

Traduction de l'original anglais et édition par:

Véronique Demaret Colette Di Matteo Monica Garcia Gaël de Guichen Cécile Metzger SOLUBILITE ET SOLVANTS UTILISES POUR LA CONSERVATION DES BIENS CULTURELS

GIORGIO TORRACA

22495

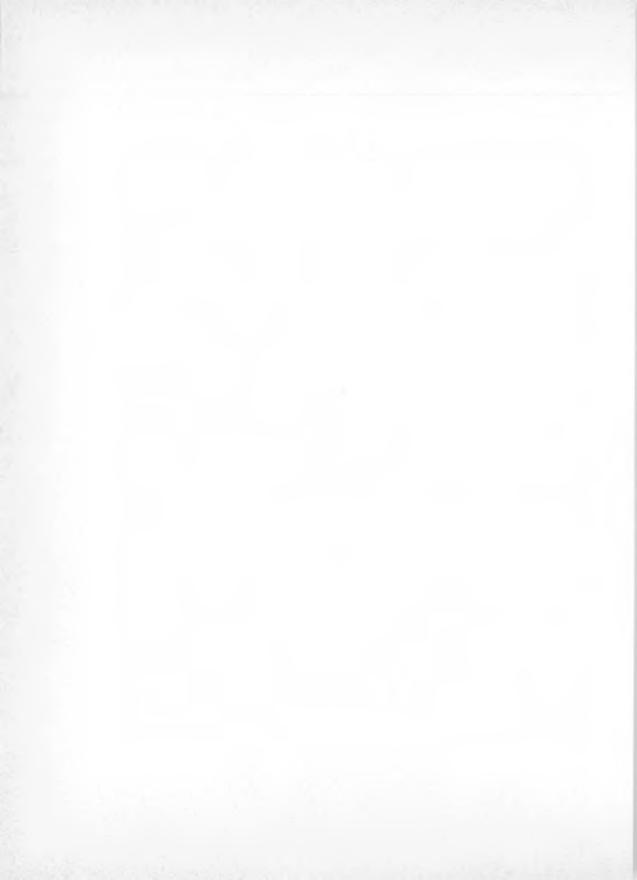


TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE - THEORIE DE LA STRUCTURE	
 La structure du cristal Molécules et forces d'attraction moléculaires Gaz, liquides et solides moléculaires Solubilité Insolubilité Solubilité en cas de polarité moyenne 	1 5 10 16 20 21
DEUXIEME PARTIE - LES SOLVANTS	
 Hydrocarbures Hydrocarbures chlorés Groupes fonctionnels 	23 36 37
TROISIEME PARTIE - SOLUTIONS, EMULSIONS ET UTILISATION DES SOLVANTS	
 Miscibilité des liquides Agents tensio-actifs. Emulsions Concentration des solutions. Solutions acides et basiques, pH Utilisation des solvants. Taux d'évaporation Dangers des solvants. Toxicité et inflammabilité Mélanges de solvants 	51 53 57 59 63 65
Diagramme des solvants Tableau des solvants Paramètres de solubilité de quelques polymères	69 70
et résines	76
Bibliographie	77



1. La structure du cristal

1.1 Electronégativité

Tout corps est formé d'atomes reliés par des liaisons chimiques. Les atomes sont composés d'un noyau positif entouré par des électrons négatifs. Le nombre des électrons est égal au nombre des charges positives dans le noyau.

Les atomes se lient aux autres atomes car ils ont une tendance à gagner ou à perdre des électrons.

Les atomes qui ont tendance à prendre des électrons sont appelés électronégatifs. Les atomes ayant tendance à perdre des électrons sont appelés électropositifs mais d'habitude on dit qu'ils montrent une faible électronégativité (le mot électropositif est rarement employé).

ELECTRONEGATIVITE CROISSANTE

Echelle d'électronégativité

Na Al C Cl O

SODIUM ALUMINIUM CARBONE CHLORE OXYGENE

K Ca H N

POTASSIUM CALCIUM HYDROGENE AZOTE

1.2 Liaison ionique et cristal ionique

Quand un atome électronégatif (prenons par exemple le chlore) rencontre un atome peu électronégatif (disons le sodium) il peut lui enlever un électron; les deux atomes ne sont plus neutres du point de vue électrique.

Cl

ION CHLORE

UN ELECTRON DE PLUS QUE LA CHARGE PosiTIVE DU NOYAU Na+

ION SODIUM

UN ELECTRON DE MOINS QUE LA CHARGE POSITIVE DU NOYAU

Un atome chargé électriquement est appelé un ion. Les ions négatifs attirent les ions positifs et forment une liaison ionique. Comme même dans une quantité infime de matière on trouve beaucoup d'ions (et pas seulement un ou deux), ceux-ci s'attirent l'un l'autre et forment un réseau régulier tridimensionnel. On appellera cela un cristal et pour être plus précis un cristal ionique.

CRISTAL IONIQUE

DE CHLORURE DE SODIUM

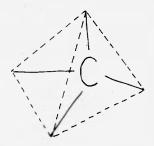
1.3 Liaison covalente et cristal covalent

Les atomes du centre ou de la droite de l'échelle d'électronégativité peuvent quand ils se rencontrent mettre en commun des électrons. Il forment ainsi une liaison, une liaison dite covalente.

$$C \cdot + \cdot C = C : C$$
 ou $C - C$

Le carbone a 4 électrons sur son orbite externe. De sorte qu'il pourra former 4 liaisons covalentes avec 4 autres atomes de carbone. Chacun de ces 4 nouveaux atomes pourra à son tour se lier à 3 autres nouveaux atomes de carbone et ainsi de suite.

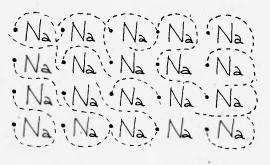
Un réseau régulier tridimensionnel est ainsi formé. C'est aussi un cristal mais pour être plus précis un cristal covalent. Tracer ce cristal n'est pas facile car les liaisons de chaque atome de carbone sont dirigées vers les sommets d'un tetraèdre dont l'atome serait le centre.



1.4 Liaison métallique et cristal métallique

Les atomes placés sur le côté gauche de l'échelle d'électronégativité peuvent mettre en commun des électrons quand ils rencontrent d'autres atomes de la même espèce. Les électrons ainsi mis en commun ne sont pas fixés entre 2 atomes (comme dans la liaison covalente) mais sont libres de se déplacer autour de tous les atomes ayant formé cette liaison.

Dans ce cas, un réseau régulier tridimensionnel est aussi formé. Ce type de cristal est appelé un cristal métallique.



CRISTAL
METALLIQUE
DE SODIUM

Comme les électrons peuvent se déplacer dans le cristal, les métaux conduiront le courant électrique.

2. Molécules et forces d'attractions moléculaires

2.1 Formation des molécules

Dans le cas de liaisons covalentes, il existe des ensembles constitués par un petit nombre d'atomes.

Cela s'appelle une molécule. Une molécule est formée par un nombre défini d'atomes. Par contre un cristal contient un très grand nombre d'atomes (pouvant être calculé seulement approximativement).

2.2 Dipôles

Si deux atomes reliés par une liaison covalente n'ont pas exactement la même électronégativité les 2 électrons de la liaison ne sont pas répartis également. Ils sont en fait plus près de l'atome électronégatif qui acquiert ainsi une faible charge négative. Il en résultera une faible charge positive pour l'autre atome.

La liaison est dite légèrement <u>polarisée</u> (du fait qu'elle présente des pôles électriques).

Voici d'autres exemples:

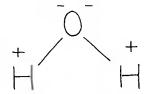
Ces liaisons polarisées sont appelées <u>dipôles</u> (c'est-à-dire couple de pôles de charges opposées).

Les molécules contenant des dipôles sont appelées <u>polaires</u>. Celles qui n'en contiennent pas sont appelées non polaires.

Certaines molécules ont une partie polaire et une qui ne l'est pas.

Une molécule est dite très polaire si la partie polaire est plus importante que la partie non polaire.

L'eau est très polaire.



D'autres molécules sont <u>peu polaires</u> car la partie polaire est plus petite que celle qui ne l'est pas.

