plastiques) ou les verres.

Le rayonnement ultraviolet (UV), employé pour le durcissement des adhésifs est susceptible de provoquer la photo-oxydation des décolorants du verre, surtout lorsque la structure du verre est dégradée². Par conséquent, les adhésifs photopolymérisables sont prohibés pour les verres dégradés mais concernent particulièrement la restauration des œuvres verrières contemporaines. Certains aspects de ces résines sont toutefois encore peu connus: composition, évaluation de leurs performances mécaniques, influence du rayonnement UV sur le verre et stabilité physico-chimique dans le temps.

¹ Petrie, 2007, p.6.

² Bailly, 1990, p.139.

Ce mémoire s'intéresse à la résistance mécanique du collage du verre mettant en jeu des adhésifs photopolymérisables afin d'évaluer leur compatibilité du point de vue mécanique avec la conservation-restauration. L'étude développée dans ce travail a pour objectif de caractériser et comparer les propriétés adhésives et mécaniques de 4 adhésifs photopolymérisables à voie radicalaire employés pour le collage du verre en conservation-restauration - Conloc®665 (EGO), Loctite®350 (Henkel®), NOA®61 (Norland Optical Adhesive®) et Verifix®LV740 (Bohle®) - avec la résine époxyde de référence en l'état actuel pour le collage structural du verre – Hxtal® Nyl-1 (Hxtal Adhesive). Pour se faire, un essai de cisaillement a été sélectionné afin de mesurer la contrainte à la rupture et d'analyser les modes de rupture des assemblages. Dans un second temps, l'étude a pour objectif de caractériser la rapidité de prise des 4 adhésifs photopolymérisables au regard du risque de la photo-oxydation des décolorants du verre par le rayonnement UV. Les performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables ont été évaluées en fonction de la dose d'UV employée pour la polymérisation afin de caractériser la vitesse de prise des adhésifs examinés dans notre étude.

Dans ce travail, nous commencerons par présenter les principes fondamentaux du collage afin de comprendre les interactions qui s'opèrent entre l'adhésif et le verre. Après avoir relevé les principaux défis auxquels doit répondre une intervention de collage en conservation-restauration, nous établirons un état de l'art de l'emploi des adhésifs photopolymérisables pour le collage du verre. Dans le chapitre suivant, nous aborderons les principes fondamentaux de la photopolymérisation. Nous identifierons ensuite les différents types d'adhésifs photopolymérisables examinés dans cette étude afin de décrire leur composition et caractéristiques. Puis, la discussion des avantages et inconvénients des adhésifs photopolymérisables nous permettra d'évaluer leurs limites d'applicabilité pour la conservation-restauration du verre. Nous développerons ensuite l'étude technico-scientifique réalisée dans le cadre de ce travail de diplôme. La synthèse des résultats permettra d'identifier les points clés de l'étude technico-scientifique et de mettre en évidence les limites de cette étude. Enfin, nous concluons ce travail par une discussion de la compatibilité des adhésifs photopolymérisables pour le collage structural du verre en conservation-restauration.

I. INTERVENTION DE COLLAGE

Le collage consiste à assembler deux surfaces de matériaux différents ou de même nature à l'aide d'un *polymère*³, qui fait office d'adhésif. C'est un mode d'assemblage privilégié en conservation-restauration car il permet de joindre des éléments en limitant l'impact de l'intervention sur la nature et l'intégrité physique de l'objet. Cette intervention est particulièrement adaptée à l'assemblage de matériaux *fragiles* comme le verre⁴. En répartissant les *contraintes* sur toute la surface du verre, le collage évite de fragiliser les pièces à assembler, tel que cela serait le cas par un assemblage mécanique (perçement). Par ailleurs, cette intervention a pour avantage de conserver les dimensions des éléments à joindre, d'alléger la structure assemblée, d'amortir les vibrations, de tolérer les variations dimensionnelles et de constituer une intervention peu visible.

Pour que le collage soit efficace, l'adhésif doit adhérer au substrat en vertu des forces d'adhésion et résister à la séparation des deux éléments encollés, en vertu des forces d'*adhérence* qui empêchent les deux matériaux mis en contact de glisser l'un sur l'autre⁵. La *résistance* de l'assemblage met en jeu à la fois des forces d'adhésion - qui se développent entre le substrat et l'adhésif - et des forces de cohésion - qui existent entre les molécules d'un même matériau⁶.

On distingue deux types d'adhésifs: les adhésifs thermoplastiques et les adhésifs thermodurcissables. Leur nature chimique et leur structure moléculaire conditionnent les ponts moléculaires qui peuvent se développer avec le verre et leur force de cohésion interne. Afin de pouvoir distinguer les différentes propriétés des deux types d'adhésifs disponibles pour le collage du verre, il importe de comprendre ces interactions dans un premier temps.

1. Mécanismes du collage : principes théoriques

1.1 Forces d'adhésion

Selon Jacques Cognard, « *l'adhésion est l'ensemble des interactions se produisant au contact solide – adhésif* »⁷. Bien que les mécanismes de l'adhésion soient encore mal connus à ce jour, les scientifiques admettent plusieurs théories qui peuvent se combiner⁸. Nous développons ci-dessous celles qui peuvent intervenir dans le collage du verre:

³ Les termes placés en italique sont définis dans un glossaire en fin de travail, p.70-71.

⁴ Cognard, 2004, p.220-221.

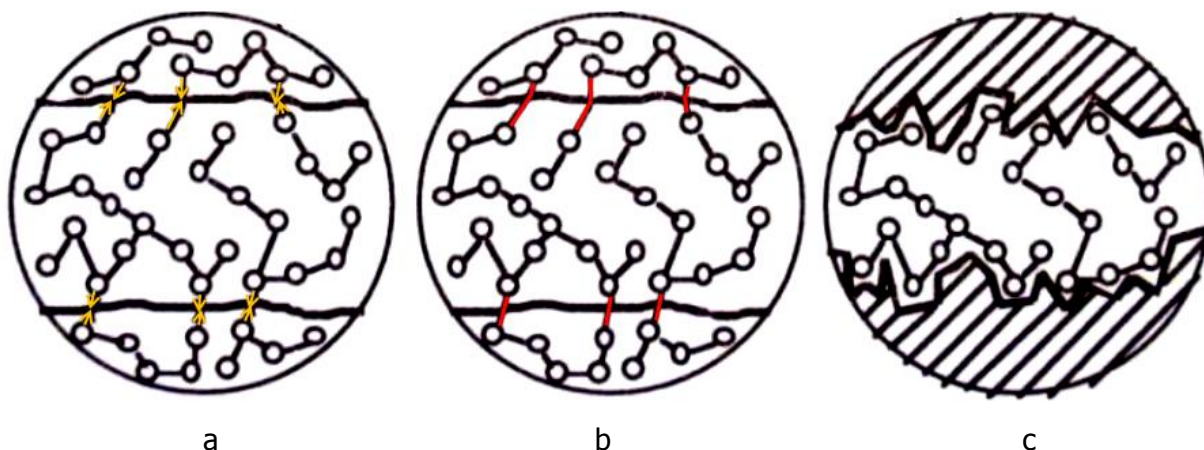
⁵ Cognard, 2004, p.3-4.

⁶ Petrie, 2007, p.39.

⁷ Cognard, 2004, p.4.

⁸ Cognard, 2004, p.121.

- *Théorie thermodynamique ou adsorption physique* (ill.1, a.) : l'attraction entre les atomes chargés positivement et ceux chargés négativement du substrat et de l'adhésif conduit à la formation de *dipôles*. Ce sont des liaisons intermoléculaires secondaires (faibles) – de longue distance, de l'ordre de 1 à 5 nanomètres (nm). Ces liaisons, qui existent dans tous les cas de figure dans un procédé de collage⁹, sont largement responsables de l'adhésion des adhésifs thermoplastiques (cf. p. 12).
- *Théorie de la liaison chimique* (ill.1, b): la liaison chimique intervient lorsque l'adhésif peut mettre en commun un certain nombre d'électrons avec les molécules ou atomes du substrat. Ce sont ici des liaisons primaires (fortes) – de courte distance, de l'ordre de 1 à 2 nm. Ces liaisons fortes mettent en jeu des énergies plus importantes que les liaisons faibles, de première importance pour la force du collage¹⁰. La surface *polaire* du verre comporte la particularité de présenter des groupements hydroxyles (OH), qui peuvent développer des liaisons primaires avec un adhésif comprenant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec ces hydroxyles. C'est le cas des adhésifs thermodurcissables (cf. p.12)¹¹.
- *Théorie mécanique* (ill.1, c): les aspérités et *porosités* du substrat permettent un ancrage mécanique de l'adhésif¹². L'ancrage mécanique est toujours favorable à la résistance d'un collage. Dans le cas d'un verre sain, cet effet est restreint en raison de sa faible porosité et sa faible *rugosité* de surface.



Ill. 1 : schématisation de l'adhésion : a. adsorption physique ; b. liaison chimique ; c. ancrage mécanique, ©Crif et Creacol, 1997, p.8.

⁹ Newey *et al.*, 1992, p.15.

¹⁰ Cognard, 2007, BM 7 615, p.11.

¹¹ Petrie, 2007, p.55.

¹² Clouet et Fortier, 2007, BM 7 612, p.3



1.2 Notion de mouillabilité

Pour que les liaisons se développent entre l'adhésif et le substrat, l'adhésif doit pouvoir établir un contact moléculaire intime avec la surface du substrat. Ce procédé est connu sous le nom de mouillage¹³. Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire de faire appel à la notion de tension superficielle, également appelée tension de surface ou énergie de surface.

La tension superficielle est la force qui existe à l'interface de deux milieux différents¹⁴. Elle se manifeste par la tendance d'un liquide à se présenter sous forme de goutte dans une membrane élastique afin d'offrir un contact minimum avec le matériau solide¹⁵. La tension superficielle se mesure par l'angle de raccordement entre le liquide et le solide selon l'équation de Young¹⁶. Lorsque l'angle tend à zéro, la mouillabilité est optimale¹⁷. En d'autres termes, pour que le phénomène d'adhésion se manifeste, la tension superficielle du substrat doit être supérieure à celle du matériau¹⁸.

Plus la tension superficielle du substrat est élevée, plus le matériau est facile à coller¹⁹. C'est le cas du verre dont la haute énergie de surface (env. 1'000 mJ/m²) lui permet d'être facilement mouillable²⁰. Néanmoins, lorsqu'il présente des groupements hydroxyles (surface hydratée), son énergie de surface chute à 200 à 300 mJ/m². C'est à ce moment que la tension superficielle de l'adhésif entre en jeu.

Plus la tension superficielle de l'adhésif est basse, plus il est facile pour la goutte de s'étaler et de mouiller le substrat. La viscosité, exprimée en centipoise, permet de caractériser la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle est reliée à la taille des molécules du liquide. De manière globale, plus les molécules du liquide sont petites, plus les liaisons sont faibles entre les molécules et plus la viscosité est basse. Un adhésif à basse viscosité s'écoule plus facilement et mouille mieux le substrat²¹.

1.3. Forces de cohésion

La résistance d'un collage dépend également des forces de cohésion qui maintiennent solidement les molécules d'un corps ensemble. Ces forces sont à l'origine des propriétés physiques globales d'un matériau (*dureté, résistance, élasticité* etc.)²².

¹³ Petrie, 2007, p.48.

¹⁴ *Boussey Control Europe* [en ligne], 2008.

¹⁵ Masschelein-Kleiner, 1978, p.8-9.

¹⁶ $\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ où γ_{LG} est la tension superficielle du liquide ; γ_{SG} est la tension superficielle du solide ; γ_{SL} est la tension superficielle interfaciale et θ est l'angle que fait le liquide avec le solide. Clouet et Fortier, 2007, BM 7 612, p.4.

¹⁷ Cognard, 2007, BM 7 615, p.11.

¹⁸ Petrie, 2007, p.49.

¹⁹ Clouet et Fortier, 2007, BM 7 612, p.4.

²⁰ Petrie, 2007, p. 44.

²¹ Newey *et al.*, 1992, p.19-20.

²² Petrie, 2007, p.39-40.

Le verre est un solide constitué principalement de silice, d'éléments *alcalins* (sodium, potassium, plomb, bore) qui permettent d'abaisser son point de fusion et d'éléments *alcalino-terreux* (calcium, magnésium), ajoutés dans le but d'accroître sa résistance chimique et mécanique. La cohésion du verre est de ce fait assurée par des liaisons partiellement *ioniques* et *covalentes*²³. Ces liaisons lui confèrent sa dureté, sa fragilité et son point de fusion élevé²⁴.

En ce qui concerne l'adhésif, le développement de la cohésion s'effectue lors de son durcissement et dépend de la nature chimique du polymère employé. A ce stade de l'étude, il convient de distinguer deux types de polymères qui peuvent faire office d'adhésif :

Les adhésifs thermoplastiques sont des polymères dont la prise correspond à un changement d'état physique²⁵. Les chaînes de polymère sont linéaires et enchevêtrées comme des ronces²⁶. Elles sont maintenues ensemble par des liaisons secondaires entre les molécules. Cela confère au polymère une rigidité moyenne. Ces liaisons faibles, sensibles à l'apport de chaleur, expliquent le caractère thermofusible des polymères thermoplastiques. En effet, lorsque le polymère est soumis à une température qui correspond à sa température de transition vitreuse (Tg)²⁷, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement les liaisons faibles entre les macromolécules. Les polymères thermoplastiques sont également solubles dans un solvant ou une gamme de solvants, ce qui facilite leur retrait et de ce fait, leur réversibilité²⁸.

Les adhésifs thermoplastiques adhèrent au verre en vertu de liaisons secondaires qui se développent avec le substrat. En ce sens, ils présentent une résistance à la contrainte modeste, environ 10-12 MPa en résistance en traction-cisaillement. Ils sont également désignés sous le terme d'adhésifs « non-structuraux »²⁹. Leur emploi est souvent réservé à des collages soumis à de faibles contraintes. Les adhésifs thermoplastiques sont de ce fait, inadaptés à la problématique d'un collage structural.

Les adhésifs thermodurcissables sont des polymères dont la prise réactive correspond à une réaction chimique³⁰. Les chaînes de polymères sont fortement réticulées entre elles et forment une structure tridimensionnelle avec des nœuds comme un filet de pêcheur³¹. Elles sont maintenues ensemble par des liaisons fortes. Cela confère au polymère une dureté importante.

²³ Zarzycki, 1982, p.42.

²⁴ Atkins et Jones, 2008, p.193.

²⁵ Bretton et Villoutreix, 2007, AM 3 560, p.2.

²⁶ Cognard, 2004, p.4.

²⁷ La Tg exprime la température à laquelle le polymère change d'état pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

²⁸ Newey, 1992, p. 39.

²⁹ Bretton et Villoutreix, AM 3 560, p.3.

³⁰ Ibidem.

³¹ Cognard, 2004, p.4.

Une fois la polymérisation terminée, le réseau tridimensionnel est infusible et difficilement soluble. Les groupements réactifs des adhésifs thermodurcissables présentent de très bonnes affinités avec les hydroxydes présents à la surface du verre. Ils adhèrent au verre en vertu de liaisons primaires et secondaires qui se développent avec la surface du substrat³². Ils présentent de ce fait, une résistance à la contrainte élevée, environ 20 MPa en résistance en traction-cisaillement. Dans le domaine de l'ingénierie, ces adhésifs dits « structuraux » sont considérés comme étant les seuls aptes à offrir des collages forts³³. Les adhésifs époxydes et les adhésifs photopolymérisables examinés dans ce travail en font partie.

II. COLLAGE DU VERRE EN CONSERVATION-RESTAURATION

Le collage vise à restituer l'intégrité physique d'un objet dans le but d'en améliorer la lecture et l'appréciation. En lui conférant à nouveau une forme, on permet à l'objet de témoigner pleinement de son identité, de ses caractéristiques et de ses significations. Remonter un objet consiste dès lors, à le mettre en valeur et à lui redonner un sens pour son étude et son exposition.

L'intervention de collage, largement répandue dans le domaine patrimonial, n'en demeure pas moins complexe pour le conservateur-restaurateur qui doit «*s'efforcer d'employer des matériaux qui, en l'état des connaissances, ne nuiront pas au patrimoine culturel*»³⁴. Le collage est un ensemble de compromis entre la fiabilité de l'assemblage, le souhait du conservateur-restaurateur de réaliser une intervention stable et réversible à long terme et les considérations esthétiques de l'intervention. Ces défis multiples, parfois difficilement conciliables, engagent le conservateur-restaurateur à hiérarchiser ces critères en fonction du cas d'étude. Nous résumons ci-dessous les principaux défis de la sélection d'un adhésif pour le collage du verre.

1. Critères de sélection d'un adhésif pour la conservation-restauration du verre

Si le collage est principalement le support de l'étude et de l'exposition d'un objet, il joue également un rôle dans sa conservation car des fragments isolés encourent le risque d'être perdus ou fracturés en raison de négligences humaines. Le collage comporte parallèlement des risques pour la conservation de l'objet. Ces risques se traduisent par une incompatibilité des produits employés, une force de collage inadaptée aux caractéristiques de l'assemblage, et le vieillissement des produits employés. Conscients de la durabilité limitée des polymères, les conservateurs-restaurateurs ont établi des objectifs au sujet de la stabilité physico-chimique dans le temps des adhésifs. Par ailleurs, la

³² Newey, 1992, p. 39.

³³ Bretton et Villoutreix, AM 3 560, p.3.

³⁴ European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations (ECCO) [en ligne], 2003, article 9, p.2.

conservation se basant sur « *un équilibre entre les droits de notre génération et ceux des générations futures* »³⁵, l'intervention de collage doit tendre à rester réversible. Nous développons ci-dessous les principaux critères de sélection d'un adhésif en conservation-restauration :

- **Compatibilité avec le substrat**

L'adhésif ne doit pas nuire à l'objet durant son application, sa prise ou son vieillissement³⁶.

- **Propriétés physico-mécaniques adaptées**

L'adhésif doit être fiable, c'est-à-dire qu'il doit assurer la stabilité mécanique de l'assemblage dans le temps³⁷. Deux propriétés ont tendance à limiter l'adhésion du polymère sur le verre et l'adhérence finale de l'assemblage. Premièrement, la surface du verre présente des groupements hydroxyles (OH) qui comportent de grandes affinités avec l'eau. Cette eau, qui se trouve à l'état de vapeur dans l'humidité relative de l'environnement, suffit à hydrater la surface particulièrement hygroscopique du verre. La présence de plusieurs épaisseurs moléculaires d'eau à la surface du matériau porte préjudice à la fois au mouillage du verre, comme nous l'avons vu préalablement, mais également à la résistance du joint de colle dans le temps. En se déposant à l'interface du film de colle perméable et du verre, l'eau va favoriser une pression hydrostatique sur l'adhésif et encourager une perte d'adhérence dans le temps³⁸. Par ailleurs, le verre, en l'état non dégradé, est un solide non poreux à faible rugosité³⁹. Cette caractéristique a pour conséquence de limiter l'ancrage mécanique de l'adhésif, favorable à la résistance de l'assemblage. Pour compenser ces inconvénients, le collage du verre nécessite l'emploi d'un adhésif à haute polarité qui peut créer de bonnes affinités avec les hydroxyles présents à la surface du verre et qui comportent des propriétés adhésives élevées⁴⁰.

La recherche d'un adhésif adéquat s'effectue en mesurant la contrainte nécessaire à la rupture du collage et en analysant le mode de rupture de l'assemblage. Cette recherche se base sur un juste compromis entre un collage faible – qui engendre une chute des fragments encollés lorsqu'ils sont sollicités – et un collage trop fort – dont le joint de colle résiste, au détriment de l'objet qui se brise. Dans les deux cas, les conséquences peuvent s'avérer dramatiques pour l'objet. Ce compromis est parfois difficile à obtenir. C'est le cas du collage du verre dont la dureté élevée lui confère également une grande fragilité. Dans le cas d'assemblages soumis à des fortes contraintes mécaniques, cette fragilité est difficilement conciliable avec la sécurité de l'assemblage.

³⁵ Michalski [en ligne], 2011.

³⁶ Koob, 2006, p.47.

³⁷ Ibidem.

³⁸ Newton et Davidson, 1989, p. 170-171.

³⁹ Davidson, 2009, p. 107. / Petrie, 2007, p.65.

⁴⁰ Bailly, 1990, p.149.

Par ailleurs, l'adhésif doit comporter une Tg supérieure aux conditions thermiques de l'environnement de stockage de l'objet.

- **Réversibilité de l'intervention**

La réversibilité s'attache à limiter l'impact de l'intervention du conservateur-restaurateur par la possibilité de revenir à l'état de l'objet avant traitement. Ce principe s'applique à deux niveaux. D'une part, l'intervention ne doit pas engendrer une modification irréversible des informations de l'objet avant traitement. D'autre part, les produits employés lors de l'intervention doivent pouvoir être retirés sans endommager l'objet⁴¹.

La réversibilité d'un collage est souvent assimilée au type de polymère employé – thermoplastique, soluble de manière permanente – ou thermodurcissable dont la structure réticulée est insoluble. Néanmoins, la réversibilité de l'intervention est conditionnée d'avantage par la porosité du substrat et le type d'intervention envisagé (collage, consolidation)⁴². Plus le matériau est poreux et présente des *capillaires* fins, plus l'adhésif est en mesure de pénétrer dans le matériau, plus l'extraction du polymère est compromise par la suite. En l'état non-dégradé, le verre est un matériau non-poreux, ce qui facilite la réversibilité de l'intervention. Malgré leur insolubilité, les adhésifs thermodurcissables se ramollissent en présence de certains solvants tels que l'acétone ou les solvants chlorés (chlorure de méthylène). Ce ramollissement permet de fragiliser suffisamment le joint de colle pour permettre un retrait mécanique de la majeure partie de la résine. Selon Sandra Davidson, on peut considérer que l'emploi d'un adhésif thermodurcissable est réversible lorsque la surface de l'objet est lisse et non-poreuse⁴³.

Dans le cas d'un collage structural, les réponses aux contraintes mécaniques sont parfois antagonistes au principe de réversibilité de l'intervention. Cette approche conflictuelle oblige le conservateur-restaurateur à hiérarchiser l'un ou l'autre de ces critères.

- **Stabilité physico-chimique**

L'adhésif doit être stable physico-chimiquement à long terme, c'est-à-dire sur un objectif d'une centaine d'années dans des conditions climatiques adaptées (T : 18-20°C, HR : 45-55%)⁴⁴. Le vieillissement de l'adhésif ne doit pas conduire à une perte d'adhésion avec le substrat, engendrer des substances susceptibles de dégrader l'objet ou provoquer un jaunissement de l'adhésif qui perturberait son appréciation esthétique. L'évaluation de la stabilité physico-chimique d'un adhésif s'effectue par des essais de vieillissements, naturels ou artificiels.

⁴¹ Newton et Davidson, 1989, p.173.

⁴² Ibidem.

⁴³ Ibidem.

⁴⁴ Koob, 2006, p.47

- Critères esthétiques

La transparence ou translucidité de la plupart des verres engendre une contrainte esthétique : l'obtention d'un joint de colle fin, incolore et lui-même transparent. Afin de limiter l'impact visuel du joint de colle, l'adhésif doit être optique en comportant un indice de réfraction (n) proche de celui du verre. La réfraction est un phénomène optique qui correspond à la déviation d'un rayon lumineux incident lors du passage de la lumière d'un milieu à un autre. Cette déviation est engendrée par un changement de la vitesse de propagation de la lumière⁴⁵. L'indice de réfraction « *détermine le comportement de la lumière lorsqu'elle passe d'un matériau à un autre de composition différente* »⁴⁶. En théorie, afin de reproduire l'illusion de transparence, la différence de l'indice de réfraction de la résine doit être de +/-0,01 avec celui du verre à coller⁴⁷. Pour les verres transparents présents dans les collections patrimoniales, cet indice de réfraction varie le plus souvent entre 1.46 et 1.6. Il dépend principalement de la nature de l'élément qui permet d'abaisser le point de fusion du verre, appelé fondant. De manière générale, on peut classer l'indice de réfraction du verre d'après leur fondant de manière croissante comme ceci : verre sodique < verre potassique < verre au plomb < verre borosilicate⁴⁸.

2. Adhésifs recommandés pour le collage du verre en conservation-restauration

En l'état actuel des recherches et au regard du cahier des charges évoqué, deux catégories d'adhésifs sont particulièrement recommandés pour le collage du verre : le Paraloid® B72 (Röhm and Haas) et les résines optiques époxydes. Le Paraloid® B72 est une résine thermoplastique dont la résistance est insuffisante pour assurer la fiabilité d'un collage structural. En ce sens, nous ne développerons pas d'avantage son étude dans ce travail.

Les adhésifs époxydes optiques sont des résines thermodurcissables, composées d'un pré-polymère époxy et d'un catalyseur ou durcisseur polyamide. Certaines d'entre elles présentent une stabilité physico-chimique estimée à environ 100 ans – par exemple Hxtal® Nyl-1 (Hxtal Adhesive), l'Epotek® 301-2 (Epoxy Technology) - et sont particulièrement recommandées pour le collage du verre. Ces adhésifs présentent des performances mécaniques élevées. Bien que conscients que la résistance des adhésifs époxydes est souvent trop importante au regard de la fragilité du verre, les conservateurs-restaurateurs n'ont pas trouvé de meilleure alternative à ce jour lorsque l'assemblage nécessite une force de collage élevée. Le temps de prise important à température ambiante (16 à 96h) et la faible

⁴⁵ Shelby, 1997, p. 196.

⁴⁶ Tennent et Townsend, 1984, p.218.

⁴⁷ Newton et Davidson, 1989, p. 172.

⁴⁸ Tennent et Townsend, 1984, p.225.

viscosité des résines époxydes les destinent à une application dans un collage fermé⁴⁹, qui suppose un pré-montage à blanc de l'objet à l'aide de rubans adhésifs et/ ou des cavaliers métalliques⁵⁰. L'adhésif est ensuite appliqué par infiltration, en profitant de l'effet de capillarité entre les lignes de casses.

3. Emploi des adhésifs photopolymérisables pour la conservation-restauration du verre

L'arrivée de l'art moderne a radicalement bouleversé le domaine de la création verrière. La contestation de la hiérarchisation académique des arts et la revendication de l'association artistique lors du 20^{ème} siècle ont conduit les artistes à se diversifier et à s'exprimer à travers une multiplicité de matériaux. De fonction principalement utilitaire ou artisanale, le verre devint un matériau de création dès la fin des années 1960, sous l'influence du maître verrier de Venise Egidio Costantini. Ce dernier, convaincu de l'intérêt du verre dans le domaine artistique, s'allia avec la fameuse mécène Peggy Guggenheim et profita de son riche carnet d'adresses. Les nouvelles perspectives de la création verrière séduisirent de nombreux artistes dont Pablo Picasso, Jean Cocteau ou Salvador Dali. Parallèlement à cette initiative européenne, de nombreux ateliers de verriers apparurent aux Etats-Unis sous l'influence de Dominik Labino, chimiste, et de Harvey K. Littleton, professeur d'art en milieu académique. Leurs efforts permirent aux artistes de s'essayer à la création verrière non plus dans le milieu industriel mais dans leurs propres ateliers. Cette période, appelée « studio glass » engendra de nombreuses œuvres verrières qui sont rapidement exposées aux Etats-Unis puis en Europe⁵¹. Les verriers contemporains sont devenus des artistes à part entière dont la créativité a proliféré au travers d'un nombre infinis de formes et de décors.

La complexité des formes, la miniaturisation des éléments ou à l'inverse le caractère sculptural des objets modernes et contemporains ont multiplié les problématiques de remontage et de collage des œuvres verrières. En cela, la conservation-restauration du verre est parfois confrontée à l'assemblage de fragments qui ne peuvent être maintenus de manière temporaire durant la prise de l'adhésif. Cela se manifeste de plusieurs manières :

- une surface d'encollage réduite qui porte préjudice à la résistance mécanique du collage.
- une géométrie d'assemblage difficile – joint en bout ou en porte-à-faux – sur lesquels s'opèrent des contraintes mécaniques élevées.
- un assemblage dont le poids et/ ou les dimensions des fragments importantes engendrent des tensions élevées sur le joint de colle.

⁴⁹ Koob, 2007, p.48-49.

⁵⁰ Les cavaliers métalliques sont des ponts en forme d'oméga que l'on colle au verre grâce à un adhésif cyanoacrylate dont la prise rapide se fait en présence d'humidité.

⁵¹ Newton et Davidson, 1989, p.52-53 / Tschumi [en ligne], 2007.

Dans tous les cas, la force de collage des rubans adhésifs ou des cavaliers métalliques est insuffisante pour maintenir l'assemblage durant la prise de l'adhésif. Ces types de collage structuraux nécessitent l'emploi d'un adhésif à prise rapide et dont la force est essentielle à la réussite de l'assemblage.

Les adhésifs habituellement employés pour la conservation-restauration du verre démontrent leur limite d'application dans le cadre de cette problématique. Le conservateur-restaurateur est confronté aux performances mécaniques insuffisantes du Paraloid® B72 et à la durée de prise trop importante des résines optiques époxydes. Cette approche conflictuelle ont conduit les conservateurs-restaurateurs de verre à s'intéresser aux adhésifs photopolymérisables peu après leur apparition dans l'industrie, en raison de leurs propriétés séduisantes : compatibilité avec le collage du verre, propriétés optiques adaptées et polymérisation en quelques secondes. L'intérêt porté à ces adhésifs a engendré plusieurs publications ou travaux que nous synthétisons ci-dessous.

En 1986, Maureen Robson a réalisé une étude comparative sur une gamme d'adhésifs pour le collage du verre afin d'établir une liste de résines pouvant répondre aux critères suivants : propriétés optiques adaptées, stabilité physico-chimique dans le temps, réversibilité dans le court et long terme et stabilité à l'exposition à la lumière et à l'humidité. L'adhésif NOA®61 (Norland Optical Adhesives) a été jugé comme satisfaisant ces critères⁵².

En 1990, Chantal Fontaine-Hodiamont et Pierrick de Henau ont mis en évidence certaines problématiques de collage qui ne pouvaient être résolues par les produits et les méthodes de collage traditionnels. Cela se traduisait par une incompatibilité du remontage des fragments avec la dépose de rubans adhésifs comme dans le cas de tessons en porte-à-faux, de cassures obliques ou de fragments lourds présentant une surface d'encollage réduite. Ils ont jugés que les adhésifs de la gamme Loctite® étaient particulièrement indiqués en raison de leur polymérisation rapide, de la solidité du collage et de l'absence de jaunissement⁵³. L'article n'indique pas comment a été évaluée l'absence de jaunissement et sur quelle échelle de temps.

En 2011, Viviane Bechoux a mené une recherche sur la sélection d'un adhésif pour la conservation-restauration d'un chariot en verre. La géométrie de l'assemblage joint en bout et les surfaces d'encollage réduites (quelques millimètres) nécessitaient l'emploi d'un adhésif à prise rapide avec une force de collage importante. Quatre adhésifs photopolymérisables de la gamme Norland Optical Adhesives ont été sélectionnés dans son étude. Leurs performances mécaniques ont été évaluées en procédant à des tests de collage sur des tiges assemblées joint en bout puis en observant leur fiabilité mécanique selon que des décollements se produisent ou non. L'étude a conclu que la NOA®61 était

⁵² Robson, 1992, p.188.

⁵³ Fontaine-Hodiamont et de Henau, 1990, p.40 à 42.

l'adhésif le plus adapté pour la restauration du chariot de verre en raison de sa résistance mécanique jugée comme étant adéquate et de sa prise efficace même lors de l'encollage de verres colorés⁵⁴.

Par ailleurs, plusieurs études encourageantes ont été menées au sujet du vieillissement de certains adhésifs photopolymérisables.

De 1990 à 1992, des tests de vieillissement accélérés à la lumière et à la chaleur ont été réalisés par Eva Sander-Conwell et Katharina Schmidt-Ott à l'Institut für Technologie der Malerei à Stuttgart. L'étude portait sur une large gamme d'adhésifs utilisés en conservation-restauration du verre, dont 11 résines réticulant aux UV. Le vieillissement à la lumière a été effectué en irradiant les adhésifs à l'aide d'une lampe à xénon durant 1000 heures. Le vieillissement à la chaleur a été mené dans un incubateur durant 3 mois à 60°C avec une humidité relative élevée. Les résultats ont été appréciés en fonction du jaunissement des adhésifs. En ce qui concerne le vieillissement à la lumière, le jaunissement de la Conloc® 665 a été jugé comme faible, et celui de la NOA® 61 comme très faible. Les deux adhésifs n'ont pas été dégradés par la chaleur⁵⁵.

En 2009, Anita Wanner a effectué une recherche sur la résistance au vieillissement et la résistance à la flexion de 9 adhésifs employés pour la conservation-restauration de peintures sur verre, dont l'adhésif époxyde Hxtal® Nyl-1 et l'adhésif photopolymérisable Verifix® LV740. Le vieillissement à la lumière et à la chaleur a été effectué à l'aide d'une lampe à xénon de 300 Watts durant 1002 heures. La moitié des échantillons a été recouverte d'un papier d'aluminium pour empêcher la dégradation thermo-chimique des adhésifs. La seconde moitié a été artificiellement vieillie par la lumière et la chaleur engendrée par la lampe, d'environ 50°C. Les résultats ont été appréciés en fonction du jaunissement des adhésifs et évalués par spectrophotométrie. La Verifix® LV740 a démontré de bons résultats, comparables à ceux de la Hxtal® Nyl-1 qui indiquent une excellente stabilité physico-chimique. Les essais de résistance ont été menés à l'aide d'un essai de flexion sur des éprouvettes de verre encollées dont les joints de colle ont été artificiellement vieillis à la lumière. Tous les adhésifs artificiellement vieillis ont démontré une force d'adhérence plus faible que la résistance mécanique du verre, permettant de ne pas engendrer de nouvelles dégradations structurelles du verre. La Verifix® LV740 a démontré une haute résistance à la flexion d'environ 21 MPa, légèrement inférieure à celle de la Hxtal Nyl-1 de 25 MPa. Son étude a conclu que les deux adhésifs étaient les plus adaptés au collage du verre en raison de leurs excellents résultats tant du point de vue de la stabilité physico-chimique que du point de vue de la résistance mécanique⁵⁶. Depuis cette étude, le Musée National Suisse privilégie l'utilisation de la Verifix® LV740 lorsque l'emploi d'un adhésif à prise rapide est nécessaire.

⁵⁴ Bechoux [en ligne], 2011.

⁵⁵ Sander-Conwell et Schmidt-Ott, 1993, p.67-71.

⁵⁶ Wanner, 2009, p.382-393.

En 2011, Nienke Besijn a réalisé un travail de diplôme master sur 4 adhésifs photopolymérisables dont la Conloc® 665 et la Loctite® 350. Elle s'est intéressée à leur vieillissement à la lumière - équivalent à 100 ans dans des conditions muséales -, à leur applicabilité sur des verres transparents et stables ainsi qu'à la réversibilité du collage. Pour se faire, des tests de vieillissement artificiels à la lumière ont été réalisés à l'aide d'une lampe à Xénon durant 1000 heures. Les résultats ont été analysés par spectrophotométrie en fonction du changement de coloration des adhésifs. De manière globale, ils ont démontré que tous les adhésifs photopolymérisables investigués dans son étude ne présentaient que de faibles jaunissements à la lumière et étaient similaires à ceux d'une résine époxyde de haute qualité telle que la Hxtal® Nyl-1. Plus spécifiquement, l'adhésif Conloc® 665 montrait une meilleure stabilité physico-chimique que la Loctite® 350 qui témoignait d'un jaunissement un peu plus prononcé et d'une fragilité après vieillissement plus importante. En outre, tous les adhésifs après vieillissement artificiel ont pu être retirés à l'aide de chlorure de méthylène. Les meilleurs résultats d'applicabilité ont été obtenus par la Conloc®665⁵⁷.

Les tests de vieillissements artificiels ont démontré que la Conloc® 665, la Loctite® 350, la NOA® 61 et la Verifix® LV740 présentaient une bonne stabilité physico-chimique dans le temps, évaluées comme étant équivalentes à celle d'un adhésif époxyde de haute qualité comme la Hxtal® Nyl-1. C'est pourquoi nous avons choisi de les sélectionner dans notre étude.

Cet état de l'art témoigne de la quantité relativement faible de références au sujet des adhésifs photopolymérisables pour la conservation-restauration du verre au cours des 40 dernières années. On remarque également qu'en dehors de l'étude d'Anita Wanner en 2011, l'appréciation des performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables dans la littérature est essentiellement d'ordre empirique au travers de cas d'étude. Au regard de leur emploi privilégié pour des problématiques de collage structural, cet aspect mérite d'être investigué d'avantage. Il s'agit de s'assurer que les adhésifs photopolymérisables possèdent des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour répondre à la problématique d'assemblage soumis à d'importantes contraintes mécaniques. Par ailleurs, la nature chimique des adhésifs photopolymérisables et la compréhension de leur fonctionnement sont des points également peu abordés et nécessiteraient, comme l'a soulevé Viviane Bechoux dans sa conclusion, un approfondissement des connaissances⁵⁸. Le prochain chapitre permettra de clarifier ces aspects.

⁵⁷ Besijn, *non publié*, 2011.

⁵⁸ Bechoux [en ligne], 2011.

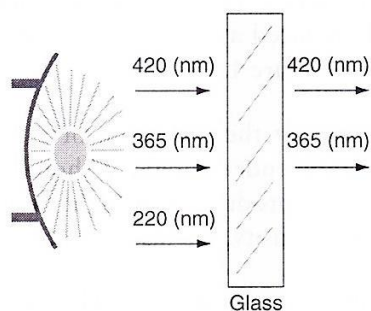
III. ADHESIF PHOTOPOLYMERISABLE

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au fonctionnement de la photopolymérisation pour comprendre les paramètres qui influencent la prise de des adhésifs photopolymérisables. Nous différencions également les types d'adhésifs photopolymérisables disponibles en fonction de leur nature chimique et présentons leurs avantages et leurs inconvénients pour la conservation-restauration.

