

MECANISMES DE FORMATION D'UN FILM D'EMULSION

par Alain ROCHE

Introduction

On constate, depuis ces dernières décennies que l'évolution des matériaux utilisés dans les différents traitements des œuvres : refixage-imprégnation-doublage-réintégration, s'est orientée vers l'emploi d'émulsions. Ce choix est justifié par un bon comportement mécanique dans le temps de ces matériaux (cohésion-adhésion) et également par un emploi facile.

Les industries de fabrication de ces matériaux sont en plein essor, la diversité et la qualité de ces produits sont leur préoccupation essentielle. On trouve actuellement sur le marché une gamme très importante d'émulsions dont un petit nombre a été sélectionné parmi les MOWILITHS-VINAVILS-PRIMALS-PLEXTOLS pour la restauration.

Malheureusement pour traiter des cas totalement différents, on fait souvent appel à la même émulsion et on essaie de l'adapter en y ajoutant des additifs ou par une mise en œuvre spéciale. Il serait souhaitable à l'heure actuelle, que la gamme de ces produits s'élargisse un peu et que l'emploi de ces matériaux soit basé sur une méthode plus rigoureuse. C'est en partant de ces considérations que l'étude des mécanismes de formation d'un film d'émulsion m'a paru importante.

La connaissance de ces phénomènes pourrait devenir à mon avis la base d'une réflexion sur l'utilisation de ces matériaux.

Pour démontrer les mécanismes de formation d'un film, les physiciens et les chimistes ont imaginé, par analogie avec les particules d'émulsion, des modèles plus rigoureux sur lesquels s'appuient les différentes théories de filmication. Rappelons que la transformation d'une émulsion (dispersion d'un liquide polymérique dans l'eau) en film est un phénomène continu que l'on peut décomposer en trois phases :

- une première phase d'évaporation de l'eau
- une deuxième phase, dite « coalescence »
- une troisième phase, dite de « finition ».

Ce sont ces deux dernières phases qui nous intéressent plus particulièrement, la première n'intervenant pas directement dans des conditions

normales d'applications sur la formation du film et sur ses caractéristiques.

I — Phase dite de « coalescence »

On appelle coalescence d'une émulsion l'ensemble des mécanismes qui permettent la fusion des particules entre elles sous l'effet d'une pression. Dans cette phase, afin d'étudier plus précisément ces mécanismes on doit distinguer les étapes suivantes :

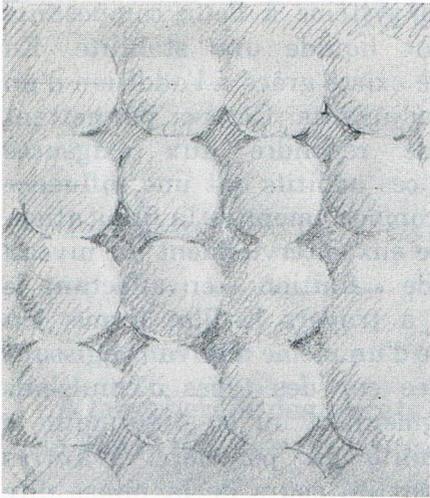
— a) au moment où la concentration est suffisamment élevée pour que les particules entrent en contact les unes avec les autres.

— b) lorsque les particules en contact fusionnent entre elles.

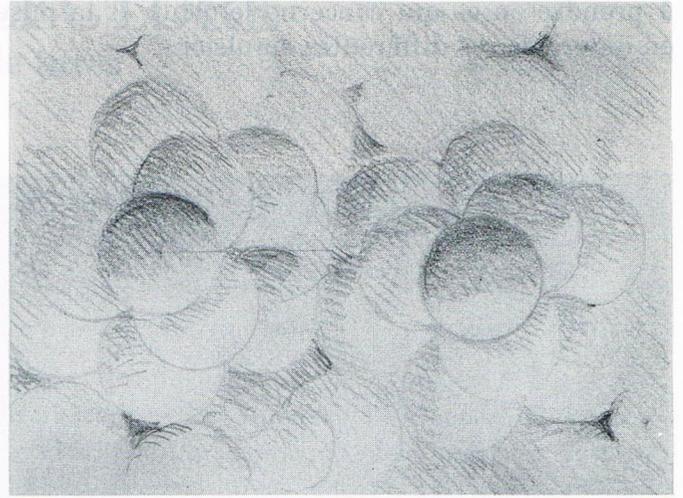
La première étape de ces mécanismes permet d'identifier les forces qui sont à l'origine de la coalescence, tandis que la seconde étape est relative à la détermination des forces de pression et aux mécanismes de fusion des particules. On constate, à partir des modèles d'empilement de sphères, représentés dans les deux cas extrêmes par le système ouvert et le système fermé, que les forces dépendent de la distribution de l'eau au sein de l'émulsion dans les deux cas suivants : à « saturation » et à « faible humidité » (teneur en eau environ 4%)