ALCOOL - BUTYLIQUE

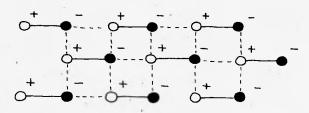
2.3 Attraction entre molécules

2.3.1 Attraction dipôle-dipôle

La partie positive d'un dipôle attire la partie négative du dipôle d'une autre molécule.

Dans le cas général de plusieurs molécules contenant un dipôle que nous représenterons ainsi - O + il y aura une attraction générale entre les molécules.

Attraction des molécules polaires



2.3.2 Liaison hydrogène

Le dipôle -0 + est très particulier à cause de la présence de l'hydrogène qui a seulement un électron et celui-ci a été attiré par l'atome d'oxygène.

Le noyau positif de l'hydrogène est complètement découvert et il créera une forte attraction pour les atomes portant une charge négative. Cette force s'appelle la <u>liaison</u> hydrogène.

Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est en fait un cas particulier de l'attraction dipôle-dipôle. Toutefois la force d'attraction de la liaison hydrogène est plus forte que celle due à l'attraction normale dipôle-dipôle.

Toutes les molécules contenant des groupes O - H peuvent former des liaisons hydrogènes entre elles ou avec d'autres molécules contenant des groupes O - H (comme l'eau par exemple).

2.3.3 Force de Van der Waals

Lorsqu'il n'y a pas de dipôle, y a t-il attraction entre les molécules?

En réalité oui. Il existe de faibles forces d'attraction dues à des dipôles en mouvement de fluctuation. (Ce sont les forces dites de dispersion ou de Van der Waals). Ces dipôles sont formés par les électrons se déplaçant en phase autour du noyau positif.

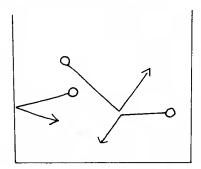
Ces forces sont beaucoup plus faibles que les forces d'attraction dipôle-dipôle.

3. Gaz, liquides et solides moléculaires

3.1 Gaz

Si entre les molécules les forces d'attraction sont faibles, les molécules se déplacent dans l'espace en ligne droite et à une vitesse constante. Plus grande est la température, plus grande est la vitesse.

Quand les molécules se heurtent entre elles ou heurtent la paroi d'un récipient elles rebondissent et poursuivent leur chemin.

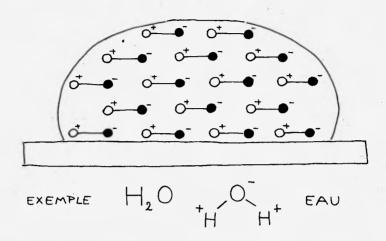


3.2 Liquides

Quand les molécules ralentissent (basse température) ou quand la force d'attraction est grande, elles ne rebondissent plus l'une sur l'autre quand elles se heurtent mais restent ensemble.

Un ensemble de molécules attirées les unes par les autres mais ayant encore une certaine liberté est appelé un liquide.

Un liquide composé de molécules polaires est appelé <u>liquide polaire</u>. Les forces d'attraction des molécules à l'intérieur d'un tel liquide sont grandes. Le liquide tend à former des gouttes bombées (haute tension de surface).



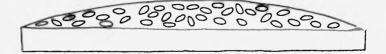
Un liquide composé de molécules non polaires est appelé liquide non polaire.

Les forces d'attraction internes sont faibles. Le liquide tend à se répandre sur les surfaces sur lesquelles on le dépose (faible tension de surface).

EXEMPLE C6 H6





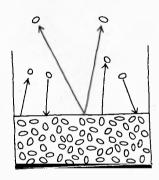


3.3 Evaporation

Quand les molécules s'échappent des forces d'attraction qu'il y a dans un liquide et quand ces molécules partent dans l'atmosphère on dit qu'elles s'évaporent.

Des liquides non polaires avec de petites molécules s'évaporent aisément car les forces d'attraction sont faibles.

Quelques molécules peuvent retourner dans le liquide (condensation).

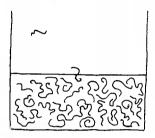


Les grandes molécules ont de plus grandes forces d'attraction que les petites molécules.

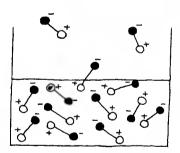
PETITES MOLECULES
PETITE ATTRACTION

GRANDES MOLECULES
GRANDE ATTRACTION

Les liquides composés de grandes molécules d'évaporent avec difficulté.



Avec des molécules de taille égale, les liquides polaires s'évaporent plus difficilement que les liquides non-polaires.

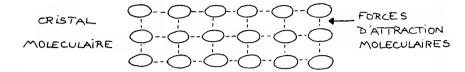


3.4 Solides moléculaires

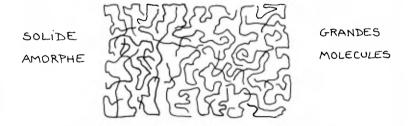
Quand les forces d'attraction sont très grandes (ou que la température est très basse) les molécules peuvent former des solides.

Les solides moléculaires peuvent avoir une structure ordonnée dans laquelle les molécules sont disposées pour former un réseau tridimentionnel. Les molécules sont tenues en position par des forces d'attraction (dipôle-dipôle ou Van der Waals).

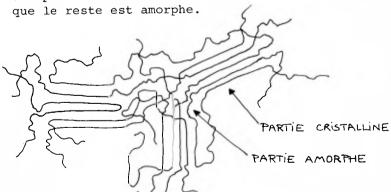
Cette structure est appellée cristal moléculaire; ce cas est plus fréquent pour les petites molécules.



Les grandes molécules forment généralement des solides qui n'ont pas un ordre établi (solides amorphes). Les molécules sont alors bloquées par de fortes forces d'attraction.



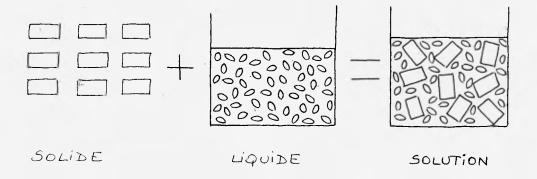
Dans le cas de grandes molécules quelquefois une partie du solide est en ordre structuré tandis



4. Solubilité

Un solide est dissous dans un liquide si tous les atomes ou molécules constituant le solide sont séparés par les molécules du liquide.

Les molécules du liquide s'interposent entre les molécules ou les atomes du solide en cassant les liens ou les attractions existants entre elles.



Si le liquide s'évapore de la solution le solide se reforme inchangé.

Il est impossible de dissoudre des cristaux métalliques ou des cristaux covalents au moyen de solvants. Le passage à l'état liquide ne pourra être obtenu qu'en cassant les liaisons au moyen d'une réaction chimique et dans ce cas il sera impossible de retrouver le solide inchangé après évaporation du liquide.

Il est possible de dissoudre quelques <u>cristaux</u> <u>ioniques</u> et des solides moléculaires <u>très polaires</u> en utilisant des <u>solvants très polaires</u>, par exemple l'eau (le plus polaire des solvants).

CHLORURE DE SODIUM + EAU

SOLUTION

Un cristal de chlorure de sodium est di**sso**us par l'eau. La dissolution se réalise parce qu'elle va dans le sens des tendances naturelles suivantes:

(a) La tendance à l'attraction électrique

L'eau exerce sur les ions sodium et chlore du solide une attraction au moins égale à l'attraction existante entre eux dans le cristal.

(b) La tendance au désordre

Si d'autres facteurs ne l'empêchent pas (c'est à dire, si la tendance à l'attraction électrique ne prévaut pas) la structure la plus désordonnée prévaudra. La tendance au désordre est favorisée par une augmentation de température.

Il est possible de dissoudre des solides nonpolaires dans des liquides non-polaires.

SOLIDE NON POLAIRE SOLVANT NON POLAIRE SOLUTION

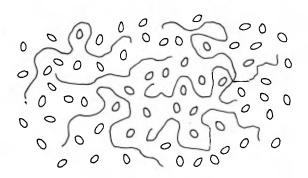
Dans ce cas il existera seulement une attraction faible entre les molécules, tant dans le liquide que dans le solide. Une attraction du même ordre de grandeur pourra se développer entre les molécules du liquide et du solide en cas de mélange. A attraction électrique égale la structure la plus désordonnée (c'est à dire: la solution) va prévaloir.