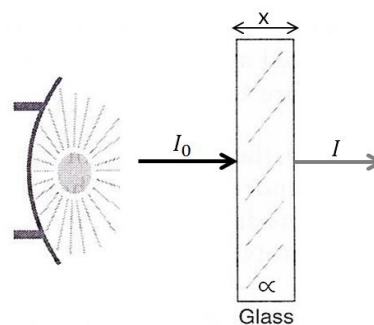
1. Polymérisation sous rayonnement UV

1.1 Rayonnement UV

Le rayonnement UV est un rayonnement invisible dont la longueur d'onde se situe entre 400 et 100 nanomètres (nm). Le spectre UV se divise en trois bandes : UVA (400-315 nm) ; UVB (315-280 nm) ; UVC (280-100 nm)⁵⁹. La plupart des adhésifs photopolymérisables commerciaux développés pour le collage du verre polymérisent sous UVA. Cela est inhérent au fait que le rayonnement UVA traverse la plupart des verres. Le verre filtre en revanche les longueurs d'onde en dessous de 300 nm⁶⁰ (ill.2). L'énergie du rayonnement UV est définie par sa longueur d'onde – mesurée en nanomètres (nm, 10⁻⁹ mètres) - et son intensité lumineuse - mesurée en milliwatts/cm² (mW/cm²)⁶¹. A l'intensité lumineuse s'ajoute la durée d'exposition car l'effet du rayonnement est cumulatif. Il s'agit de la dose d'UV mesurée en millijoules/cm² (mJ/cm²).



Ill. 2 : Transmission et filtration (réflexion ou absorption) du rayonnement UV par le verre selon la longueur d'onde, ©Goss, 2010, p.12



Ill. 3 : L'intensité du rayonnement UV diminue à mesure que l'épaisseur augmente, en fonction du coefficient d'absorption du verre, ©HECR, inspiré de ©Goss, 2010, p.12

Pour que la résine polymérise correctement, il est nécessaire d'employer la correcte gamme de longueur d'onde et une dose d'UV suffisante⁶². Ces informations sont normalement indiquées dans les fiches techniques des fournisseurs (longueur d'onde ; intensité lumineuse et durée d'exposition). Nous

⁵⁹ Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [en ligne], 2014.

⁶⁰ Goss, 2010, p.12.

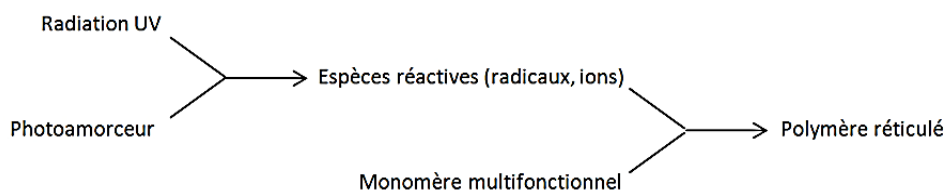
⁶¹ Goss, 2010, p.9.

⁶² Goss, 2010, p.11.

mettons l'accent sur le fait que l'intensité lumineuse recommandée est l'intensité reçue par l'adhésif photopolymérisable et non celle de la source UV. La distance entre la source UV et la résine ainsi que le passage du rayonnement UV à travers le substrat peuvent considérablement diminuer cette intensité⁶³. Deux lois permettent de calculer la diminution de l'intensité en fonction de ces variables. En ce qui concerne la distance entre la source et le substrat, l'intensité lumineuse décroît en raison du carré de la distance à la source⁶⁴, selon l'équation : $I_2/I_1 = d_2^2/d_1^2$ où I est l'intensité et d est la distance. Puis, la loi de Beer-Lambert permet de décrire l'effet de l'atténuation de la lumière au travers d'un matériau d'épaisseur x , selon la formule suivante : $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, où I est l'intensité transmise, I_0 est l'intensité incidente, x est l'épaisseur du substrat et α , le coefficient linéaire d'absorption⁶⁵. L'intensité de la source décroît ainsi de manière exponentielle en fonction de l'épaisseur du verre (ill.3, p.21). Afin de s'assurer que la résine réceptionne une intensité lumineuse suffisante, l'emploi d'un radiomètre est recommandé.

1.2 Principes fondamentaux de la photopolymérisation

Un adhésif photopolymérisable est un adhésif dont la polymérisation est amorcée sous rayonnement UV. La plupart des monomères exposés au rayonnement UV, n'ont pas la capacité d'engendrer une quantité suffisante de *radicaux* amorceurs. Afin de pallier cela, un composé photosensible - appelé photoamorceur - est ajouté au monomère de base afin de produire des espèces réactives. Cela permet d'augmenter le rendement quantique de la réaction photochimique, c'est-à-dire d'augmenter le rapport du nombre de molécules transformées au nombre de photons absorbés. Après amorçage de la polymérisation, la réaction en chaîne se déroule comme dans le cas d'une polymérisation classique⁶⁶. La polymérisation sous rayonnement UV peut être schématisée comme ci-dessous (ill.4) :



Ill. 4 : Schématisation du processus de polymérisation sous rayonnement UV, ©Decker, 2007, p.2

1.3 Formulation des résines photopolymérisables

Une résine photopolymérisable est un copolymère qui comprend trois composants de base⁶⁷:

1. Un monomère qui possède une ou plusieurs *fonctions réactives*. La viscosité de la résine dépend de la nature de ce monomère.

⁶³ Goss, 2010, p.11.

⁶⁴ Giancoli, 2004, p.10.

⁶⁵ Zarzycki, 1982, p.273.

⁶⁶ Decker, 2007, AM3 044, p.2.

⁶⁷ Ibidem.

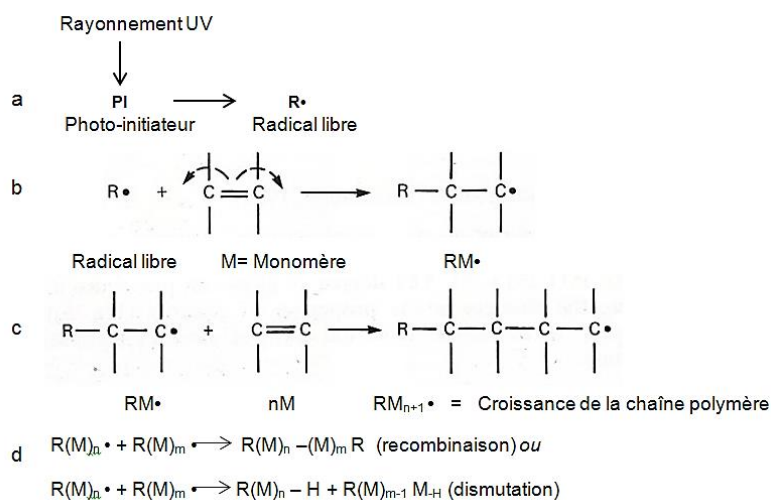
2. Un *photoamorceur*, un composant photosensible qui libère des espèces radicalaires ou ioniques envers le groupement fonctionnel du monomère par *photolyse*.
3. Un pré-polymère sous la forme d'un *oligomère téléchélique*. Il s'agit d'une substance constituée d'une courte chaîne de motifs monomères et qui comprend une fonction réactive à chacune des extrémités de la chaîne. Lorsque les fonctions réactives polymérisent, elles forment un réseau polymère tridimensionnel.

A cette formulation, s'ajoutent différents additifs afin d'améliorer les propriétés du polymère selon sa fonction⁶⁸. On distingue deux catégories d'adhésifs photopolymérisables selon leur type de réaction chimique : les systèmes radicalaires de monomères acryliques et les systèmes cationiques de monomères époxy⁶⁹. Dans ce travail, nous nous concentrerons sur l'étude des adhésifs polymérisant par un mécanisme radicalaire car les adhésifs photopolymérisables investigués dans notre étude sont exclusivement de ce type.

2. Photopolymérisation radicalaire

2.1 Mécanisme

La photopolymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui fait intervenir des radicaux libres en tant qu'espèces actives. Elle s'effectue par polyaddition qui comprend une phase d'initiation, de propagation et de terminaison⁷⁰. Lors de l'initiation, sous l'influence de la lumière, le photoamorceur ajouté à la formulation de base se décompose en un radical libre (ill.5, a).



Ill. 5 : Procédé de photopolymérisation radicalaire : a) Formation de radicaux via le photo-initiateur ; b) Initiation ; c) Propagation ; d) Terminaison par recombinaison ou dismutation. Inspiré de Fouassier et Lalevée, 2012, p.103 et Horie, 1987, p. 28

⁶⁸ Decker, 2007, AM3 044, p.2.

⁶⁹ Tehfé [en ligne], 2011, p.4.

⁷⁰ Comyn, 1997, p.12.

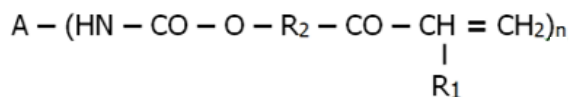
Ce radical va réagir avec le monomère le plus proche, porteur d'une double liaison. Il ouvre la double liaison du monomère par captation d'un électron et forme une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère (ill.5, p.23, b). La molécule résultante comporte elle-même un radical libre qui va chercher à se lier à un autre monomère proche et ainsi de suite. Ce phénomène qui s'effectue rapidement dans le milieu réactionnel est appelé la propagation (ill.5, p.23, c)⁷¹. La terminaison survient lorsque la résine photopolymérisable devient si visqueuse ou semi-rigide que les espèces réactives sont piégées dans la matrice tridimensionnelle. La terminaison peut se manifester de deux manières : par recombinaison ou par dismutation (ill.5, p.23, d)⁷².

2.2 Type de résines

Il existe quatre sortes de résines photosensibles dont la polymérisation s'effectue par voie radicalaire: les résines acrylates et méthacrylates ; les résines thiol-polyènes ; les résines polyester insaturé-styrène et les couples de monomères donneur (D) / accepteur (A)⁷³. Les adhésifs examinés dans ce travail sont des résines acrylates et méthacrylates et thiol-polyènes.

2.2.1 Résines acrylates et méthacrylates

Les résines acrylates et méthacrylates sont dérivées de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique (ill.6)⁷⁴. Elles sont constituées de monomères acrylates multifonctionnels et de pré-polymères comportant des structures polyuréthane, polyester, polyéther ou polysiloxane. Leur polymérisation forme des structures fortement réticulées⁷⁵. Les résines acrylates et méthacrylates sont sensibles à la présence d'oxygène⁷⁶.



Ill. 6 : Uréthane Méthacrylate (Loctite® 350 selon la fiche technique) :
A = polyisocyanate ; R₁ = H₁CH₃ ; R₂ = - C₂H₄ -, - C₂H₄ (CH₃) -, ©Horie, 1987, p.105

2.2.2. Résines thiol-polyènes

Les résines thiol-polyènes sont constituées d'un polyène auquel on ajoute une fonction thiol - R-SH - (ill.7, p.25)⁷⁷. Le thiol joue le rôle d'amorceur de vulcanisation⁷⁸. La polymérisation thiol-ène, appelée hydrothiolation, s'opère selon un mécanisme d'addition par étape de sulfure d'hydrogène sur un pont

⁷¹ Weiss [en ligne], 2010, p. 6.

⁷² Fouassier et Lalevée, 2012, p. 103.

⁷³ Decker, 2007, AM3 044, p. 4.

⁷⁴ Horie, 1987, p. 105-106.

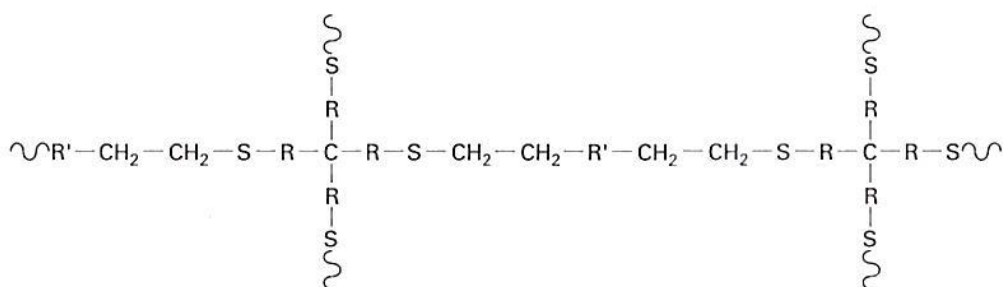
⁷⁵ Decker, 2007, AM3 044, p. 4.

⁷⁶ Decker, 2007, AM3 044, p. 4.

⁷⁷ Decker, 2007, AM3 044, p. 4.

⁷⁸ Clayden *et al.*, 2003, p.1469.

alcène. La réaction est *exothermique*⁷⁹. La benzophénone ($AR_2C=O$) est fréquemment employée en tant que photoamorceur pour les résines thiol-ènes photopolymérisables. Le réseau polymère tridimensionnel comporte des branches constituées d'un copolymère alterné (ill.7)⁸⁰. L'incorporation de thiols dans une formulation acrylate permet de diminuer la sensibilité de la résine à l'oxygène et réduire le phénomène de retrait lors de la polymérisation⁸¹.



Ill. 7 : Résine thiol-ène photopolymérisée, ©Decker, 2007, p.2

3. Paramètres influant sur la polymérisation

Les retours au sujet des adhésifs photopolymérisables des conservateurs-restaurateurs sont parfois mitigés en raison de problème lors de la prise de l'adhésif. En dehors des paramètres liés au rayonnement UV – correcte longueur d'onde et dose d'UV suffisante - plusieurs facteurs agissent sur la cinétique de polymérisation d'une résine photopolymérisable. La rapidité de la polymérisation de l'adhésif dépend principalement de la nature du photoamorceur employé. Cet aspect n'est pas renseigné dans les fiches techniques des adhésifs examinés dans notre étude, vraisemblablement en raison du secret industriel. De ce fait, nous ne développerons pas d'avantage ce sujet. D'autres paramètres influencent la rapidité de prise de l'adhésif. Nous les présentons ci-dessous :

3.1 Nature du monomère

La nature du monomère influence la vitesse de polymérisation et le taux de conversion de la résine. Elle conditionne aussi les propriétés physico-chimiques du polymère final. Plus le monomère comprend de fonctions réactives, plus la vitesse de polymérisation est élevée. La prise rapide de la résine engendre un milieu qui devient rapidement visqueux et dont les molécules sont difficilement mobiles. Le taux de conversion de la résine est par conséquent réduit. Par ailleurs, plus la densité de réticulation est élevée, plus les matériaux sont durs et fragiles⁸². Ces paramètres sont synthétisés dans le schéma proposé ci-dessous (ill.8, p.26).

⁷⁹ Claudino [en ligne], 2011, p.3.

⁸⁰ Decker, 2007, AM3 044, p. 4.

⁸¹ Claudino [en ligne], 2011, p.2.

⁸² Decker, 2007, AM3 044, p.10.

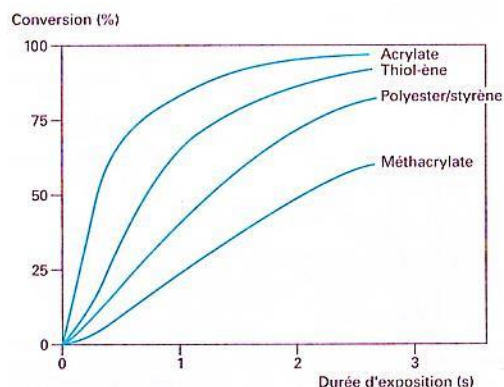


Ill. 8 : Cinétique de la polymérisation selon la fonctionnalité du monomère, ©Decker, 2007, AM 3 044, p.10

3.2 Nature de la fonction réactive

La nature de la fonction réactive du monomère ou de l'oligomère téléchélique agit sur la réactivité des résines et par conséquent sur sa vitesse de polymérisation. Une étude des cinétiques de polymérisation des résines par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a permis de les classer par ordre de réactivité croissant.

- photopolymérisation radicalaires : méthacrylate < thiol polyène < acrylate⁸³ (ill. 9).

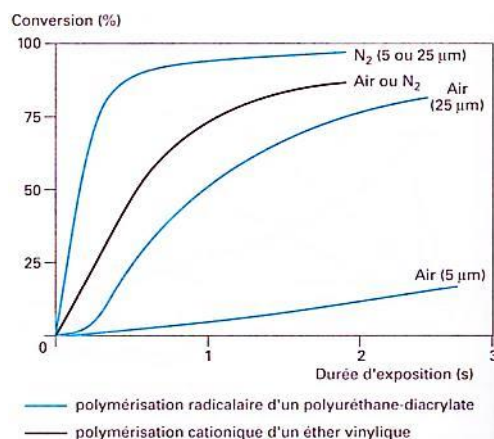


Ill. 9 : Cinétique de polymérisation des résines photopolymérisables par voie radicalaire, ©Decker, 2007, AM3 044, p.9

3.3. Présence d'oxygène

L'oxygène inhibe les polymérisations par voie radicalaire. Les radicaux ainsi que les chaînes en croissance peuvent être transformées en radicaux *peroxydes* qui empêchent la propagation de la polymérisation. La présence d'oxygène a deux conséquences : une diminution de la vitesse de polymérisation et une réduction du taux de conversion final (ill.10). Au début de l'irradiation, on constate un temps d'inhibition car l'oxygène dissous dans la formulation consomme les premiers radicaux formés. La polymérisation ne peut débuter que lorsque l'oxygène a été consommé. En pratique, cela se traduit par une mauvaise polymérisation à la surface du film (aspect liquide puis poisseux) qui affecte les propriétés finales du polymère.

La viscosité de la résine joue un rôle sur l'inhibition par l'oxygène. Le processus de ré-oxygénation est beaucoup plus lent pour une résine à viscosité élevée. Cela permet à la polymérisation d'être efficace dès la fin de la période d'inhibition.



Ill. 10 : Influence de l'oxygène sur la cinétique de polymérisation radicalaire et cationique, ©Decker, 2007, AM3 044, p.10.

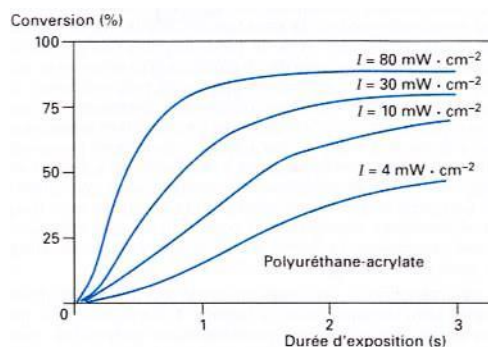
⁸³ Decker, 2007, AM3 044, p.9

En revanche, le processus de ré-oxygénation pour une résine à basse viscosité reste efficace et réduit de manière considérable le taux de conversion final des monomères⁸⁴. De même, l'effet inhibiteur de l'oxygène est plus important lorsque l'épaisseur du film à polymériser est faible⁸⁵.

Afin de diminuer l'effet inhibiteur de l'oxygène, une concentration élevée de photoamorceur (≤ 5 % en masse) est ajoutée à la formulation de base des résines⁸⁶.

3.4 Intensité lumineuse

L'intensité lumineuse permet de faire varier la vitesse de réaction de la résine photopolymérisable. L'augmentation de l'intensité lumineuse a pour effet d'accroître la vitesse de polymérisation et le taux de conversion final du polymère (ill.11). Cela est vraisemblablement dû à une mobilité moléculaire plus importante sous illumination intense en raison de l'élévation de la température. A faible intensité, la température de la résine photopolymérisable augmente jusqu'à 20 à 40°C et peut atteindre 90°C à



Ill. 11 : Cinétique de polymérisation à différentes intensité lumineuses, ©Decker, 2007, AM3 044, p.11

haute intensité en raison des réactions exothermiques qui s'opèrent. Pour des épaisseurs importantes (plusieurs centimètres), il est souhaitable de tirer parti de la mobilité moléculaire sous illumination intense afin polymériser en profondeur la résine⁸⁷. L'intensité lumineuse influence également l'inhibition par l'oxygène. Plus l'intensité lumineuse est faible, plus la consommation initiale d'oxygène est diminuée. En conséquence, pour parer à l'effet néfaste de l'oxygène, il est préférable d'augmenter l'intensité lumineuse de la source⁸⁸. Parallèlement, plus l'intensité lumineuse est importante, plus des contraintes internes sont susceptibles de se développer au sein de l'adhésif⁸⁹. En pratique, il s'agit ainsi de hiérarchiser l'un ou l'autre de ces aspects ou de trouver un compromis.

4. Avantages et inconvénients des adhésifs photopolymérisables

Les adhésifs photopolymérisables présentent des avantages et des inconvénients que nous résumons ci-dessous.

4.1 Avantages

Les résines photopolymérisables sont des adhésifs prêts à l'emploi dont la polymérisation s'effectue à la demande. En pratique, cela permet d'avoir un temps illimité à l'ajustement des fragments après

⁸⁴ Tehfé [en ligne], 2011, p.4-5

⁸⁵ Decker, 2007, AM 3 044, p.10-11.

⁸⁶ Decker, 2007, AM 3 044, p.9

⁸⁷ Decker, 2007, AM 3 044, p.11.

⁸⁸ Tehfé [en ligne], 2011, p.5

⁸⁹ Schmidt *et al*, 2007.

application du film de colle. La réaction de polymérisation est quasi instantanée et s'effectue en quelques secondes sous irradiation intense. Elle peut être déclenchée et arrêtée à tout moment grâce à un contrôle temporel de l'irradiation. La réticulation n'intervient que dans des zones spatialement définies grâce à l'emploi de fibres optiques et permet ainsi de limiter l'étendue du rayonnement UV sur l'objet. La profondeur de polymérisation peut être ajustée en agissant sur la longueur d'onde du rayonnement lumineux et son intensité en fonction de l'emploi de l'adhésif (collage, comblement). Certains d'entre eux proposent des qualités optiques appropriées pour le collage du verre. En outre, les adhésifs photopolymérisables ne contiennent pas de solvant et évitent par conséquent l'émission de vapeurs polluantes⁹⁰. Les études d'Eva Sander-Conwell et Katharina Schmidt-Ott, Anita Wanner et Nienke Besjin que nous avons préalablement résumées, ont démontré que certains de ces adhésifs proposaient une stabilité physico-chimique satisfaisante sur le long terme.

4.2 Inconvénients

4.2.1 Inefficacité de la prise de l'adhésif

Si les adhésifs photopolymérisables fonctionnent bien sur les verres incolores et transparents, la prise est parfois inefficace sur des verres colorés, opaques ou dont l'épaisseur est importante. C'était déjà l'une des conclusions de la publication de Chantal Fontaine-Hodiamont et Pierrick de Henau en 1990⁹¹. En 2011, Viviane Bechoux a également constaté des décollements prématurés de certaines tiges en verre colorés encollées avec des adhésifs photopolymérisables. La NOA®61 fut le seul adhésif en mesure de coller de manière satisfaisante les verres colorés⁹².

L'échec de la conversion du polymère est inhérent à la filtration du rayonnement UV par le verre. De manière générale, les verres qui contiennent des métaux lourds, comme le titane ou le plomb, ont tendance à moins bien transmettre le rayonnement UV⁹³. La nature et le pourcentage d'oxydes métalliques employés en tant que colorants influencent également la transmission du rayonnement UV. Selon les retours de plusieurs conservateurs-restaurateurs⁹⁴, il semblerait que les problèmes de prise soient surtout liés aux colorations verdâtres ou bleutées. De manière générale, plus la coloration est intense et foncée, plus la chute de transmission est importante. Enfin, l'intensité du rayonnement UV diminue au fur et à mesure que l'épaisseur augmente par un effet d'atténuation.

⁹⁰ Decker, 2007, AM 3 044, p. 2.

⁹¹ Fontaine-Hodiamont et de Henau, 1990, p.40 à 42.

⁹² Bechoux [en ligne], 2011.

⁹³ Schott [en ligne], 2005, p.4.

⁹⁴ Selon entretiens avec Madame Katharina Schmidt-Ott, Madame Viviane Bechoux et Madame Karen Vallée.

La diversité de la composition des verres dans les collections patrimoniales confronte le conservateur-restaureur à la difficulté de pouvoir estimer le degré de filtration d'UV du verre. Afin de mesurer cette filtration, l'emploi d'un radiomètre est recommandé.

4.2.2 Contrôle de la polymérisation

Les fiches techniques des fournisseurs indiquent une durée d'exposition aux UV qui correspond à la réactivité du photoamorceur. Le temps d'irradiation ne prend pas en compte les facteurs externes que nous avons susmentionnés. Dans la pratique, il est peu aisé de pouvoir estimer le temps nécessaire à la conversion totale de l'adhésif photopolymérisable lors d'un collage. C'est la raison pour laquelle les fournisseurs que nous avons contactés recommandent d'irradier le joint de colle durant 10 minutes par mesure de précaution. Des tests supplémentaires sont nécessaires afin de pouvoir estimer le temps nécessaire à la polymérisation.

4.2.3 Polymérisation sous rayonnement UV

- Dégradation photochimique

Le rayonnement UV est susceptible de dégrader les verres transparents et incolores qui contiennent une faible quantité de décolorant par photo-oxydation. Un exemple bien documenté est l'oxydation du dioxyde de manganèse (MnO_2). L'irradiation UV engendre un changement de la valence du manganèse via la réaction : $Mn^{2+} (MnO) + Fe^{3+} + \text{photon} \rightarrow Mn^{3+} (Mn_2O_3) + Fe^{2+}$ ⁹⁵

Ce phénomène irréversible, appelé solarisation, se manifeste par une teinte rosée à violette parasite dans la masse vitreuse⁹⁶. De même, lorsque le verre contient de l'arsenic ou du sélénium en tant que décolorant, leur oxydation engendre une coloration jaune à brune. De manière générale, plus le verre transmet de rayonnement UV, plus il est sensible à la solarisation⁹⁷. En outre, le verre est d'autant plus vulnérable à la solarisation lorsque la structure du verre est dégradée⁹⁸. Par conséquent, l'emploi d'adhésifs photopolymérisables doit impérativement être prohibé lorsque l'état du verre est instable.

On notera que les verres modernes contiennent fréquemment du cérium qui permet de prévenir la solarisation du verre et de limiter de ce fait l'impact du rayonnement UV⁹⁹.

- Dégradation thermochimique

Par ailleurs, les lampes UV peuvent produire des larges quantités de rayonnement infrarouge (IR)¹⁰⁰. Ce rayonnement a un effet calorifique sur la matière, localisé surtout à la surface de l'objet irradié, qui est susceptible de provoquer l'assèchement de la surface du verre et d'engendrer un choc thermique

⁹⁵ Hausonne *et al.*, 2005, p.685. / Shelby, 1997, p.208.

⁹⁶ Newton et Logan [en ligne], 2007, p.3.

⁹⁷ Newton et Davidson, 1989, p. 153.

⁹⁸ Bailly, 1990, p.139.

⁹⁹ Chia *et al.*, 2000, p. 165.

¹⁰⁰ Goss, 2010, p. 13.

rapide¹⁰¹. Lorsque le réseau siliceux du verre est dégradé, cet assèchement est particulièrement dangereux pour le verre. En ce sens, Newton et Davidson ont relevé qu'un fragment de verre avait crizzlé lors d'un collage photo-amorcé¹⁰². Les auteurs ne développent pas d'explication relative à cet incident.

Le crizzling, ou maladie du verre, se manifeste par un réseau de microfissurations dans le squelette siliceux. Cette dégradation, provoquée par un excès d'éléments alcalins dans la composition du verre, concerne essentiellement les verres potassiques dont l'élément potassium confère au verre une grande instabilité en raison de sa réactivité élevée. En contact avec l'eau de l'humidité relative ambiante, les cations de potassium sont lixiviés et remplacés par des protons H⁺ plus petits. Cette modification chimique du verre provoque la rétraction du réseau siliceux et l'apparition de microfissurations¹⁰³. Le crizzling dénonce un stade très avancé de dégradation, peu décelable lorsque le verre est hydraté par l'humidité relative ambiante. Nous interprétons cet incident comme étant relié à l'apport de chaleur émis par l'appareillage d'irradiation UV, en mesure d'assécher rapidement l'objet et d'accroître la vitesse de propagation du réseau de microfissures. Afin d'éviter l'occurrence d'une dégradation thermochimique, l'emploi d'un filtre IR est recommandé.

- Protection de l'utilisateur

Les rayons UV sont dangereux pour les yeux et responsables du cancer de la peau à long terme. L'utilisateur doit impérativement s'équiper de gants, d'une blouse de travail et de lunettes filtrant les UV¹⁰⁴.

4.2.4 Faible solubilité après vieillissement

La faible solubilité des adhésifs thermodurcissables présente un inconvénient du point de vue de la réversibilité de l'intervention. Ce type d'adhésif peut être solubilisé dans l'acétone sur le court terme. Néanmoins, le vieillissement de l'adhésif va de pair avec un changement du domaine de solubilité de l'adhésif et une diminution de cette solubilité au court du temps. Leur retrait n'est alors envisageable qu'en couplant l'effet d'un solvant – acétone ou chlorure de méthylène - provoquant le ramollissement de l'adhésif, avec une méthode mécanique. Cette faible solubilité est équivalente à celle de la Hxtal® Nyl-1.

4.2.5 Durée de vie sur étagère restreinte et coûts relativement importants

Les adhésifs photopolymérisables comportent une durée de vie sur étagère restreinte d'environ 6 mois. Leur coût est relativement important (cf. tableau 1, p.35) et leur emploi suppose une lampe UV appropriée dont le prix est également à prendre en considération.

¹⁰¹ Association française de l'éclairage, 1991, p.37.

¹⁰² Newton et Davidson, 1989, p.177.

¹⁰³ Newton et Davidson, 1989, p.277 / Bailly, 1990, p.137-138.

¹⁰⁴ Goss, 2010, p.13.

IV. ÉTUDE TECHNICO-SCIENTIFIQUE : ESSAIS DE RESISTANCE AU CISAILLEMENT

1. Définition de l'étude

Le collage structural, dont la force est essentielle à la réussite de l'assemblage, est un cas d'étude particulièrement difficile pour la conservation-restauration. Il s'agit d'une approche conflictuelle entre la nécessité d'obtenir un joint de colle suffisamment fort pour résister aux contraintes mécaniques qui s'opèrent et dans l'idéal, suffisamment faible pour ne pas provoquer la rupture de l'objet lorsqu'il est sollicité. Au regard de la fragilité du verre qui lui confère une faible résistance aux contraintes mécaniques, cette approche est d'autant plus complexe.

1.1 Contexte de l'étude

L'étude expérimentale présentée ici est le fruit d'une réflexion au sujet de la compatibilité des adhésifs photopolymérisables avec le cahier des charges d'un adhésif pour le collage structural du verre dont l'état est sain. Si plusieurs études encourageantes ont été menées sur la stabilité physico-chimique de certains adhésifs photopolymérisables au cours des dernières années, leurs propriétés mécaniques ont été peu étudiées dans le domaine de la conservation-restauration. En dehors de l'étude d'Anita Wanner en 2011, on note que l'appréciation de la résistance mécanique des collages mettant en jeu des adhésifs photopolymérisables dans la littérature, est essentiellement d'ordre empirique au travers de cas d'étude. En ce sens, les appréciations au sujet de leurs performances mécaniques sont contrastées. Ainsi, si Sandra Davidson a reproché aux adhésifs photopolymérisables « *de faibles liaisons avec le verre* »¹⁰⁵ encore en 2009, l'étude expérimentale d'Anita Wanner a néanmoins démontré le contraire¹⁰⁶. Au regard de l'emploi favorisé des adhésifs photopolymérisables pour le collage structural du verre, la question de la résistance mécanique des adhésifs photopolymérisables méritait d'être investiguée d'avantage.

1.2. Objectifs de l'étude

Dans le présent mémoire, nous avons souhaité nous intéresser à la résistance mécanique du collage du verre qui met en jeu des adhésifs photopolymérisables. Nous avons concentré notre attention sur 4 adhésifs - Conloc®665 (EGO), Loctite®350 (Henkel), NOA®61 (Nortland Optical Adhesive) et Verifix®LV740 (Bohle). La résine époxyde de référence en l'état actuel pour le collage structural du verre - Hxtal® Nyl-1 (Hxtal Adhesive) - a été désignée afin de comparer les performances mécaniques des adhésifs. Ce travail n'étant pas appliqué à un objet d'étude spécifique, nous avons choisi de mener une étude comparative au sujet de la résistance mécanique des 5 adhésifs. L'objectif

¹⁰⁵ Davidson, 2009, p.109.

¹⁰⁶ Wanner, 2009, p. 382-393.

est de mesurer l'*adhérence* des assemblages et d'examiner leur mode de rupture pour envisager les conséquences qu'engendrerait une rupture dans le cas du collage d'un objet en verre.

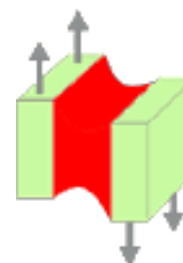
Dans un second temps, cette étude a pour objectif de caractériser l'influence de la dose totale d'UV réceptionnée par les adhésifs photopolymérisables sur leurs performances mécaniques. Dans l'idéal, afin d'éviter l'occurrence d'une dégradation photochimique du verre, son exposition aux UV doit être limitée. Par conséquent, nous recherchons un adhésif dont la vitesse de polymérisation est élevée. Le temps consacré au travail de diplôme ne nous permet pas de mener une étude aussi complexe que celle de la cinétique de polymérisation des 4 adhésifs à l'aide d'un suivi IRTF. Afin d'amorcer un premier aperçu, chacun des adhésifs a été polymérisé selon 3 doses d'UV au total, puis leurs performances mécaniques ont été évaluées en conséquence.

2. Approche expérimentale

2.1 Choix de l'essai de résistance

Dans cette étude, l'aspect mécanique du collage a été abordé en prenant l'exemple d'un assemblage de verre difficilement maintenable de manière temporaire. En accord avec nos rapporteurs scientifiques, nous avons jugé que les forces les plus importantes pour ce type de collage étaient des forces de flexion et de cisaillement ou les deux combinées.

Dans le cas d'une étude comparative et en raison du nombre d'échantillons limités, il est plus intéressant de réaliser un essai de cisaillement plutôt que des tests de flexion. La contrainte de cisaillement, souvent associée à la résistance à la fatigue d'un matériau, soumet le matériau à un effort tranchant, parallèle à la surface de collage (ill.12). La flexion soumet le joint de colle simultanément à des forces de compression, de traction et de cisaillement. En raison de cette mixité de mode, les résultats des essais de flexion, et notamment l'analyse des faciès de rupture sont plus difficiles à interpréter que les résultats des essais de cisaillement. En outre, la résistance de l'adhésif en flexion est très sensible à l'épaisseur du joint de colle.



Ill. 12 : Contrainte de cisaillement sur un joint de colle, © Henkel [en ligne]

Comme l'a souligné Alain Roche, ce paramètre est difficilement contrôlable dans le domaine de la conservation-restauration en raison de la modalité de la fabrication artisanale du joint de colle. Son étude a démontré une dispersion des points expérimentaux importante suite à des différences de masse de colle, malgré une procédure de préparation des échantillons rigoureuse¹⁰⁷. Cette dispersion rend moins fiable la comparaison du comportement mécanique des adhésifs, c'est pourquoi nous

¹⁰⁷ Roche, 2011.

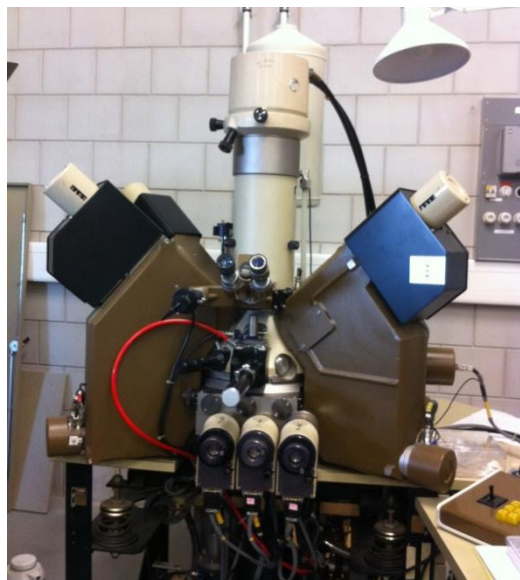
avons jugé préférable de sélectionner un essai de résistance au cisaillement dans des conditions normalisées.

2.2 Choix du verre

Il existe une grande diversité de verre moderne dont la composition varie en fonction des propriétés recherchées. Nous avons opté pour un verre sodo-calcique, et ce pour plusieurs raisons :

- Le verre sodo-calcique est le plus courant dans l'industrie verrière et notamment dans le domaine de la décoration et de l'art¹⁰⁸.
- L'essai de résistance est conçu pour une géométrie d'éprouvette spécifique avec l'assemblage de deux verres plats de 3 millimètres d'épaisseur. Le verre sodo-calcique qui est utilisé pour la fabrication de verre à vitre, est accessible dans ces dimensions.
- Il est peu cher et facilement disponible auprès d'un vitrier.

La composition du verre a été caractérisée par une analyse élémentaire quantitative réalisée à l'aide d'une microsonde de Castaing couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) (ill.13). Les analyses ont été conduites par Monsieur Stephan Ramseyer, collaborateur technique au parc scientifique et technologique Néode, à la Chaux-de-Fonds. Nous avons découpé un échantillon de verre, puis l'avons enrobé dans une résine d'enrobage Specifix®. L'échantillon a ensuite été poli afin d'atteindre la surface du verre puis la partie qui entoure la coupe a été recouverte d'une couche d'argent. Enfin, un dépôt de carbone a été appliqué sur la surface du verre afin d'assurer une bonne conductivité électrique. Les analyses ont été conduites avec une tension de 20kV en deux temps.



III. 13 : Microsonde de Castaing couplée à un microscope électronique à balayage, ©HECR.

Premièrement, une analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (SDE) a permis de détecter les principaux éléments de la composition du verre. Dans un second temps, une analyse par spectrométrie en dispersion de longueur d'onde (SLO) a permis de déterminer la position exacte et la grandeur de chaque pic des éléments détectés. A partir des mesures de concentrations effectuées par MEB-SLO et en tenant compte de la stœchiométrie des oxydes, il est possible de convertir l'analyse élémentaire en un pourcentage d'oxydes. L'analyse a confirmé les indications fournies par la vitrerie

¹⁰⁸ Verre online [en ligne], 2014.

(cf. annexe 1, p.83, tableau.8) en révélant la présence de silice – SiO₂ - (71%), d'oxyde de sodium – Na₂O - (14,2%), d'oxyde de calcium – CaO - (10%), d'oxyde de magnésium – MgO - (4,2%) et d'oxyde d'aluminium – Al₂O₃ (0,7%). Les résultats exhaustifs sont présentés en annexes (cf. annexe 2, p.83-84, ill.48-49 et tableau 9). Ces analyses attestent que le verre est de type sodo-calcique. La proportion des éléments correspond exactement à celle des verres sodo-calciques les plus courants¹⁰⁹.

2.3. Choix des adhésifs

Le choix des 4 adhésifs photopolymérisables s'est effectué en tenant compte de la bibliographie existante et d'une enquête auprès des conservateurs-restaurateurs. Nous avons sélectionné 4 adhésifs photopolymérisables dont les récentes études indiquent une bonne stabilité physico-chimique sur le long terme et dont l'emploi est privilégié dans le domaine de la conservation-restauration du verre : Conloc®665 (EGO), Loctite®350 (Henkel), NOA®61 (Nortland Optical Adhesive) et Verifix®LV740 (Bohle). Afin de comparer les résultats, la résine époxyde de référence en l'état actuel des recherches, Hxtal-Nyl-1® (Hxtal Adhesive) a été sélectionnée. A la différence des autres résines, fabriquées pour des emplois industriels et/ou domestiques, la Hxtal® Nyl-1 est un adhésif qui a été développé spécifiquement pour le domaine de la conservation-restauration du verre.