En tenant compte de ces critères, la pression, que l'on nommera pression capillaire, va varier au cours du séchage. A *saturation* la pression capillaire qui provoque une force normale à la surface et qui s'exprime par la formule de LAPLACE, augmentera étant donné que celle-ci est inversement proportionnelle au rayon du ménisque et que celui-ci diminue lorsque les particules commencent à fusionner entre elles. Cependant, en décomposant les forces de pression au niveau de l'inter-face air/eau de chaque capillaire en deux composantes — normale et parallèle à la surface — on se rend compte que l'action de la force capillaire sur la surface du film est dépendante de l'amplitude de l'angle de contact entre le polymère et l'eau.

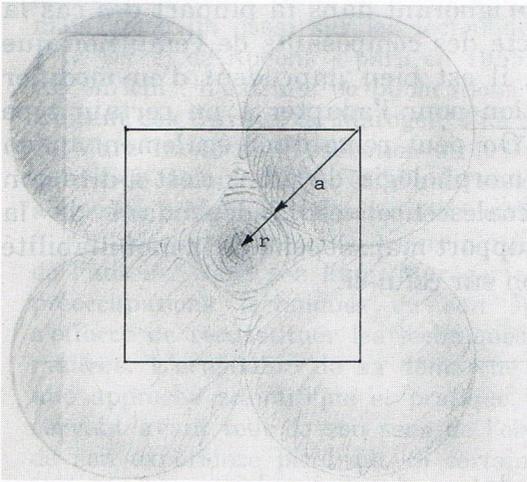
A « *faible humidité* » la situation se modifie étant donné que l'on passe d'une inter-face air/eau qui avait la forme d'un ménisque à une inter-face air/eau qui est une surface de révolution. Malgré tout, la pression capillaire



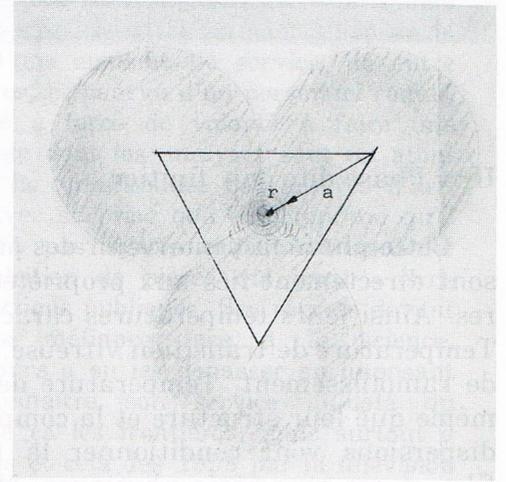
Système fermé



Système ouvert



Système ouvert $r = 0,49 a$



Système fermé $r = 0,155 a$

continue à s'exercer et elle a une valeur qui dépend de l'angle Θ (défini par la quantité d'eau au sein de l'émulsion.) Bien que des divergences apparaissent au niveau des forces qui s'exercent à cette interface, on doit en souligner l'action.

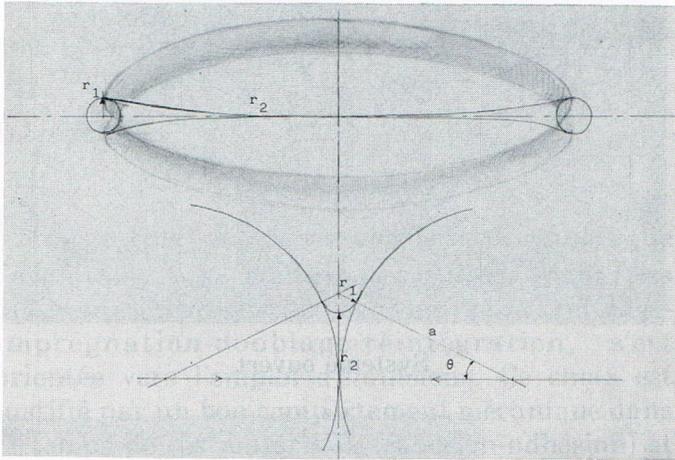
Nous venons de voir que l'eau est à l'origine de la pression capillaire. Celle-ci agit sur les particules comme une contrainte de cisaillement capable de provoquer un écoulement visqueux. Cette propriété des polymères visco-élastiques est à la base des différentes théories élaborées pour déterminer la fusion des particules entre elles. Les deux théories existantes mettent en scène deux scénarios légèrement différents, puisque la première — BRADFORD — prétend que les contraintes de cisaillement sont provoquées par la diffusion de la vapeur d'eau et des gaz à travers le polymère, alors que la seconde théorie — BROWN — considère que la contrainte de cisaillement provient simplement de la pression capillaire telle qu'elle a été décrite. En somme, de ces deux propositions, SHEETZ en déduit que : la pression capillaire en exerçant une poussée normale à la surface, provoque sur les

particules une contrainte qui les déforme. Simultanément cette déformation, en rétrécissant les vides, engendre une augmentation de la pression capillaire et la surface des trous diminue jusqu'à leur complète disparition. Cependant une certaine quantité d'eau emprisonnée dans le film s'échappe par diffusion en faisant apparaître de nouvelles forces de compression. Tous ces mécanismes jouant des rôles complémentaires sont des fonctions :