Il est difficile de dissoudre de grandes molécules. Il y aura toujours une phase intermédiaire de gonflement et parfois le processus n'ira pas plus loin.

GRANDE MOLECULE SOLVANT

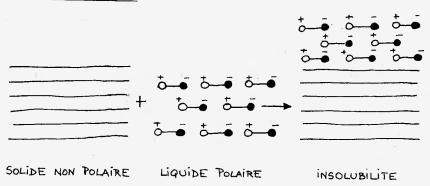
GONFLEMENT

Il y a une solution seulement quand les longues molécules sont complètement séparées. Pour arriver à ce stade un très long temps peut être nécessaire et, dans le cas de molécules très longues, il peut être même impossible de l'atteindre.



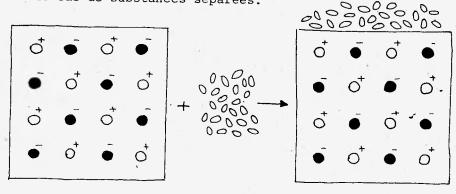
SOLUTION DE GRANDES MOLECULES

5. <u>Insolubilité</u>



LE DESORDRE NE PREVAUT PAS

Dans le cas d'un désordre (=solution) les molécules polaires seront séparées les unes des autres mais il n'y aura pas d'attraction électrique entre elles et le solide non polaire. Dans ce cas le désordre ne prévaudra pas, parce que l'attraction électrique sera moindre dans le mélange que dans le cas de substances séparées.



SOLIDE POLAIRE

LIQUIDE NON POLAIRE

INSOLUBILITE

LE DESORDRE NE PREVAUT PAS

6. Solubilité en cas de polarité moyenne

En règle générale un solide est dissous par un liquide dont la nature est très similaire au solide.

Ceci veut dire que les molécules liquides dans le liquide ont entre elles les mêmes forces d'attraction que les molécules solides (ou les atomes) ont entre elles dans le solide.

Dans ce cas in est possible d'échanger les forces d'attraction entre les molécules du solvant et les molécules du solide. Le désordre (solution) finalement prévaudra.

Pour trouver facilement des solvants pour tout type de solides on doit classifier tous les solvants et tous les solides en fonction de leurs forces d'attraction interne

La plupart des solides dont nous nous occupons en conservation sont des solides moléculaires. Ils pourront donc être classés suivant 3 types de forces d'attraction:

> Dipôle-dipôle ou polarité sèche Liaison hydrogène ou polarité humide Van der Waals ou non-polaire

Il est important de séparer l'attraction dipôle -dipôle de la liaison hydrogène, car les solides contenant ce dernier type d'attraction tendent à bien se mélanger avec des liquides ayant des groupes OH dans leurs molécules (y compris l'eau). C'est pourquoi cette forme de polarité a été appelé par nous "polarité humide" (terme non conventionnel et non utilisable en dehors du domaine de la conservation). Par opposition l'attraction dipôle-dipôle des molécules ne contenant pas de OH a été appelée "polarité sèche" (autre terme non conventionel).

Il existe donc 3 types de forces. La contribution de chacun des 3 types de forces à la force totale d'attraction des molécules du solvant peut être calculée approximativement. Cette contribution est exprimée en pourcentage de la force totale. Pour chaque solvant ces 3 valeurs sont consignées dans des tables. Cela nous permet de représenter graphiquement tous les solvants et leurs mélanges à l'intérieur d'un diagramme triangulaire (voir annexe).

Le calcul des forces d'attraction pour les solides est beaucoup plus compliqué et on possède très peu de données.

Il est possible cependant d'évaluer le type de solubilité d'un solide au moyen d'expériences en observant son comportement vis-à-vis de plusieurs solvants situés dans le diagramme triangulaire.

Les résultats positifs (solution) sont d'habitude réunis dans une zone plus ou moins vaste de la surface du triangle. Celle-ci est appelée zone de solubilité du solide.

DEUXIEME PARTIE - LES SOLVANTS

1. Hydrocarbures

1.1 Hydrocarbures aliphatiques

Sont appelés <u>hydrocarbures</u> les molécules qui ne contiennent que de l'hydrogène et du carbone.

On peut composer des grandes molécules en ajoutant d'autres atomes de carbone, en formant des chaînes. Les hydrocarbures constitués de chaînes de molécules sont appelés aliphatiques.

Les groupes situés en fin de chaîne sont toujours des groupes CH_3 que l'on appelle groupe $\underline{\text{méthyle}}$. Les groupes intermédiaires, CH_2 , sont appelés groupe $\underline{\text{méthylène}}$.

Les hydrocarbures de courte chaîne sont des gaz (comme le méthane, le propane), les hydrocarbures à chaîne moyenne sont des liquides (comme l'octane), les hydrocarbures à longue chaîne forment des solides (comme les cires paraffiniques), ceci parce que la force d'attraction entre les chaînes augmente avec leur longueur.

Les solvants hydrocarbonés sont formés de molécules de 6 à 12 atomes de carbone. Les molécules plus courtes sont trop volatiles, alors que les plus longues mettent trop de temps à s'évaporer.

Les hydrocarbures à chaîne droite (comme l'n-octane) sont dits paraffines.

On peut aussi avoir des chaines ramifiées:

Les hydrocarbures à chaîne ramifiée sont dits <u>iso-paraffines</u>. Le point de ramification a des propriétés particulières; l'atome de carbone d'où sort la ramification s'appelle carbone <u>tertiaire</u>

c'est un carbone qui est lié à trois autres atomes de carbone et à un seul d'hydrogène.

Les atomes tertiaires sont légèrement négatifs par rapport au reste de la chaîne

et réagissent plus facilement avec les molécules avides d'électrons (électro-négatives).

L'oxygène est un exemple de molécule avide d'électrons

puisqu'il compte deux électrons qui ne sont pas couplés (rappel: les molécules sont stables quand tous les électrons sont groupés par deux, et qu'il y a huit électrons autour de chaque atome).

Comme l'air est principalement constitué de molécules d'azote (env. 75%) et d'oxygène (env. 25%), toutes les substances composant notre atmosphère sont susceptibles de réagir avec l'oxygène.

L'azote est, lui, très stable, et non réactif.

La réaction produite avec l'oxygène s'appelle oxydation.

Un carbone tertiaire est plus facilement oxydé que les carbones d'une autre partie de la chaîne.

$$^{+}_{CH_{3}}$$
 $^{-}_{CH_{2}}$ $^{-}_{CH_{2}}$ $^{-}_{CH_{3}}$ $^{-}_{CH_{3}}$ $^{-}_{CH_{3}}$ $^{-}_{CH_{3}}$

HYDROPEROXYDE

Le produit de l'oxydation dans sa phase intermédiaire n'est pas stable (on l'appelle hydroperoxyde), il se décompose selon deux processus différents.

(a) La molécule contenant le groupe hydroperoxyde se scinde.

(b) Une <u>liaison transversale</u>, ou <u>réticulation</u>, se produit entre les deux molécules (une molécule d'eau et une demi-molécule d'oxygène sont éliminées)

$$\begin{array}{c} CH_{3} & H_{2}O+O \\ CH_{3} - C - CH_{2} - \\ H & CH_{3} - C - CH_{2} - \\ H & CH_{3} - C - CH_{2} - \\ CH_{3} - C - CH_{2}$$

et une plus grande molécule est formée.

1.2 Double liaison. Hydrocarbures oléfiniques

Deux atomes de carbone adjacents peuvent former entre eux une liaison covalente.

Une double liaison est une connexion plus forte entre deux atomes de carbone, mais c'est aussi un emplacement où, dans la molécule, il y a le plus d'électrons.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_2 - CH_3 - CH_2 - CH_3 -$$

C'est la raison pour laquelle la double liaison est le point le plus réactif de la molécule, encore plus réactif même que le carbone tertiaire.

Les hydrocarbures qui ont des doubles liaisons sont appelés <u>oléfines</u>. Ils peuvent subir différentes réactions:

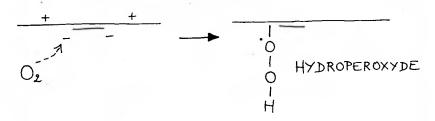
(a) Polymérisation

La première étape de cette réaction s'appelle "activation". Elle peut être provoquée par la lumière (en particulier, les radiations ultra-violettes), par la chaleur, ou par un élément qui peut accélérer la réaction (catalyseur).