2.3.1. Analyse des adhésifs

Une analyse moléculaire qualitative des résines sélectionnées dans notre étude conduite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et réalisée au moyen d'un microscope Thermo Scientif Nicolet iN10 MX, nous a permis de caractériser leur famille chimique et de vérifier les indications données par les fiches techniques. Les mesures ont été effectuées en mode ATR¹¹⁰ sur un support en verre avec un cristal en germanium. La région spectrale est comprise entre 4'000 et 650 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Comme indiqué sur leur fiche technique, La Conloc® 665, la Verifix® LV740 et la Loctite® 350 ont été identifiées comme étant des résines acryliques tel qu'en atteste leur pic caractéristique du C=O autour de 1720 cm⁻¹ ¹¹¹ (cf. annexe 3, p.84-85, ill.50-52). L'interprétation du spectre de la NOA® 61 s'est avérée plus complexe. Nous avons pris contact avec Madame Viviane Bechoux qui a fait analyser la résine NOA® 61 en juin 2013 par une société luxembourgeoise. Les analyses de spectrométrie de masse menées par désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-MS) ont clairement identifié une résine thiol-ène. Ces informations ont permis de faciliter l'interprétation du spectre obtenu par IRTF qui, selon Monsieur Tommaso Nardi, assistant-doctorant en sciences et génie des matériaux au LTC, corrobore avec les résultats obtenus par MALDI-MS (cf. annexe 3, p.85, ill.53). En ce qui concerne la Hxtal Nyl-1, l'analyse IRTF a confirmé la présence d'un adhésif époxyde. Selon Monsieur Tommaso Nardi, le pic situé à 1095 cm⁻¹ est

¹⁰⁹ *Verre online* [en ligne], 2014.

¹¹⁰ Attenuated Total Reflectance

¹¹¹ Selon Monsieur Tommaso Nardi, assistant-doctorant en sciences et génie des matériaux, le 12 mai 2014.

caractéristique d'une liaison C-O, qui corrobore avec la présence d'épichlorhydrine et d'amine indiquée dans la composition de l'adhésif (cf. annexe, p.86, ill.54).

2.3.2 Propriétés des adhésifs sélectionnés

Les propriétés des adhésifs sélectionnés sont présentées dans le tableau 1, ci-dessous. Sauf mention contraire, les informations sont issues des fiches techniques des adhésifs (classées à la fin de ce travail) :

| Adhésifs | Hxtal® Nyl-1 | Conloc® 665 | Loctite® 350 | NOA® 61 | Verifix® LV740 |
|--------------------------|---|-----------------------------------|--|--------------------------------------|---|
| Fabricant | Hxtal Adhesive® | EGO® | Henkel® | Norland Optical Adhesives® | Bohle® |
| Nature chimique | Epoxyde <i>Résine</i> : Bisphénol A épichlorhydrine <i>Durcisseur</i> : poly(oxy) (méthyl-1,2- éthanediyl) | Acrylate | Uréthane méthacrylate | Thiol-ène ¹¹² | Méthacrylate de hydroxyéthyle, acide méthacrylique, acide acrylique |
| Mode de polymérisation | Prise thermique | Photo-polymérisation | Photo-polymérisation | Photo-polymérisation | Photo-polymérisation |
| Longueur d'onde (nm) | - | 320-400 | 365 | 350-380 | 315-400 |
| Viscosité (cps) | 200-300 | 200 | 800 à 1300 | 300-450 | 80 |
| Indice de réfraction | 1.52 | 1.55 | non-renseigné | 1.56 | 1.50 |
| Dureté Shore D | 78/73 | 75 | 45 | 85 | 65 |
| Pré-durcissement | 2-3 jours | non-renseigné | non-renseigné | 10 secondes à 100mW/cm ² | 10 secondes à 2 minutes |
| Polymérisation | 5-7 jours | non-renseigné | 20 à 30 secondes à 100mW/cm ² | 5-10 minutes à 100mW/cm ² | 60 secondes à 5 minutes |
| Polymérisation finale | - | non-renseigné | 7 jours | 7 jours ou 12h à 50°C | 1 jour |
| Durée de vie sur étagère | 1 année | 6 mois | 6 mois | 6 mois | 6 mois |
| Fournisseur | Kremer Pigmente | CT Chemie GmbH, 3423 Ersigen (CH) | IBZ Industrie AG, 8134 Adliswil (CH) | ABATECH, 2300 La Chaux-de-Fonds (CH) | Glas Sonanini, 8050 Zürich (CH) |
| Prix (hors TVA) | 58.-, 40 g. | 28.55.-, 20 g | 56,3.-, 250 g | 42.-, 22g | 19.90.-, 20 g |

Tableau 1 : Nature chimique, propriétés, fournisseur et prix des adhésifs sélectionnés dans notre étude, ©HECR

¹¹² Selon les analyses menées par MALDI-MS par Madame Viviane Bechoux.

3. Fabrication des échantillons

3.1 Conditions requises pour l'essai de cisaillement

Afin de limiter la dispersion des résultats dans le cadre de cette étude, plusieurs conditions ont été jugées prioritaires pour la fabrication des échantillons :

- Une planéité parfaite des tranches des éprouvettes. La résistance au cisaillement est sensible aux effets de bords car ce sont essentiellement les bords du collage qui supportent la tension appliquée¹¹³. Afin d'assurer que les tranches des deux verres soient parfaitement alignées, il a été convenu avec le Laboratoire de Technologie des Composites et Polymères (LTC) d'encoller deux plaquettes de verre de plus grandes dimensions puis de les faire découper précisément par un atelier, après collage.

- Une épaisseur du joint de colle la plus semblable possible d'une éprouvette à l'autre. L'épaisseur du film de colle influence trois paramètres : la précision du remontage, la perception optique du joint de colle et la résistance du collage. Plus le film est fin, plus le remontage peut être effectué de manière précise et plus la perception optique du joint de colle est améliorée. Par ailleurs, la résistance mécanique d'un joint de colle diminue avec l'accroissement de l'épaisseur en raison d'une sensibilité plus importante aux défauts de collage. Une épaisseur minimum de 10 μm est recommandée¹¹⁴. Nous avons cherché à obtenir une épaisseur de joint de colle entre 10 et 50 μm . L'emploi d'une machine applicatrice étant hors de portée dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une barre de Mayer de calibre 50 μm afin d'appliquer le film de colle de manière régulière et d'obtenir une épaisseur de film de colle proche entre les éprouvettes.

- Un joint de colle dépourvu au maximum de bulles. La présence de bulles d'air diminue la surface encollée et peut, selon la position des bulles dans le joint de colle, diminuer la résistance du collage¹¹⁵. La dépose de la plaquette supérieure sur la plaquette inférieure accueillant l'adhésif engendre l'apparition de nombreuses bulles d'air emprisonnées dans le joint de colle. Afin de pouvoir comparer les propriétés mécaniques des différents adhésifs de manière satisfaisante, nous avons réalisé des tests afin de dégazer le joint de colle. En amont de leur polymérisation, des plaquettes assemblées ont été placées dans deux enceintes à vide avec une dépression de 0.8 bar, l'une d'entre elle à température ambiante (18-22°C), la seconde tempérée à 40°C dans le but d'accroître la mobilité du polymère. Un suivi régulier a démontré que 3 à 5 jours – suivant la viscosité de l'adhésif – étaient nécessaires afin d'obtenir un dégazage satisfaisant. Les résultats sont apparus comme étant à peu près équivalents entre les deux procédés. Nous avons jugé préférable de ne pas ajouter l'effet de la

¹¹³ Cognard, 2004, p.88.

¹¹⁴ Cognard, 2004, p.227.

¹¹⁵ Cognard, 2004, p. 225-226.

température pour se rapprocher des conditions réelles de la mise en œuvre du collage en conservation-restauration et avons ainsi opté pour la première alternative (ill.14).



Ill. 14 : Verifix® LV740. A gauche : plaquette avant dégazage : on note la présence de nombreuses bulles d'air de petites dimensions. A droite : plaquette après dégazage : le joint de colle est complètement dégazé à l'exception d'un grande bulle d'air qui s'étend sur le côté supérieur de l'assemblage. Lors de la découpe, cette partie sera jetée. ©HECR

3.2 Remarque sur l'application des adhésifs

Les dimensions des plaquettes rendent impossibles la mise en œuvre de l'adhésif par infiltration car l'effet de capillarité est trop faible. Selon les retours des conservateurs-restaurateurs, les adhésifs photopolymérisables que nous investiguons dans cette étude peuvent autant être employés en collage de contact ou par infiltration. En revanche, la Hxtal® Nyl-1 est habituellement employée pour un collage fermé. En accord avec nos rapporteurs scientifiques, nous avons jugé que la différence entre un collage par contact ou par infiltration était négligeable sur une surface à faible porosité. En outre, le dégazage du joint de colle et sa faible épaisseur se rapprochent des résultats que l'on pourrait obtenir par infiltration. De ce fait, la Hxtal® Nyl-1 a également été appliquée en contact.

4. Etape I : Comparaison de la résistance mécanique au cisaillement des 5 adhésifs sélectionnés

4.1 Préparations des échantillons

Afin de pouvoir mesurer l'épaisseur du joint de colle après polymérisation, l'épaisseur de chacune des plaquettes a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, avec une précision au centième de millimètre (mm).

4.1.1 Nettoyage et dégraissage des surfaces du verre

La présence de polluants provenant de l'atmosphère environnante à la surface du verre est défavorable au phénomène d'adhésion et réduit les performances mécaniques de l'assemblage. Afin d'optimiser le collage, il est nécessaire d'éliminer les contaminants par un nettoyage et dégraissage des surfaces à encoller¹¹⁶. A cet effet, chaque plaquette a été soigneusement nettoyée avec de l'eau et de l'éthanol puis dégraissée à l'acétone.

4.1.2 Application des adhésifs et dégazage des joints de colle

- Adhésifs photopolymérisables

Un filet d'adhésif a été appliqué sur toute la longueur de l'un des côtés de la plaquette (ill.15), puis réparti grâce à la barre de Mayer en prenant soin d'apposer une pression homogène (ill.16). La plaquette supérieure a ensuite été déposée sur la plaquette accueillant l'adhésif (ill.17). Pour les adhésifs dont la viscosité est plus élevée - Loctite® 350, NOA® 61-, nous avons appliqué une pression sur les plaquettes afin de réduire la taille des bulles d'air¹¹⁷. Les plaquettes ont ensuite été fixées temporairement à l'aide de rubans adhésifs sur chaque angle de l'assemblage afin de pouvoir les transporter jusqu'à la chambre à vide sans risque de décalage des assemblages. Les assemblages ont été déposés dans une chambre à vide (ill.18) à une dépression de 0.8 bar, à température ambiante (18-22°C) et une humidité relative comprise entre 30-35%. Le vide permettait également de plaquer les assemblages. Après 5 jours, les assemblages ont été retirés de l'enceinte.



Ill. 15 : Application du filet d'adhésif sur un côté de la plaquette, ©HECR



Ill. 16 : Répartition homogène de l'adhésif sur la plaquette à l'aide d'une barre de Mayer de calibre 50 µm, ©HECR



Ill. 17 : Recouvrement du joint de colle avec la seconde plaquette, ©HECR



Ill. 18 : Les plaquettes sont déposées dans une chambre à vide durant 3 à 5 jours afin de dégazer le joint de colle, ©HECR

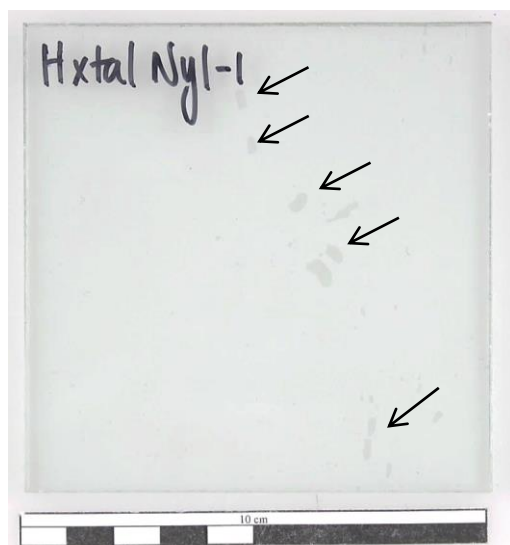
¹¹⁶ Newey *et al.*, 1992, p.14.

¹¹⁷ Cognard, 2004, p. 226.

- *Hxtal® Nyl-1*

En ce qui concerne la Hxtal® Nyl-1, le procédé de dégazage en chambre à vide n'a pas offert de résultats satisfaisants. Après 5 jours, les bulles d'air dans le joint de colle étaient encore nombreuses et de grandes dimensions. Cela était vraisemblablement dû à la prise partielle de l'adhésif lors du procédé de dégazage qui a restreint la mobilité du réseau vitreux.

Nous avons alors choisi de monter un autre protocole. La Hxtal® Nyl-1 a été préparée en respectant les proportions recommandées de résine et de durcisseur de 3 :1, puis mixée. En amont de son application, la résine a été dégazée à l'aide d'une pompe à vide à une dépression de 0.8 bar durant 10 minutes. Les résines époxydes ne pouvant être en contact avec des outils métalliques sous peine d'endurer un vieillissement prématuré, nous avons réparti la Hxtal® Nyl-1 sur l'ensemble de la plaquette à l'aide d'un pinceau en silicone par plusieurs passages successifs. Après recouvrement avec la plaquette supérieure, nous avons appliqué un poids de 20kgs sur l'assemblage afin de faire échapper les bulles d'air. Le collage a été laissé à polymériser durant 7 jours sous presse à 18°C et 35% d'humidité relative +/- 5%. L'assemblage a été jugé satisfaisant pour en extraire 5 éprouvettes de bonnes qualités (ill.19). Trois semaines se sont écoulées avant que la plaquette ne soit découpée.



Ill. 19 : Plaquettes encollées avec la Hxtal Nyl-1®. Bien que le joint de colle présente quelques bulles d'air de taille importante, l'assemblage présente une large surface de collage qui peut être employée pour la fabrication de 5 éprouvettes, ©HECR

4.1.3 Choix de la durée d'exposition aux UV

Afin de comparer de manière égale les adhésifs photopolymérisables examinés dans cette étude, nous avons privilégié le choix d'un temps d'irradiation unique pour tous les adhésifs. Lors de cette première étape, nous avons jugé préférable de comparer la résistance au cisaillement des adhésifs selon un taux de conversion total des polymères. Dans la pratique, cet aspect est difficile à estimer et les

informations concernant la dose totale d'UV nécessaire à la polymérisation totale des adhésifs sont parfois peu ou non-renseignées dans les fiches techniques. En outre, ces informations ne prennent pas en compte la filtration du verre à encoller.

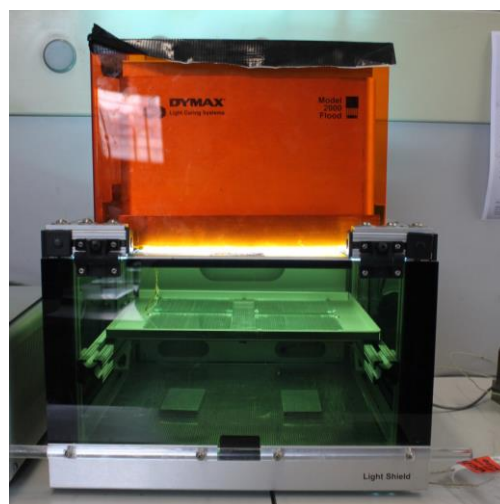
Le taux de conversion du polymère peut être estimé selon son aspect et sa texture. Afin d'être certains que la polymérisation des adhésifs soit achevée, nous avons choisi de prendre en considération l'effet inhibant de l'oxygène. Si la polymérisation de l'adhésif est complète dans des conditions oxygénées, elle l'est forcément dans des conditions moins oxygénées comme dans le cas d'un collage. En outre, selon Madame Marina Gonzalez Lazo, assistante doctorante au LTC, une surexposition au rayonnement UV n'a pas de conséquence sur les adhésifs photopolymérisables. L'objectif était d'obtenir une goutte dure et sèche au toucher dans des conditions aérées qui tend à indiquer que la conversion du polymère est complète. Pour se faire, une goutte de chacun des adhésifs photopolymérisables a été déposée sur des lames de microscopes puis nous les avons polymérisées selon plusieurs durées d'exposition. La polymérisation s'est effectuée dans une cabine de protection sur laquelle est montée une lampe de projection au mercure qui diffuse un rayonnement UVA et UVB (ill.21, p.47 et cf. annexe 4, p.86, ill.55). L'intensité du rayonnement réceptionnée à la hauteur de la goutte a été mesurée à 90 mW/cm² à l'aide d'un radiomètre. Le suivi de la polymérisation nous a permis de constater que la NOA®61 présentait une goutte dure et sèche au toucher après 1 minute alors que les gouttes des trois autres adhésifs étaient encore poisseuses. Après 3 minutes d'irradiation, la goutte de Loctite® 350 était également dure et sèche. Pour obtenir le même résultat avec la Conloc®665 et la Verifix® 740, 5 minutes ont été nécessaires. Ces résultats concordent avec la nature des adhésifs photopolymérisables. La NOA®61 est une résine thiol-ène dont la nature chimique la rend moins affectée par l'effet inhibant de l'oxygène. La Loctite® 350, la Conloc® 665 et la Verifix® LV740 sont des résines acryliques sensibles à l'effet de l'oxygène. Néanmoins, le processus de ré-oxygénation dans le cas de la Loctite® 350 est restreint en raison de sa viscosité moyenne et plus important en ce qui concerne la Conloc® 665 et la Verifix® LV740 dont la viscosité est faible. Cela explique vraisemblablement la polymérisation plus rapide de la Loctite® 350 en comparaison avec les deux autres adhésifs acryliques.

Les tests décrits plus haut nous ont permis de conclure qu'après 5 minutes d'exposition à 90mW/cm² dans des conditions oxygénées, tous les adhésifs présentaient un taux de conversion jugé satisfaisant. A ce stade, la durée d'exposition aux UV devait être ajustée en tenant compte de la filtration du verre employé pour la fabrication des éprouvettes. L'intensité du rayonnement réceptionnée en-dessous d'une plaquette en verre a été mesurée à 45 mW/cm² à l'aide du radiomètre, soit 2 fois moins que l'intensité initiale (ill.20, p.41). L'étude de Dalle Vacche *et al.*, en 2010 a démontré que l'équivalence de la dose UV était liée à une loi de puissance sur l'intensité UV selon la formule suivante : $I^\beta \times t$, où I est l'intensité UV, β est un exposant lié au mécanisme de terminaison du polymère, compris entre

0.5 et t est le temps d'exposition aux UV¹¹⁸. Si l'exposant $\beta = 1$, la durée d'exposition aux UV à employer pour réaliser la conversion de la dose UV est plus importante que si $\beta = 0.5$. De ce fait, afin de s'assurer de la polymérisation totale des adhésifs, nous avons considéré que β était égale à 1. En partant de cette équation, nous avons convenu que 10 minutes à une intensité de 45mW/cm² étaient suffisantes pour assurer la polymérisation totale de chacun des adhésifs.



Ill. 20 : Radiomètre UV qui permet de mesurer l'intensité lumineuse réceptionné, ©HECR

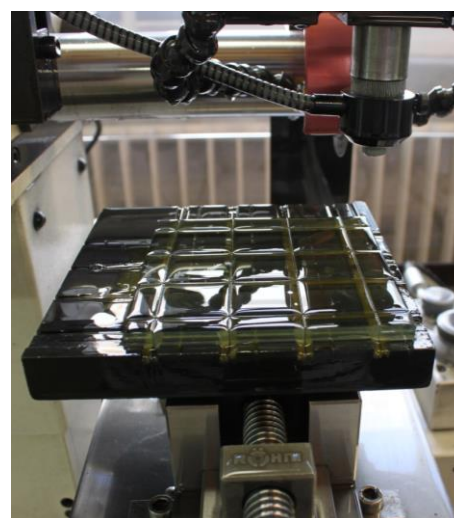


Ill. 21 : Cabine de de protection sur laquelle est montée une lampe de projection au mercure qui diffuse un rayonnement UVB, ©HECR

Après cela, l'épaisseur des plaquettes assemblées a été mesurée une seconde fois avec un pied à coulisse afin de pouvoir en déduire l'épaisseur du joint de colle. Selon nos calculs et après vérification sous loupe binoculaire, tous les films de colle mesuraient entre 20 et 30 μm (cf. annexe 6, p.93, ill.68-70).

4.1.4 Découpe des plaquettes

La découpe a été effectuée une semaine après le collage des plaquettes, par Monsieur Yves Ruschetta, mécanicien de précision à l'atelier de l'Institut des matériaux de l'EPFL. Les plaquettes ont été encollées sur une plaque de découpe quadrillée à l'aide d'une résine thermofusible Melbo® 225 (Steller), appliquée à 80°C. La découpe a été effectuée par des passes successives d'un disque de diamant avec un grain de 126. Tout au long du procédé, le disque a été lubrifié à l'aide d'un liant résinoïde afin de diminuer le frottement (ill.22). Un lot de 9 éprouvettes de 25 x 25 x 3 mm a été obtenu à partir de chaque plaquette (ill.23, p.42).

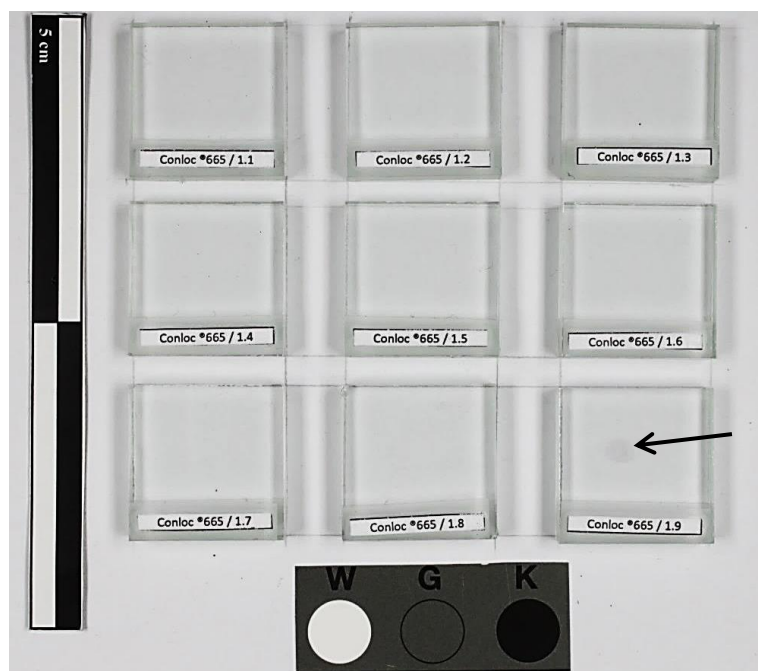


Ill. 22 : Découpe des plaquettes à l'aide d'un disque de diamant, ©HECR

¹¹⁸ Dalle Vacche *et al.*, 2010.

4.1.5 Nettoyage et marquage des éprouvettes

Après découpe, les résidus de résine employés pour la découpe ont été retirés à l'aide d'une lame de rasoir. Nous avons ensuite dégraissé la surface des éprouvettes à l'aide d'éthanol en prenant soin de limiter l'apport de solvant sur le joint de colle. Les éprouvettes ont été marquées sur les deux faces, en les classant selon la qualité du joint de colle, de 1 (optimale) à 9 (moins bonne) (ill.23). L'appréciation de la qualité du joint s'est effectuée en tenant compte de la présence de bulles d'air et de leur position. Selon Jacques Cognard, les vides dans le centre du joint de colle n'ont que peu d'influence car ce sont les bords du collage qui sont sollicités¹¹⁹. Comme la résistance du collage n'est pas proportionnelle à la surface collée, la présence de bulles d'air ne se traduit pas forcément par une diminution de la résistance à la fracture¹²⁰. En revanche, lorsque les bulles d'air se situent en bordure, elles sont préjudiciables à la résistance du collage. Pour chacun des lots, nous avons jugé qu'au moins 4 éprouvettes présentaient un joint de colle de très bonne qualité. Certaines tendances quant à la qualité du joint de colle en fonction de l'adhésif se sont dégagées. Les collages les plus satisfaisants ont été obtenus avec la Conloc® 665 dont les 8 premières éprouvettes, dépourvues de bulles d'air, étaient de qualité optimale selon nos observations (ill.23). De manière globale, on peut classer les adhésifs selon la qualité du joint de colle obtenu par ordre décroissant de la manière suivante : Conloc® 665, Verifix® LV740, Loctite® 350, Hxtal® Nyl-1, NOA® 61 (cf. annexe 5, p.87-88, ill.56-ill.59).



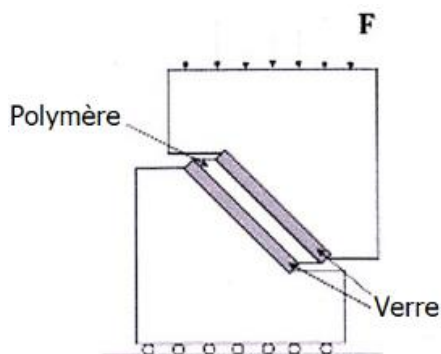
Ill. 23 : Lot de 9 éprouvettes obtenues après découpe. Chaque éprouvette a été marquée en fonction de la qualité du joint de colle. Pour la Conloc® 665, les 8 premières éprouvettes étaient d'excellente qualité avec un joint de colle dépourvu de bulles d'air. On note la présence d'une bulle d'air de taille importante sur la 9^{ème} éprouvette, ©HECR.

¹¹⁹ Cognard, 2004, p. 88.

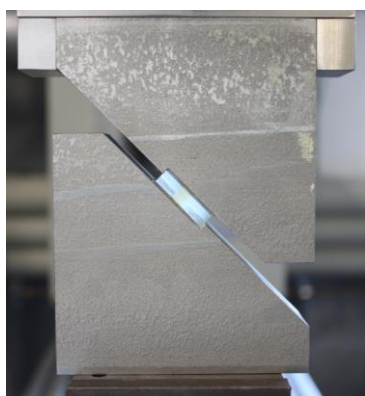
¹²⁰ Cognard, 2004, p.226.

4.2. Essais de résistance au cisaillement

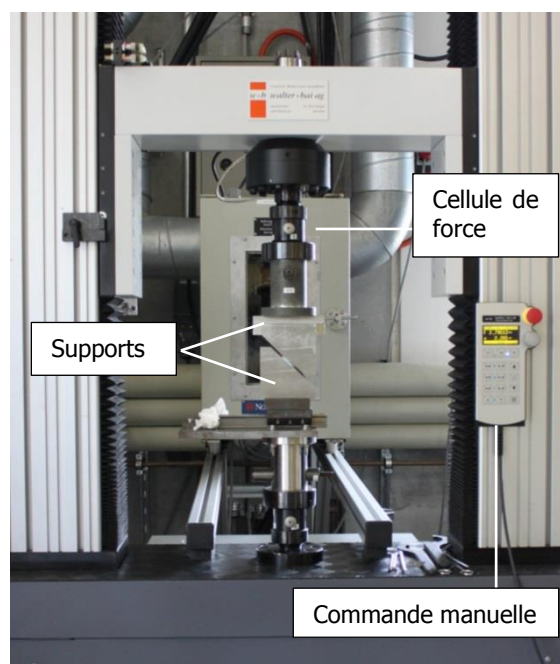
Un essai de cisaillement en compression, CST, qui permet de mesurer l'adhérence entre le verre et l'adhésif employé¹²¹, a été effectué. L'éprouvette est placée dans l'intervalle de deux supports (ill.24 et ill.26). Le support supérieur, connecté à une cellule de force, se déplace verticalement et applique une charge de compression. Le support inférieur est libre de se déplacer dans la direction horizontale (ill.24). L'éprouvette est orientée selon un angle de 45° et subit une contrainte de cisaillement sous cette charge. La contribution de la compression garantit que ni le désalignement de l'échantillon ni des contraintes de pelage ne puissent se développer au cours de l'essai. Cela a pour conséquence une meilleure reproductibilité par rapport aux autres procédures d'essai d'adhérence (pelage ou cisaillement pur)¹²². Les essais ont été conduits sur une machine de traction Walter + Bai ag, LMF-125kN, au LTC (ill.25). La vitesse d'essai, constante, était de 1mm/minute. Durant l'essai, la force et le déplacement appliqués ont été enregistrés jusqu'à la rupture. L'acquisition des données s'est effectuée tous les 0,05 secondes.



Ill. 24 : Schématisation de l'essai de cisaillement en compression. Le support supérieur se déplace verticalement tandis que le support inférieur est libre de se déplacer horizontalement selon la force appliquée, ©EPFL.



Ill. 26 : Détail du dispositif de l'essai et de la mise en place de l'éprouvette entre les supports ©HECR



Ill. 25 : L'essai a été réalisé sur une machine à traction Walter + Bai ag, LFM-125 kN, ©HECR

¹²¹ Rahul-Kumar *et al.*, 2000, p.7283-7284.

¹²² Chapuis *et al.*, 2014, p.406.

4.2.1. Contrainte à la rupture et déformation en cisaillement

Sous contrainte, tout matériau subit une déformation *élastique* – réversible lorsque la contrainte cesse – puis, *plastique* – irréversible même lorsque la contrainte a cessé -. La rupture intervient lorsque la limite de résistance du matériau est dépassée. La valeur de résistance mesurée est associée à l'ensemble du procédé de collage dans un protocole d'essai (préparation de surface, application de l'adhésif et propriétés de l'adhésif)¹²³.

L'essai de cisaillement en compression permet de mesurer la force nécessaire à la rupture en cisaillement et le déplacement imposé avant rupture. Ces valeurs sont toutes deux dépendantes de l'angle d'inclinaison et respectivement dépendantes de la surface d'encollage et de l'épaisseur du joint de colle. Afin de pouvoir s'affranchir de ces paramètres, la force (F), exprimée en Newtons [N], est convertie en contrainte de cisaillement (τ) en tenant compte de la surface (S) du plan de collage. Le déplacement (μ), exprimé en mm, est converti en déformation (γ) en tenant compte de l'épaisseur (h_0) du joint de colle. Dans les deux cas, l'angle d'inclinaison (θ , 45°) intervient également dans l'expression des formules¹²⁴.

La contrainte de cisaillement, exprimée en méga Pascals [MPa], permet de mesurer l'adhérence de l'assemblage. Elle est calculée selon la formule suivante¹²⁵ :

$$\tau = \frac{F * \cos(\theta)}{S} = \frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{F}{S}$$

La déformation en cisaillement permet de mesurer la déformation maximale que le joint de colle peut supporter avant rupture. Elle est exprimée en radians [-] et est obtenue selon la formule suivante¹²⁶ :

$$\gamma = \frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{\mu}{h_0}$$

Dans le cadre de cette étude, les valeurs très élevées de déformation en cisaillement des joints de colle nous ont mené à émettre des doutes quant à la validité de ces valeurs. Nous avons alors effectué plusieurs tests afin de valider la déformation ou d'identifier un problème quant à la mesure du déplacement imposé de l'éprouvette avant rupture. Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier que le contact verre-verre n'engendrait pas une résistance en raison d'un frottement

¹²³ Cognard, 2004, p.53.

¹²⁴ Chapuis *et al.*, 2014, p.407, 408.

¹²⁵ Chapuis *et al.*, 2014, p.408.

¹²⁶ Ibidem.

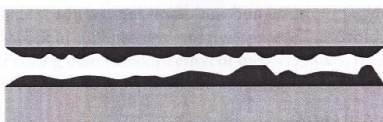
coulombien¹²⁷. Nous avons ajustées deux éprouvettes de verre l'une sur l'autre et les avons maintenues avec une languette de ruban adhésif 3M jaune à faible adhérence sur deux côtés. L'essai de résistance a démontré que la résistance de l'assemblage était quasi nulle et que le frottement n'avait ainsi pas d'influence sur les valeurs mesurées lors des essais.

Nous avons ensuite réalisé un essai de cisaillement sur un bloc d'aluminium de mêmes dimensions finales que les assemblages de verre. La pente de la droite de la courbe de contrainte – déformation permet de calculer le module de cisaillement, noté G, qui est le rapport de proportionnalité entre la contrainte et la déformation de cisaillement¹²⁸. Le module de cisaillement calculé selon la pente de la droite, de 26 MPa a été mis en corrélation avec le module de cisaillement de l'aluminium, connu de 26 GPa¹²⁹, confirmant une erreur. Selon nos rapporteurs scientifiques, le problème est vraisemblablement lié à un facteur de compliance de la machine. Le déplacement de la machine et le déplacement de l'éprouvette ont été confondus lors des essais. De ce fait, la déformation en cisaillement a été corrigée en déformation et les essais ne permettent pas de déduire une énergie de déformation. Malgré l'absence de correction de compliance, les essais de résistance permettent néanmoins de :

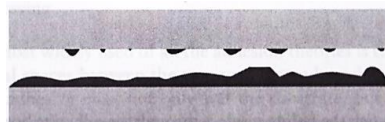
- mesurer la force à la rupture et d'en déduire la contrainte à la rupture.
- obtenir une information quantitative post-mortem sur le faciès de rupture (adhésive, cohésive ou mixte).
- obtenir une information qualitative sur la cohésion de la colle à travers l'observation de la fragmentation du verre.
- obtenir une information qualitative sur le mode de rupture (ductile ou fragile) à partir du graphique de contrainte – déformation.

4.2.2. Mode de rupture

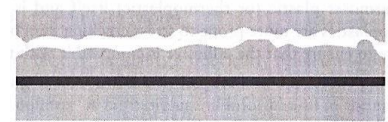
Le mode de rupture d'un collage dépend à la fois des forces d'adhésion et des forces de cohésion de l'adhésif et du substrat. Sous sollicitation mécanique, la rupture d'un assemblage peut s'opérer globalement de trois manières (ill.27 à 29):



Ill. 27 : Rupture cohésive du joint de colle, ©Goss, p.150.



Ill. 28 : Rupture adhésive, ©Goss, p.150.



Ill. 29 : Rupture cohésive du substrat, ©Goss, p.151.

¹²⁷ La loi de Coulomb caractérise l'intensité des forces de frottement qui s'exerce entre deux solides. Le frottement est défini par la formule $f(t) = \pm \mu(N)$ où μ est le coefficient de frottement et N, la force normale.

¹²⁸ Fleury, Mouterde, 2010, p.91.

¹²⁹ Vargel, 2005, M4 661, p.10.

La **rupture cohésive du joint de colle** intervient au sein du joint de colle (ill.27, p.45). Selon Jacques Cognard, elle indique que « *l'interphase comporte suffisamment de points d'attaches pour transmettre la force appliquée au volume* »¹³⁰. Dans la littérature, la rupture cohésive du joint de colle est fréquemment associée à un mode de rupture adéquat, garantissant la fiabilité mécanique du collage tout en évitant d'engendrer une dégradation structurelle de l'objet.

La **rupture adhésive** ou interfaciale se produit à l'interface entre le substrat et le joint de colle (ill.28, p.45). En pratique, elle est souvent assimilée à un collage faible. Dans ce cas, la rupture adhésive intervient lorsque les deux matériaux ne possèdent pas suffisamment d'affinités pour créer les liaisons nécessaires à une adhésion satisfaisante ou est symptomatique d'une mauvaise préparation de surface¹³¹. En collage faible, ce type de rupture engendre une chute des fragments encollés lorsqu'ils sont sollicités. Selon Jacques Cognard, la rupture adhésive peut néanmoins intervenir dans des collages forts¹³². Contrairement aux idées reçues, « *si une fracture cohésive indique un bon ancrage, il n'est pas sûr que l'observation d'une rupture adhésive soit l'indication d'un mauvais collage* »¹³³. En d'autres termes, parce que le mode de rupture dépend de la vitesse de propagation de la fissure, la rupture adhésive ne correspond pas forcément à une adhérence plus faible¹³⁴. En principe, la rupture adhésive répond le mieux au principe de réversibilité dans le domaine de la conservation-restauration, dans le sens où les résidus d'adhésif ne sont présents que sur une seule face des deux parties résultantes de la rupture de l'assemblage¹³⁵.

La **rupture cohésive du substrat** se produit au sein du substrat (ill.29, p.45), lorsque les forces cohésives de l'adhésif sont plus élevées que celles du substrat¹³⁶. Elle implique que l'objet se brise plutôt que l'adhésif cède. En conservation-restauration, nous cherchons à éviter ce type de rupture. La structure fortement réticulée des adhésifs thermodurcissables engendre souvent une rupture cohésive du verre.

La rupture est **mixte** lorsqu'au moins deux types de ruptures sont présents. Au cours d'un essai de résistance, la rupture peut passer d'un lieu à l'autre sans que la résistance ne varie pour autant¹³⁷.

¹³⁰ Cognard, 2004, p.116.

¹³¹ Goss, 2010, p..150.

¹³² Cognard, 2004, p.115.

¹³³ Cognard, 2004, p.116.

¹³⁴ Cognard, 2004, p.117.

¹³⁵ Roche, 2011.

¹³⁶ Goss, 2010, p.151.

¹³⁷ Cognard, 2004, p.116.

4.3 Présentation des résultats

Des pré-tests ont été effectués sur deux éprouvettes de chaque lot afin de s'assurer de l'optimisation du dispositif. Chaque adhésif est représenté par au moins 5 éprouvettes (planche 1).