- du diamètre de la particule
- de la tension interfaciale eau/air
- de la perméabilité du polymère à l'eau
- de l'angle de contact polymère/eau
- et de certains paramètres thermodynamiques.

Bien qu'apparemment le film semble complètement formé, un certain nombre de facteurs influence sur la qualité du film et c'est à travers la deuxième partie — c'est-à-dire la phase dite de « finition » que nous allons examiner leur influence et en déduire les meilleures dispositions

à prendre en ce qui concerne le choix et la mise en œuvre de ces différentes émulsions.



II — Phase dite de « finition »

Cette phase fait intervenir des paramètres qui sont directement liés aux propriétés des polymères. Ainsi leurs températures caractéristiques — Température de transition vitreuse, Température de ramollissement, Température de fusion — de même que leur structure et la composition de ces dispersions vont conditionner la formation du film et ses propriétés physiques. N'oublions pas qu'il y a coalescence des particules si le polymère est suffisamment visqueux pour se déformer sous la contrainte provoquée par la pression capillaire. Malgré une étroite dépendance entre la température et la viscosité, les dispersions vont coalescer correctement seulement si leur température d'application se situe au dessus d'une température caractéristique de l'émulsion appelée MFT « Température minimale de formation du film » : On montre par l'expérience que cette MFT n'est pas directement liée à la température de transition vitreuse, mais plutôt à la structure du polymère, étant donné que certaines émulsions à particules fines peuvent coalescer à une température inférieure à la température de transition vitreuse de la masse du polymère.

L'étude du séchage d'une émulsion par rapport à la MFT permet de constater que l'adhérence au substrat diminue lorsque la température décroît légèrement par rapport à la MFT. Elle montre aussi que lorsque la vitesse de séchage atteint une certaine valeur, la discontinuité des films peut s'expliquer par les propriétés viscoélastiques des polymères.

Jusqu'à présent l'émulsion avait été considérée

un peu comme un système à deux composants présentant à l'état liquide une stabilité. En réalité cet équilibre existe grâce à l'addition d'un certain nombre d'adjuvants. Ceux-ci permettent aux émulsions de répondre aux exigences requises. Bien sûr ces additifs ont une influence importante sur le comportement de la filmication.

Certains d'entre eux interviennent au niveau de la phase dite de « finition » en affectant le taux de diffusion à travers le film formé. On peut citer l'exemple d'un même adjuvant agissant de manière opposée sur des types d'émulsions différentes en augmentant ou en diminuant le taux de perméabilité du polymère. D'autres additifs s'interposent au cours de la phase dite de « coalescence » en diminuant le taux de coalescence. Les exemples ci-dessus nous montrent qu'ignorant dans la plupart des cas la nature exacte des composants de l'émulsion que l'on utilise, il est bien imprudent d'en modifier la composition pour l'adapter à un certain type de travail. On peut remarquer également qu'en général la morphologie du film, c'est-à-dire son degré de coalescence, est indépendant de la nature du support mais dépend de la mouillabilité de l'émulsion sur celui-ci.

Conclusion

La formulation d'une émulsion reste à notre égard trop souvent un point obscur, les industriels se réservant leurs secrets de fabrication. Les notices techniques qui les accompagnent nous donnent quelques indications, mais ne permettent pas de prévoir d'éventuelles réactions secondaires. Par conséquent lorsque l'on essaye un nouveau produit ou que l'on en modifie la composition il faut être prudent, afin d'en préserver les qualités qui le caractérisent. Connaissant l'ensemble des mécanismes de formation d'un film, on est en mesure, non pas de maîtriser totalement le choix et l'application de ces matériaux, mais d'éviter certaines erreurs et d'adapter plus justement son emploi. Face à certains problèmes de conservation, le restaurateur est confronté d'une part au choix de l'émulsion et d'autre part à son mode d'utilisation. Sachant que les critères de choix de l'émulsion sont basés sur les caractéristiques du film sec et que les critères d'utilisation sont établis sur les caractéristiques de l'émulsion, la difficulté consiste à relier les mécanismes de filmication afin d'obtenir les meilleurs résultats.