Au cours de la deuxième étape, plusieurs molécules activées se réunissent pour former de longues chaînes que l'on appelle polymères.

(b) Oxydation

Oxyder une double liaison est encore plus facile qu'oxyder un carbone tertiaire. La première étape de la réaction donne toujours un hydroperoxyde dans la partie la plus négative de la molécule.



Les hydroperoxydes sont instables et peuvent se scinder, ou former des liaisons transversales comme il a été expliqué plus haut.

Il existe une forme particulière de réaction des doubles liaisons avec l'oxygène, c'est la formation de ponts oxygène.

Les ponts oxygène se forment très facilement à partir des molécules qui possèdent deux doubles liaisons ou plus.

1.3 Cycles. Hydrocarbures naphténiques

Six atomes de carbone peuvent se réunir facilement en un cycle. On peut aussi trouver des cycles de cinq atomes, mais il est difficile d'en former de plus grands ou de plus petits.

CYCLOHEXANE

Les hydrocarbures en cycle sont appelés naphténiques (ou alicycliques). Des chaînes latérales peuvent être fixées au cycle .

Au point de ramification sur le cycle, il y a un carbone tertiaire.

La térébenthine possède des hydrocarbures cycliques avec des chaînes latérales et des doubles liaisons.

La térébenthine est donc légèrement polaire (les points de ramification et les doubles liaisons sont légèrement négatifs) et relativement réactive (elle peut subir une polymérisation ou une oxydation).

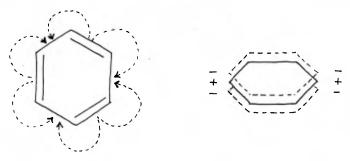
La térébenthine est un bon solvant pour les résines naturelles fraîches. Aujourd'hui, on peut la remplacer par des mélanges appropriés d'hydrocarbures paraffiniques et aromatiques qui sont plus stables (cf par. 1.6).

1.4 <u>Le cycle benzénique. Hydrocarbures aromatiques</u>

Un cycle de six carbones à trois doubles liaisons a des propriétés spéciales. On l'appelle "cycle benzénique", et tous les hydrocarbures qui possèdent un tel cycle dans leur molécule sont dits hydrocarbures aromatiques.

BENZENE

Les doubles liaisons alternées permettent à certains électrons de se déplacer autour du cycle, pas exactement au niveau des atomes de carbone, mais légèrement au-dessus ou en-dessous.



Cette disposition particulière des électrons provoque une légère polarité, et explique certaines propriétés des hydrocarbures aromatiques (odeur, toxicité).

Le benzène lui-même est un solvant utile, et l'on peut produire d'autres solvants en ajoutant des chaînes latérales au cycle benzénique.

Le styrène a aussi une double liaison dans la chaîne latérale.

1.5 Polarité des solvants hydrocarbonés

Les hydrocarbures oléfiniques ne sont généralement pas utilisés comme solvants car ils ne sont pas stables; la térébenthine est une exception.

On peut classer les solvants hydrocarbonés par ordre de polarité croissante.

PARAFFINIQUE ISO-PARAFFINIQUE TEREBENTHINE AROMATIQUE

1.6 Solvants hydrocarbonés industriels

En plus de ceux obtenus à partir de la térébenthine (composant liquide de la sève des arbres résineux) et des solvants aromatiques (obtenus par la distillation des goudrons), on peut produire des solvants hydrocarbonés à partir d'huiles minérales.

On trouve dans le commerce plusieurs mélanges, qui ont chacun des degrés de polarité différents, depuis les hydrocarbures paraffiniques jusqu'aux aromatiques.

Une liste de quelques solvants industriels ainsi que leur composition est donnée p.35 .

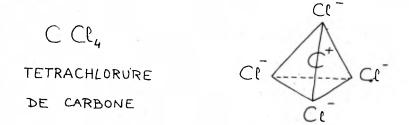
Intervalle d'ébullition	180 - 190	160 - 175	140 - 160	150 - 190	120 - 135	120 - 135	180 - 200	160 185	160 - 180	155 - 170
Hydrocarbures Hydrocarbures naphténiques aromatiques \(\psi^0 \)	•	r	1	8	13	11	16	82	66	66
Hydrocarbures naphténiques %		2	11	10	42	40	က	န	1	
Iso-paraffines %	•	93	1		ı	,	ı	•	ı	,
Paraffines %	100	•	88	82	45	49	81	15	-	Н
Nom commercial	Shellsol T (Shell)	Isopar G (Esso)	Shellsol B (Shell)	Shellsol B.8 (Shell)	V. M. & P. N. (Shell)	V. M. & P. N. (Esso)	White Spirit (Esso)	Shellsol E (Shell)	Shellsol A (Shell)	Solvesso. 100 (Esso)

2. Hydrocarbures chlorés

L'introduction de chlore dans les molécules des hydrocarbures provoque une polarisation des molécules, avec une polarité de type sèche. (dipolaire)

Les forces d'attraction entre les molécules étant alors plus fortes, on utilise de plus petites molécules comme solvants, pour atteindre le taux d'évaporation approprié.

Le tétrachlorure de carbone est le moins polaire de la série car la molécule en est symétrique, et les dipôles s'annulent en quelque sorte.



D'autres solvants chlorés proviennent des molécules d'éthylène et d'éthane.

Le chlorothène est moins toxique que le trichloréthylène; c'est pourquoi il est plus adapté aux travaux de restauration.

Les hydrocarbures chlorés sont ininflammables.

3. Groupes fonctionnels

On prépare plusieurs solvants en introduisant un groupe d'atomes contenant de l'oxygène et/ou de l'azote dans une molécule d'hydrocarbure.

On appelle de tels groupes: groupes fonctionnels; ils modifient la polarité de la molécule.

3.4 Alcools

Les alcools contiennent le groupe hydroxyle qui est polarisé et peut former ainsi des liaisons hydrogène.

Le groupe hydroxyle provoque une augmentation de la polarité humide.

Quand la chaîne d'hydrocarbure est plus longue, la polarité humide est moindre, de même que la miscibilité dans l'eau.

L'alcool éthylique est complètement miscible dans l'eau, (c'est à dire quelle que soit sa concentration) alors que l'alcool n-amylique ne peut se mélanger qu'avec une quantité limite d'eau (et vice-versa).

3.2 Cétones

Les cétones sont caractérisées par leur groupe carbonyle qui est polarisé, ce qui provoque une augmentation de la polarité sèche.

$$-c=0$$
 $-c=0$

Cependant, si un groupe méthyl ou méthylène est situé à proximité d'un groupe carbonyle, survient aussi de la polarité humide; ceci parce que, par le changement de position de certaines liaisons, il peut se former un groupe hydroxyle.

$$CH_3 - CO - CH_3$$

ACETONE

 $H - C - C - C - H$
 $H - C - C - C - H$
 $H - O H$

FORME FNOLIQUE

Certaines molécules de cétones se transforment en une structure qui contient un groupe hydroxyle. Cette structure s'appelle la forme énolique de la cétone. Les flèches indiquent que la réaction peut se produire dans les deux sens (c'est à dire que la cétone normale peut être reformée à partir de l'enol).

Voici quelques autres cétones intéressantes:

Elles s'évaporent plus lentement que l'acétone, et conviennent donc souvent mieux aux travaux de restauration.

Elles manifestent aussi une polarité humide, parce qu'elles comptent des groupes méthyle et méthylène qui sont placés à côté des groupes carbonyle.

3.3 Acides

Certains groupes fonctionnels, outre le fait qu'ils modifient la polarité, donnent à la molécule des propriétés chimiques particulières.

On appelle groupe acide le groupe -COOH

Il peut réagir en présence d'eau:

Le groupe acide est ionisé par l'eau, et donne des ions H⁺ appelés ion(s) hydrogène.

Comme les flèches l'indiquent, la réaction peut se produire dans les deux sens, c'est à dire que les ions peuvent se re-combiner pour former un acide non dissocié.

C'est la raison pour laquelle il n'y a qu'un petit nombre d'ions hydrogène dans une solution acqueuse d'un acide de ce type (environ un ion hydrogène pour mille molécules).