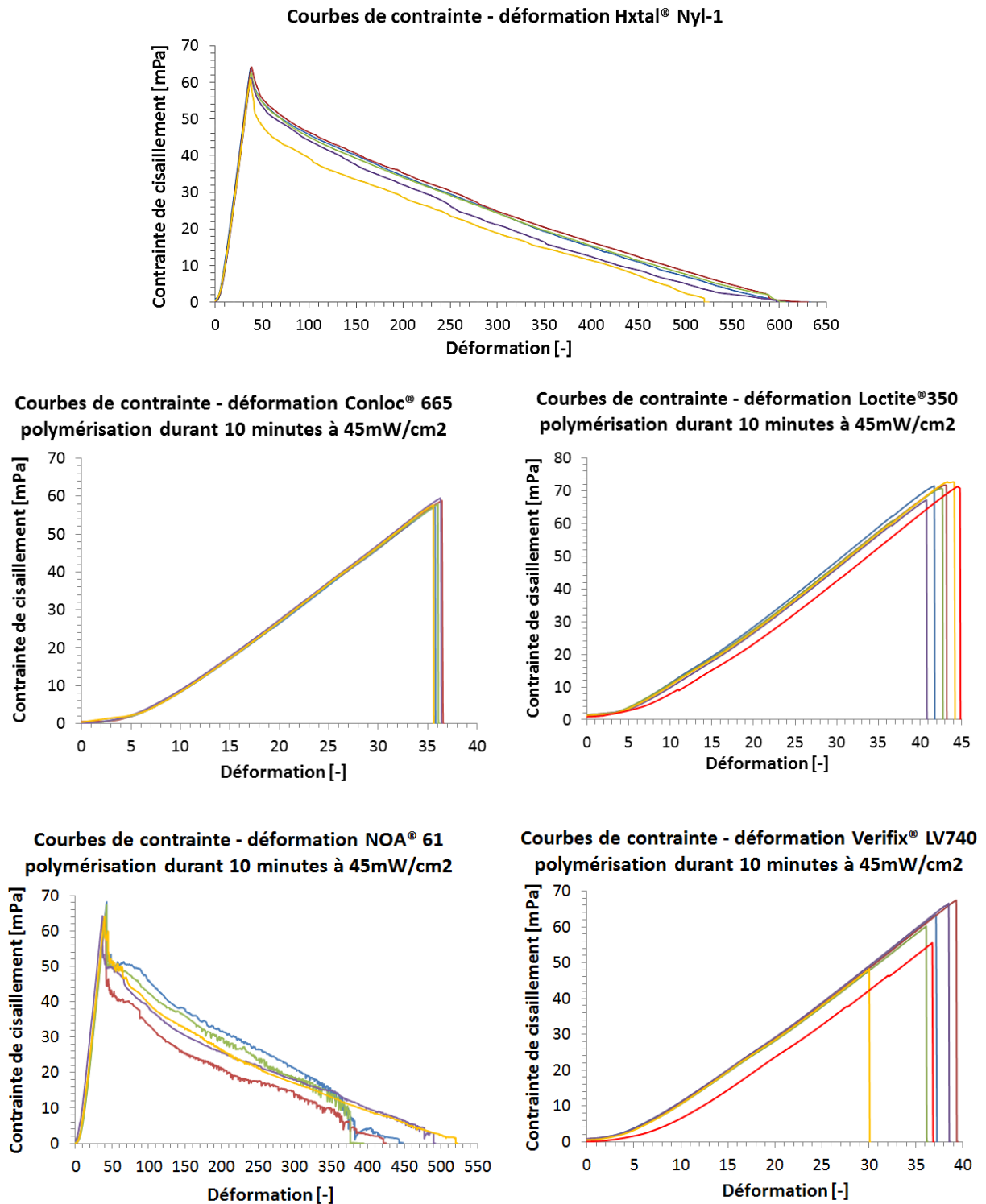


Planche 1 : Graphiques de contrainte – déformation des 4 adhésifs photopolymérisables et de la Hxtal® Nyl-1, ©HECR

4.3.1 Forces à la rupture moyennes et contrainte à la rupture moyennes

Les valeurs moyennes expérimentales des forces à la rupture, des contraintes à la rupture et leurs écarts types - entre parenthèses - sont regroupées ci-dessous (tableau 2). Les écarts type calculés permettent de mesurer la dispersion des résultats.

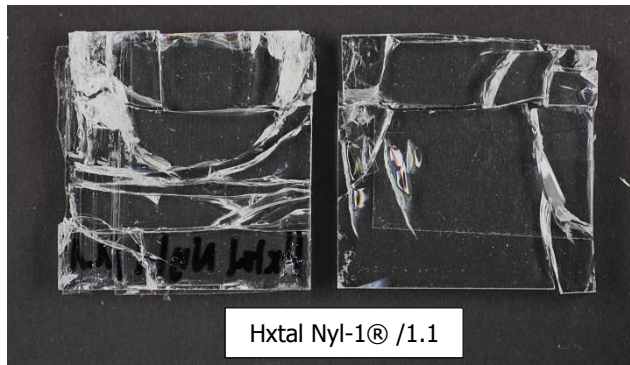
Les valeurs mesurées sont globalement proches de celles de la résine époxyde de référence, Hxtal® Nyl-1. L'adhésif Loctite®350 présente la plus importante résistance en cisaillement avec une contrainte à la rupture moyenne de 70.9 MPa, soit 8.3 MPa de plus que la Hxtal® Nyl-1. La Conloc® 665 possède les performances mécaniques les plus modestes avec une contrainte à la rupture moyenne de 58.2 MPa, soit 4.4 MPa de moins que la Hxtal® Nyl-1. De manière globale et à l'exception de Verifix® LV740, la faible dispersion des résultats démontre une excellente reproductibilité des essais et indique que les éprouvettes ont été préparées de manière satisfaisante.

| Adhésifs | Force à la rupture moyenne (kN) | Contrainte à la rupture moyenne (MPa) |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Hxtal® Nyl-1 | 55.3 (1.3) | 62.6 (1.5) |
| Conloc® 665 | 51.5 (0.8) | 58.2 (0.9) |
| Loctite® 350 | 62.7 (1.7) | 70.9 (1.9) |
| NOA® 61 | 58.2 (1.6) | 65.8 (1.9) |
| Verifix® LV740 | 53.2 (6.5) | 60.2 (7.3) |

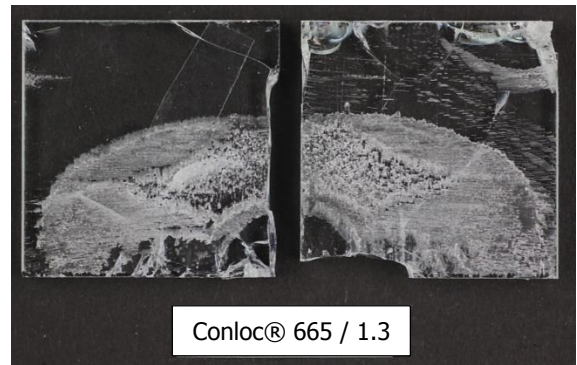
Tableau 2 : Valeurs expérimentales obtenues lors des essais de résistance au cisaillement, ©HECR

4.3.2 Modes de rupture

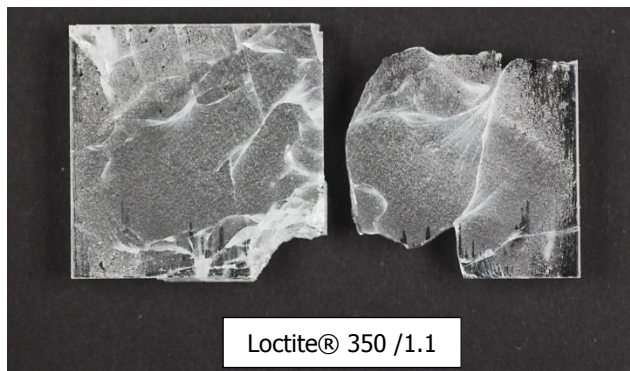
Dans tous les cas, la rupture était cohésive du substrat. Néanmoins, on note des différences dans le degré de dégradations structurelles du verre en fonction de l'adhésif employé (ill.30 à 34, p.49). Afin de donner une indication quant à l'importance des dégradations structurelles du verre, nous avons tenu compte du nombre de fragments et du nombre de fissures après rupture de l'assemblage. Nous avons également estimé un pourcentage de lacunes qui résultent en partie de la difficulté de retrouver l'ensemble des fragments après l'essai et qui prennent également en compte les fragments qui ne pourraient être raisonnablement remontés. Les résultats tiennent compte des deux faces rompues et sont présentés ci-dessous (tableau 3, p.50). On constate que le nombre de fragments moyen le plus élevé concerne l'adhésif de référence Hxtal® Nyl-1. La rupture des éprouvettes encollée avec la Loctite® 350 a engendré un nombre de fissures moyen et un pourcentage moyen de lacunes très élevé. Les dégradations structurelles du verre ont été minimisées avec l'emploi de l'adhésif Conloc® 665.



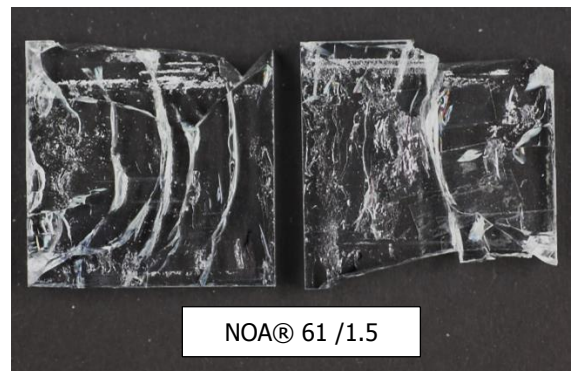
Ill. 30 Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Hxtal® Nyl-1 /1.1. Les contraintes ont engendré 17 fragments et env. 5% de lacunes. La rupture est adhésive, ©HECR



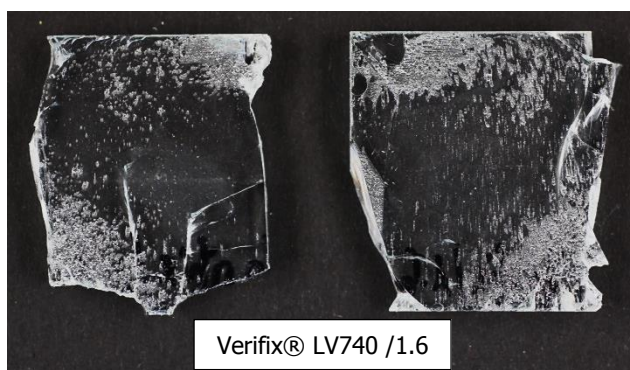
Ill. 31 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665 / 1.3. Les dégradations structurelles du verre sont minimisées, on décompte seulement 3 fragments. On note également 12 fissures et env. 5% de lacunes. La rupture est adhésive de manière prédominante, ©HECR



Ill. 32 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350 /1.1. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 7 fragments retrouvés et env. 25% de lacunes. La rupture est largement cohésive, ©HECR



Ill. 33 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61 /1.5. On note 5 fragments, 15 fissures et env. 20% de lacunes. La rupture est adhésive, ©HECR



Ill. 34 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740 /1.6, avant remontage. L'éprouvette rompue présente 14 fragments, 8 fissures et 10% de lacunes. Rupture adhésive de manière prédominante. ©HECR

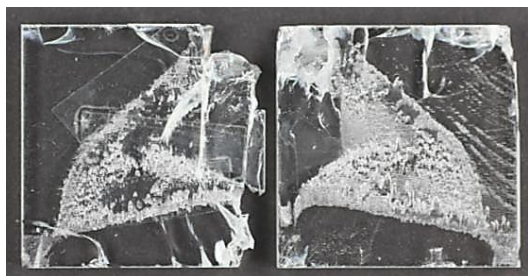
| Adhésifs | Nombre de fragments moyen | Nombre de fissures moyen | Pourcentage moyen de lacunes |
|----------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Hxtal® Nyl-1 | 11.2 | 5 | 16% |
| Conloc® 665 | 4.2 | 11.8 | 7% |
| Loctite® 350 | 8.2 | >20 | 28% |
| NOA® 61 | 7.4 | 10.8 | 16% |
| Verifix® LV740 | 9.3 | 11.7 | 15% |

Tableau 3 : Evaluation des dégradations structurelles du verre, ©HECR

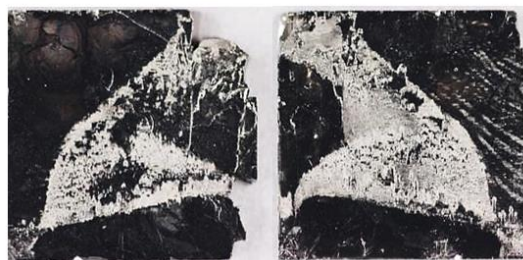
Afin de caractériser le faciès de rupture des joints de colle, nous avons procédé au remontage des fragments de chacune des faces à l'aide de rubans adhésifs. La rupture cohésive correspond à une déchirure du joint de colle qui se manifeste par un aspect mat et rugueux. La rupture adhésive du joint de colle présente un aspect lisse et brillant comme le verre. En ce sens, la présence de l'adhésif était parfois difficile à différencier optiquement de la surface du verre, même par observation microscopique. Afin de nous assurer de la présence ou de l'absence du film de colle, nous avons procédé à des micro-tests de rayure au scalpel dans les zones pour lesquelles nous émettions des doutes. Lorsque l'adhésif était présent, la texture « grasse » du polymère et la possibilité de rayer la surface de l'éprouvette permettaient d'écarter ces doutes.

Plusieurs éprouvettes présentant des ruptures mixtes, nous avons souhaité quantifier le pourcentage de rupture cohésive et de rupture adhésive du joint de colle pour déterminer une prédominance. Afin de mettre en évidence le faciès de rupture de chaque éprouvette, nous sommes basées sur le protocole expérimental présenté par Alain Roche en 2011¹³⁸. Les deux faces rompues de chaque éprouvette ont été enduites d'encre noire. Le joint de colle étant très fin, l'encre avait tendance à s'étaler sur l'ensemble de la surface et non uniquement sur les parties proéminentes tel que l'avait réalisé Alain Roche. Néanmoins, l'encre a permis d'améliorer le contraste, de réduire les réflexions parasites et d'éliminer l'effet de transparence du verre, préjudiciables au traitement photographique (ill.35-36, p.51). Les deux faciès ont ensuite été posés côte à côte puis photographiés avec une lumière rasante. (ill.36, p.51). A l'aide du logiciel de traitement d'image Photoshop®, l'une des images a été rendue semi-transparente puis elle a été retournée de manière à se superposer au second faciès. Les blancs obtenus correspondent à une rupture cohésive tandis que les gris et noirs correspondent à une rupture adhésive (ill.37, p.51).

¹³⁸ Roche, 2011.



Ill. 35 : Les deux faces ont été remontées à l'aide de rubans adhésifs, ©HECR



Ill. 36 : L'encre permet d'éliminer plusieurs effets parasites, préjudiciables au traitement de l'image, ©HECR

Ill. 37. Retournement d'une des deux images et superposition avec la seconde pour mettre en évidence la rupture adhésive ou cohésive du joint de colle. Les pixels blancs correspondent à une rupture adhésive, les gris et noirs à une rupture adhésive, ©HECR



Afin de vérifier que ce protocole était adapté, nous avons réalisé des schémas en tenant compte de l'observation sous binoculaire des deux faces de l'éprouvette et des micro-tests de rayure au scalpel, préalablement expliqués. Les résultats obtenus correspondent parfaitement à l'estimation réalisée à l'aide des deux images superposées (cf. annexe 7, p.94, ill.75-78).

Les faciès de rupture reconstitués grâce à ce traitement d'image de chacune des éprouvettes sont disponibles en annexe 8, p.94-95, ill.79 à ill.86. La quantification des modes de ruptures a été réalisée par le rapport du nombre de pixel blancs sélectionnés- en utilisant l'outil « baguette magique » - et le nombre de pixels de l'image au total. Lorsque la rupture était mixte, cela nous a permis d'estimer un pourcentage de rupture adhésive et cohésive du joint de colle. Un pourcentage moyen a été calculé sur 3 éprouvettes de chaque lot (tableau 4). La marge d'erreur du procédé est estimée à +/- 5%. Le pourcentage indiqué exprime le mode de rupture le plus important. Globalement, la rupture adhésive du joint de colle est prédominante. Seule la Loctite® 350 présente un pourcentage moyen de rupture cohésive plus élevé.

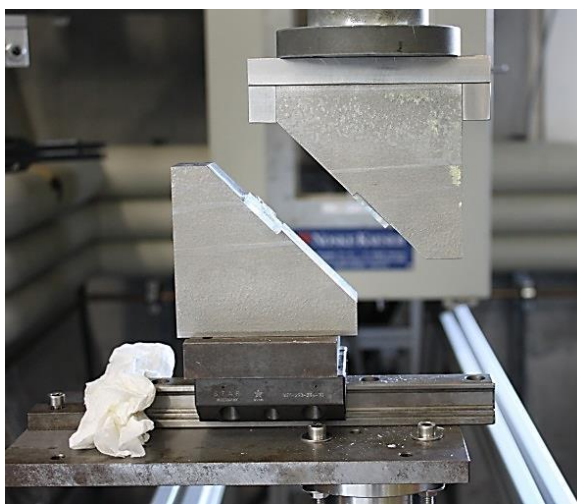
| Adhésifs | Rupture cohésive du substrat | Mode de rupture du joint de colle | Pourcentage moyen |
|----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Hxtal® Nyl-1 | Oui | Adhésive | 100% |
| Conloc® 665 | Oui | Mixte | Adhésive: 76.5 % |
| Loctite® 350 | Oui | Mixte | Cohésive: 84.6% |
| NOA® 61 | Oui | Adhésive | 100% |
| Verifix® LV740 | Oui | Mixte | Adhésive: 81.4 % |

Tableau 4 : Mode de rupture des éprouvettes et évaluation d'un pourcentage moyen de rupture, ©HECR

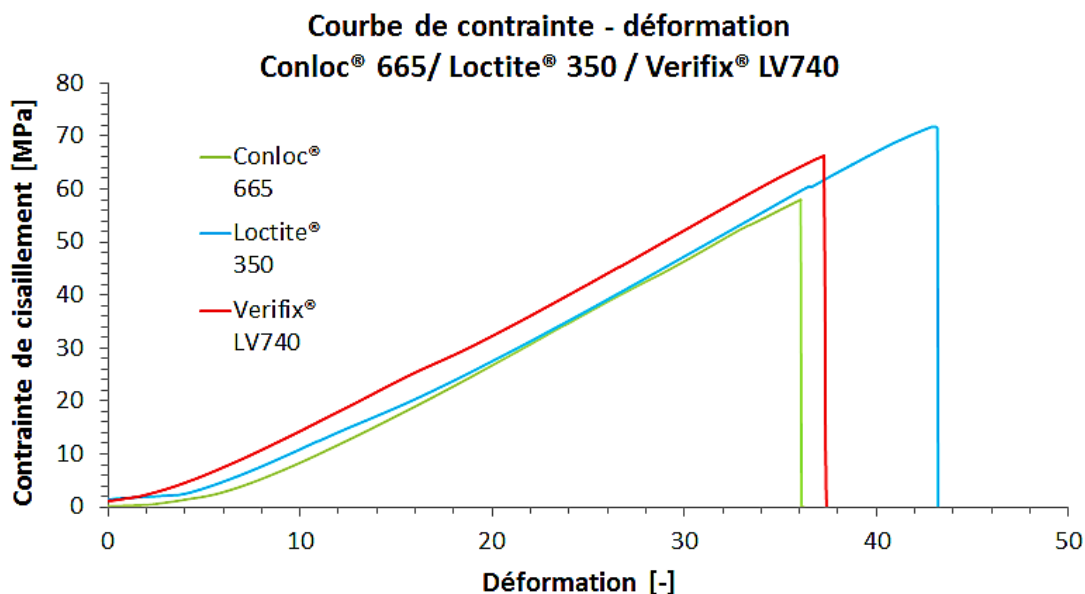
4.2.3 Comportements des adhésifs à la rupture

Les essais de résistance ont permis de mettre en évidence deux comportements distincts des adhésifs. Sous contrainte de cisaillement, les adhésifs Conloc® 665, Loctite® 350 et Verifix® LV740 se déforment puis, lorsque la limite de résistance admissible est dépassée, l'adhésif se rompt de manière brutale (ill.38 et graphique 1), sans signes précurseurs. Ce comportement est caractéristique d'une rupture fragile, qui n'admet pas ou peu de déformation plastique avant rupture. Dès lors que la fissure est amorcée, elle se propage rapidement sans augmentation de la contrainte appliquée¹³⁹.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES



Ill. 38 : Dispositif après rupture fragile de l'éprouvette, ©HECR



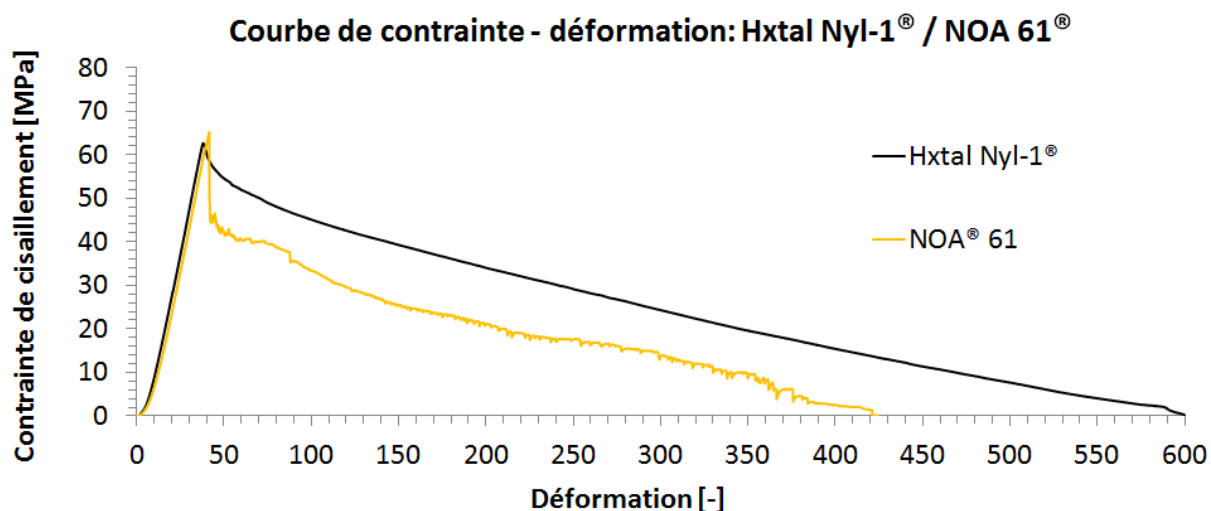
Graphique 1 : Courbe de contrainte – déformation de la Conloc®665, Loctite®350 et Verifix®LV740. Après la limite de résistance à la déformation, les éprouvettes se rompent d'un coup net. ©HECR

¹³⁹ Fleury et Mouterde, 2010, p. 92

Au contraire, La Hxtal® Nyl-1 et la NOA® 61 se déforment jusqu'à atteindre leur limite admissible de résistance au cisaillement. Après cette limite, les deux adhésifs conservent une résistance qui décroît au fur et à mesure que la charge de cisaillement progresse (graphique 2). Dans la pratique, cela se manifeste par la continuité de la délamination des deux faces jusqu'à atteindre une résistance nulle (ill.39). Afin de vérifier que les deux faces étaient toujours encollées après cette limite, nous avons réitérés les essais. Après avoir stoppé l'essai après le point de rupture, nous avons constaté que les deux faces étaient toujours solidaires. Ce comportement est caractéristique d'une rupture lente qui admet des déformations importantes, appelée rupture ductile. Lorsqu'il y a rupture ductile, la fissure amorcée dans le joint de colle, résiste à la propagation sauf si la contrainte appliquée est augmentée¹⁴⁰.



Ill. 39 : Dispositif après rupture ductile de l'éprouvette. On note que les deux plaquettes de verres ont été délaminiées sur environ 2 cm avant rupture, ©HECR

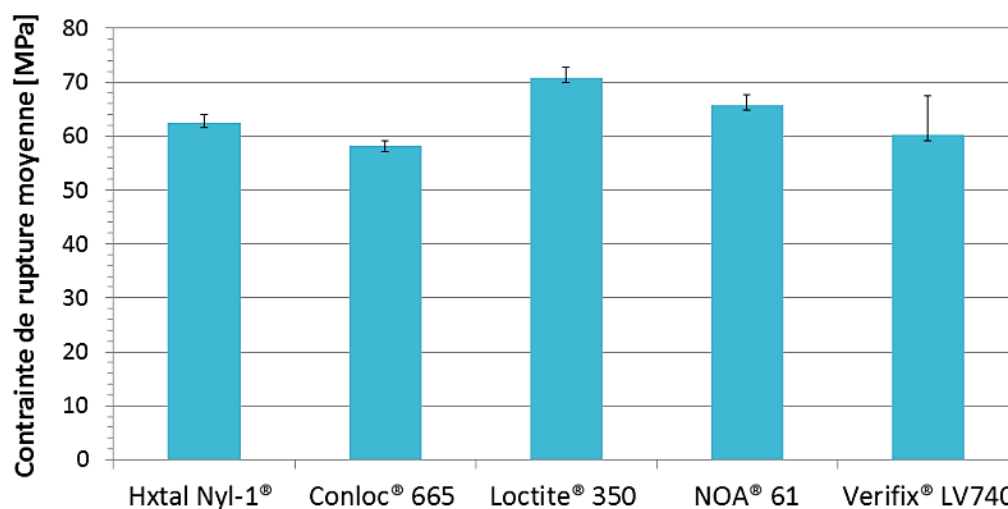


Graphique 2 : Courbe de contrainte – déformation de la Hxtal® Nyl-1 et de la NOA®61. Les adhésifs conservent une résistance même après le point de rupture. ©HECR

¹⁴⁰ Fleury et Mouterde, 2010, p.92.

4.4 Synthèse des caractéristiques des différents adhésifs

Les valeurs moyennes des contraintes à la rupture des adhésifs photopolymérisables testés dans cette étude sont globalement proches de celle de la résine époxyde de référence, Hxtal® Nyl-1. Les adhésifs photopolymérisables offrent une résistance au cisaillement élevée qui tend à indiquer qu'ils sont en mesure d'assurer la fiabilité mécanique d'un collage structural. Néanmoins, la rupture cohésive du substrat dans tous les cas de figure, démontre qu'avant vieillissement, la résistance au cisaillement des collages est plus importante que celle du verre et est susceptible d'engendrer de nouvelles dégradations structurelles.



Graphique 3 : Contraintes à la rupture moyennes et leurs écarts type (barres d'erreur) des 4 adhésifs photopolymérisables polymérisés durant 10 minutes et de la Hxtal® Nyl-1. ©HECR

- Hxtal® Nyl-1

L'adhésif présente une résistance au cisaillement de 62.6 MPa. En ce qui concerne les dégradations structurelles du verre, la Hxtal® Nyl-1 présente à la fois la fragmentation la plus élevée et la fissuration la plus faible en comparaison avec les autres adhésifs testés. De nombreux micro-éclats de verre ont été engendrés par la rupture des éprouvettes dont la taille restreinte écarte toute possibilité de les remonter. La rupture complètement adhésive du joint de colle est intéressante du point de vue de la réversibilité car les résidus d'adhésifs à éliminer après rupture, sont localisés sur une seule face rompue. L'adhésif présente une faible dispersion des résultats (graphique 3) qui tend à indiquer une bonne fiabilité. La rupture ductile de l'adhésif présente une rupture lente qui minimise l'onde de choc lors de la rupture. En revanche, la conservation de la résistance de l'adhésif après rupture engendre une persistance des tensions sur le verre, non-souhaitable.

- Conloc® 665

L'adhésif présente la plus faible résistance au cisaillement de 58.2 MPa (graphique 3), qui reste cependant suffisante pour provoquer la rupture cohésive du substrat. Les dégradations structurelles

du verre sont les moins importantes au regard des autres adhésifs testés. La rupture adhésive prédominante (76,5%) est intéressante du point de vue de la réversibilité. L'adhésif présente la plus faible dispersion des points expérimentaux en comparaison avec les 3 autres adhésifs, avec un écart type de 0.9 (graphique 3, p.54). Son comportement à la rupture paraît ainsi très fiable.

- Loctite® 350

Sa résistance au cisaillement de 70.9 MPa est la plus élevée des 4 adhésifs testés (graphique 3, p.54). De ce fait, l'ensemble des dégradations structurales du verre sont les plus importantes en comparaison avec les autres adhésifs testés. Le pourcentage prédominant de rupture cohésive (84,6%) démontre que les forces qui s'opèrent entre l'adhésif et le verre sont élevées et présentent un inconvénient du point de vue de la réversibilité. De plus, l'onde de choc lors de la rupture est particulièrement importante ce qui engendre la perte de nombreux fragments. Sa force de collage paraît, à priori, trop importante pour le collage du verre en conservation-restauration.

- NOA® 61

L'adhésif présente une résistance au cisaillement de 65.8 MPa, un peu plus importante que celle de la Hxtal® Nyl-1. Le verre s'est fracturé de manière importante et de nombreux éclats très fins, difficilement remontables, ont été engendrés par la contrainte. La rupture est complètement adhésive mais les résidus sont présents sur les deux faces rompues en des lieux distincts. Le film de colle après rupture est complètement désagrégé et son adhérence au verre est très faible, ce qui facilite son retrait. La faible dispersion des résultats tend également à indiquer que l'adhésif est fiable. Comme la Hxtal® Nyl-1, l'adhésif présente une rupture ductile.

- Verifix® LV740

Sa résistance au cisaillement de 60.2 MPa est très proche de celle de la Hxtal® Nyl-1. La fragmentation du verre est très importante et les sollicitations mécaniques ont engendré de nombreux éclats très fins qui ne pourraient être remontés. Du point de vue de la réversibilité, la rupture adhésive prédominante (81,4%) est intéressante. L'adhésif présente la plus importante dispersion des résultats qui pourrait provenir d'un manque de fiabilité ou d'un problème lors de la préparation de la plaquette (graphique 3, p.54). Ces hypothèses seront investiguées dans la seconde étape des essais de résistance.

5. Etape II : Influence de la dose d'UV sur les performances mécaniques des adhésifs

Les résultats de l'étape I ont démontré que les adhésifs photopolymérisables pouvaient répondre à la problématique du collage structural du verre lorsque les fragments peuvent difficilement être

maintenus de manière temporaire. Leur résistance au cisaillement est proche de celle de la Hxtal® Nyl-1 avec une polymérisation dans un temps restreint de 10 minutes.

La seconde partie notre l'étude technico-scientifique avait pour objectif de s'intéresser à la rapidité de prise des adhésifs photopolymérisables au regard du risque de la photo-oxydation des décolorants du verre. Afin de minimiser ce risque, l'irradiation UV doit être restreinte. En ce sens, un adhésif dont la photopolymérisation est rapide sera plus adapté à la problématique du collage du verre en conservation-restauration. D'autre part, un taux de conversion plus faible réduit les performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables et peut de ce fait, minimiser les contraintes qui s'opèrent sur le substrat en verre. Nous avons choisi de tester l'adhérence des adhésifs selon deux doses d'UV réduites.

5.1 Préparation des éprouvettes

A l'exception de la photopolymérisation des adhésifs, la préparation des éprouvettes a été réalisée selon le même protocole que lors de l'étape 1.

5.1.1 Choix de la durée d'exposition

Nous avons réalisé des pré-tests dans l'objectif de déterminer le temps minimal admissible pour que les collages offrent une résistance jugée comme suffisante. Pour se faire, nous avons découpé des plaquettes de verre employées pour les essais en lamelles de 50 mm x 25 mm x 3 mm (Llh). Après dégraissage du verre à l'aide d'acétone, un film d'adhésif a été appliqué sur 20 mm de longueur de la lamelle inférieure avec la barre de Mayer. La lamelle supérieure a ensuite été déposée au-dessus de la lamelle inférieure sur la zone recouverte d'adhésif. Les assemblages ont été polymérisés sous rayonnement UV à une intensité de 45mW/cm² réceptionnée par le film de colle, durant 2 secondes, 3 secondes et 5 secondes. Après encollage, nous avons tenté de séparer les deux lamelles en appliquant des contraintes de cisaillement et de pelage sur l'assemblage à la force de nos mains. Certains joints de colle polymérisés en 2 secondes présentaient une polymérisation inachevée qui se manifestait par la possibilité de décaler légèrement les deux lamelles. Les assemblages polymérisés en 3 secondes et 5 secondes semblaient correctement polymérisés. Nous avons opté pour une première durée d'exposition à 5 secondes. En ce qui concerne le second temps d'irradiation, la marge entre 5 secondes et 10 minutes étant grande, il était difficile d'effectuer un choix. En accord avec nos rapporteurs scientifiques, nous avons jugé que 30 secondes d'irradiation était un bon compromis et restituait bien une durée d'exposition moyenne qui serait employée pour des adhésifs photopolymérisables à voie radicalaire. Après encollage des plaquettes de verre, les assemblages ont été mesurés afin d'en déduire l'épaisseur du joint de colle. Selon nos calculs et après vérification sous loupe binoculaire, tous les films de colle mesuraient entre 20 et 30 µm. (cf. annexe 6, p.93, ill.71-ill.74).

5.1.2 Découpe des plaquettes

La découpe a été effectuée de la même manière que lors de l'étape I, une semaine après le collage des plaquettes, par Monsieur Eric Vassalli, mécanicien de précision à l'atelier de l'Institut des matériaux de l'EPFL. Les éprouvettes obtenues sont présentées en annexe 5, p.89-92, ill.60-67.

5.2. Présentation des résultats

Chaque adhésif est représenté par au moins 4 éprouvettes (planche 2, p.58).

5.2.1 Forces à la rupture moyennes et contrainte à la rupture moyennes

Les valeurs moyennes expérimentales des forces à la rupture, des contraintes à la rupture et leurs écarts types – entre parenthèse - sont regroupées ci-dessous (tableau 5). Les résultats sont présentés en employant les valeurs expérimentales de la première étape en tant que références (en gris dans le tableau). De manière globale, la réduction de la durée d'exposition aux UV a pour conséquence une diminution de la résistance au cisaillement des adhésifs. Toutefois, les valeurs mesurées démontrent que l'affaiblissement des performances mécaniques est relativement peu conséquent en considérant que la durée d'exposition aux UV a été divisée de 120 fois entre 10 minutes et 5 secondes. Les adhésifs Verifix® LV740 et Loctite® 350 sont les moins affectés par la diminution de la durée d'exposition aux UV tandis que les performances mécaniques de la NOA® 61 sont réduites de moitié entre une polymérisation durant 10 minutes et 5 secondes. A l'exception de la Verifix® LV740, les différences entre les contraintes à la rupture moyenne des adhésifs polymérisés en 5 secondes ou 30 secondes sont faibles. A nouveau, les faibles écarts types calculés font part d'une faible dispersion des points expérimentaux qui rend la comparaison fiable.

| Adhésifs | Durée d'exposition aux UV à 45mW/cm ² | Force à la rupture moyenne (kN) | Contrainte à la rupture moyenne (MPa) |
|----------------|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| Conloc® 665 | 10 minutes | 51.5 (0.8) | 58.2 (0.9) |
| | 30 secondes | 42.2 (0.4) | 47.8 (0.5) |
| | 5 secondes | 39.8 (0.6) | 45 (0.7) |
| Loctite® 350 | 10 minutes | 62.7 (1.7) | 70.9 (1.9) |
| | 30 secondes | 56.5 (2.3) | 64.0 (2.6) |
| | 5 secondes | 55.7 (2.4) | 63.0 (2.7) |
| NOA®61 | 10 minutes | 58.2 (1.6) | 65.8 (1.9) |
| | 30 secondes | 30.5 (2.1) | 34.5 (2.4) |
| | 5 secondes | 27.8 (1) | 31.5 (1.2) |
| Verifix® LV740 | 10 minutes | 53.2 (6.5) | 60.2 (7.3) |
| | 30 secondes | 51.7 (0.9) | 58.5 (1) |
| | 5 secondes | 46.2 (1) | 52.2 (1.1) |

Tableau 5 : Valeurs expérimentales obtenues lors des essais de résistance au cisaillement, ©HECR

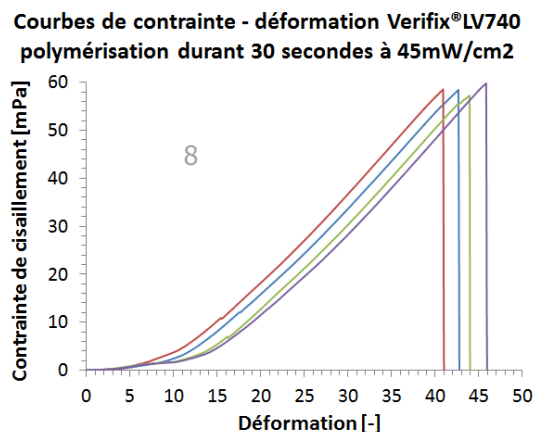
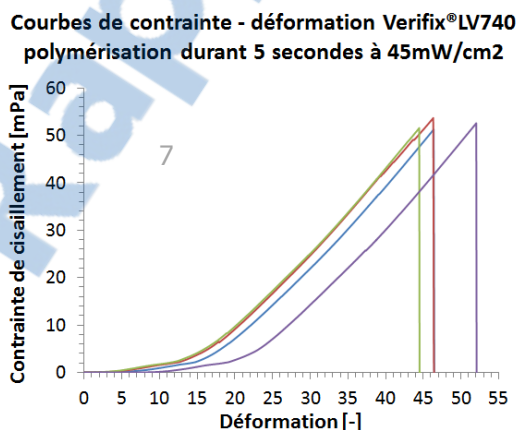
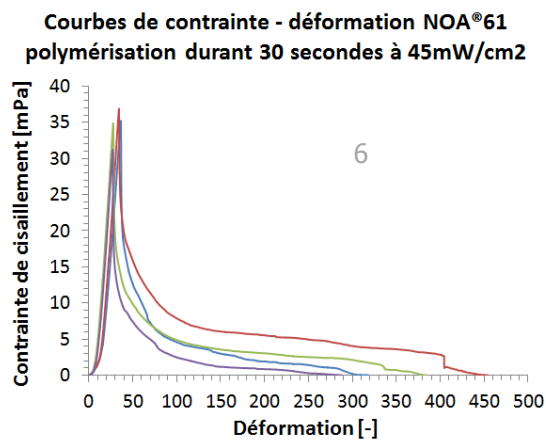
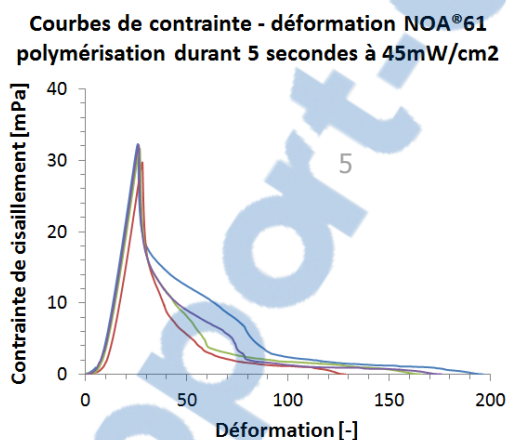
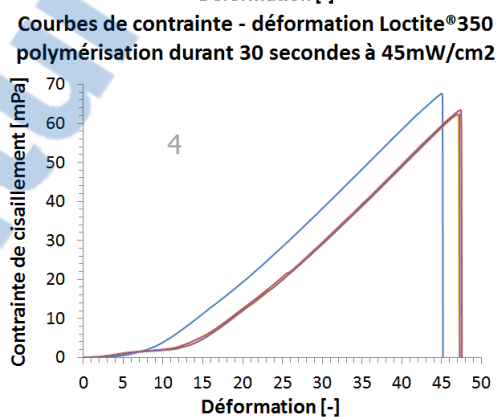
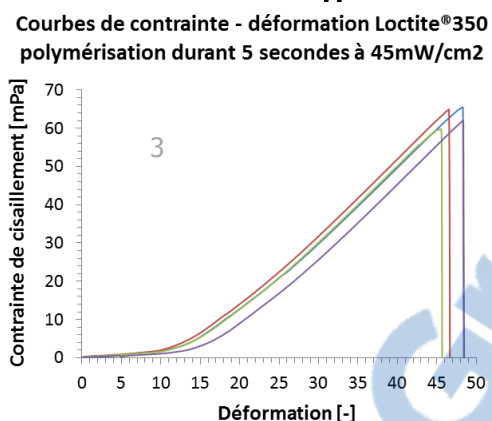
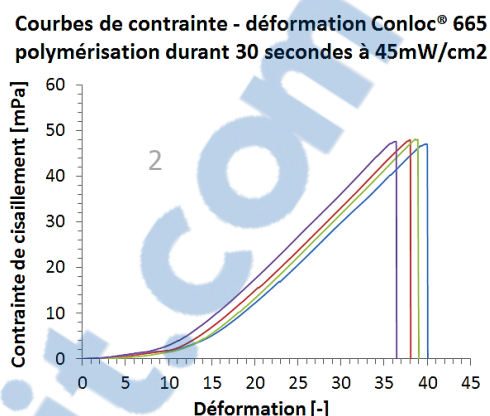
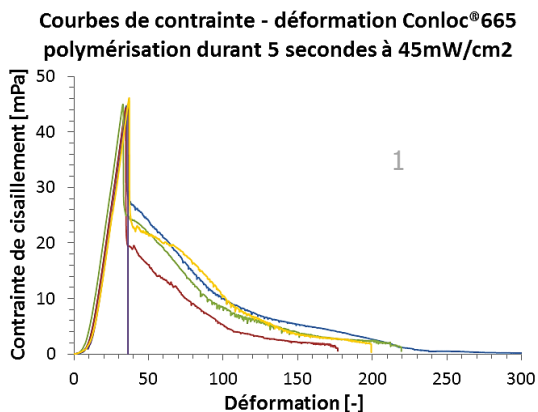