Par définition, on appelle <u>acides</u> toutes les substances qui sont susceptibles de donner des ions hydrogène quand elles sont en contact avec l'eau.

L'ion hydrogène a un goût typiquement acide etil est sur le plan chimique extrêmement actif, puisqu'il peut corroder les métaux, dissoudre le carbonate de calcium, et d'autres sels, briser les molécules des protéines.

Les acides du type COOH sont dit <u>acides</u> organiques et ce sont des acides <u>faibles</u> parce qu'ils libèrent un petit nombre d'ions hydrogène en présence d'eau.

En l'absence d'eau, ces acides se comportent comme des solvants très polaires, puisque la partie non polaire de la molécule est petite et qu'il y a une polarité de type sèche et humide.

$$CH_3 - C_{-}^{\dagger}O_{-}H^{\dagger}$$
 $H - C_{-}^{\dagger}O_{-}H^{\dagger}$

Il y a d'autres acides qui ne sont pas formés d'une molécule d'hydrocarbure, et ne contiennent pas non plus de groupe COOH ; on les appelle acides inorganiques.

HCl acide CHLORHYDRIQUE H2SO4 ACIDE SULFURIQUE HNO3 ACIDE NITRIQUE Les acides cités ci-dessus sont des acides forts car ils produisent beaucoup d'ions hydrogène en présence d'eau.

$$Cl^- H^+ + O_{H}^+ \longrightarrow Cl^- + H^+ \longrightarrow O_{H}^+$$

La réaction d'ionisation ne se produit que dans un sens et un ion hydrogène est libéré par chacune des molécules d'acide chlorhydrique ou nitrique (l'acide sulfurique libère deux ions hydrogène par molécule).

On ne peut pas considérer ces acides inorganiques comme des solvants, même en l'absence d'eau.

Il existe des acides minéraux très faibles; l'un d'entre eux est formé par le gaz carbonique dissous dans l'eau.

$$CO_2 + H_2O \implies H_2CO_3$$
 $H_2CO_3 + H_2O \implies HCO_3 + H - H_2O$

Comme il y a du gaz carbonique dans l'atmosphère, il y en a toujours une certaine quantité qui est dissoute dans l'eau; c'est la raison pour laquelle l'eau distillée est légèrement acide.

3.4 Amines. Bases

On appelle groupe amine le groupe $-NH_2$. Il peut réagir avec l'eau:

$$-NH_2 + H_2O \longrightarrow -NH_3^+ + OH^-$$

L'amine est ionisée par l'eau et donne des ions $\bigcirc H^-$, que l'on appelle <u>ion hydroxyle</u>.

Comme les flèches l'indiquent, la réaction peut se produire dans les deux sens, c'est à dire que les ions peuvent se re-combiner pour former une amine, de nouveau.

C'est la raison pour laquelle il n'y a qu'un petit nombre d'ions hydroxyle dans la solution d'une amine dans l'eau, environ un ion hydroxyle par millier de molécules d'amine.

Par définition, on appelle <u>base</u> toute substance qui libère des ions hydroxyle quand elle est en présence d'eau.

L'ion hydroxyle a un goût amer et, sur le plan chimique, il est très actif, puisqu'il peut briser les molécules des graisses et neutraliser les acides.

NEUTRALISATION D'UN ACIDE PAR UNE BASE (ET VICE VERSA)

Les amines sont des <u>bases faibles</u> parce qu'elles produisent un petit nombre d'ions hydroxyle en présence d'eau.

En l'absence d'eau, les amines se comportent comme des solvants relativement polaires, susceptibles de former des liaisons hydrogène (polarité humide).

CYCLOHEXYLAMINE

L'ammoniac, qui est un gaz, en présence d'eau forme l'ammoniaque qui est une base encore plus faible que les amines. Sa basicité est due à une réaction de même type.

PYRIDINE

$$NH_3$$
 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-

AMMONIAC ion ion

AMMONIUM HYDROXYLE

Il y a d'autres bases qui ne sont pas formées par une molécule d'hydrocarbure et ne contiennent pas non plus de groupe amine.

Ce sont les bases <u>inorganiques</u> (minérales), comme par exemple:

On les appelle <u>bases fortes</u> (ou <u>alcalis</u>) parce qu'elles donnent un grand nombre d'ions hydroxyle en présence d'eau.

La réaction ne peut se produire que dans un sens, et un ion hydroxyle est produit par chacune des molécules d'hydroxyde de sodium.

Certaines bases inorganiques (minérales) sont plus faibles que les alcalis.

$$Na_2 CO_3 + H_2 O \longrightarrow NaHCO_3 + Na^{\dagger} + OH^{-}$$

CARBONATE DE SODIUM

 $NaHCO_3 + H_2 O \longrightarrow H_2 CO_3 + Na^{\dagger} + OH^{-}$

BICARBONATE DE SODIUM

Le carbonate de sodium est une base encore plus faible que l'hydroxyde de sodium, car il produit beaucoup moins d'ions hydroxyle. Le bicarbonate de sodium est encore plus faible.

L'ammoniaque et les bases inorganiques (minérales) ne peuvent pas être considérées comme des solvants, bien qu'elles soient parfois utilisées en restauration pour certaines opérations de nettoyage, à cause de leurs propriétés chimiques.

3.5 Esters et amides

Les acides peuvent s'associer avec les alcools pour former des esters.

Tous les esters contiennent le groupe

$$-C-O -C^{\dagger}-O^{-}$$

qui donne une polarité sèche à la molécule. Cependant, il peut aussi y avoir des liaisons hydrogène quand il y a un groupe méthyle ou méthylène à côté des groupes carbonyle, parce qu'il peut se constituer alors une forme énolique, comme c'était le cas pour

les cétones.

$$CH_{2} = C - O - CH_{2} - CH_{3}$$
 $H - O$

FORME ENOLIQUE DE L'ACETATE D'ETHYLE

Les acides peuvent aussi s'associer avec l'ammoniaque et les amines pour former des <u>amides</u>.

Le diméthyl-formamide est un solvant qui manifeste une forte polarité, essentiellement de type sèche.

$$H - C^{\dagger} - N^{-} CH_3$$

C'est un bon solvant pour les résines naturelles oxydées, puisqu'elles présentent elles aussi une polarité de type sèche.

3.6 Ethers

Les éthers sont constitués par l'association de deux alcools.

La polarité des éthers est principalement de type sèche.

mais une certaine attraction vers les molécules capables de former des liaisons hydrogène est rendue possible par la présence de l'atome d'oxygène.

L'éther éthylique est beaucoup trop volatile et inflammable pour être utilisé normalement en restauration (le traitement des bois gorgés d'eau très détériorés est une exception).

La tétrahydrofurane et le dioxane sont intéressants comme solvants bien qu'ils soient relativement volatils; ils ont des structures cycliques particulières:

TETRAHYDROFURANE

DIOXANE

Certains solvants sont dérivés d'un alcool qui contient deux groupes alcool dans la molécule.

Un éther peut être issu de la réaction d'un seul des deux groupes alcool avec de l'alcool méthylique

ou de l'alcool éthylique.

Les cellosolves manifestent des propriétés particulières en tant que solvants, car leurs molécules ont à la fois de la polarité sèche et de la polarité humide.

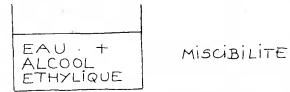
TROISIEME PARTIE - SOLUTIONS, EMULSIONS

ET UTILISATION DES SOLVANTS

1. Miscibilité des liquides

Quand deux liquides sont mélangés, ils peuvent ne former qu'un seul corps liquide; dans ce cas, aucune différence ne peut être décelée entre les deux liquides. C'est le cas par exemple du mélange eau alcool éthylique.

On dit de tels liquides qu'ils sont miscibles.



Dans d'autres cas, il peut se former deux corps liquides, et la différence entre les deux est clairement visible. C'est le cas par exemple du mélange eau - xylène.

LE XYLENE
EST PLUS
LEGER QUE
L'EAU ET
RESTE
AU-DESSUS

AUDESSUS

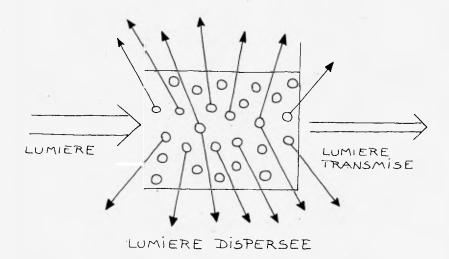
RESTERAU

EAU

RESTERAU

EAU

Si l'on mélange de force les deux couches, l'unité des couches est brisée, mais les deux liquides restent séparés. En fonction de la situation, on peut obtenir une suspension de gouttelettes de xylène dans l'eau, ou vice versa.



Même si les gouttes sont très petites, elles se manifestent puisqu'elles dispersent la lumière dans toutes les directions.

La transparence du liquide est fortement réduite, et le liquide prend un aspect laiteux, blanc (ceci parce que la lumière incidente est blanche).

Une suspension n'est pas stable à moins qu'elle ne soit stabilisée par un agent de surface tensio-actif. Dès que l'on arrête l'action forcée, mécanique, les deux couches de liquides réapparaisent, clairement distinctes.

Les règles de miscibilité sont les mêmes que les règles de solubilité - les liquides de nature semblable se mélangent bien parce qu'ils exercent entre eux une attraction réciproque, et, (à égalité d'attraction électrique), le désordre prévaut.

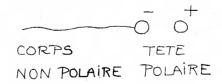
Les liquides de nature différente ne se mélangent pas parce qu'ils ne sont pas capables d'exercer une force d'attraction sur leurs molécules, réciproquement, et c'est pourquoi le désordre ne prévaut pas (il n'y a pas d'attraction électrique en cas de désordre).

Dans les cas intermédiaires, le diagramme du triangle de solubilité peut aider à trouver les cas de miscibilité et de non miscibilité (inmiscibilité).

2. Agents tensio-actifs. Emulsions

Les émulsions instables de liquides non miscibles peuvent être stabilisées par des agents tensio-actifs.

Les molécules des agents tensio-actifs sont constituées d'un long corps non polaire, et d'une tête polaire. Dans le cas le plus courant, la partie polaire est composée d'un grand ion négatif et d'un petit ion positif.



On peut préparer de telles molécules à partir d'acides organiques à très longue chaîne d'hydrocarbures.

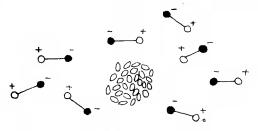
Si cet acide est neutralisé par la soude caustique, on obtient le <u>sel de sodium</u> de l'acide.

SEL DE SODIUM DE L'ACIDE STEARIQUE

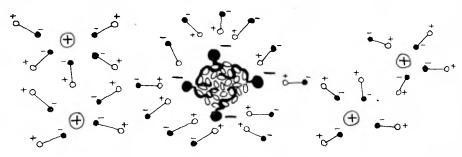
Au contact de l'eau, le sel est ionisé et les molécules d'eau entourent l'ion positif et la partie négative de l'acide.

Le nom courant de ce produit est savon. L'activité de surface du savon s'explique par le fait que la queue non polaire peut adhérer aux éléments non polaires, alors que la tête polaire peut, elle, établir des liaisons avec les molécules d'eau.

Si l'on considère une goutte d'une substance non polaire, formant une suspension instable dans l'eau,



on peut voir par quel moyen la suspension peut être stabilisée, par l'addition de savon.



IONS SODIUM MOLECULES DE SAVON SUR DANS L'EAU UNE GOUTTE NON POLAIRE DANS L'EAU

IONS SODIUM

Dans ce cas, les gouttelettes de la substance non polaire ne manifestent aucune tendance à se rejoindre, car elles portent des charges électriques de même signe (négatif), et donc se repoussent l'une l'autre.

Une suspension stabilisée s'appelle émulsion.

On reconnait facilement une émulsion d'une solution car elle a un aspect opaque, une apparence laiteuse due à la dispersion de la lumière. Les vraies solutions sont transparentes.

L'action nettoyante des savons et d'autres agents tensio-actifs (que l'on regroupe sous la dénomination générale de détergents), est due à la dispersion dans l'eau des particules de saleté qui ne se dissolvent pas facilement par la formation de suspensions stabilisées.

Les <u>détergents</u> non <u>ioniques</u> sont constitués d'une queue non polaire attachée à une tête polaire qui possède de nombreux groupes alcool (OH), et d'autres groupes susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

QUEUE NON POLAIRE TETE FORMANT DES LIAISONS HYDROGENE

Les détergents non ioniques peuvent assurer les mêmes fonctions que le savon sans laisser d'ions sodium dans la solution, ce qui en provoque l'alcalinité.

Les sels de sodium des acides organiques faibles peuvent provoquer l'alcalinité de la solution (et être ainsi cause de dégradation si le matériau traité est sensible aux bases). L'alcalinité est due à la réaction suivante:

$$COON_2 + H_2O COOH + N_2^+ + OH^-$$

Cette réaction s'appelle <u>hydrolyse</u>; hydrolyse basique s'il se forme des ions hydroxyle (ce qui était le cas étudié ci-dessus), hydrolyse acide s'il se forme des ions hydrogène.

3. Concentration des solutions

Quand un liquide est mélangé à une autre substance (ou plus d'une), et qu'il en résulte une solution, on peut exprimer la composition de la solution en indiquant la quantité de substance dissoute dans une quantité de liquide donnée. C'est ce que l'on appelle concentration de la substance dans la solution.

Quand des solides sont dissous dans des liquides, on exprime souvent la concentration en grammes, poids du solide, par 100 ml du liquide qui sert de solvant; comme il n'y a en général qu'une petite différence entre le volume de la solution et celui du solvant, on peut considérer que cette pratique correspond approximativement à la définition de la concentration donnée ci-dessus.

EXEMPLE: 10 GRAMMES DE Na Cl SONT DISSOUS

DANS 500 MILLILITRES D'EAU

CONCENTRATION DE Na Cl DANS L'EAU 10 = 2% (P/V)

Le symbole p/v (qui veut dire poids/volume) indique le type d'unité qui sert à exprimer le pourcentage.

On utilise aussi les symboles volume/volume (v/v) et poids/poids (p/p). Le pourcentage en unités de volume v/v sert souvent pour exprimer la concentration des mélanges de liquides.

EXEMPLE: DE L'ACETONE EST DILUE 1 A 4 AVEC DE L'EAU c'est à dire que 3 PARTIES D'EAU SONT MELANGEES AVEC 1 PARTIE D'ACETONE CONCENTRATION DE L'ACETONE $\frac{1}{4} = 25\%$ ($\frac{1}{4}$)

Quand les concentrations sont exprimées en pourcentages, il est important que soit indiqué le type de pourcentage (p/v, p/p, v/v), puisque les chiffres peuvent changer lorsque l'on passe d'une unité à l'autre.

En chimie, les concentration sont aussi exprimées en moles par litre. Une mole est un nombre de grammes égal au poids moléculaire de la substance dissoute. EXEMPLE: L'ACIDE CHLORHYDRIQUE HCl Poids moleculaire = 36 1 mole = 36 q

SOLUTION 1 mol = 1 MOLE/LITRE = 36g/LITRE = 3,6g/100ml = 3,6% (%) SOLUTION 0,5 mol = 0,5 MOLE/LITRE = 18g/LITRE = 1,8% (P/V)

Une solution qui contient 1 mole par litre sera appellée solution molaire (abrégé en 1 mol ou 1 m.); une solution d'une concentration deux fois moindre serait exprimée par 0,5 molaire (0,5 mol ou 0,5 m.).

$$[HCR] = 1$$

Les parenthèses carrées sont utilisées pour indiquer les concentrations molaires. L'équation ci-dessus indique une solution molaire d'acide chlorhydrique.

4. Solutions acides et basiques, pH

Il est souvent intéressant de savoir si une solution dans l'eau est acide, neutre ou basique.

Selon les définitions des acides et des bases, on peut énoncer les principes suivants:

(a) Une solution est acide si elle contient plus d'ions hydrogène que d'ions hydroxyle

$$[H^+] > [OH^-]$$

(b) Une solution est neutre si elle contient autant d'ions hydrogène que d'ions hydroxyle

$$[H^{+}] = [OH^{-}]$$

(c) Une solution est basique si elle contient plus d'ions hydroxyle que d'ions hydrogène

$$[OH^-] > [H^+]$$

Il nous faudrait donc connaître les concentrations en H^+ et OH^- pour savoir si une solution est acide, neutre ou basique.