Planche 2 : Graphiques de contrainte – déformation des 4 adhésifs photopolymérisables, polymérisation durant 5 et 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR

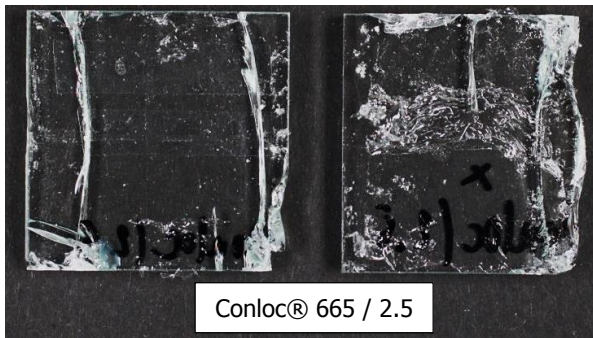
5.2.2 Modes de rupture

A nouveau, dans tous les cas, la rupture est cohésive du substrat mais les dégradations structurelles du verre sont, de manière globale, minimisées (ill.40 à 47, p.60 et tableau 6). Cela se manifeste dans tous les cas par un pourcentage moyen de lacunes plus faible, vraisemblablement lié à une onde de choc lors de la rupture moins importante que lors des premiers essais. Une tendance se dégage dans la réduction du nombre de fissures engendrées au fur et à mesure que la durée d'exposition aux UV diminue. L'adhésif Loctite® 350 fait office d'exception dans ces commentaires. Le nombre de fragments moyen et le nombre de fissures moyen sont toujours très conséquents quelle que soit la durée d'exposition aux UV de l'adhésif.

| Adhésifs | Durée d'exposition aux UV à 45mW/cm ² | Nombre de fragments moyen | Nombre de fissures moyen | Pourcentage moyen de lacunes |
|-------------------|--|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Conloc® 665 | 10 minutes | 4.2 | 11.8 | 7% |
| | 30 secondes | 3.8 | 6 | 2% |
| | 5 secondes | 4.8 | 2.2 | 6% |
| Loctite® 350 | 10 minutes | 8.2 | >20 | 28% |
| | 30 secondes | 12 | >20 | 16% |
| | 5 secondes | 7.5 | >20 | 11% |
| NOA® 61 | 10 minutes | 7.4 | 10.8 | 16% |
| | 30 secondes | 6 | 4 | 4% |
| | 5 secondes | 6.8 | 3.5 | 3% |
| Verifix® LV740 | 10 minutes | 9.3 | 11.7 | 15% |
| | 30 secondes | 8.8 | 18.5 | 9% |
| | 5 secondes | 5.5 | 15.3 | 5% |

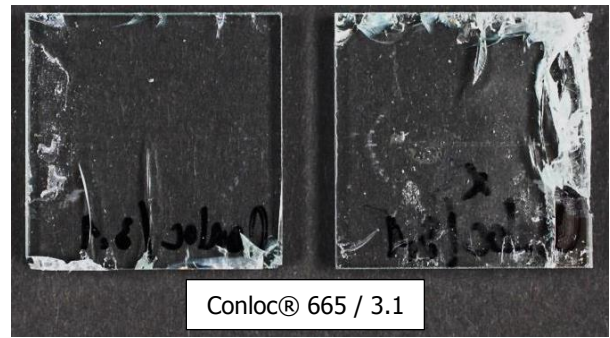
Tableau 6 : Evaluation des dégradations structurelles du verre en fonction de la dose totale d'UV des adhésifs photopolymérisables, ©HECR

En ce qui concerne les modes de rupture des joints de colle, les résultats ont été calculés sur 3 éprouvettes de chaque lot et sont présentés ci-dessous (tableau 7, p.61). De manière globale, les modes de rupture des joints de colle sont similaires à ceux observés lors des premiers essais de cisaillement. La réduction de la durée d'exposition aux UV de l'adhésif Conloc® 665 a pour effet de modifier la rupture adhésive de manière prédominante en rupture complètement adhésive. On note également que le pourcentage de rupture adhésive de la Verifix® LV740 a tendance à diminuer au fur et à mesure que la durée d'exposition aux UV est réduite.



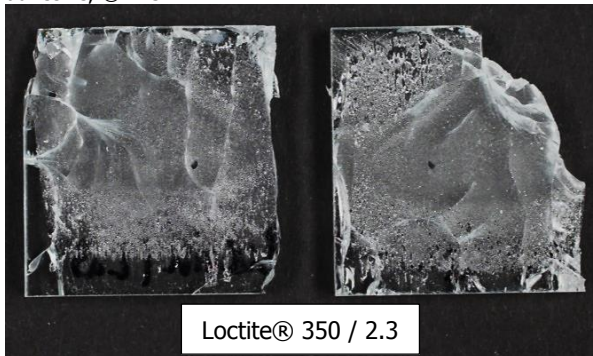
Conloc® 665 / 2.5

Ill. 40 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665/2.5 durant 5 secondes. On décompte 5 fragments, 5 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR



Conloc® 665 / 3.1

Ill. 41 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665/3.1 durant 30 secondes. Les dégradations structurelles sont minimisées avec 3 fragments, 8 fissures et env. 2% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR



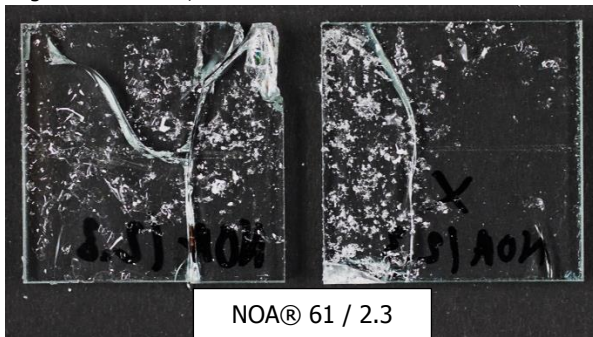
Loctite® 350 / 2.3

Ill. 42 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350/2.3 durant 5 secondes. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 7 fragments retrouvés et env. 5% de lacunes au final. Rupture largement cohésive, ©HECR



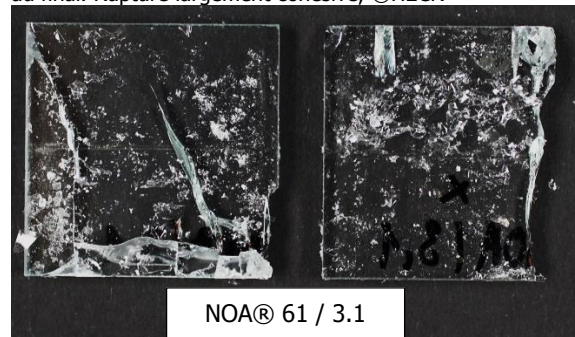
Loctite® 350/3.3

Ill. 43 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350/3.3 durant 30 secondes. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 15 fragments retrouvés et env. 20% de lacunes au final. Rupture largement cohésive, ©HECR



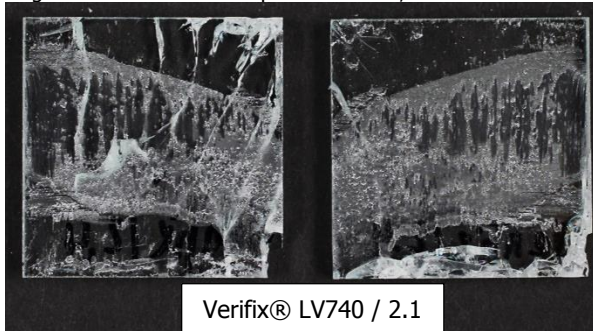
NOA® 61 / 2.3

Ill. 44 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61/2.3 durant 5 secondes. On décompte 4 fragments et 3 fissures. Rupture adhésive, ©HECR



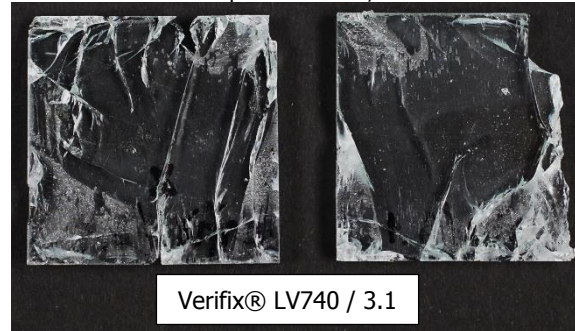
NOA® 61 / 3.1

Ill. 45 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61/3.1. On décompte 7 fragments, 7 fissures et env.5% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR



Verifix® LV740 / 2.1

Ill. 46 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740/2.1 durant 5 secondes. On décompte 4 fragments, 20 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture à prédominance adhésive, ©HECR



Verifix® LV740 / 3.1

Ill. 47 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740/3.1 durant 30 secondes. On décompte 8 fragments, 20 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture largement adhésive, ©HECR



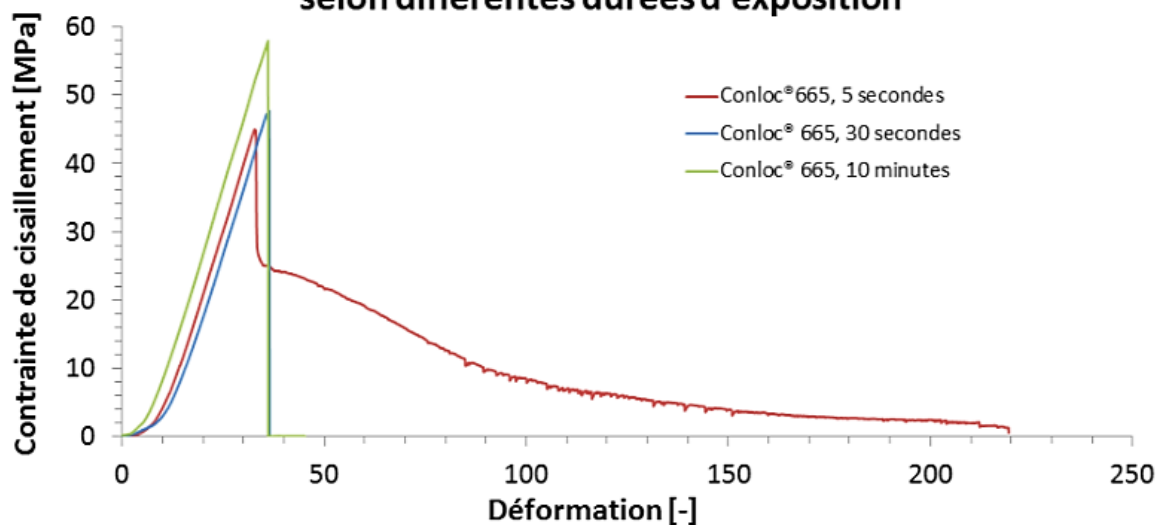
| Adhésifs | Durée d'exposition aux UV à 45mW/cm ² | Rupture cohésive du substrat | Mode de rupture du joint de colle | Pourcentage moyen de rupture |
|----------------|--|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Conloc® 665 | 10 minutes | Oui | Mixte | Adhésive : 76.5% |
| | 30 secondes | Oui | Adhésive | 100% |
| | 5 secondes | Oui | Adhésive | 100% |
| Loctite® 350 | 10 minutes | Oui | Mixte | Cohésive : 76.5% |
| | 30 secondes | Oui | Mixte | Cohésive: 82.6% |
| | 5 secondes | Oui | Mixte | Cohésive : 77.9% |
| NOA® 61 | 10 minutes | Oui | Adhésive | 100% |
| | 30 secondes | Oui | Adhésive | 100% |
| | 5 secondes | Oui | Adhésive | 100% |
| Verifix® LV740 | 10 minutes | Oui | Mixte | Adhésive : 81.4% |
| | 30 secondes | Oui | Mixte | Adhésive: 76.5 % |
| | 5 secondes | Oui | Mixte | Adhésive : 58.3% |

Tableau 7 : Mode de rupture des éprouvettes et évaluation d'un pourcentage moyen de rupture, ©HECR

5.2.3 Comportement à la rupture

Le comportement à la rupture des adhésifs est similaire à celui observé lors de la première étape des essais à l'exception de la Conloc®665, polymérisée durant 5 secondes. Sur les 5 éprouvettes testées, 4 d'entre elles démontrent un comportement ductile (planche 2, graphique 1, p.58) et non fragile comme c'est le cas pour les éprouvettes polymérisées durant 30 secondes et 10 minutes (graphique 4).

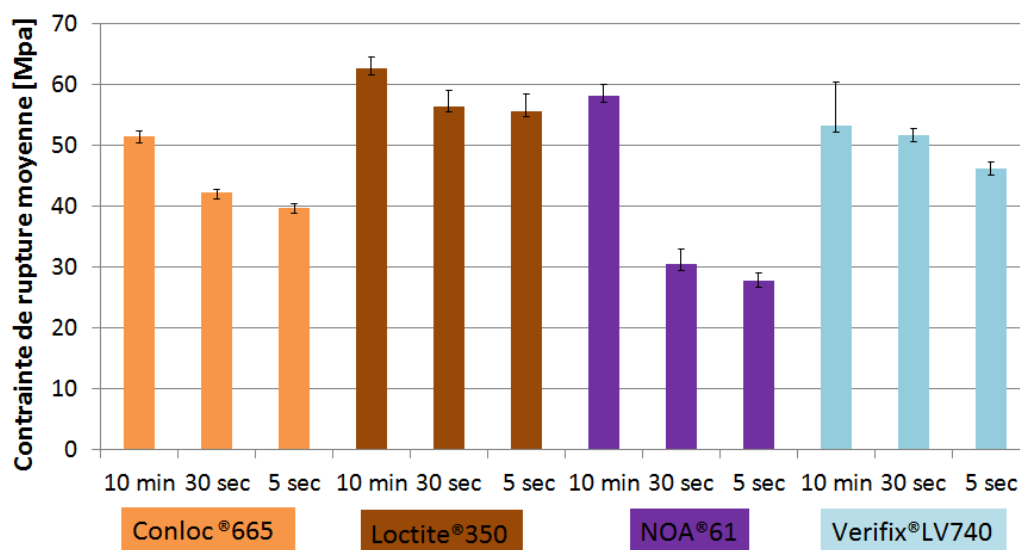
Courbe de contrainte - déformation Conloc® 665 selon différentes durées d'exposition



Graphique 4 : Rupture ductile de la Conloc® 665 polymérisée durant 5 secondes et ruptures fragiles lorsqu'elle est polymérisée durant 30 secondes et 10 minutes ©HECR.

5.3 Synthèse des caractéristiques des différents adhésifs

Les résultats des essais de résistance confirment que la réduction de la dose d'UV a pour conséquence une diminution des performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables (graphique 5). Cela va de pair avec la minimisation des dégradations structurelles du verre sans pour autant empêcher la rupture cohésive du substrat. Néanmoins, à l'exception de la NOA® 61, la résistance des adhésifs est globalement peu affectée par la diminution de l'exposition aux UV (graphique 5). En seulement 5 secondes sous irradiation UV à une intensité de $45\text{mW}/\text{cm}^2$, les adhésifs présentent des résistances au cisaillement élevées qui prouve que leur prise est très rapide. Cela représente un avantage pour la conservation-restauration afin de limiter l'impact du rayonnement UV sur le verre. Les essais de résistance ont également permis de mettre en évidence que la différence de résistance des adhésifs polymérisés selon 5 secondes ou 30 secondes sous rayonnement UV est relativement faible, à l'exception de la Verifix® LV740. On en déduit de manière globale, que si la cinétique de polymérisation est extrêmement efficace durant les premières secondes d'irradiation, elle a tendance à ralentir par la suite. Pour atteindre les performances mécaniques finales de l'adhésif, une exposition aux UV prolongée est nécessaire.



Graphique 5 : Contraintes à la rupture moyennes et leurs écarts type (barres d'erreur) des 4 adhésifs photopolymérisables testés selon les trois durées d'exposition aux UV. ©HECR

- Conloc® 665

Polymérisé durant 5 secondes sous irradiation UV, l'adhésif présente une résistance au cisaillement de 45 MPa qui correspond à 77% de ses performances mécaniques finales. Après 30 secondes de polymérisation, sa résistance mécanique a augmenté de 5%. Si le degré de fragmentation ne varie que peu, le nombre de fissures et le pourcentage de lacunes sont considérablement diminués lorsque la durée d'exposition est restreinte. La rupture du joint de colle avec une prédominance adhésive lorsque l'adhésif est polymérisé durant 10 minutes, devient complètement adhésive lorsque

l'irradiation UV est diminuée et présente un avantage du point de vue de la réversibilité. Le faible écart type dans tous les cas confirme la fiabilité élevée de l'adhésif (graphique 5, p.62). La rupture ductile de l'adhésif polymérisé durant 5 secondes est vraisemblablement liée au taux de conversion partiel du polymère qui permet à l'adhésif de conserver une plus grande élasticité en raison d'une réticulation inaboutie.

- Loctite® 350

L'adhésif présente une réactivité élevée qui se manifeste par sa capacité, après 5 secondes sous irradiation UV, de posséder 88% de ses performances mécaniques correspondant au taux de conversion final du polymère (graphique 5, p.62). Néanmoins, sa conversion a tendance à stagner dès ce seuil dépassé. Après 30 secondes d'irradiation, l'adhésif n'offre qu'1 MPa de résistance supplémentaire en comparaison avec sa polymérisation durant 5 secondes. Les dégradations structurelles du verre sont toujours très importantes, avec notamment une moyenne de plus de 20 fissures sur les deux faces rompues. En outre, quelle que soit la durée d'exposition aux UV, la rupture du joint de colle est largement cohésive et présente un inconvénient du point de vue de la réversibilité.

- NOA® 61

Au regard des autres adhésifs testés, la NOA® 61 présente une sensibilité plus importante à la dose totale d'UV employée. Polymérisé durant 5 secondes, l'adhésif ne dispose que de 48% de ses performances mécaniques résultantes de 10 minutes d'exposition aux UV (graphique 5, p.62). Bien que la nature chimique de la fonction thiol-ène soit moins réactive que la fonction acrylate, cela n'explique que partiellement cette réactivité restreinte au regard des autres adhésifs testés. Nous en concluons que cette sensibilité serait avant tout liée à la nature du photoamorceur employé dans la formulation de l'adhésif. La réduction des performances mécaniques a engendré une diminution des dégradations structurelles du verre, surtout en ce qui concerne le nombre de fissures et le pourcentage de lacunes. Quelle que soit la durée d'exposition aux UV, la rupture adhésive du joint de colle est intéressante pour la conservation-restauration.

- Verifix® LV740

L'adhésif démontre une réactivité très élevée. Polymérisé durant 5 secondes, sa résistance au cisaillement équivaut à 86% de ses performances mécaniques finales (graphique 5, p.62). Après 30 secondes sous rayonnement UV, sa résistance a atteint 96% de ses caractéristiques finales. Si la réduction de la durée d'exposition aux UV semble minimiser la fragmentation du verre, le nombre de fissures engendrées reste important dans tous les cas. La rupture à prédominance adhésive, quelle que soit le taux de conversion du polymère, est intéressante du point de vue de la réversibilité. Les faibles écarts type compris entre 1 et 1.1 lors de la seconde étape des essais permettent de contraster

les premiers résultats avec un écart type calculé à 7.3 et d'écarter l'hypothèse que l'adhésif est moins fiable. Cela indique qu'un problème est vraisemblablement apparu lors de la préparation de la plaquette encollée durant la première étape.

V. SYNTHÈSE

L'étude technico-scientifique présentée dans ce travail avait pour objectif principal de caractériser la résistance mécanique de 4 adhésifs photopolymérisables à voie radicalaire employés pour la conservation-restauration du verre. Les résultats des essais de résistance au cisaillement en compression ont démontré que ces adhésifs présentaient une adhérence élevée, comparable à celle de la résine époxyde de référence Hxtal® Nyl-1. Ces adhésifs peuvent de ce fait, assurer la fiabilité d'un collage structural du verre lorsque l'assemblage est soumis à d'importantes contraintes de cisaillement. Néanmoins, la rupture cohésive du verre dans tous les cas contraste ce bilan. La rupture du substrat étant inévitable, nous avons souhaité mettre en évidence le degré d'importance des dégradations structurelles du verre. La quantification de la fragmentation, de la fissuration et des lacunes nous a permis de démontrer que l'adhérence plus faible des collages mis en œuvre avec l'adhésif Conloc® 665 permettait de minimiser les dégradations structurelles du verre au regard des autres adhésifs investigués dans cette étude. Au contraire, les assemblages réalisés avec l'adhésif Loctite® 350 ont engendré des dégradations structurelles du verre très importantes avec notamment l'apparition de plus de 20 fissures sur les deux faces rompues des éprouvettes. La première partie de notre étude a également permis de distinguer deux comportements à la rupture distincts des adhésifs examinés dans ce travail. La rupture fragile des adhésifs Conloc® 665, Loctite® 350 et Verifix® LV740 engendre un choc brutal dès lors que la limite admissible de résistance au cisaillement de l'adhésif est dépassée. La rupture ductile des adhésifs Hxtal® Nyl-1 et NOA 61® permet de minimiser l'onde de choc lors de la rupture mais encourage la poursuite des dégradations structurelles du verre, non souhaitable. Nous n'avons malheureusement pas réussi à atteindre le Dr. Norman Tennent, à l'origine de la fabrication de l'adhésif Hxtal® Nyl-1 pour la conservation, afin de savoir si cette caractéristique avait été volontairement recherchée. Ce comportement ductile témoigne de la viscoélasticité des adhésifs Hxtal Nyl-1 et NOA 61 plus élevée que celle des adhésifs Conloc® 665, Loctite® 350 et Verifix® LV740. Le verre est un matériau isotrope¹⁴¹ et fragile qui n'accepte que peu de déformations avant rupture. De ce fait, il nous semble que les propriétés élastiques de tous les adhésifs examinés dans ce travail sont suffisantes pour répondre aux faibles variations dimensionnelles du verre au court du temps.

La seconde partie notre étude technico-scientifique avait pour objectif de s'intéresser à la rapidité de prise des adhésifs photopolymérisables au regard du risque de la photo-oxydation des décolorants du

¹⁴¹ Qui se comporte de la même manière dans les trois directions de l'espace.

verre. Le but était d'identifier les adhésifs dont la cinétique de polymérisation était rapide afin de limiter l'impact du rayonnement UV sur le substrat en verre. Cette étape a permis de mettre en évidence plusieurs aspects.

Les adhésifs photopolymérisables examinés dans cette étude comportent des réactivités distinctes. La Loctite® 350 et la Verifix® LV740 présentent un taux de conversion extrêmement rapide qui se manifeste par une résistance mécanique au cisaillement après 5 secondes d'irradiation à une intensité de 45mW/cm², évaluée à plus de 84% de la résistance finale des adhésifs. L'adhésif Verifix® LV740 comporte pour avantage supplémentaire d'atteindre, en seulement 30 secondes, une résistance qui correspond à 96% de celle mesurée après 10 minutes de polymérisation. En comparaison, l'adhésif Conloc® 665 est un peu moins réactif avec une résistance au cisaillement après 5 secondes de polymérisation estimée à 77% de ses performances mécaniques finales. Tous les trois présentent l'avantage d'atteindre rapidement des performances mécaniques importantes tout en limitant leur durée d'exposition aux UV et de ce fait, l'occurrence d'une dégradation photochimique du verre. La NOA® 61 est l'adhésif la plus affectée par la diminution de la durée d'exposition aux UV. Ses performances mécaniques après 5 secondes d'irradiation UV à une intensité de 45mW/cm² correspondent à 44% de sa résistance mécanique finale.

Au regard de la comparaison des 4 adhésifs photopolymérisables réalisées dans le cadre de cette étude, certaines tendances se sont dégagées. L'adhésif Conloc® 665 nous paraît être le plus intéressant pour le collage structural du verre en conservation-restauration et ce pour les raisons suivantes. Les tests de vieillissements à la lumière, procédés par Nienke Besijn en 2011, ont évalué que sa stabilité physico-chimique dans le temps était comparable à celle de la Hxtal® Nyl-1, soit d'environ 100 ans dans des conditions thermo-hygrométriques adaptées. Son application est aisée et permet d'obtenir une excellente qualité de joint de colle avec peu de bulles d'air présentes. A priori, le joint de colle présente de bonnes propriétés optiques. L'adhésif offre une résistance au cisaillement très satisfaisante tout en permettant de réduire les dégradations structurales du verre en comparaison avec les autres adhésifs investigués dans ce travail, dont l'adhésif de référence Hxtal® Nyl-1. La rupture du joint de colle à large prédominance adhésive permet de mieux répondre au principe de réversibilité de l'intervention. Sa fiabilité mécanique est élevée quelle que soit la dose d'UV réceptionnée. La réactivité de l'adhésif est importante et permet ainsi de pouvoir limiter l'exposition de l'objet au rayonnement UV lors de la polymérisation.

La haute efficacité de l'adhésif Verifix® LV740 le rend particulièrement intéressant pour des applications qui nécessitent de minimiser le plus possible l'exposition du verre au rayonnement UV. Selon l'étude d'Anita Wanner, il présente également une excellente stabilité physico-chimique sur le long terme. La faible viscosité de l'adhésif permet de réaliser des joints de colle de très bonnes qualités. La Verifix® LV740 offre une très résistance mécanique au cisaillement un peu inférieure à

celle de la Hxtal® Nyl-1, avec une rupture du joint de colle adhésive de manière prédominante, intéressant du point de vue de la réversibilité. Ce bilan est néanmoins contrasté au regard de l'importance des dégradations structurelles du verre après rupture de l'assemblage.

La viscoélasticité importante de la NOA® 61 offre un intérêt lorsque l'adhésif doit subir des contraintes mécaniques élevées sur l'extrémité du joint de colle¹⁴². L'adhésif offre des performances mécaniques légèrement supérieures à celle de la Hxtal® Nyl-1 avec une rupture complètement adhésive et une faible adhérence au verre après rupture qui permet de faciliter le retrait de la colle. La dégradation structurelle du verre est jugée comme étant moyenne en comparaison avec les autres adhésifs examinés dans cette étude. Néanmoins, plusieurs inconvénients nous poussent à l'évaluer comme étant moins intéressante pour le collage du verre. D'une part, on note que l'adhésif a tendance à former de nombreuses bulles d'air qui sont préjudiciables à la fois à la résistance mécanique du collage et à son aspect esthétique. Ces bulles d'air perdurent même après dégazage de l'adhésif. Le rendement de l'adhésif est plus faible que les autres adhésifs investigués dans cette étude. Cela a pour conséquence d'accroître l'exposition aux UV de l'objet si l'on souhaite atteindre les performances mécaniques finales de l'adhésif. Par ailleurs, si sa stabilité physico-chimique a été jugée comme étant excellente par Eva Sander-Conwell et Katharina Schmidt-Ott en 1992, de nouveaux tests de vieillissement normalisés en laboratoire seraient nécessaires aujourd'hui. La composition de l'adhésif a pu évoluer depuis et de ce fait, sa stabilité physico-chimique également. En revanche, on note que l'on pourrait tirer parti de son efficacité réduite pour diminuer sa résistance mécanique et les contraintes qui s'opèrent sur le verre. Cela demanderait d'investiguer les conséquences d'une conversion partielle de l'adhésif sur sa stabilité physico-chimique dans le temps. Sa faible sensibilité à l'oxygène est intéressante pour réaliser des comblements transparents.

La Loctite® 350 nous paraît être l'adhésif le moins susceptible de répondre aux impératifs de la conservation-restauration. Sa résistance mécanique très élevée engendre dans tous les cas, des dégradations structurelles du verre très importantes et une onde de choc conséquente lors de la rupture qui conduit à la perte de certains fragments. Par ailleurs, la rupture cohésive du joint de colle entraîne une difficulté supplémentaire quant au retrait de l'adhésif après rupture.

De manière générale, cette étude est marquée par une faible dispersion des résultats qui prouve une excellente reproductibilité du protocole de préparation des éprouvettes et des essais de résistance. Cette étude démontre néanmoins certaines limites. Dans un premier temps, les essais de résistance ont été conduits sur des éprouvettes de verre fraîchement encollées. De ce fait, les valeurs mesurées et les modes de rupture observés ne prennent pas en compte l'affaiblissement de la résistance

¹⁴² Bretton et Villoutreix, 2007, AM 3 560, p. 11

mécanique des joints de colle dans le temps. On s'attendrait à ce que cette résistance diminue en raison du vieillissement des adhésifs. De nouveaux essais de résistance devraient être menés sur des éprouvettes artificiellement vieilles afin de pouvoir tenir compte de cet aspect important. Par ailleurs, si l'essai de résistance au cisaillement a été sélectionné afin d'obtenir une comparaison fiable entre les différents adhésifs investigués dans cette étude, on note néanmoins plusieurs limites liés aux paramètres de cet essai. D'une part, le contact entre le métal du dispositif d'essai et le verre a vraisemblablement favorisé la rupture cohésive du verre. D'autre part, le cisaillement est le mode de travail privilégié pour un joint de colle car les contraintes sont réparties sur l'ensemble de la surface¹⁴³. De ce fait, les propriétés mécaniques des adhésifs examinés pourraient être considérablement diminuées dans un mode de sollicitation mécanique moins propice à la résistance du collage. Des essais de résistance à la traction et la flexion devraient être menés afin d'approfondir ce point. Enfin, l'absence de correction de compliance de la machine a malheureusement restreint le champ d'étude de ce travail.

VI. CONCLUSION

Le collage structural est une intervention qui confronte le conservateur-restauteur à la difficulté de répondre à l'ensemble des attentes de la conservation-restauration. Il existe notamment une contradiction perceptible entre l'assurance de la fiabilité mécanique du collage dans le temps, et les principes d'innocuité et de réversibilité de l'intervention. Les adhésifs formulés afin de répondre à des sollicitations importantes sont conçus pour réaliser un collage permanent et dont la résistance est souvent supérieure à celle du matériau à encoller¹⁴⁴, à l'encontre des principes de la conservation. Si l'éthique de la conservation-restauration veut qu'un objet ne soit pas endommagé par le procédé de restauration, il faut admettre que la sélection d'un adhésif trop faible peut également mener à des dommages équivalents ou encore plus dramatiques¹⁴⁵. La décision finale s'appuie ainsi sur la hiérarchisation des différents critères de sélection d'un adhésif pour la conservation-restauration, en fonction du cas d'étude.

Lorsque les fragments ne peuvent être maintenus de manière temporaire, les contraintes de mise en œuvre restreignent le champ de sélection des adhésifs à ceux qui peuvent offrir une rapidité de prise avérée. Pour la conservation-restauration du verre, ce champ est encore réduit en tenant compte des propriétés optiques que doit présenter l'adhésif afin de respecter l'esthétisme de l'objet, c'est-à-dire que l'adhésif soit transparent et incolore. En outre, la stabilité physico-chimique de l'adhésif est un point essentiel de cette sélection car elle matérialise notre confiance en la fiabilité mécanique,

¹⁴³ Cognard, 2011, BM 7 615, p.7.

¹⁴⁴ Horie, 2007, p.6.

¹⁴⁵ Bradley, 1984, p.22

chimique et esthétique du collage dans le temps. Considérant ce cahier des charges et en l'état des connaissances actuel, les adhésifs photopolymérisables représentent une option très intéressante.

Ce travail a été initié car nous émettions des doutes quant aux performances mécaniques des adhésifs photopolymérisables pour le collage du verre soumis à d'importantes contraintes. Notre étude a permis de dissiper ces doutes, et au contraire de mettre en évidence le potentiel séduisant de ce type d'adhésif tant au niveau de la rapidité de prise que du point de vue de la résistance mécanique. Bien que la rupture cohésive du substrat soit inévitable, cet aspect est relativisé en le mettant en corrélation avec les résultats similaires obtenus avec la résine époxyde de référence, largement recommandée pour le collage structural du verre, Hxtal® Nyl-1.

A défaut d'avoir à disposition à ce jour un adhésif pour la restauration du verre qui puisse assurer la fiabilité mécanique du collage structural tout en cédant avant le verre, on peut estimer que les adhésifs photopolymérisables sont une alternative à l'adhésif Hxtal® Nyl-1. Leur prise rapide présente de surcroît une réponse aux problématiques de collage pour lesquelles un maintien temporaire des fragments n'est pas envisageable et de manière globale, un avantage du point de vue de la réduction des contraintes de mise en œuvre du collage. L'efficacité de la photopolymérisation est néanmoins dépendante de la transmission du rayonnement UV au travers du substrat en verre et démontre des limites pour le collage de verres opaques ou colorés. D'autre part, le risque de photo-oxydation des décolorants du verre en raison de l'exposition de l'objet à un rayonnement UV, destine l'emploi des adhésifs photopolymérisables pour le collage de verres sains et stables.

Certaines pistes restent à explorer afin de confirmer la compatibilité des adhésifs photopolymérisables avec la conservation-restauration du verre. Une étude au sujet de l'influence de la dose d'UV sur la photo-oxydation des décolorants du verre mériterait d'être investiguée. Si l'on sait que les verres modernes contiennent du cérium qui permet de prévenir leur solarisation, une étude menée par D. Chia *et al.* a néanmoins démontré que son effet était inhibé lorsque le verre était dopé avec d'autres éléments tels que le vanadium. Selon la même étude, les verres trempés seraient également plus sensibles à la solarisation¹⁴⁶. L'étude de la photo-oxydation des décolorants du verre en fonction de la composition du verre, de la longueur d'onde employée et de la dose UV permettrait de quantifier le risque de solarisation. Une identification des oxydes métalliques qui portent préjudice à la polymérisation permettrait de mieux délimiter l'applicabilité des adhésifs photopolymérisables pour le collage des verres colorés. Enfin, une étude de la résistance en traction et en flexion mériterait d'être entreprise pour analyser le comportement des adhésifs dans ces conditions.

¹⁴⁶ Chia *et al.*, 2000, p. 165 à 168.

La photopolymérisation est une technologie prometteuse qu'il faudra suivre attentivement dans les années à venir. Les perspectives d'améliorations résident principalement dans le développement de nouveaux photo-amorceurs afin de permettre une polymérisation sous une irradiation UV, visible ou infrarouge peu intense et de réduire l'effet d'inhibition de l'oxygène¹⁴⁷. Le développement d'un adhésif photopolymérisable pour la conservation-restauration du verre serait une perspective idéale.

¹⁴⁷ Tehfé, 2011.

VII. GLOSSAIRE

Adhérence : « *résultat d'un essai de séparation* ». (Cognard, 2004, p. 4.). « *Effet des liaisons entre les molécules de surface de deux corps. L'adhérence maintient les corps assemblés, s'oppose aux forces appliquées qui tendent à les séparer et se mesure par l'énergie nécessaire pour rompre ces liaisons* ». (Ory [En ligne], 2014).

Alcalin (élément) : se dit d'un élément situé dans la première colonne du tableau périodique de Mendeleïev. L'élément alcalin possède un seul électron sur leur dernière couche électronique, ce qui le rend particulièrement réactif.

Alcalino-terreux (élément) : se dit d'un élément situé dans la seconde colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Il possède deux électrons sur leur couche de valence, ce qui le rend moins réactif.

Alcène : « *hydrocarbure comprenant une double liaison covalente entre deux atomes de carbone (C=C)* ». (Comyn, 1997, p.11 et Weiss, 2010, p.4.).

Capillarité : « *ensemble des phénomènes relatifs au comportement des liquides dans des tubes très fins, et, de façon plus générale, à toutes les situations où une surface de séparation rencontre une paroi solide* ». (Larousse [En ligne], 2014)

Contrainte : « *force agissant sur l'unité d'aire d'un élément de surface d'un solide, pris à l'intérieur du solide ou sur son contour. On définit la force de contrainte par ses composantes normale et tangentielle* ». (Larousse [En ligne], 2014). « *Une contrainte est une force par unité de surface. Son unité est le N/m² ou le Pa (pascal)* ». (Fleury et Mouterde, 2010, p.84)

Covalente (liaison) : « *liaison covalente ou homopolaire dans laquelle les éléments mettent en commun leurs électrons* ». (CNRTL [En ligne], 2014).

Dipôle : « *ensemble constitué par le rapprochement de deux charges électriques égales et de signe opposé* ». (CNRTL [En ligne], 2014).

Ductilité : « *liaison covalente ou homopolaire dans laquelle les éléments mettent en commun leurs électrons* ». (Larousse [En ligne], 2014).

Dureté : « *propriété de ce qui est dur, résistant au toucher, à la pression, au choc et à l'usure* ». (CNRL [En ligne], 2014)

Elastique : « *qui a la propriété de reprendre, au moins partiellement, sa forme ou son volume, après les avoir perdus par compression ou extension* ». (Larousse [En ligne], 2014).