Cependant, en raison de l'existence d'une réaction de neutralisation qui peut se produire dans les deux sens (équilibre de neutralisation)

$$H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$$

le produit des concentrations molaires de H et OH doit être constant; c'est à dire qu'il est fixe et égal à un nombre connu. Nous écrirons ce principe, traduit avec les symboles, comme suit:

$$[H^+] \times [OH^-] = CONSTANTE$$

$$CONSTANTE = 10^{-14}$$

Ce nombre est un très petit nombre, puisqu'il a treize zéros après la virgule, et avant le premier chiffre qui est 1.

Par l'équation donnée ci-dessus, si l'on connaît $[H^+]$ on peut calculer $[OH^-]$, et vice versa. On ne mesure habituellement que $[H^+]$ pour savoir si une solution est acide, neutre ou basique.

Comme [H⁺]est un nombre très petit, souvent, avec beaucoup de zéros après la virgule, on le transforme pour que cela soit plus simple.

Si une solution est neutre

$$[H^{+}] = [OH^{-}] = T [H^{+}] \times [OH^{-}] = 10^{-14}$$

DONC $[H^{+}] = 10^{-7}$ $[OH^{-}] = 10^{-7}$

Pour simplifier le nombre 10^{-7} , on le remplace par son inverse, 10^{7} , et ce dernier par son logarithme 7. C'est ce dernier chiffre que l'on appelle pH de la solution.

Une solution très basique peut avoir une concentration d'ions hydroxyle égale à 1 (ceci serait le cas par exemple d'une solution de soude caustique 1 molaire). Si l'on reprend nos définitions:

si
$$[OH^{-}] = 1$$
 et $[H^{+}] \times [OH^{-}] = 10^{-14}$
 $[H^{+}] \times 1 = 10^{-14}$ $[H^{+}] = 10^{-14}$
 $[HVERSE = 10^{14}] = 10^{-14}$
 $[H^{+}] = 10^{-14}$

Une solution très acide peut avoir une concentration d'ions hydrogène égale à 0,1 (ceci serait le cas par exemple d'une solution d'acide chlorhydrique en solution 0,1 molaire). On a alors:

si
$$[H^{\dagger}]=0,1=10^{-1}$$
 ET $[H^{\dagger}]\times[OH]=10^{-14}$ $[OH^{-}]=10^{-13}$ $[H^{\dagger}]=10^{-1}$ inverse = 10^{4} Logarithme = 10^{4} pH d'une solution tres acide = 10^{4}

Dans le cas, où la concentration d'ions hydrogène est égale à 1 (cas de l'acide chlorhydrique en solution molaire), le pH ne serait pas 1 mais 0, parce que

$$[H^{\dagger}] = 1 = 10^{\circ}$$
 inverse = 10° logarithme = 0 pH d'une solution extremement acide = 0

On peut mesurer la valeur du pH à l'aide d'indicateurs colorés, dont la teinte change subitement à un certain pH (un exemple en est le thé qui change de couleur quand on y ajoute du citron).

Le pH peut aussi être mesuré au moyen d'appareils électriques appelés pH - mètres.

5. Utilisation des solvants. Taux d'évaporation

Selon le type d'opération que l'on veut mener à bien, on utilise le solvant dont le taux d'évaporation convient le mieux.

Pour le nettoyage des peintures, par exemple, si le solvant s'évapore trop vite, (l'acétone que l'on emploie fréquemment est dans ce cas), il est très difficile de ramollir convenablement les couches de résines oxydées, et de les enlever avant que le solvant n'ait disparu tout à fait par évaporation.

A l'encontre, si l'évaporation est trop lente, le solvant ramollira le vernis, mais risque aussi d'entrer en contact avec la couche de peinture originale, de la ramollir aussi, et de favoriser ainsi son altération si l'on intervient dessus avec une action mécanique, même très légère.

Il y a un autre risque à utiliser des solvants à faible vitesse d'évaporation, c'est celui de voir la surface traitée se souiller fapidement, car la poussière adhère facilement.

A titre d'exemple, on peut citer la glycérine et le triéthanolamine, solvants à taux d'évaporation bas.

Quand un solvant est utilisé comme véhicule pour adhésif, pour traiter un objet par imprégnation par

exemple, un taux d'évaporation élevé peut empêcher une bonne pénétration du consolidant, alors qu'un taux d'évaporation bas peut laisser l'objet poisseux, et ce pendant longtemps.

Il est facile d'évaluer la vitesse d'évaporation d'un solvant si l'on connaît la pression de vapeur du solvant à la température ambiante. On la calcule en millimètres de mercure, abrégé en mm Hg; il faut se rappeler que les liquides bouillent quand leur pression de vapeur est égale à 1 atmosphère et que 1 atmosphère égale 760 mm Hg.

Les solvants qui ont une pression de vapeur comprise entre 2 et 5 mmHg à température ambiante sont sans doute ceux qui conviennent le mieux aux travaux de restauration que l'on a cités.

On admet l'utilisation des solvants dans les limites qui vont de 1 à 20 mm Hg, dans le contexte de la restauration, en fonction de la spécificité des travaux à réaliser.

Malheureusement, il reste difficile, pour un certain nombre de solvants, de connaître leur pression de vapeur à température ambiante, (certaines données sont inscrites dans le tableau des solvants, en annexe à ce texte). Dans ce cas-là, c'est la valeur du point d'ébullition du solvant qui peut être l'indication utile.

Les solvants hydrocarbonés qui bouillent entre 130° et 170° sont ceux qui semblent convenir le mieux aux travaux de restauration.

Les chiffres donnant la valeur des points d'ébullition peuvent être inférieurs pour les solvants polaires, parce que la pression de vapeur décroît rapidement en fonction de la température. L'eau, dont le point d'ébullition est à 1000, est un solvant que l'on peut utiliser, alors que l'alcool éthylique, dont le point d'ébullition est à 780, est un peu "rapide" (dans l'évaporation), mais son utilisation est encore possible.

6. Dangers des solvants. Toxicité et inflammabilité

La plupart des solvants sont toxiques et entraînent des intoxications si l'on s'expose à leurs valeurs d'une façon prolongée.

La toxicité d'un solvant est évaluée avec la précision la plus grande, si l'on considère la concentration la plus élevée admissible dans l'air, ou seuil admissible (threshold limit = LT), autorisée par les règlements d'hygiène pour les ouvriers qui ont à travailler en permanence avec ces solvants.

Cette concentration est exprimée en parties par million (p.p.m.). Un chiffre bas (inférieur à 25, par exemple,), indique un produit de toxicité relativement élevée. Un nombre compris entre 25 et 100 correspond à un produit de toxicité moyenne (de nombreux solvants que l'on utilise couramment sont dans cette catégorie), alors qu'entre 100 et 1000 la toxicité peut être considérée comme faible. Au dessus de 1000, la toxicité est négligeable.

Il faut rappeler que le tableau des concentrations maximum autorisées dans l'air doit être constamment remis à jour; jusqu'à maintenant, toutes les modifications qui ont été apportées l'ont été dans un seul sens, celui de la diminution des chiffres, car on a découvert de nouveaux effets toxiques des solvants.

D'une manière générale, il faut considérer que tout solvant présente un danger potentiel, quand on

l'utilise; on conseillera de prendre toutes les précautions nécessaires pour en contrôler la concentration dans l'air, et réduire au maximum le temps pendant lequel on est exposé à ses vapeurs pendant le travail.

Il faut faire particulièrement attention, lors du nettoyage des peintures, car on peut rester exposé pendant longtemps aux vapeurs concentrées des solvants.

Il faut aussi faire attention à l'inflammabilité des solvants.

On évalue l'inflammabilité d'un solvant en mesurant le point d'inflammabilité (flash point).

Le point d'inflammabilité est la température limite au dessus de laquelle le mélange vapeurs de solvant — air peut prendre feu, en présence d'une flamme ou d'une étincelle.