Exothermique : « *qui dégage de la chaleur* » (Larousse [En ligne], 2014).

Fragilité : « *caractère d'un matériau qui se rompt sans déformation permanente appréciable ou dont la rupture est atteinte sous une très faible déformation. (La fragilité se mesure par des essais de résilience* ». (Larousse [En ligne], 2014).

Ionique (liaison) : « *la liaison ionique unit par attraction électrostatique des ions de signes contraires* ». (Larousse [En ligne], 2014).

Oligomère : « *molécule de masse molaire intermédiaire dont la structure est essentiellement constituée de la répétition d'un petit nombre d'unités dérivées de fait ou conceptuellement, de molécules de faible masse molaire* ». (Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères [En ligne], 2014).

Peroxyde : « *oxyde renfermant une plus grande quantité d'oxygène qu'un oxyde normal* » (CNRL [En ligne], 2014)

Photolyse : « *réaction de photo-oxydation activée par la lumière.* » (CNRL [En ligne], 2014)

Plastique : « *propriété d'un solide dans le domaine des déformations permanentes* » (Larousse [En ligne], 2014).

Polarité : « *propriété d'un système dans lequel s'opposent deux pôles distincts. Sens d'un déséquilibre électrique ou magnétique* ». (CNRL [En ligne], 2014)

Radical : « *molécule présente dans certaines cellules et possédant en périphérie un électron célibataire isolé et se libérant facilement* » (Larousse [En ligne], 2014).

Résistance : « *tout phénomène physique qui s'oppose à une force. Action de résister, d'annuler ou de diminuer l'effet d'une force, d'une action subie.* » (CNRL [En ligne], 2014)

Polyène : « *hydrocarbure qui comprend plusieurs doubles liaisons* ». (Comyn, 1997, p.11)

Polymère : « un polymère, ou macromolécule, est une substance organique caractérisée par la répétition d'un ou de plusieurs atomes ou groupes d'atomes – les monomères. Lorsque le polymère est constitué de molécules issues d'un seul motif monomère, il est appelé homopolymère. Lorsque le polymère est constitué de deux ou plusieurs motifs monomères, il est appelé copolymère. Le procédé chimique qui permet de joindre les monomères ensemble est appelé polymérisation ». (Weiss, 2010, p.3).

Porosité : « *rapport du volume des pores d'un corps au volume occupé par ce corps* ». (Larousse [en ligne], 2014).

Rugosité : « *caractère d'une surface qui présente des aspérités, des irrégularités et qui est rude au toucher* ». (Larousse [en ligne], 2014).

VIII. BIBLIOGRAPHIE

1. Sources écrites

- Association française de l'éclairage (AFE). *Guide pour l'éclairage des musées, des collections particulières et des galeries d'art*. Editions Lux, Paris, 1991.
- Atkins, Peter William et Jones, Loretta. *Principes de chimie*. Editions de Boeck, Bruxelles, 2008.
- Bailly, Martine. « Le verre ». In Berducou, Marie. *La conservation en archéologie*. Masson, 1990, p.120 à 162.
- Bradley, Susan. « Essais de résistance des colles et des matériaux de renforcement pour la conservation ». In *Adhésifs et consolidants, Xe Congrès international, Paris, 2-7 septembre 1984*. IIC, Paris, 1984, p.18-22.
- Bretton, Chantal et Villoutreix, Gilbert. « Famille d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural ». *Techniques de l'ingénieur*, volume AM4 : Plastiques et composites, n° AM 3 560, 2007, p.1-15.
- Chapuis, Valentin *et al.* « Compressive-shear adhesion characterization of polyvinyl-butyril and ethylene-vinyl acetate at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions ». *Progress in Photovoltaics, research and applications*, volume 22, n° 4, 2014, p.405-414.
- Chia, D. *et al.* « Effect of polyvalent ion additions on the solarisation of annealed and toughened glass ». *Glass Technology*, volume 41, n°5, octobre 2000, p.165-168.
- Clayden, Jonhatan *et al.* *Chimie organique*. De Boeck, Paris, 2003.
- Clouet, Stéphanie et Fortier Frédéric. « Les rubans adhésifs ». *Techniques de l'ingénieur*, volume BT3 : Travail des matériaux, assemblage, n° BM 7 612, 2007, p.1-21.
- Cognard, Jacques. *Science et technologie du collage*. Réimpression corrigée. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004.
- Cognard, Philippe. « Collage des matériaux. Mécanismes. Classification des colles ». *Techniques de l'ingénieur*, volume BT3 : Travail des matériaux, assemblage, n° BM 7 615, 2007, p.1-20.
- Comyn, John. *Adhesion science*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- Dalle Vacche, Sara *et al.* « Time-intensity superposition for photoinitiated of fluorinated and hyperbranched acrylate nanocomposites ». *Polymer*, volume 51, n°2, 2010, p.334-341.
- Davidson, Sandra. « A history a joining glass fragments ». In *Holding it all together, ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation*. Archetype Publications Ltd, Londres, 2009, p.107-112.
- Decker, Christian. « Polymérisation sous rayonnement UV ». *Techniques de l'ingénieur*, volume AM1 : Plastiques et composites, n° AM 3 044, 2007, p.1-14.

- Fleury, François et Mouterde, Rémy. *Comprendre simplement la résistance des matériaux, la structure, principes et enjeux pour la conception*. Seconde édition. Le Moniteur, Paris, 2010.
- Fontaine-Hodiamont, Chantal, de Henau Pierrick. « Une méthode de collage pour la restauration des verres à l'Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles ». *In Conservation-Restauration des biens culturels*. Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire (A.A.R.A.F.U), Paris, 1990, p.40-42.
- Fouassier, Jean-Pierre et Lalevée, Jacques. *Photoinitiators for Polymer Synthesis, scope, reactivity and efficiency*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- Giancoli, Douglas, C. *Physique générale. Volume 3, Onde, optique et physique moderne*. De Boeck, Bruxelles, 2004.
- Goss, Bob. *Practical guide to adhesive bonding of small engineering plastic and rubber parts*. iSmithers, Shawbury, 2010.
- Hausone, Jean Marie *et al.* *Céramiques et verre. Volume 16, Traité des matériaux*. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, 2005.
- Horie, C.V. *Materials for conservation, organic consolidants, adhesives and coatings*. Butterworth-Heinemann LTd, Londres, 1987.
- Koob, Stephen P. *Conservation and care of glass objects*. Archetype publications, Londres, 2006.
- Masschelein-Kleiner, L. *Lians, vernis et adhésifs anciens*. Cours de conservation 1. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Buxelles, 1978.
- Newey, Charles *et al.* *Science for conservators. Volume 3. Adhesives and Coatings*. The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, Londres, 1992.
- Newton, Roy et Davidson, Sandra. *Conservation of glass*. Butterworth-Heinemann LTd, Londres, 1989.
- Petrie, Edward M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. Seconde édition. Mc Graw-Hill Companies, New-York, 2007.
- Rahul-Kumar *et al.* « Interfacial failures in a compressive shear strenght test of glass/ polymer laminates ». *International Journal of Solids and Structures*, volume 37, n°48-50, 2000, p.7281-7305.
- Roche, Alain. « Collage du PMMA, étude des propriétés adhésives et mécaniques de six adhésifs structuraux ». *In Symposium 2011, adhésifs et consolidants pour la conservation : recherche et application, Ottawa 17-21 octobre 2011*. Institut Canadien de Conservation (ICC), Ottawa, 2011.
- Sander-Conwell, E. et Schmidt-Ott, K. « Vergleichende Untersuchungen zu UV-härtbaren Glasklebstoffen ». *Arbeitsblätter*, volume 6, n°1, 1993, Gruppe 5 – Glas, p.67-71.
- Schmidt, Lars Erik *et al.* « Time Intensity Transformation and Internal Stress in UV-curable Hyperbranched Acrylates ». *Rheologica Acta*, volume 46, n°5, p.693-701.
- Shelby, James E. *Introduction to glass science and technology*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

- Tennent, Norman H. et Townsend, Joyce H. « La signification de l'indice de réfraction des colles pour la restauration du verre ». In *International de Conservation des œuvres historiques et artistiques (IIC). X^e Congrès International Paris 2-7 septembre 1984, Adhésifs et consolidants*. International Institute for Conservation (IIC), Paris, 1984, p.218 à 225.
- Vargel, Christian. « Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages ». *Techniques de l'ingénieur*, volume M4 : Etude et propriétés des métaux, n° M 4 661, 2005, p.1-12.
- Wanner, Anita. « Glasklebstoffe und –ergänzungsmassen für die Hinterglasmalerei, Tests zur Alterungsbeständigkeit, Biegebruchfestigkeit und Schadstoffemission ». *Restauo*, volume 115, n°6, septembre 2009, p. 382-393.
- Zarzycki, J. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, Paris, 1982.

2. Sources en ligne

- Bechoux, Viviane. « L'utilisation d'adhésifs optiques réticulables aux UV pour le collage d'objets d'art en verre transparent coloré, à surface d'encollage réduite ». In *CeROArt* [En ligne]. Lodel, 2014, mis en ligne le 25 novembre 2011 [consulté le 20 juin 2014]. URL : <http://ceroart.revues.org/2244>
- *Boussey Control Europe* [en ligne]. Boussey Control Europe, 2008 [consulté le 06 juin 2014]. URL : <http://www.boussey-control.com/tension-superficielle/tension-superficielle.htm>
- Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales, CNRTL [En ligne]. CNRTL, 2014 [consulté le 18 juillet 2014]. URL : <http://www.cnrtl.fr/>
- Claudino, Mauro. « Thiol-ene Coupling of Renewable Monomers : at the forefront of bio-based polymeric material ». In *DiVA* [En ligne]. Uppsala University, 2010 [consulté le 10 avril 2014]. URL : <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:441009/FULLTEXT02>
- European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations (ECCO). « Professional Guidelines II ». In *ECCO* [En ligne]. ECCO, 2003 [consulté le 25 mai 2014]. URL : <http://www.ecco-eu.org/documents/ecco-documentation/index.php>.
- *Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, GFP* [En ligne]. GFP, 2014 [consulté le 18 juillet 2014]. URL : <http://www.gfp.asso.fr/ressources-documentaires/glossaire>
- *Larousse* [En ligne]. Larousse, 2014 [consulté le 18 juillet 2014]. URL : <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/>
- Michalski, Stefan. « La lumière, l'ultraviolet et l'infrarouge ». In *Institut canadien de conservation* [En ligne]. ICC, 2010 [consulté le 10 juin 2014]. URL : <http://www.cci-icc.gc.ca/crc/articles/mcpm/chap08-fra.aspx>
- Newton, Charlotte et Logan, Judy. « Notes de l'ICC 5/1 ». In *Institut Canadien de Conservation (ICC)* [En ligne]. ICC, 2007, [consulté le 3 juin 2014]. URL : http://www.cci-icc.gc.ca/ressources-ressources/ccinotesicc/5-1_f.pdf

- *Organisation Mondiale de la Santé (OMS)* [en ligne]. OMS, 2014 [consulté le 20 mai 2014]. URL : <http://www.who.int/uv/fr/>.
- Schott. « TIE-35 : Transmittance of optical glass ». In *Schott* [en ligne]. Schott, 2005, [consulté le 5 juin 2014]. URL: http://www.schott.com/advanced_optics/english/download/schott_tie-35_transmittance_of_optical_glass_october_2005_eng.pdf
- Théfé, Mohamad-Ali. « Étude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques ». In *HAL* [En ligne]. Centre pour la communication scientifique directe (CCSD), 2011 [consulté le 10 avril 2014]. URL : http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/69/41/33/PDF/2011MULH4109_these_Tehfe.pdf
- Tschumi, Bettina. « L'art du verre contemporain, reflet d'une collection et d'un catalogue ». In *Musée de Design et d'Arts appliqués Contemporain (MUDAC)* [En ligne]. MUDAC, 2007, [consulté le 01 juillet 2014]. URL : http://www.mudac.ch/media/uploads/press/ecole-musee/dpEcole_Musee.pdf
- *Verre Online* [En ligne]. Verre Online, 2010 [consulté le 21 juin 2014]. URL : http://www.verreonline.fr/v_plat/fabr_comp1.php
- Weiss, Pierre. « La chimie des polymères ». In *Unf3s* [En ligne]. Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD), 2010 [consulté le 12 avril 2014]. URL : <http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>

3. Documents non publiés

- Besijn, Nienke. *Shining a light on UV adhesives. A research on the aging of four UV adhesives in the field of glass*. University of Amsterdam, conservation-restauration, Amsterdam, 2011, *non publié*.

4. Fiches techniques

- **Conloc® 665** : *EGO* [En ligne]. EGO, 2014 [consulté le 10 juillet 2014]. URL : http://www.ego.de/francais/Produktblaetter/CONLOC_UV_665.pdf
- **Hxtal® Nyl-1** : *His Glassworks, Inc* [En ligne]. His Glassworks, Inc, 2014 [consulté le 10 juillet 2014]. URL : <http://www.hisglassworks.com/files/hxtalinfo.pdf>
- **Loctite® 350** : *Henkel* [En ligne]. Henkel, 2014 [consulté le 10 juillet 2014]. URL : <http://tds.henkel.com/tds5/docs/3504-FR.PDF>
- **NOA®61** : *Norland Products Inc* [En ligne]. Norland Products Inc, 2014 [consulté le 10 juillet 2014]. URL : <https://www.norlandprod.com/literature/61tds.pdf>
- **Verifix LV 740** : *Bohle* [En ligne]. Bohle, 2014 [consulté le 10 juillet 2014]. URL : http://www.bohle-group.com/shop/media/Online/PDF/TD_LV740_TDLV74.pdf

IX. TABLE DES ILLUSTRATIONS

1. Illustrations

| | |
|--|----|
| III. 1 : schématisation de l'adhésion : a. adsorption physique ; b. liaison chimique ; c. ancrage mécanique, ©Crif et Creacol, 1997, p.8. | 10 |
| III. 2 : Transmission et filtration (réflexion ou absorption) du rayonnement UV par le verre selon la longueur d'onde, ©Goss, 2010, p.12 | 21 |
| III. 3 : L'intensité du rayonnement UV diminue à mesure que l'épaisseur augmente, en fonction du coefficient d'absorption du verre, ©HECR, inspiré de ©Goss, 2010, p.12 | 21 |
| III. 4 : Schématisation du processus de polymérisation sous rayonnement UV, ©Decker, 2007, p.2 .. | 22 |
| III. 5 : Procédé de photopolymérisation radicalaire : a) Formation de radicaux via le photo-initiateur ; b) Initiation ; c) Propagation ; d) Terminaison par recombinaison ou dismutation. Inspiré de Fouassier et Lalevée, 2012, p.103 et Horie, 1987, p. 28 | 23 |
| III. 6 : Uréthane Méthacrylate (Loctite® 350 selon la fiche technique) : | 24 |
| III. 7 : Résine thiol-ène photopolymérisée, ©Decker, 2007, p.2 | 25 |
| III. 8 : Cinétique de la polymérisation selon la fonctionnalité du monomère, ©Decker, 2007, AM 3 044, p.10..... | 26 |
| III. 9 : Cinétique de polymérisation des résines photopolymérisables par voie radicalaire, ©Decker, 2007, AM3 044, p.9 | 26 |
| III. 10 : Influence de l'oxygène sur la cinétique de polymérisation radicalaire et cationique, ©Decker, 2007, AM3 044, p.10. | 26 |
| III. 11 : Cinétique de polymérisation à différentes intensité lumineuses, ©Decker, 2007, AM3 044, p.11 | 27 |
| III. 12 : Contrainte de cisaillement sur un joint de colle, ©Henkel [en ligne]..... | 32 |
| III. 13 : Microsonde de Castaing couplée à un microscope électronique à balayage, ©HECR..... | 33 |
| III. 14 : Verifix® LV740. A gauche : plaquette avant dégazage : on note la présence de nombreuses bulles d'air de petites dimensions. A droite : plaquette après dégazage : le joint de colle est complètement dégazé à l'exception d'un grande bulle d'air qui s'étend sur le côté supérieur de l'assemblage. Lors de la découpe, cette partie sera jetée. ©HECR..... | 37 |
| III. 15 : Application du filet d'adhésif sur un côté de la plaquette, ©HECR | 38 |
| III. 16 : Répartition homogène de l'adhésif sur la plaquette à l'aide d'une barre de Mayer de calibre 50 µm, ©HECR | 38 |
| III. 17 : Recouvrement du joint de colle avec la seconde plaquette, ©HECR..... | 38 |
| III. 18 : Les plaquettes sont déposées dans une chambre à vide durant 3 à 5 jours afin de dégazer le joint de colle, ©HECR | 38 |

| | |
|--|----|
| III. 19 : Plaquettes encollées avec la Hxtal Nyl-1®. Bien que le joint de colle présente quelques bulles d'air de taille importante, l'assemblage présente une large surface de collage qui peut être employée pour la fabrication de 5 éprouvettes, ©HECR..... | 39 |
| III. 20 : Radiomètre UV qui permet de mesurer l'intensité lumineuse réceptionné, ©HECR..... | 41 |
| III. 21 : Cabine de de protection sur laquelle est montée une lampe de projection au mercure qui diffuse un rayonnement UVB, ©HECR..... | 41 |
| III. 22 : Découpe des plaquettes à l'aide d'un disque de diamant, ®HECR..... | 41 |
| III. 23 : Lot de 9 éprouvettes obtenues après découpe. Chaque éprouvette a été marquée en fonction de la qualité du joint de colle. Pour la Conloc® 665, les 8 premières éprouvettes étaient d'excellente qualité avec un joint de colle dépourvu de bulles d'air. On note la présence d'une bulle d'air de taille importante sur la 9 ^{ème} éprouvette, ©HECR..... | 42 |
| III. 24 : Schématisation de l'essai de cisaillement en compression. Le support supérieur se déplacer verticalement tandis que le support inférieur est libre de se déplacer horizontalement selon la force appliquée, ©EPFL..... | 43 |
| III. 25 : L'essai a été réalisé sur une machine à traction Walter + Bai ag, LFM-125 kN, ©HECR..... | 43 |
| III. 26 : Détail du dispositif de l'essai et de la mise en place de l'éprouvette entre les supports ©HECR..... | 43 |
| III. 27 : Rupture cohésive du joint de colle, ©Goss, p.150..... | 45 |
| III. 28 : Rupture adhésive,..... | 45 |
| III. 29 : Rupture cohésive du substrat, ©Goss, p.151..... | 45 |
| III. 30 Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Hxtal® Nyl-1 /1.1. Les contraintes ont engendré 17 fragments et env. 5% de lacunes. La rupture est adhésive, ©HECR..... | 49 |
| III. 31 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665 / 1.3. Les dégradations structurelles du verre sont minimisées, on décompte seulement 3 fragments. On note également 12 fissures et env. 5% de lacunes. La rupture est adhésive de manière prédominante, ©HECR..... | 49 |
| III. 32 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350 /1.1. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 7 fragments retrouvés et env. 25% de lacunes. La rupture est largement cohésive, ©HECR..... | 49 |
| III. 33 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61 /1.5. On note 5 fragments, 15 fissures et env. 20% de lacunes. La rupture est adhésive, ©HECR..... | 49 |
| III. 34 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740 /1.6. L'éprouvette rompue présente 14 fragments, 8 fissures et 10% de lacunes. Rupture adhésive de manière prédominante. ©HECR..... | 49 |
| III. 35 : Les deux faces ont été remontées à l'aide de rubans adhésifs, ©HECR..... | 51 |
| III. 36 : L'encre permet d'éliminer plusieurs effets parasites, préjudiciables au traitement de l'image, ©HECR..... | 51 |

| | |
|--|----|
| III. 37. Retournement d'une des deux images et superposition avec la seconde pour mettre en évidence la rupture adhésive ou cohésive du joint de colle. Les pixels blancs correspondent à une rupture adhésive, les gris et noirs à une rupture adhésive, ©HECR..... | 51 |
| III. 39 : Dispositif après rupture fragile de l'éprouvette, ©HECR..... | 52 |
| III. 40 : Dispositif après rupture ductile de l'éprouvette. On note que les deux plaquettes de verres ont été délaménées sur environ 2 cm avant rupture, ©HECR..... | 53 |
| III. 41 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665/2.5 durant 5 secondes. On décompte 5 fragments, 5 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR..... | 60 |
| III. 42 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Conloc® 665/3.1 durant 30 secondes. Les dégradations structurelles sont minimisées avec 3 fragments, 8 fissures et env. 2% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR | 60 |
| III. 43 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350/2.3 durant 5 secondes. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 7 fragments retrouvés et env. 5% de lacunes au final. Rupture largement cohésive, ©HECR..... | 60 |
| III. 44 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Loctite® 350/3.3 durant 30 secondes. Les dégradations structurelles sont très importantes avec plus de 20 fissures, 15 fragments retrouvés et env. 20% de lacunes au final. Rupture largement cohésive, ©HECR.... | 60 |
| III. 45 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61/2.3 durant 5 secondes. On décompte 4 fragments et 3 fissures. Rupture adhésive, ©HECR..... | 60 |
| III. 46 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la NOA® 61/3.1. On décompte 7 fragments, 7 fissures et env.5% de lacunes. Rupture adhésive, ©HECR | 60 |
| III. 47 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740/2.1 durant 5 secondes. On décompte 4 fragments, 20 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture à prédominance adhésive, ©HECR | 60 |
| III. 48 : Faciès de rupture des deux faces rompues encollées avec la Verifix® LV740/3.1 durant 30 secondes. On décompte 8 fragments, 20 fissures et env. 5% de lacunes. Rupture largement adhésive, ©HECR..... | 60 |
| III. 49 : Echantillon de verre enrobé avant analyse, ©HECR | 83 |
| III. 50 : Spectre de la composition du verre : présence des éléments silicium (Si), sodium (Na), calcium (Ca), Mg (magnésium), aluminium (Al). ©HECR..... | 83 |
| III. 51 : Spectre ATR de la composition de la Conloc® 665. Le pic à 1720 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR..... | 84 |
| III. 52 : Spectre ATR de la composition de la Loctite® 350 (en rouge). Le pic à 1720 cm^{-1} est caractéristique d'une double liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR. | 85 |
| III. 53 : Spectre ATR de la composition de la Verifix® LV740. Le pic à 1720 cm^{-1} est caractéristique d'une double liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR..... | 85 |

| | |
|--|----|
| III. 54 : Spectre ATR de la composition de la NOA®61 (en rouge). Le pic à 1'681 cm ⁻¹ est caractéristique d'une double liaison C=C lié à un composé alcane ; celui à 1'459 cm ⁻¹ est caractéristique d'une double liaison C=C lié à un composé aromatique. Les résultats IRTF corroborent avec les analyses conduites par MALDI-MS en 2013, déterminant la NOA® 61 comme étant un adhésif thiol-ène, ©HECR. | 85 |
| III. 55 : Spectre ATR de la composition de la Hxtal® Nyl-1. Le pic à 1'095 cm ⁻¹ est caractéristique d'une liaison C-O d'un adhésif époxyde, ©HECR..... | 86 |
| III. 56 : Informations spectrales (longueur d'onde et intensité lumineuse) de la lampe de projection au mercure employée pour la polymérisation des adhésifs, ©EPFL..... | 86 |
| III. 57 : Eprouvettes après découpe : Hxtal® Nyl-1, ©HECR. On note que les éprouvettes n°7 à 9 comportent des bulles de taille importante. | 87 |
| III. 58 : Eprouvettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 10 minutes à 45mW/cm ² , ©HECR. Toutes les éprouvettes sont de très bonne qualité à l'exception de la n°9 qui comporte une bulle..... | 87 |
| III. 59 : Eprouvettes après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 10 minutes à 45mW/cm ² , ©HECR. A l'exception des 4 premières éprouvettes, les éprouvettes comportent de nombreuses bulles..... | 88 |
| III. 60 : Eprouvettes après découpe : Verifix® LV 740, polymérisation durant 10 minutes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes sont de très bonnes qualités. | 88 |
| III. 61 : Eprouvettes après découpe : Conloc® 665, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Toutes les éprouvettes sont d'excellente qualité. | 89 |
| III. 62 : Eprouvettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes n° 8 et 9 comprennent une bulle d'air de taille importante..... | 89 |
| III. 63 : Eprouvettes après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. A l'exception des 3 premières éprouvettes, les éprouvettes comportent plusieurs bulles d'air de taille importante. | 90 |
| III. 64 : Eprouvettes après découpe : Verifix® LV740, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes n° 7 à 9 comprennent quelques petites bulles d'air. | 90 |
| III. 65 : Eprouvettes après découpe : Conloc® 665, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes sont d'excellente qualité. | 91 |
| III. 66 : Eprouvettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes n°6 à 9 comprennent des bulles d'air de taille moyenne. | 91 |
| III. 67 : Eprouvettes après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes n°6 à 9 comprennent des bulles d'air de taille importante. Les éprouvettes n°8 et 9 sont de très mauvaise qualité. | 92 |
| III. 68 : Eprouvettes après découpe : Verifix® LV740, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm ² , ©HECR. Les éprouvettes sont de très bonne qualité..... | 92 |

| | |
|---|----|
| III. 69 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Conloc® 665 / 1.4. Le joint de colle mesure environ 18 µm, ©HECR. | 93 |
| III. 70 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Loctite® 350 / 1.7. Le joint de colle mesure environ 27 µm, ©HECR..... | 93 |
| III. 71 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Verifix® LV740 / 1.7. Le joint de colle mesure environ 19 µm, ©HECR..... | 93 |
| III. 72 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Conloc® 665 / 2.3. Le joint de colle mesure environ 18 µm, ©HECR..... | 93 |
| III. 73 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Loctite® 350 / 2.6. Le joint de colle mesure environ 17 µm, ©HECR..... | 93 |
| III. 74 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette NOA® 61 / 2.3. Le joint de colle mesure environ 16 µm, ©HECR. | 93 |
| III. 75 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Verifix® LV740 / 2.7. Le joint de colle mesure environ 20 µm, ©HECR..... | 93 |
| III. 76 : Faces rompues de la Conloc® 665 / 1.1 traitées avec encre, ©HECR..... | 94 |
| III. 77 : Schématisation de la présence de l'adhésif sur les deux faces rompues. En rouge : adhésif sur la face A, en bleu : adhésif sur la face B, en blanc : absence d'adhésif, ©HECR | 94 |
| III. 78 : Traitement photographique pour reconstituer le faciès de rupture de la Conloc® 665 / 1.1, ©HECR..... | 94 |
| III. 79 : Superposition des deux faces schématisées. En rouge : rupture adhésive sur la face A, en bleu : rupture adhésive sur la face B, en violet : rupture cohésive, ©HECR | 94 |
| III. 80 : Conloc® 665 / 1.2, ©HECR..... | 94 |
| III. 81 : Conloc® 665 / 1.3, ©HECR..... | 94 |
| III. 82 : Loctite® 350 / 1.1, ©HECR | 94 |
| III. 83 : Loctite® 350 / 1.2, ©HECR | 94 |
| III. 84 : III. 85 : Verifix® 740 / 1.2, ©HECR | 95 |
| III. 86 : Verifix® 740 / 1.3, ©HECR..... | 95 |
| III. 87 : Verifix® 740 / 1.4, ©HECR..... | 95 |
| III. 88 : Loctite® 350 / 2.2, ©HECR | 95 |
| III. 89 : Loctite® 350 / 2.3, ©HECR | 95 |
| III. 90 : Loctite® 350 / 2.4, ©HECR | 95 |
| III. 91 : Verifix® 740 / 2.2, ©HECR..... | 95 |
| III. 92 : Verifix® 740 / 2.3, ©HECR..... | 95 |
| III. 93 : Verifix® 740 / 2.4, ©HECR..... | 96 |
| III. 94 : Loctite® 350 / 3.1, ©HECR | 96 |
| III. 95 : Loctite® 350 / 3.2, ©HECR | 96 |

| | |
|---|----|
| III. 96 : Loctite® 350 / 3.5, ©HECR | 96 |
| III. 97 : Verifix® 740 / 3.2, ©HECR..... | 96 |
| III. 98 : Verifix® 740 / 3.3, ©HECR..... | 96 |
| III. 99 : Verifix® 740 / 3.4, ©HECR..... | 96 |

2. Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Nature chimique, propriétés, fournisseur et prix des adhésifs sélectionnés dans notre étude, ©HECR | 35 |
| Tableau 2 : Valeurs expérimentales obtenues lors des essais de résistance au cisaillement, ©HECR . | 48 |
| Tableau 3 : Evaluation des dégradations structurelles du verre, ©HECR | 50 |
| Tableau 4 : Mode de rupture des éprouvettes et évaluation d'un pourcentage moyen de rupture, ©HECR..... | 51 |
| Tableau 5 : Valeurs expérimentales obtenues lors des essais de résistance au cisaillement, ©HECR . | 57 |
| Tableau 6 : Evaluation des dégradations structurelles du verre en fonction de la dose totale d'UV des adhésifs photopolymérisables, ©HECR..... | 59 |
| Tableau 7 : Mode de rupture des éprouvettes et évaluation d'un pourcentage moyen de rupture, ©HECR..... | 61 |
| Tableau 8 : Eléments et pourcentage compris dans la composition du verre employé pour la fabrication des éprouvettes, ©Vitrerie Bel-Air, La Chaux-de-Fonds | 83 |
| Tableau 9 : L'analyse élémentaire est convertie en un pourcentage d'oxydes à partir des mesures des concentrations effectuées en MEB-SLO et en tenant compte de la stœchiométrie des oxydes. On note une faible différence de 4.1 % entre la masse théorique des oxydes et la mesure effectuée. ©Néode..... | 84 |

3. Graphiques

| | |
|---|----|
| Graphique 1 : Courbe de contrainte – déformation de la Conloc®665, Loctite®350 et Verifix®LV740. Après la limite de résistance à la déformation, les éprouvettes se rompent d'un coup net. ©HECR..... | 52 |
| Graphique 2 : Courbe de contrainte – déformation de la Hxtal® Nyl-1 et de la NOA®61. Les adhésifs conservent une résistance même après le point de rupture. ©HECR..... | 53 |
| Graphique 3 : Contraintes à la rupture moyennes et leurs écarts type (barres d'erreur) des 4 adhésifs photopolymérisables polymérisés durant 10 minutes et de la Hxtal® Nyl-1. ©HECR..... | 54 |
| Graphique 4 : Rupture ductile de la Conloc® 665 polymérisée durant 5 secondes et ruptures fragiles lorsqu'elle est polymérisée durant 30 secondes et 10 minutes ©HECR..... | 61 |

Graphique 5 : Contraintes à la rupture moyennes et leurs écarts type (barres d'erreur) des 4 adhésifs photopolymérisables testés selon les trois durées d'exposition aux UV. ©HECR..... 62

4. Planches

Planche 1 : Graphiques de contrainte – déformation des 4 adhésifs photopolymérisables et de la Hxtal® Nyl-1, ©HECR 47

Planche 2 : Graphiques de contrainte – déformation des 4 adhésifs photopolymérisables, polymérisation durant 5 et 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR..... 58

X. ANNEXES

1. Informations du fabricant relative à la composition du verre employé pour la fabrication des éprouvettes

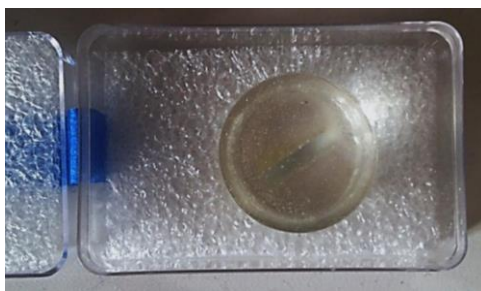
| Eléments | Pourcentage |
|------------------|--------------|
| Silice | 70 – 75% |
| Chaux | 8-12% |
| Magnésie | 0-5% |
| Soude | 9-15% |
| Alumine | 0.2-2% |
| Impuretés de fer | 0.05 à 0.15% |

Tableau 8 : Eléments et pourcentage compris dans la composition du verre employé pour la fabrication des éprouvettes, ©Vitrerie Bel-Air, La Chaux-de-Fonds

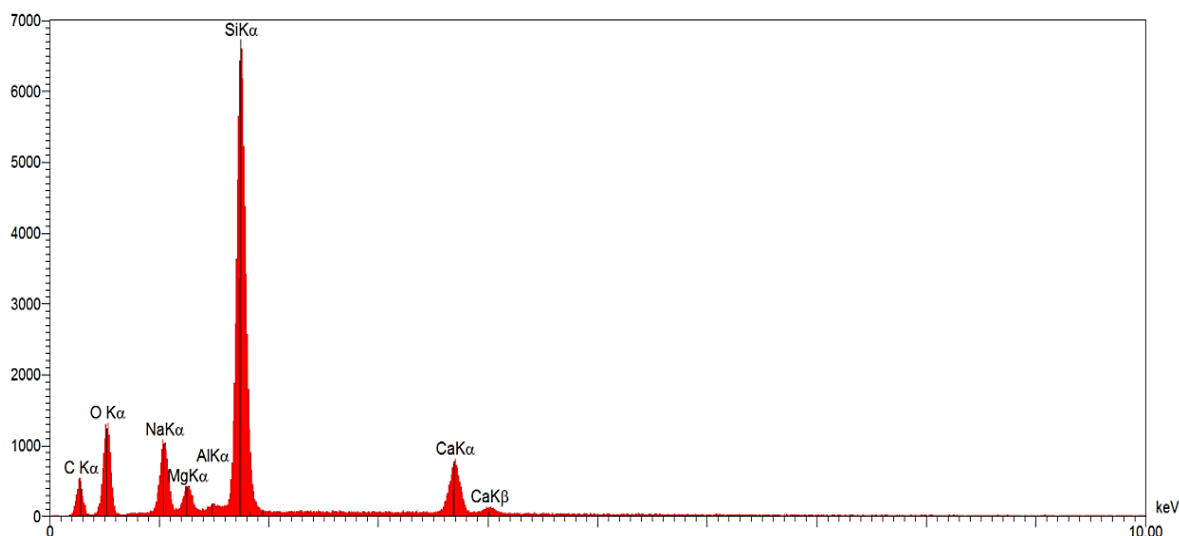
2. Analyses de l'échantillon du verre employé pour la fabrication des éprouvettes

Objectifs : Identification de la composition du verre

Technique d'analyse : microsonde de Castaing couplé à un microscope électronique à balayage (MEB)



III. 48 : Echantillon de verre enrobé avant analyse, ©HECR



III. 49 : Spectre de la composition du verre : présence des éléments silicium (Si), sodium (Na), calcium (Ca), magnésium (Mg), aluminium (Al). ©HECR

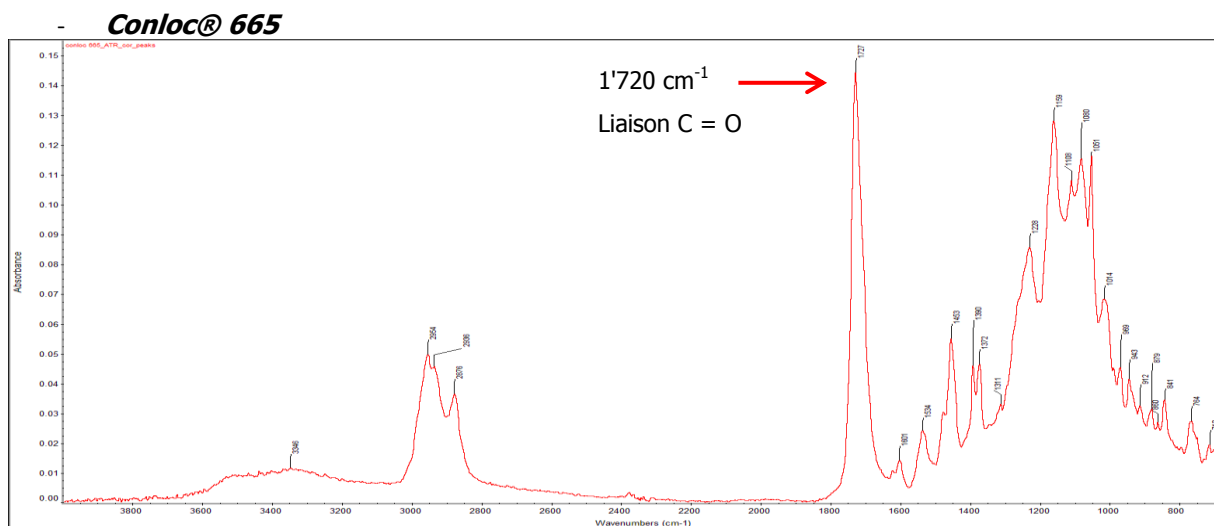
| Verre - Calcul des masses d'oxydes | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------|---------|------------|--------------------------------|------------|------|------------------------|---------|-------------------------------|
| A partir de la mesure WDS, 19.03.2014 | | | | | | | | | |
| Elément | Concentrations mesurées | | | Stoechiométrie des oxydes | | | Oxydes théoriques | | Eléments mesurés masse [g] |
| | M [g/mol] | % masse | % atomique | Formule | Nb cations | Nb O | masse [g] | % masse | |
| Si | 28.09 | 34.4 | 25.7 | SiO ₂ | 1 | 2 | 15.44 | 70.7 | 7.22 |
| Al | 26.98 | 0.4 | 0.3 | Al ₂ O ₃ | 2 | 3 | 0.16 | 0.7 | 0.09 |
| Ca | 40.08 | 7.5 | 3.9 | CaO | 1 | 1 | 2.19 | 10.0 | 1.56 |
| Mg | 24.31 | 2.7 | 2.3 | MgO | 1 | 1 | 0.93 | 4.2 | 0.56 |
| Na | 22.99 | 10.9 | 10.0 | Na ₂ O | 2 | 1 | 3.10 | 14.2 | 2.30 |
| K | 39.10 | 0.06 | 0.03 | K ₂ O | 2 | 1 | 0.015 | 0.07 | 0.012 |
| Ti | 47.88 | 0.03 | 0.01 | TiO ₂ | 1 | 2 | 0.010 | 0.05 | 0.006 |
| Fe | 55.85 | 0.06 | 0.02 | FeO | 1 | 1 | 0.014 | 0.07 | 0.011 |
| O (diff.) | 16.00 | 44.0 | 57.7 | | | | | | 9.23 |
| Somme | | 100 | 100 | | | | 21.86 | 100.00 | 20.99 |
| | | | | | | | Différence sur O [%] = | | -4.1 |

Tableau 9 : L'analyse élémentaire est convertie en un pourcentage d'oxydes à partir des mesures des concentrations effectuées en MEB-SLO et en tenant compte de la stœchiométrie des oxydes. On note une faible différence de 4.1 % entre la masse théorique des oxydes et la mesure effectuée. ©Néode.

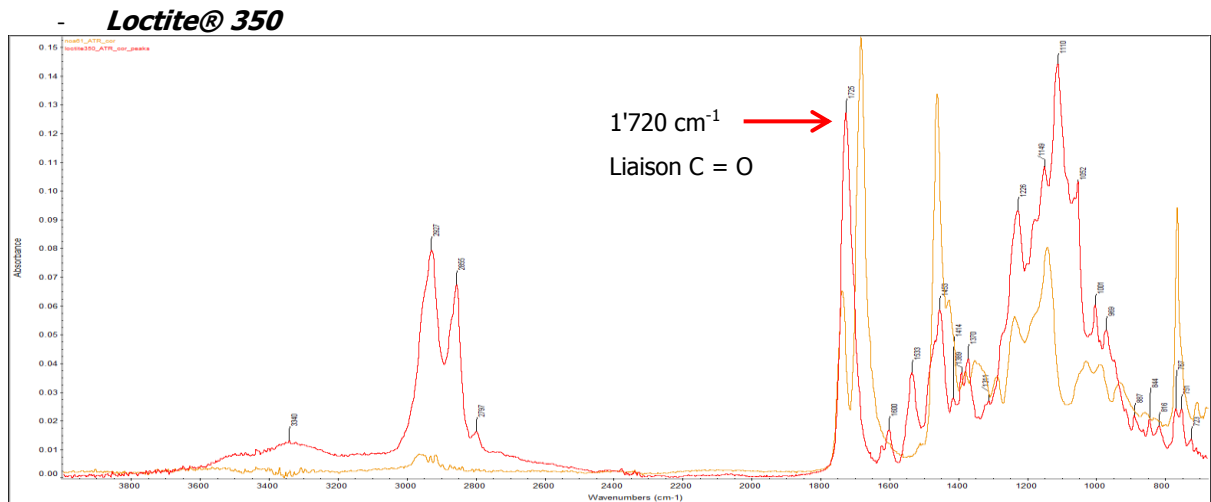
3. Analyses des adhésifs sélectionnés dans notre étude

Objectifs : Identification de la famille chimique des adhésifs

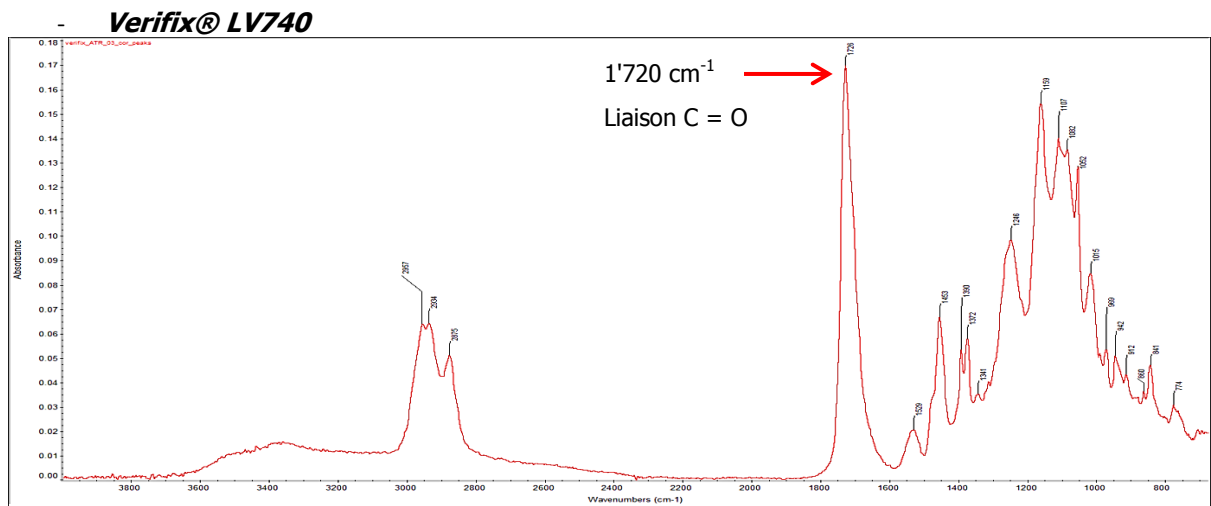
Technique d'analyse : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)



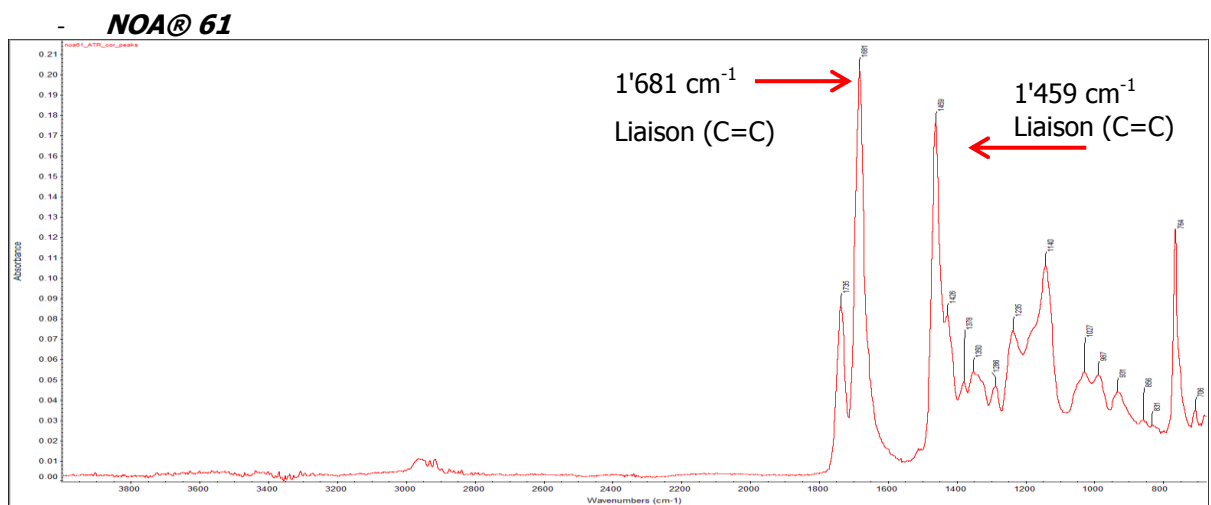
III. 50 : Spectre ATR de la composition de la Conloc® 665. Le pic à 1720 cm^{-1} est caractéristique d'une double liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR



III. 51 : Spectre ATR de la composition de la Loctite® 350 (en rouge). Le pic à $1'720 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une double liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR.

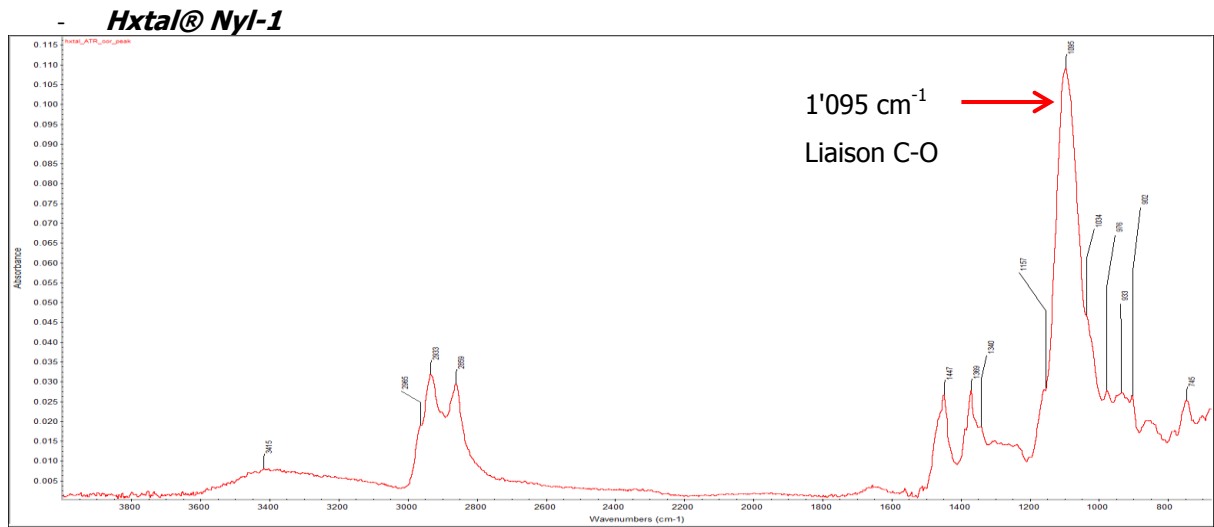


III. 52 : Spectre ATR de la composition de la Verifix® LV740. Le pic à $1'720 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une double liaison C=O d'un adhésif acrylique, ©HECR.



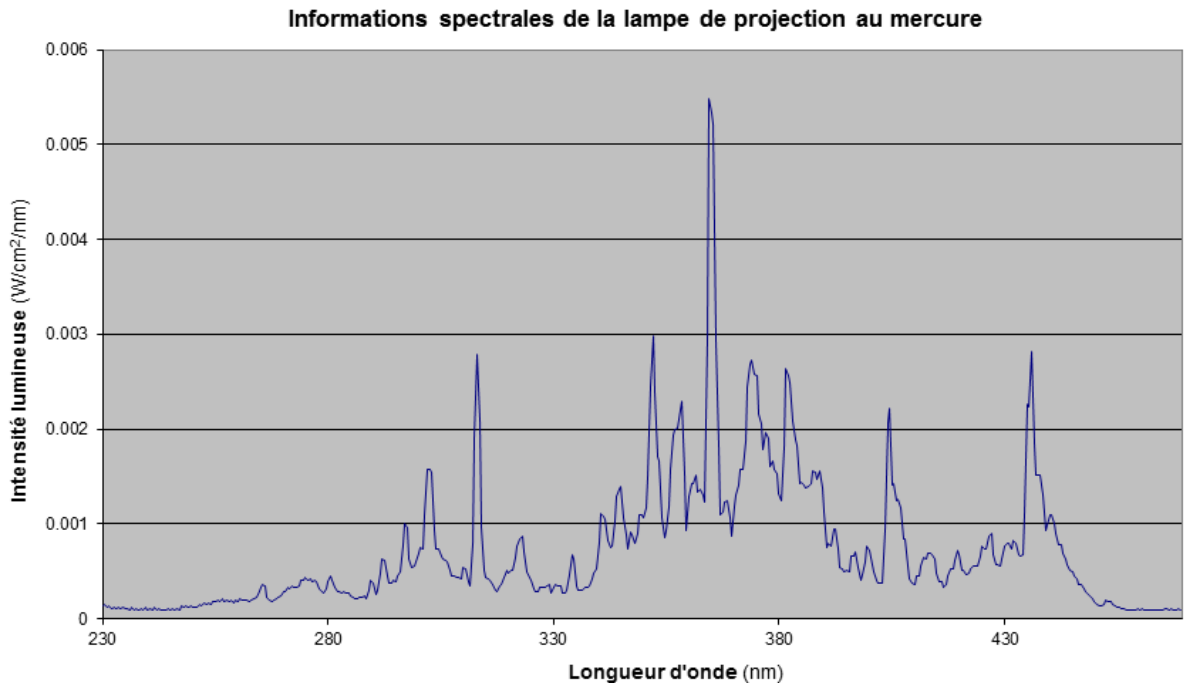
III. 53 : Spectre ATR de la composition de la NOA®61 (en rouge). Le pic à $1'681 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une double liaison C=C lié à un composé alcane ; celui à $1'459 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une double liaison C=C lié à

un composé aromatique. Les résultats IRTF corroborent avec les analyses conduites par MALDI-MS en 2013, déterminant la NOA® 61 comme étant un adhésif thiol-ène, ©HECR.



III. 54 : Spectre ATR de la composition de la Hxtal® Nyl-1. Le pic à 1'095 cm⁻¹ est caractéristique d'une liaison C-O d'un adhésif époxyde, ©HECR.

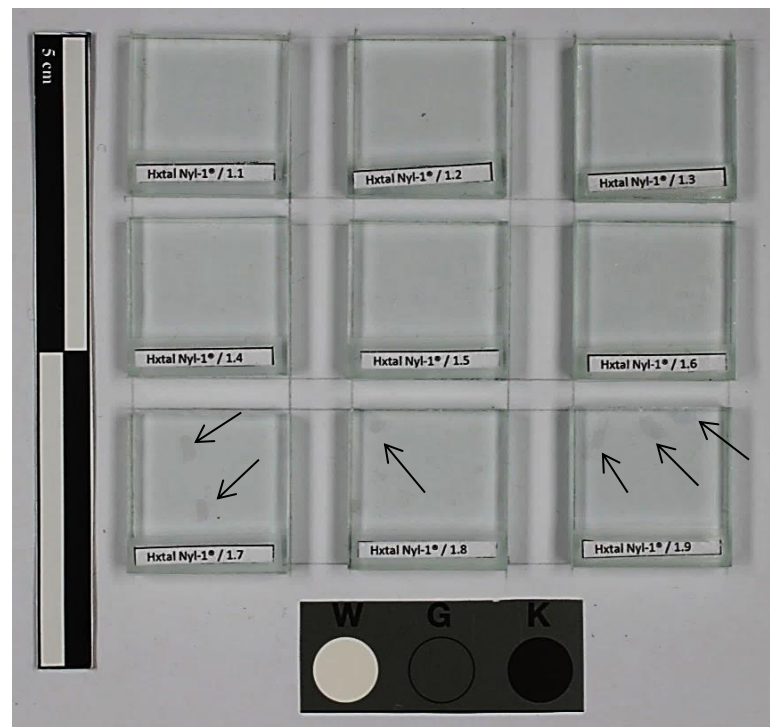
4. Spectre UV de la lampe de projection au mercure



III. 55 : Informations spectrales (longueur d'onde et intensité lumineuse) de la lampe de projection au mercure employée pour la polymérisation des adhésifs, ©EPFL.

5. Eprovettes découpées

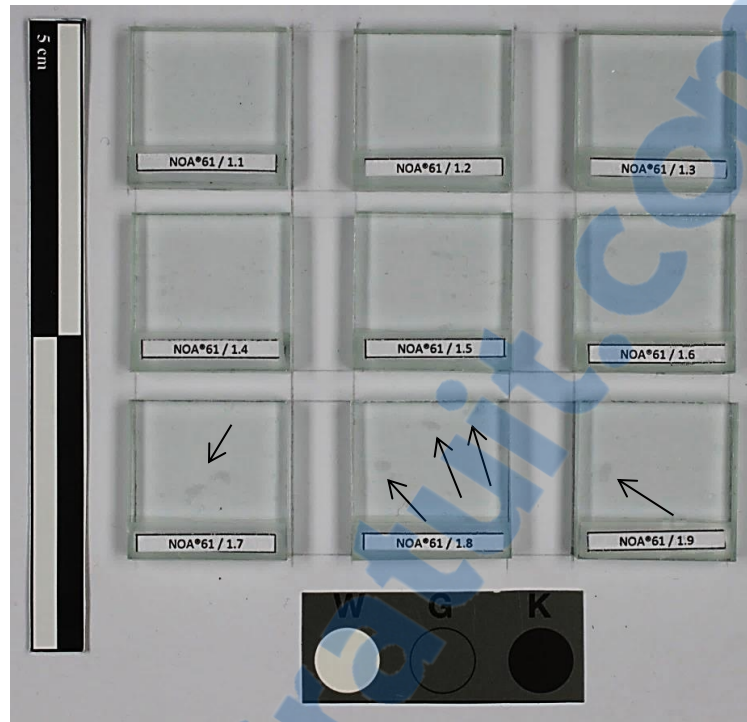
- Etape I



Ill. 56 : Eprovettes après découpe : Hxtal® Nyl-1, ©HECR. On note que les éprovettes n°7 à 9 comportent des bulles de taille importante.



Ill. 57 : Eprovettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 10 minutes à 45mW/cm², ©HECR. Toutes les éprovettes sont de très bonne qualité à l'exception de la n°9 qui comporte une bulle.

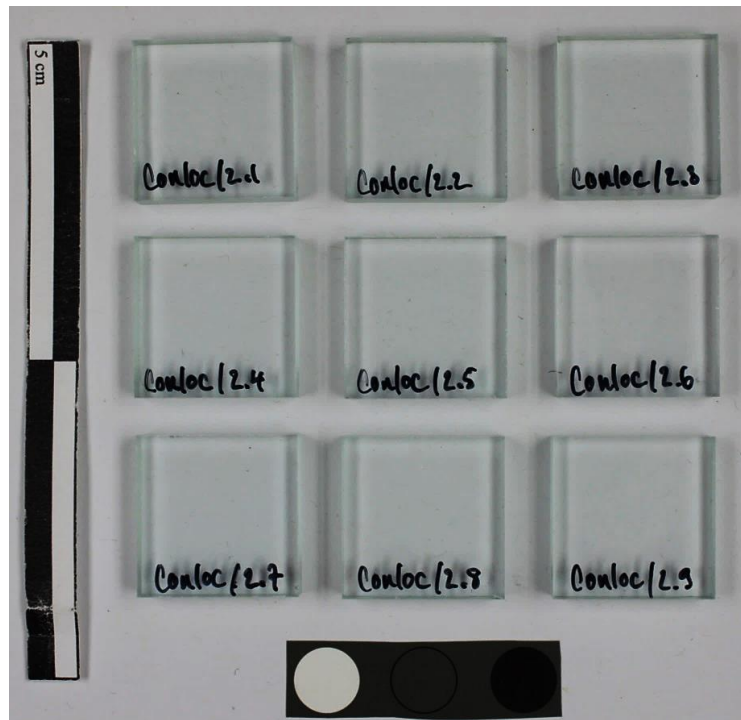


III. 58 : Epreuves après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 10 minutes à $45\text{mW}/\text{cm}^2$, ©HECR. A l'exception des 4 premières épreuves, les épreuves comportent de nombreuses bulles.

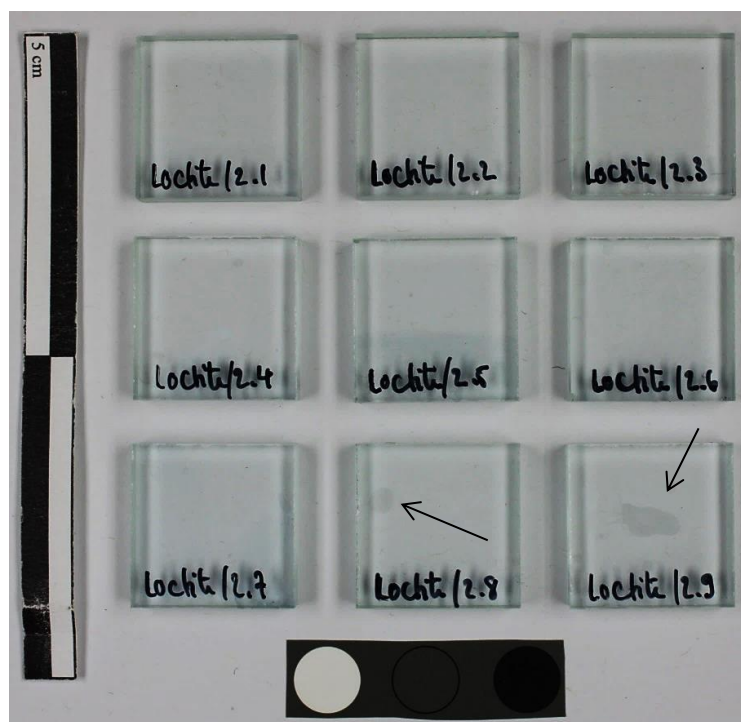


III. 59 : Epreuves après découpe : Verifix® LV 740, polymérisation durant 10 minutes à $45\text{mW}/\text{cm}^2$, ©HECR. Les épreuves sont de très bonnes qualités.

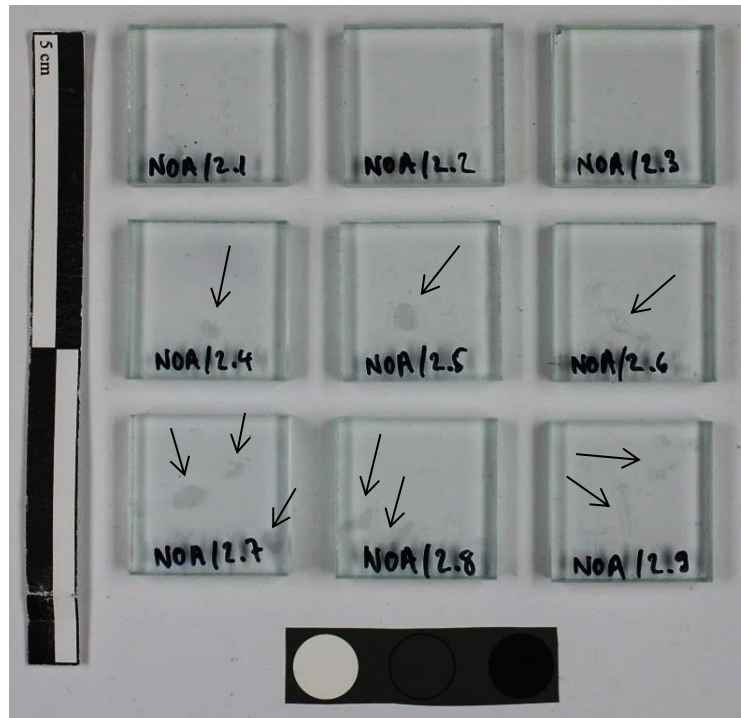
- Etape II



Ill. 60 : Eprovettes après découpe : Conloc® 665, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Toutes les éprovettes sont d'excellente qualité.



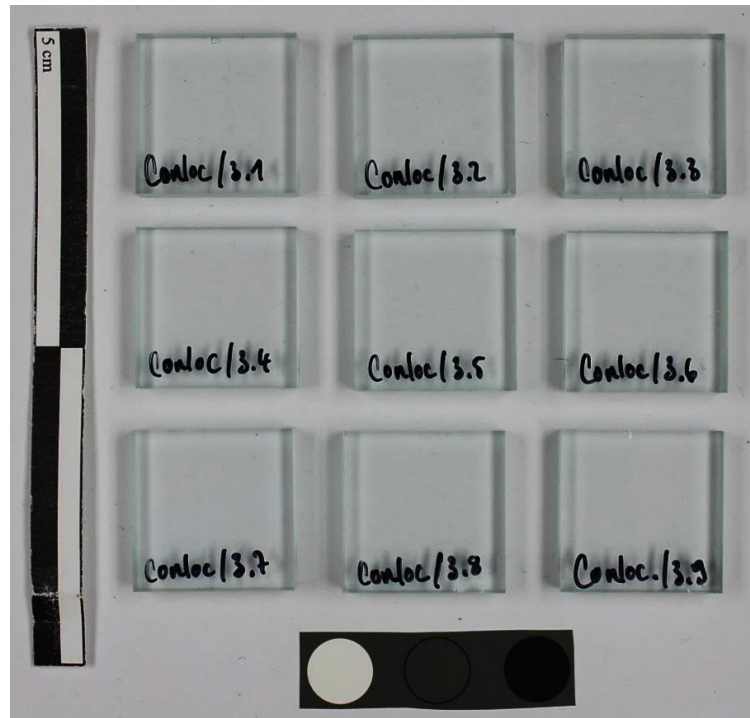
Ill. 61 : Eprovettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les éprovettes n° 8 et 9 comprennent une bulle d'air de taille importante.



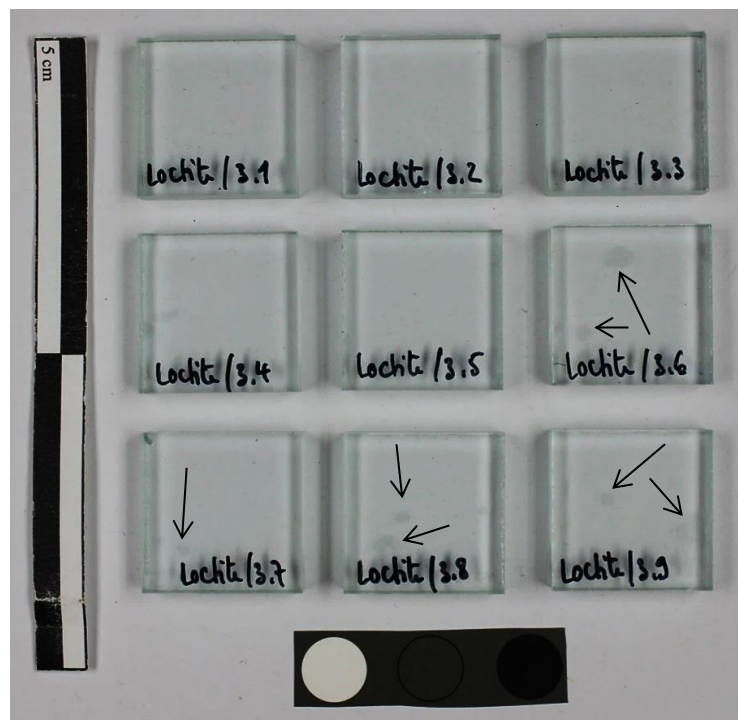
III. 62 : Eprovettes après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm², ©HECR. A l'exception des 3 premières éprovettes, les éprovettes comportent plusieurs bulles d'air de taille importante.



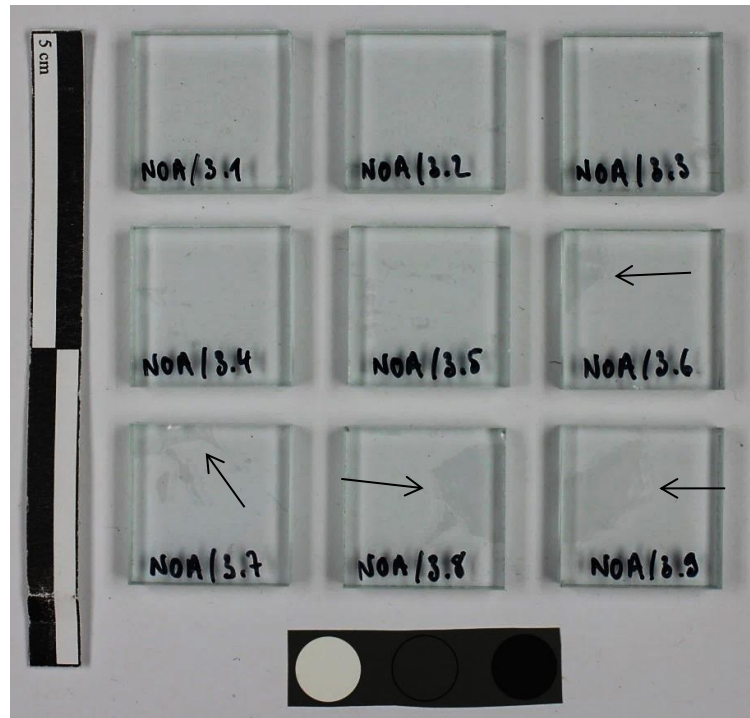
III. 63 : Eprovettes après découpe : Verifix® LV740, polymérisation durant 5 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les éprovettes n° 7 à 9 comprennent quelques petites bulles d'air.



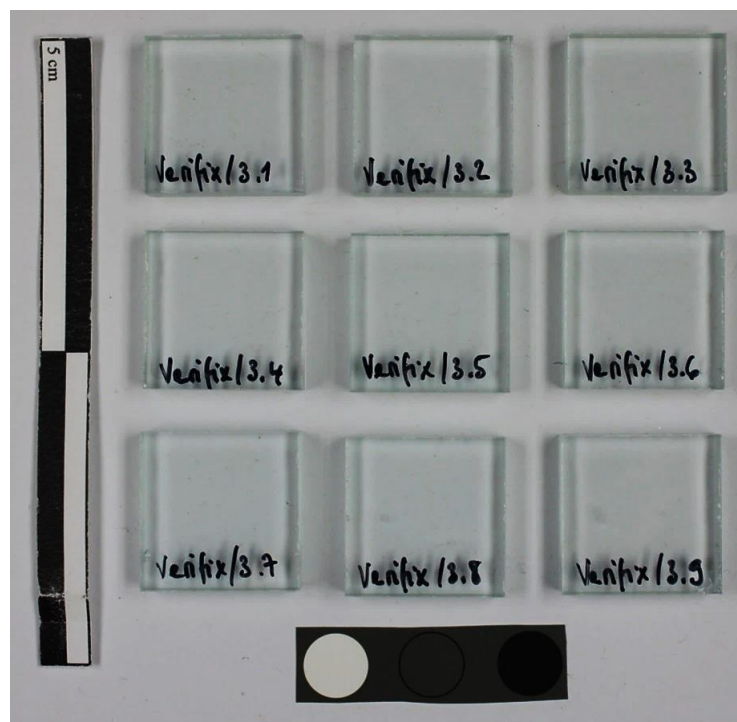
III. 64 : Eprovettes après découpe : Conloc® 665, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les éprovettes sont d'excellente qualité.



III. 65 : Eprovettes après découpe : Loctite® 350, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les éprovettes n°6 à 9 comprennent des bulles d'air de taille moyenne.

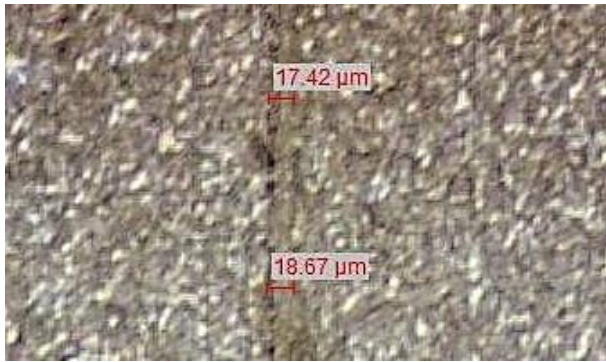


Ill. 66 : Epreuves après découpe : NOA® 61, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les épreuves n°6 à 9 comprennent des bulles d'air de taille importante. Les épreuves n°8 et 9 sont de très mauvaise qualité.

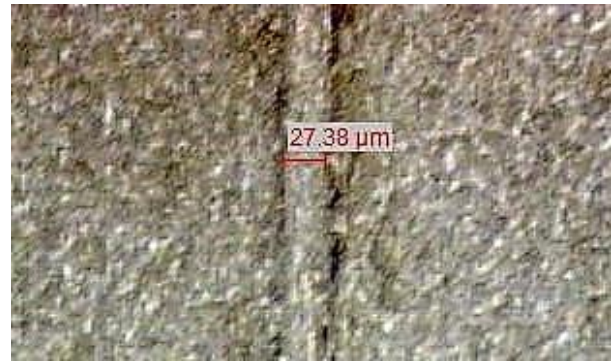


Ill. 67 : Epreuves après découpe : Verifix® LV740, polymérisation durant 30 secondes à 45mW/cm², ©HECR. Les épreuves sont de très bonne qualité.

6. Mesures de l'épaisseur des joints de colle, confirmation par observation microscopique



Ill. 68 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Conloc® 665 / 1.4. Le joint de colle mesure environ 18 µm, ©HECR.



Ill. 69 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Loctite® 350 / 1.7. Le joint de colle mesure environ 27 µm, ©HECR.



Ill. 70 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Verifix® LV740 / 1.7. Le joint de colle mesure environ 19 µm, ©HECR.



Ill. 71 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Conloc® 665 / 2.3. Le joint de colle mesure environ 18 µm, ©HECR.



Ill. 72 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Loctite® 350 / 2.6. Le joint de colle mesure environ 17 µm, ©HECR.

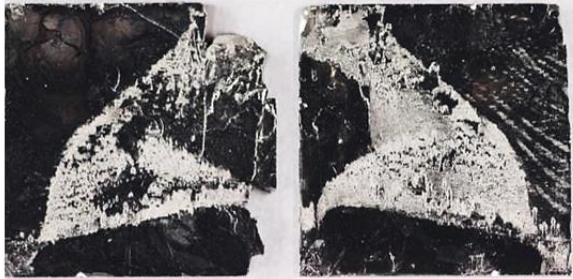


Ill. 73 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette NOA® 61 / 2.3. Le joint de colle mesure environ 16 µm, ©HECR.

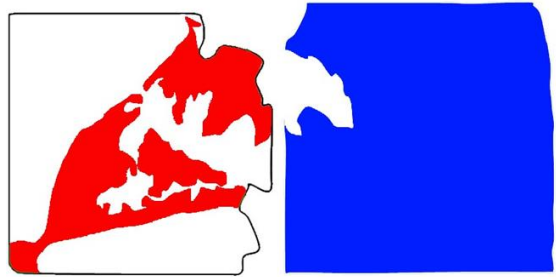


Ill. 74 : Vue sous binoculaire de l'épaisseur du joint de colle de l'éprouvette Verifix® LV740 / 2.7. Le joint de colle mesure environ 20 µm, ©HECR.

7. Schéma pour confirmer le traitement des images



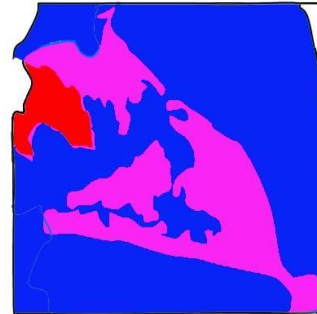
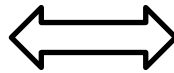
III. 75 : Faces rompues de la Conloc® 665 /1.1 traitées avec encre, ©HECR



III. 76 : Schématisation de la présence de l'adhésif sur les deux faces rompues. En rouge : adhésif sur la face A, en bleu : adhésif sur la face B, en blanc : absence d'adhésif, ©HECR

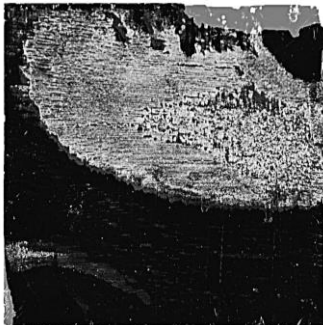


III. 77 : Traitement photographique pour reconstituer le faciès de rupture de la Conloc® 665 /1.1, ©HECR



III. 78 : Superposition des deux faces schématisées. En rouge : rupture adhésive sur la face A, en bleu : rupture adhésive sur la face B, en violet : rupture cohésive, ©HECR.

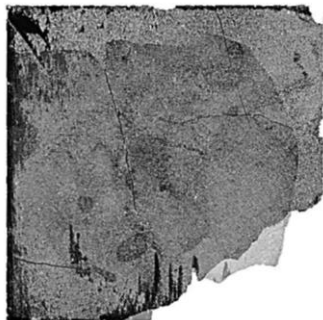
8. Reconstitution du faciès de rupture



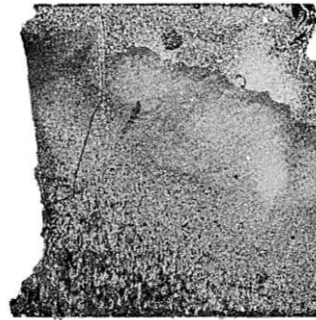
III. 79 : Conloc® 665 / 1.2, ©HECR



III. 80 : Conloc® 665 / 1.3, ©HECR



III. 81 : Loctite® 350 / 1.1, ©HECR



III. 82 : Loctite® 350 / 1.2, ©HECR



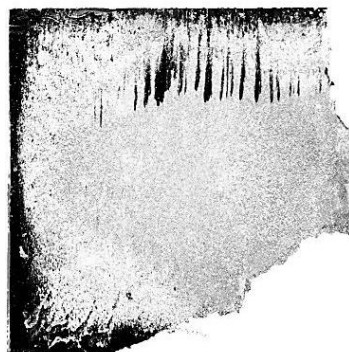
III. 83 : III. 84 : Verifix® 740 / 1.2, ©HECR



III. 85 : Verifix® 740 / 1.3, ©HECR



III. 86 : Verifix® 740 / 1.4, ©HECR



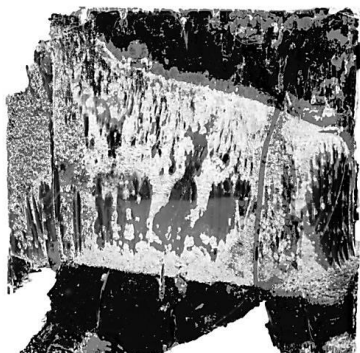
III. 87 : Loctite® 350 / 2.2, ©HECR



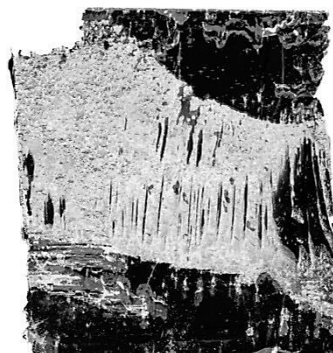
III. 88 : Loctite® 350 / 2.3, ©HECR



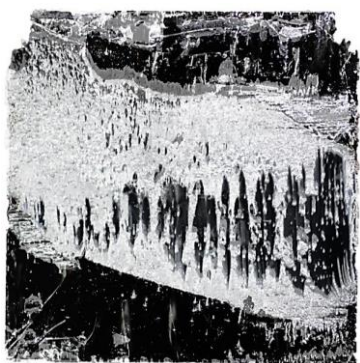
III. 89 : Loctite® 350 / 2.4, ©HECR



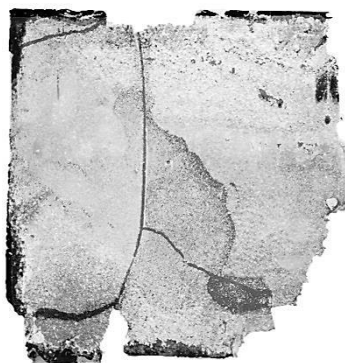
III. 90 : Verifix® 740 / 2.2, ©HECR



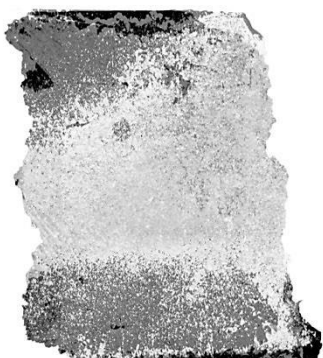
III. 91 : Verifix® 740 / 2.3, ©HECR



III. 92 : Verifix® 740 / 2.4, ©HECR



III. 93 : Loctite® 350 / 3.1, ©HECR



III. 94 : Loctite® 350 / 3.2, ©HECR



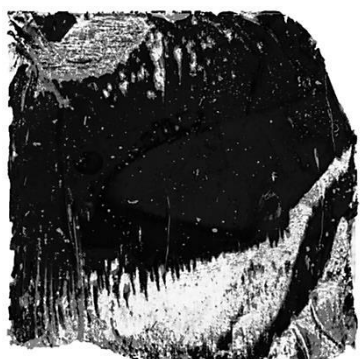
III. 95 : Loctite® 350 / 3.5, ©HECR



III. 96 : Verifix® 740 / 3.2, ©HECR



III. 97 : Verifix® 740 / 3.3, ©HECR



III. 98 : Verifix® 740 / 3.4, ©HECR

Colle UV

Produits
de Qualité

| | |
|---|--|
| Description du produit | CONLOC UV 665 est une colle monocomposante, très liquide, exempte de solvant qui polymérise photochimiquement sous l'influence de rayons ultraviolets. |
| Domaines d'application | Collage de verre/verre, particulièrement adaptée pour le collage de surfaces planes. CONLOC UV 665 n'est pas appropriée pour le collage d'aquariums ni pour collages en extérieur. Danger de jaunissement en cas de températures supérieures à + 60° C. |
| Mise en œuvre | Les surfaces de collage doivent être sèches, propres et exemptes de poussière et de tous produits pouvant nuire à l'adhérence de la colle. Pour le nettoyage final nous recommandons d'utiliser le Nettoyant CONLOC 902. Les agents de nettoyage usuels pour le verre et le ménage ne sont pas appropriés. L'inobservation de ces conseils peut causer une résistance diminuée du collage. Appliquer la colle économiquement mais en quantité suffisante sans bulles d'air sur une des surfaces à coller. Assembler les éléments à coller sans tensions en respectant un joint d'au moins 0,05 mm à 0,1 mm au maximum. CONLOC UV 665 se répand par capillarité. La polymérisation se produit par l'emploi de lampes UV appropriées, préférablement par la lampe de forte puissance UVA 250. Pour le collage de verre de sécurité feuilleté nous recommandons notre type CONLOC UV 688 qui polymérise sous l'influence de la lumière du jour. |
| Base chimique | Acrylate |
| Coloris | Clair |
| Indice de réfraction | Env. 1,5 |
| Densité | Env. 1,1 g/cm ³ |
| Teneur en matières solides | 100 % |
| Point d'éclair | > 93° C |
| Viscosité | Env. 50 mPa•s |
| Consistance | Très liquide, haute capillarité |
| Largeur du joint | 0,05 – 0,1 mm |
| Irradiation | UVA 320 – 400 nm |
| Utilisation d'activateur | Non |
| Dureté Shore D | Env. 75 |
| Résistance à la traction et au cisaillement | 15 N/mm ² (voir verso) |
| Retrait linéaire | Env. 2 % |
| Conditionnement | Flacons plastiques de 20 g, 100 g, 250 g et 1000 g |
| Stockage | En emballage d'origine non entamé dans un local sec et sans rayonnement UV. Durée de conservation: 6 mois en atmosphère normale |

10/12

Observer les indications d'attention du Fiche de Sécurité de l'UE. Les informations contenues dans la présente fiche de sécurité ont été établies sur la base de nos connaissances à la date de publication de ce document. Informations préalables ne sont plus en vigueur. Vérifiez si le produit est apte pour vos besoins. Notre responsabilité éventuelle est limitée à la valeur de notre produit soi-même. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une application non-conforme à nos renseignements. Il est interdit de donner au nom d'EGO des avis ou assurances qui dépassent le contenu de nos fiches d'information.

EGO Dichtstoffwerke GmbH & Co. Betriebs KG

Lilienthalstraße 7, D-82205 Gilching, Téléphone: (08105) 217-0, Telefax: (08105) 21733, <http://www.ego.de>

Renseignements

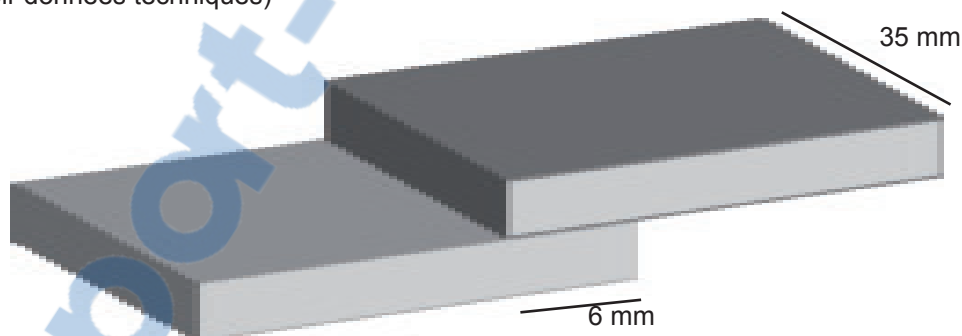
A part les informations données dans cette fiche technique veuillez également observer les normes DIN et les directives et règlements des diverses organisations et associations professionnelles. Les informations et propositions pour l'application de nos produits se fondent sur nos essais techniques, nos connaissances professionnelles et nos expériences pratiques acquises à ce jour. A cause des différences entre matériaux et des conditions spécifiques sur site hors de notre influence nous recommandons en tout cas de réaliser des essais préalables pour vérifier l'aptitude de nos produits pour l'application envisagée.

Nous recommandons principalement de réaliser un collage d'essai pour vérifier la résistance de celle-ci (coups, mouvements etc.). Lors des essais veuillez prendre en considération les contraintes thermiques à attendre. Veuillez nous contacter si vous avez des questions.

Les informations sur la présente notice et tout conseil donné n'impliquent aucune responsabilité de notre part. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente du fiche technique correspondant au produit concerné.

Spécification de Contrôle **Résistance à la Traction et au Cisaillement**

(voir données techniques)



- Relatif à une surface de collage en recouvrement partiel de 6 x 35 mm
- Collage verre/verre
- Irradiation UV par la lampe UVAHAND 250 pendant 1 minute
- Essai réalisé à +23° C, 50 % HR
- Vitesse du dynamomètre 1 mm/minute
- Nettoyage du support avec Nettoyant CONLOC 902

HXTAL NYL-1

HXTAL NYL-1 TECHNICAL SHEET

Developed specifically for the conservation and restoration industries, HXTAL NYL-1 is a two part, low viscosity epoxy with exceptional non-yellowing properties combined with high strength characteristics.

HXTAL NYL-1 is a hard, water white epoxy that bonds to glass, ceramic, metals, wood, ivory, marble and many other substrates.

For best results, HXTAL NYL-1 should be accurately mixed by weight 3 parts of A (resin) to 1 part B (hardener).

HXTAL reaches 90% bond cure in 7 days at room temperature (roughly 75°F, 24°C).



TECHNICAL DATA

PHYSICAL PROPERTIES

| | |
|--|---------------------------------|
| Appearance | Colorless, clear two part epoxy |
| Tensile Strength | 5400psi |
| Tensile Modulus | 316,000 psi |
| Elongation | 3% |
| Flexural Strength | 10,100 psi |
| Flexural Modulus | 365,000 psi |
| Impact Strength | 0.14 ft lbs/inch |
| Heat Distortion Temp 264/66psi | 37.5°C/39°C |
| Hardness (Shore D) 0/10secs | 78/73 |
| Refractive Index | 1.515 |
| Gel time, 110g mass 150°F 100°F | 25.8 minutes 262.7 minutes |
| Cure of 0.2mm film at 25°C Cure to touch Full Cure | 15.3 hours 30.9 hours |
| Initial Yellowness index | ~6 |
| Yellowness after 1600 hours of weatherometer exposure | ~6-8 |
| Yellowness after 3000 hours of weatherometer exposure | ~13 |

The information in this technical data sheet is considered accurate at the time of publication. No warranty to usage is expressed or implied by this data. Individual usage may vary and results of usage may vary from these details and HXTAL Adhesive, LLC is not held liable for any information expressed herein.

HXTAL Adhesive, LLC
www.hxtal.com

Distributor: **Kremer Pigmente GmbH & Co. KG**
Hauptstr. 41 - 47, DE-88317 Aichstetten
www.kremer-pigmente.com



LOCTITE[®] 3504[™]

Février 2010

DESCRIPTION DU PRODUIT

 LOCTITE[®] 3504[™] présente les caractéristiques suivantes:

| | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| Technologie | Acrylique |
| Nature chimique | Uréthane méthacrylate |
| Aspect | Liquide ambre ^{LMS} |
| Composants | Monocomposant |
| Viscosité | Moyenne |
| Polymérisation | Anaérobie |
| Polymérisation secondaire | Lumière ultraviolette (UV) |
| Intérêt | Polymérisation à température ambiante |
| Application | Collage |

Le produit LOCTITE[®] 3504[™] est particulièrement adapté pour les applications de collage d'aimants sur des matériaux revêtus dans les moteurs électriques, les composants de hauts parleurs et en bijouterie lorsque le temps de fixation doit être court et lorsque le produit à l'extérieur du joint collé doit être complètement polymérisé.

PROPRIETES DU PRODUIT LIQUIDE

| | |
|--|----------------------------|
| Densité à 25 °C | 1,1 |
| Point éclair - se reporter à la FDS | |
| Viscosité, Brookfield - RVT, 25 °C, mPa.s (cP): Mobile 3, vitesse 20 tr/min | 800 à 1 300 ^{LMS} |

DONNEES TYPIQUES SUR LA POLYMERISATION

LOCTITE[®] 3504[™] polymérise lors d'une exposition à un rayonnement UV de 365 nm. Pour polymériser complètement la surface en contact avec l'air, un rayonnement d'intensité suffisante à 250 nm est également nécessaire. La vitesse de polymérisation dépend de l'intensité du rayonnement UV mesurée à la surface du produit. La polymérisation s'effectue sous le rayonnement UV d'une lampe à vapeur de mercure (enveloppe quartz), pendant 20 à 30 secondes à une intensité de 100 mW/cm².

Temps de prise

Le temps de prise est défini comme le temps nécessaire pour obtenir une résistance au cisaillement de 0,1 N/mm².

| | |
|---|--------------------|
| Temps de prise sous UV, éprouvettes en verre, secondes: | |
| 6 mW/cm ² à 365 nm | ≤20 ^{LMS} |
| 10 mW/cm ² à 365 nm | 8 |
| 100 mW/cm ² à 365 nm | 5 |

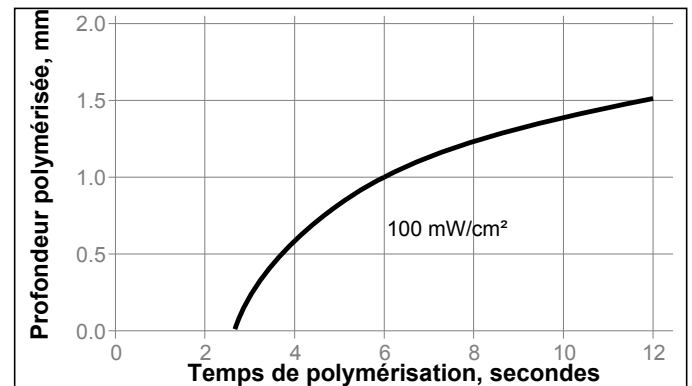
Tack Free Time

Le Tack Free Time est le temps nécessaire pour obtenir une surface sèche au toucher

| | |
|---|----|
| Tack Free Time/Polymérisation en surface, secondes: | |
| 100 mW/cm ² à 365 nm | 20 |

Profondeur de polymérisation en fonction de l'intensité UV

Le graphique ci-après montre l'accroissement de la profondeur polymérisée en fonction du temps à 100 mW/cm² (mesure de l'épaisseur polymérisée dans un creuset de 15 mm de diamètre en PTFE).



PROPRIETES TYPIQUES DU PRODUIT POLYMERISE

Propriétés physiques:

| | |
|---|---------------------|
| Coef. de dilatation linéique ISO 11359-2, K ⁻¹ | 80×10 ⁻⁶ |
| Coef. conductivité thermique, ISO 8302, W/(m·K) | 0,1 |
| Dureté Shore, ISO 868, Duromètre D | 45 |

Propriétés électriques :

| | |
|---|--------------------|
| Rigidité diélectrique, IEC 60243-1, kV/mm | 30 |
| Résistivité volumique, IEC 60093, Ω·cm | 2×10 ¹³ |
| Constante diélectrique / facteur de dissipation, IEC 60250: | |
| 100-Hz | 5,3 / 0,03 |
| 1-kHz | 5,3 / 0,03 |
| 10-kHz | 5,3 / 0,03 |

PERFORMANCES DU PRODUIT POLYMERISE

Propriétés de l'adhésif

Polymérisation 20 secondes @ 100 mW/cm², mesuré @ 365 nm

| | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Résistance à la traction, ISO 6922: | |
| Axe en acier sur Verre | N/mm ² 10 (psi) (1 450) |

Polymérisation 24 h à 22 °C, Activateur 7649™ sur 1 face jeu de 0,05 mm

Eprouvette de cisaillement, ISO 4587:

Acier sablé N/mm² ≥22^{LMS}
(psi) (≥3 200)

PERFORMANCES DE TENUE A L'ENVIRONNEMENT

Polymérisation à 100 mW/cm², à 365 nm, pendant 20 sec plus 7 jours à 22 °C

Eprouvette de cisaillement, ISO 4587:

Acier sablé

Résistance aux produits chimiques

Viellissement dans les conditions indiquées et mesure après retour à 22 °C.

| Agent chimique | °C | % de la résistance initiale conservée après |
|--------------------|----|---|
| | | 500 h |
| 100% HR | 50 | 50 |
| Essence au Plomb | 22 | 60 |
| Fluide hydraulique | 87 | 100 |
| Eau/Glycol 50/50 | 87 | 40 |
| Ester Phosphate | 87 | 100 |

INFORMATIONS GENERALES

L'utilisation de ce produit n'est pas recommandé dans des installations véhiculant de l'oxygène pur ou des mélanges riches en oxygène, et il ne doit pas être utilisé comme produit d'étanchéité vis à vis du chlore ou pour d'autres corps fortement oxydants.

Pour obtenir les informations relatives à la sécurité de mise en oeuvre de ce produit, consultez obligatoirement la Fiche de Données de Sécurité (FDS).

Lorsqu'un système de lavage en phase aqueuse est utilisé pour nettoyer les pièces avant collage, il est important de vérifier la compatibilité de la solution lessivienne avec l'adhésif utilisé. Dans certains cas, les nettoyages en phase aqueuse affectent la polymérisation et les performances de l'adhésif.

Ce produit n'est normalement pas recommandé pour une utilisation sur les plastiques (particulièrement sur les thermoplastiques, sur lesquels peut apparaître une fissuration suite à la libération de contraintes, appelée "stress cracking"). Il est recommandé aux utilisateurs de vérifier la compatibilité de ce produit avec de tels matériaux.

Recommandations de mise en oeuvre

1. LOCTITE® 3504™ est sensible à la lumière. L'exposition à la lumière, aux UV ou à la lumière artificielle doit être réduite au minimum pendant le stockage et la manipulation.
2. Le produit devra être distribué à l'aide d'appareils dont la tuyauterie est noire.
3. Pour obtenir les meilleures performances, les surfaces doivent être propres et exemptes de graisses.
4. La vitesse de polymérisation dépend de l'intensité de la lampe, de la distance entre les pièces et la lampe, de la profondeur à polymérisation ou du jeu dans l'assemblage et de la transparence du substrat à la lumière UV qui doit le traverser.
5. Il faut prévoir un refroidissement en cas de collage de substrat sensible à la température tels que les thermoplastiques.
6. Les thermoplastiques cristallins ou semi-cristallins doivent être préalablement testés vis à vis du risque de "stress cracking" (fissuration suite à la libération des contraintes) en présence de l'adhésif liquide.
7. Enlever l'excès d'adhésif au papier imbibé de solvant organique.
8. Laisser refroidir les assemblages avant de les soumettre à des contraintes.

Loctite Material Specification^{LMS}

LMS en date du Décembre 02, 2005. Les résultats des contrôles pour chaque lot de fabrication sont disponibles pour les caractéristiques identifiées LMS. Les rapports de contrôle LMS mentionnent aussi les résultats des contrôles qualité QC en accord avec les spécifications appropriées à l'utilisation du client. De plus, des contrôles permanents existent en parallèle afin de garantir la qualité du produit et la stabilité de la production. Toute demande spécifique liée à des exigences particulières d'un client sera transmise et gérée par le service Qualité Henkel.

Stockage

Conserver le produit dans son emballage d'origine fermé dans un local sec. Certaines informations de stockage peuvent être indiquées sur l'étiquetage de l'emballage.

Température de stockage : 8 °C à 21 °C. Une température de stockage inférieure à 8 °C ou supérieure à 28 °C peut affecter les propriétés du produit. Pour éviter de contaminer le produit, ne jamais remettre dans son contenant d'origine un produit sorti de son emballage. Henkel Corporation n'assume aucune responsabilité pour les produits stockés dans d'autres conditions que celles indiquées, ou pour des produits contaminés par une mauvaise utilisation. Pour obtenir des informations supplémentaires, contacter votre Service Technique local ou votre représentant local.

Conversions

(°C x 1,8) + 32 = °F
 kV/mm x 25,4 = V/mil
 mm / 25,4 = inches
 N x 0,225 = lb
 N/mm x 5,71 = lb/in
 N/mm² x 145 = psi
 MPa x 145 = psi
 N·m x 8,851 = lb·in
 N·mm x 0,142 = oz·in
 mPa·s = cP

Clause de non-responsabilité

Note:

L'information fournie dans cette Fiche Technique (FT) y compris les recommandations d'utilisation et d'application du produit est basée sur notre connaissance et notre expérience de ce produit à la date d'établissement de cette FT. Le produit est susceptible de présenter différentes variétés d'application ainsi que des modalités différentes d'application et de fonctionnement dans votre environnement qui échappent à notre contrôle. En conséquence, Henkel n'est pas responsable ni de l'adéquation de notre produit aux procédés de production et aux conditions dans lesquelles vous l'utilisez ni des applications et résultats attendus. Nous recommandons fortement que vous pratiquiez vos propres vérifications et essais préalables pour confirmer une telle adéquation de notre produit.

Toute responsabilité au regard de l'information contenue dans la Fiche Technique (FT) ou toute autre recommandation écrite ou orale concernant le produit est exclue sauf si une telle responsabilité est expressément acceptée par ailleurs, sauf en cas de dommages corporels ou mortels dus à notre négligence et sauf au titre des dispositions légales en matière de responsabilité des produits.

Pour des produits livrés par Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS ou Henkel France SA, veuillez noter, en complément, que : Dans le cas où la responsabilité de Henkel serait néanmoins engagée sur quelque fondement juridique que ce soit, cette responsabilité ne pourra en aucun cas être supérieure au montant de la livraison concernée.

Pour des produits livrés par Henkel Colombiana, S.A.S. l'exclusion de responsabilité suivante est applicable: L'information fournie dans cette Fiche Technique (FT) y compris les recommandations d'utilisation et d'application du produit est basée sur notre connaissance et notre expérience de ce produit à la date d'établissement de cette FT. En conséquence, Henkel n'est pas responsable ni de l'adéquation de notre produit aux procédés de production et aux conditions dans lesquelles vous l'utilisez ni des applications et résultats attendus. Nous recommandons fortement que vous pratiquiez vos propres vérifications et essais préalables pour confirmer une telle adéquation de notre produit.

Toute responsabilité au regard de l'information contenue dans la Fiche Technique (FT) ou toute autre recommandation écrite ou orale concernant le produit est exclue sauf si une telle responsabilité est expressément acceptée par ailleurs, sauf en cas de dommage corporels ou mortels dus à notre négligence et sauf au titre des dispositions légales en matière de responsabilité des produits.

Pour des produits livrés par Henkel Corporation, Resin Technology Group, Inc., ou Henkel Canada Corporation. l'exclusion de responsabilité suivante est applicable:

Les données contenues dans ce document sont fournies à titre d'information seulement et sont considérées comme fiables. Nous ne pouvons pas assumer la responsabilité de résultats obtenus par des tiers à partir de méthodes sur lesquelles nous n'avons aucun contrôle. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de déterminer l'adéquation à son besoin de toute méthode de production décrite dans ce document, et de mettre en oeuvre toutes les mesures qui s'imposent pour la protection des personnes et des biens contre tous risques pouvant résulter de la mise en oeuvre et de l'utilisation des produits. En fonction de ce qui précède, **Henkel dénie toutes garanties implicites ou explicites, y compris les garanties liées à l'aptitude à la vente ou d'adéquation à un besoin particulier, résultant de la vente ou de l'utilisation de produits de Henkel. Henkel dénie notamment toutes poursuites pour des dommages incidents ou conséquents quels qu'ils soient, y compris les pertes financières d'exploitation.**

La présentation dans ce document de processus ou de composition ne doit pas être interprétée comme le fait qu'ils sont libres de tous brevets détenus par des tiers ainsi que comme une licence de brevet détenue par Henkel pouvant couvrir de tels procédés ou compositions. Nous

recommandons ici à l'utilisateur potentiel de vérifier par des essais l'application envisagée avant de passer à une application répétitive, les données présentées ici ne servant que de guide. Ce produit peut être couvert par un ou plusieurs brevets ou licences ou demandes de brevet tant aux USA que dans d'autres pays.

Utilisation des marques

Sauf indications contraires, toutes les marques citées dans ce document sont des marques déposées par Henkel Corporation aux Etats Unis et ailleurs. ® indique une marque déposée auprès de U.S. Patent and Trademark Office.

Référence 1.3



NORLAND PRODUCTS INCORPORATED

2540 Route 130, Bldg 100, Cranbury, NJ
Tel • 609-395-1966 Fax • 609-395-9006
Website: www.norlandproducts.com

NORLAND OPTICAL ADHESIVE 61

Norland Optical Adhesive 61 is a clear, colorless, liquid photopolymer that will cure when exposed to ultraviolet light. Since it is a one part system and 100% solids, it offers many advantages in bonding where the adhesive can be exposed to U.V. light. The use of NOA 61 eliminates premixing, drying or heat curing operations common to other adhesive systems. Curing time is remarkably fast, and is dependent upon the thickness applied and the amount of ultraviolet light energy available.

NOA 61 meets Federal Specification MIL-A-3920 for optical adhesives and is approved for use on all government contracts specifying such adhesives. The adhesive is designed to give the best possible optical bond to glass surfaces, metals, fiberglass and glass filled plastics. NOA 61 is recommended for bonding lenses, prisms and mirrors for military, aerospace and commercial optics as well as for terminating and splicing optical fibers.

NOA 61 also has excellent clarity, low shrinkage and a slight flexibility that make it superior to other materials for optical bonding. These characteristics are important in order for the user to produce high quality optics and achieve long term performance under changing environments.

NOA 61 is cured by ultraviolet light with maximum absorption within the range of 350-380 nanometers. The recommended energy required for full cure is 3 Joules/cm² in these wavelengths. The cure is not inhibited by oxygen, hence any areas in contact with air will cure to a non-tacky state when exposed to ultraviolet light.

In most optical applications, curing is done in two steps. A short, uniform exposure, or precure, is used first. The precure time is of sufficient duration to set the bond and allow it to be moved without disturbing alignment. This is followed by a longer cure under uv light to obtain full crosslinking and solvent resistance of the adhesive. The precure can be obtained in 10 seconds using a 100 watt mercury lamp at 6". Where longer time is required for alignment, it can be extended to a few minutes using a very low intensity light source. The final cure can be accomplished in 5 to 10 minutes using the 100 watt mercury lamp.

The precure allows the user to align and set the precision parts quickly and minimizes the number of holding fixtures required. After the precure, excess adhesive can be wiped up with an alcohol or acetone moistened cloth. Assemblies should be inspected at this time and rejects separated in methylene chloride. The bonded area must be soaked in the solvent and normally will separate overnight. The time required to break the bond depends upon the extent of the cure and the size of the bond area.

When fully cured, NOA 61 has very good adhesion and solvent resistance, but it has not reached its optimum adhesion to glass. This will come with aging over a period of about 1 week in which a

chemical bond will form between the glass and adhesive. This optimum adhesion can also be obtained by aging at 50⁰ C for 12 hours.

NOA 61 can withstand temperatures before aging from -150⁰ C to 60⁰ C when used for glass bonding. After aging, it will withstand temperatures from -150⁰ C to 125⁰ C.

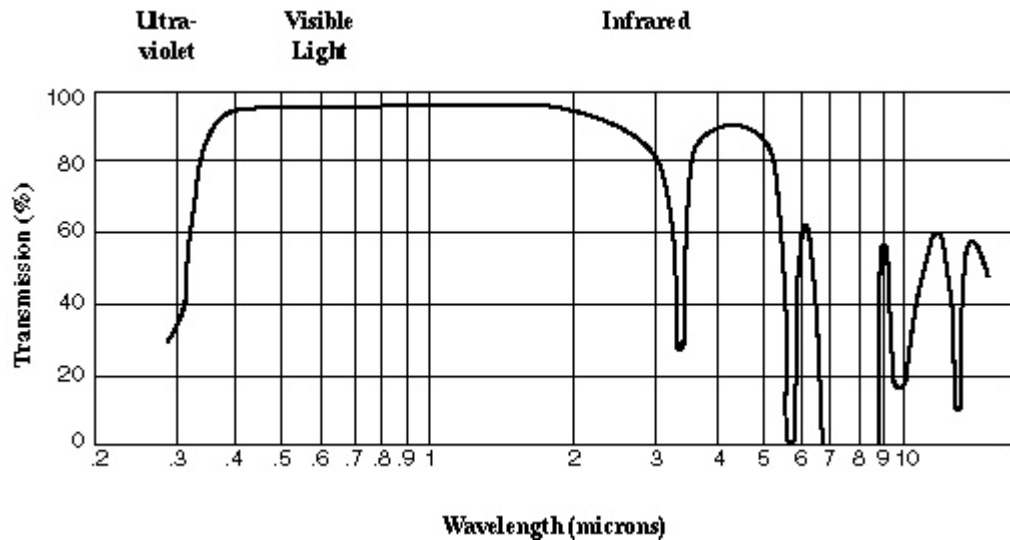
Typical Properties of NOA 61

| | |
|-----------------------------------|---------|
| Solids | 100% |
| Viscosity at 25 ⁰ C | 300 cps |
| Refractive Index of Cured Polymer | 1.56 |
| Elongation at Failure | 38% |
| Modulus of Elasticity (psi) | 150,000 |
| Tensile Strength (psi) | 3,000 |
| Hardness - Shore D | 85 |

Shelf life of the liquid is at least 4 months from the date of shipment if stored in a cool (5⁰ C - 22⁰ C), dark place in the original container. If refrigerated, allow the adhesive to come to room temperature prior to use.

Care should be taken in handling this material. The Material Safety Data Sheet should be read for this product as well as for any associated products such as alcohol, acetone or methylene chloride. Prolonged contact with skin should be avoided and affected areas should be thoroughly washed with copious amounts of soap and water. If the adhesive gets into the eyes, flush with water for 15 minutes and seek medical attention. Use the material in a well ventilated area, otherwise a NIOSH approved organic vapor mask is recommended.

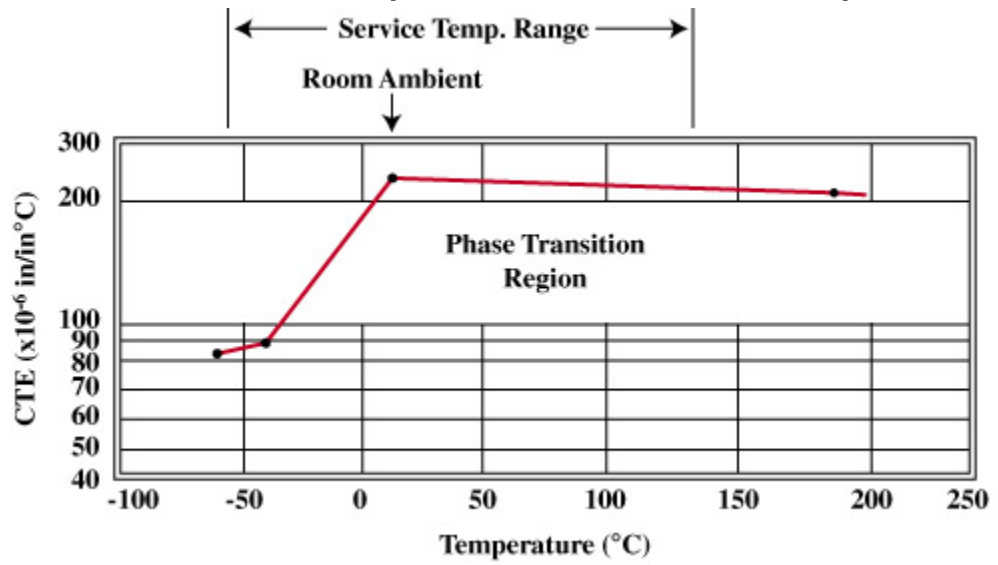
SPECTRAL TRANSMISSION OF NOA 61



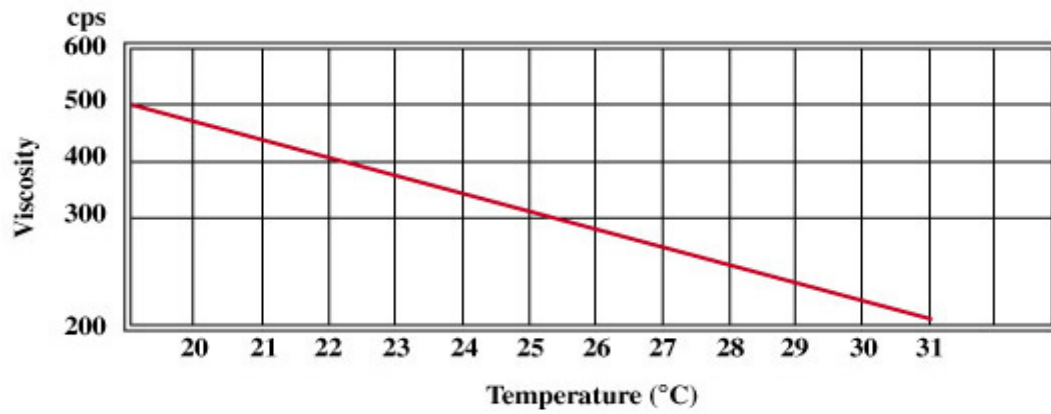
Additional Properties of NOA 61:

| Liquid | |
|--|-----------------------|
| Color (APHA) | 80 |
| Viscosity at 25° C | 300-450 cps |
| Refractive Index (liquid) | 1.527 |
| Density (gm/cc) | 1.231 |
| Surface Tension (dynes/cm) | 40.0 |
| Flash Point | 175°C |
| Cured Film | |
| Modulus (psi) | 135,000- 160,000 |
| Tensile (psi) | 2,800- 3,500 |
| Elongation at Failure | 35% |
| Shore D Hardness | 85 |
| Density | 1.29 |
| Water Vapor Permeability (gm/100 sq. in./24hrs/mil) | 1.48 |
| Water Absorption | 0.16% |
| Linear Shrinkage | 1.5% |
| Dielectric Constant (1 MHz) | 4.04 |
| Dissipation Factor (1 MHz) | 0.045 |
| Volume Resistivity (Ohm-cm) | 1.0 x 10 to the 15 |
| Surface Resistivity (Megohms) | 1.0 x 10 to the 9 |
| Dielectric Strength (volts/mil) | 980 |
| Arc Resistance (sec) | 95.6 |
| Wavelength (nm.) | Index |
| 643.8 | 1.5562 |
| 589.6 | 1.5594 |
| 546.1 | 1.5634 |
| 480.0 | 1.5691 |
| 435.8 | 1.5754 |

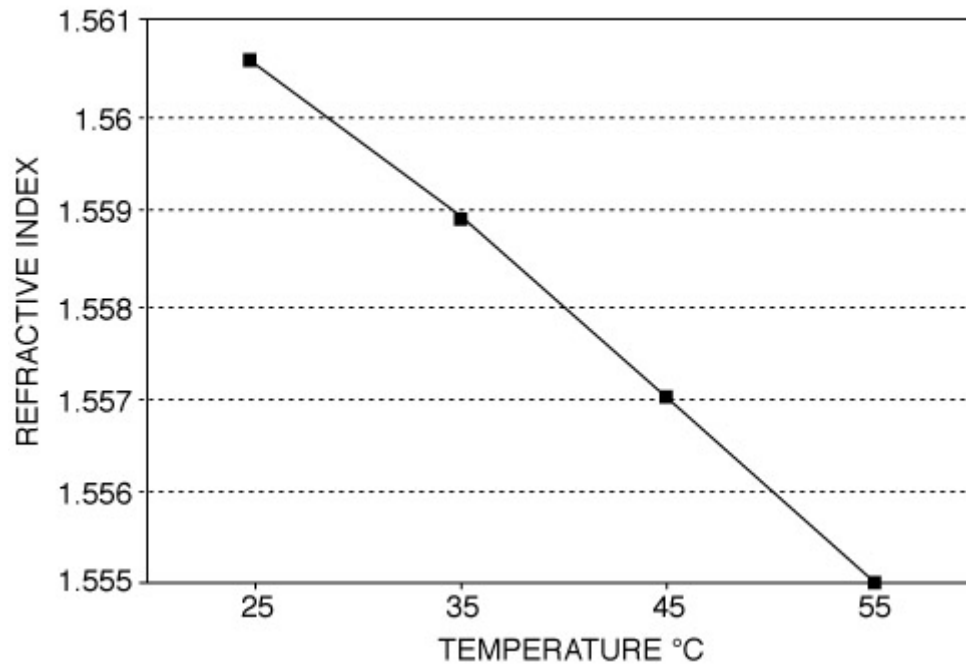
Coefficient of Thermal Expansion as a Function of Temperature



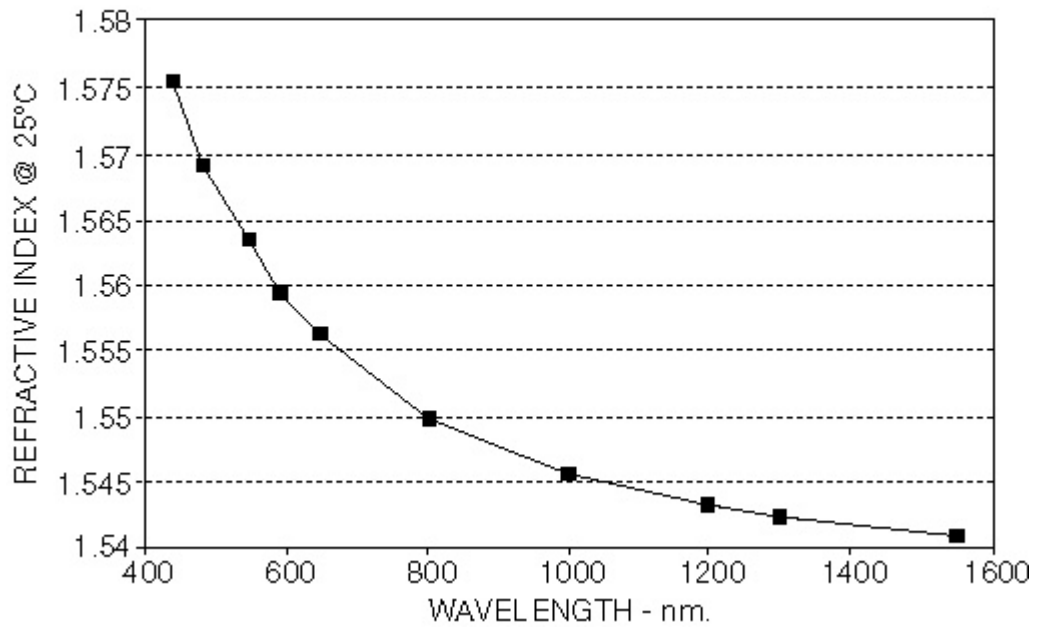
VISCOSITY vs. TEMPERATURE



TEMPERATURE vs. REFRACTIVE INDEX



REFRACTIVE INDEX vs. WAVELENGTH



The Formula for Dispersion of the Refractive Index of NOA 61

$$n_{25^{\circ}\text{C}} = 1.5375 + \frac{8290.45}{\lambda^2} - \frac{2.11046 \times 10^8}{\lambda^4}$$

n = refractive index at wavelength

λ = wavelength in nanometers

The data contained in this technical data sheet is of a general nature and is based on laboratory test conditions. Norland Products does not warrant the data contained in this data sheet. Norland does not assume responsibility for test or performance results obtained by users. It is the users responsibility to determine the suitability for their product application, purposes and the suitability for use in the user's intended manufacturing apparatus and methods. The user should adopt such precautions and use guidelines as may be reasonably advisable or necessary for the protection of property and persons. Nothing in this technical data sheet shall act as a representation that the product use or application will not infringe a patent owned by someone other than Norland Products or act as a grant of a license under any Norland Products Inc patent. Norland Products recommends that each user test its proposed use and application before putting into production.

UV Adhesive Verifix LV 740

Technical Data



1. Product description:

The UV adhesive Verifix LV 740 is a low viscosity adhesive and, due to its extremely good capillary action, is exceptionally suitable for glass-to-glass bonding. It is especially distinguished by its high bonding strength coupled with good elasticity. Its special composition makes the Verifix LV 740 optically clear and provides long-term protection against yellowing. Especially worth mentioning is also its good resistance to moisture. The main fields of application are objects or glass constructions subject to static as well as dynamic forces. Reduced clean-up time means that production cycles can be done quickly and efficiently. This adhesive is especially well suited for the Verifix dispensing systems.

2. Fields of application:

- Two and three dimensional glass constructions
- Objects subject to static and dynamic force
- Quick, efficient production cycles

3. Suitable bonding materials:

- Glass - glass
- Toughened glass - toughened glass

4. Properties:

| | |
|---------------------|--|
| Basic material | acrylic acid ester |
| Colour | colourless, optically clear |
| Refractive index | approx. 1.503 |
| Density | approx. 1.0 g/cm ³ |
| Viscosity | approx. 80 mPa·s |
| Consistency | low viscosity = thin, capillating |
| Bond line thickness | 0.05 - 0.2 mm (Recommended: as thin as possible) |
| Irradiation | UVA 315 - 400 nm |
| Hardness | approx. 65 Shore D |
| Elongation at break | 35% |
| Shear strength | approx. 17 N/mm ² (Bohle test specification) |
| Temperature range | -40°C to +120°C (short-term to 150°C) |
| Storage | cool, dry, dark location (without UV radiation) / note expiration date on bottle |

5. Available packaging:

| | | |
|--------------------|----------------|--------------------|
| UV adhesive LV 740 | 1000 ml bottle | Art. No. LV 740 1K |
| UV adhesive LV 740 | 250 ml bottle | Art. No. LV 740 25 |
| UV adhesive LV 740 | 100 ml bottle | Art. No. LV 740 10 |
| UV adhesive LV 740 | 20 ml bottle | Art. No. LV 740 02 |

6. Precautions see EU Safety Data Sheet.

Limitation of liability: The preceding information as well as any technical recommendation given in writing, verbally or based on tests are provided to the best of our knowledge. However, they are non-binding recommendations only and do not affect your responsibility to determine the correctness of given recommendations and suitability of the product for your particular purposes. The application, use or processing of our products as well as the production of products based on our technical recommendations are beyond our control and therefore fall exclusively in your area of responsibility. Sales of our products are effected according to our most up-dated General Sales and Delivery Conditions.