Si le point d'inflammabilité est inférieur à la température ambiante, ou juste supérieur, il faut prendre toutes les précautions possibles contre le feu, surtout si l'on utilise ce solvant en grandes quantités.

Les réglements de transport considèrent que tout liquide qui a un point d'inflammabilité inférieur à 50°C est potentiellement dangereux.

On réalise rarement que les incendies partent en général des vapeurs du solvant, et non du produit à l'état liquide. C'est la raison pour laquelle, quand on utilise un solvant volatil et que l'on sature d'air ambiant avec ses vapeurs, un incendie peut être provoqué par une étincelle, ou l'actionnement d'un simple commutateur électrique, ou une cigarette, et ce même si la source du feu est elle-même loin du liquide inflammable.

7. Mélanges de solvants

-On a souvent recours à des mélanges de solvants en restauration. Les propriétés de ces mélanges peuvent être évaluées, conformément à la théorie, si les trois paramètres des composants du mélange sont connus.

On peut savoir quels sont les paramètres d'un mélange en multipliant les paramètres de chacun de ses composants par sa concentration, et en additionnant les résultats obtenus.

Pour obtenir le résultat le plus précis possible, il faudrait utiliser les pourcentages molaires (nombre de moles par centaine de moles de mélange) mais, en tenant compte d'une certaine marge d'erreur, qui est due à l'incertitude sur la valeur des paramètres euxmêmes, on peut aussi utiliser les valeurs de concentration en volume (v/v), ou en poids (p/p).

A titre d'exemple, calculons les paramètres d'un mélange de méthyl-isobultyl-cétone (30%v/v), de méthyl cellosolve (30%v/v) et de diméthylformamide (40%v/v).

	PAT	RAMETI	RES
	N	D	Н
M.I.K.	58	22	20
METHYL-CELLOSOLVE	39	22	39
DIMETHYLFORMAMIDE	41	32	27

PARAMETRES MULTIPLIES PAR LES CONCENTRATIONS

M.I.K. (30%) 58×30	D 22 × 30	H 20× 30
METHYL - CELLOSOLVE (30%) 39× 30	22 × 30 100	39 × 30
DIMETHYL- FORMAMIDE (40%) 41×40	32× 40	27 × 40

PARAMETRE DU MELANGE

	Ν	D	H
M.I.K.	17,4	6,6	6,0
METHYLCELLOSOLVE	11,7	6,6	11,7
DIMETHYLFORMAMIDE	16,4	12,8	10,8
	45,5	26,0	28,5 = 100

On peut donc situer ce mélange sur le diagramme du triangle de solubilité, et évaluer ainsi son comportement envers les solides dont on connait l'emplacement sur ce même diagramme.

Si des composants acides ou basiques (et de l'eau) sont ajoutés à des solvants, les propriétés de solubilité du mélange ne peuvent pas être calculées à partir des seuls paramètres, mais il faut aussi prendre en considération l'éventualité d'une réaction chimique des ions hydrogène et hydroxyle.

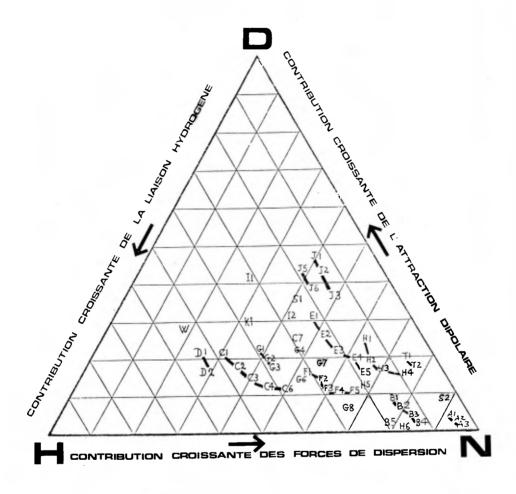


DIAGRAMME DES SOLVANTS

Données tirées de la brochure "Predicting Resin Solubilities" de J.P. Teas, imprimée par la Ashland Chemicals Company, Columbus, Ohio, U.S.A. . Voir aussi la table des solvants dans les pages suivantes.

Dans le diagramme et dans la table des solvants qui suit:

N = Forces de dispersion (Non-polaires)

D = Dipôles permanents

H = Liaisons hydrogène

TABLE DES SOLVANTS

Autro	White Spirit					Solvesso-	xy Lene				
ionnels s	. φ	ਲ ਜ	0	14	13	12	10	18	າດ	ະດ	4
Paramètres fractionnels de Solubilité N .D II	4	юн	0	ఐ	2	w	ю	4	20	18	81
Paramèt de N	06	9 8	100	73	80	83	87	7.8	75	11	76
Flash Point	88	12 54	7.	-11	~	17	15	31	4.1	34	- 20
Toxicité ppm	200	470	400	10	100	100	100	100	100	100	300
Densité	77,0	0,75	89°,0	88,0	98.0	0,87	0,86	0,91	0,84	0,85-0,87	32,0
n de à °C	000	1 1	22	20	20	30	22	25	20	20 03	00
Tension de Vapeur à °C mmH3	4 4		04	9.27	22	10.	10	5,5	N	4.	1.1
P. Eb.	150-196	• naphte 118-139 sées 181-200	99 . natiques	80	110	138-140	136	146	175	154-170	01
Non	.O.1 rA	V. M. & P. naphte Essences désodorisées	n-Heptane 99 . Hydrocarbures Aromatiques	Benzène	Toluène	Xylène	Ethyl-benzène	Styrène Hydrocarbures Cvel	Dipentène	Térébenthine	Cyclohexane
Symbole Cans le diegranme		ω ∵. « <	ı	n 1	n 23	10	4	ឆ	ਜ ਜ	G H	

		5			
sec- butanol iso-		glycérine	glycol	2-chloro éthanol	
1 1	1 4	8 2	53	1 - 13	•40
					21
i t	ı Ħ	12 23 23	13	1 23	10
1 1	1 4	0 E 2	30	1 2	30
323	11 52	67	115	65	n A
50	100	00 1	100	∺ 0;	25
				7	
0,81	0,73	0,95	1,11	1,20	0,81
02 03	17 83 13 63	20 20	50	20 20	0.2
н 0	्य - त स	10,0025	90.0	ਨ। ਵੱ ਜ	19
99	6 6 6 6 6 6	161		128	152
uc liqu	en e uu		ique	dy.= nigt	,
rlig	ylig myli	.10	y16n	, 2,000 0,00	buty
buty irc isol	ծռէ <u>։</u> .rc n−a	xan	ć th	irin cia	i so
Alcool scconda Alcool	Alcool tertiai Alcool	Cyclohe	Glycol	Chloric 16nique Alcocl	Méthyl isobutyl carbinol
1 1	ı i			1 0	J
	Alcool butylique 108 12 20 0,81 50 323 Alcool isobutylique 108 9 20 0,80 100 37	Alcool butylique 99 12 20 0,81 50 323 Alcool butylique 108 9 20 0,80 100 37 Alcool isobutylique 32 42 25 0,73 100 11	Alcool butylique 108 12 20 0,81 50 323 Alcool butylique 108 9 20 0,80 100 37	Alcool butylique 108 12 20 0,81 50 323 Alcool butylique 108 9 20 0,80 100 37,	Alcool butylique 99 12 20 0,81 50 323

Symbole dans le diagramme	1c Non 1c	ਨ ਹ ਹ ਹ	Tension Vapeur malig à '	de C	Densité	Toxicité ppm	Flash Point °C	Paramèt do N	Paranètres fractionnels Autre de solubilité nom N D D II	nnels II	Autre
ž:	Bau	100	17	20	н	non toxique	non inflam.	8 4	88	5 4	
	Cétones										
ਜ 19	Λοέτοπο	56	178	20	0,70	1000	-19	47	32	21	
22	Méthyl-éthyl-cétone	80	2.2	20	0,31	200	9	ე ზ	26	21	
1.	Méthyl-n-propyl-cétone	102	16	20	0,81	200	2	1	1	ı	
(c)	Méthyl-isobutyl-cétone	117	7,5	25	08,0	100	17	58	22	20	
,	Oxyde de mésityle	129	6	20	98,0	25	3 23	នន	24	21	
۲. ادا	Méthyl-isoanyl-cétone	144	1	1	0,32	ı		62	20	18 2	2-héxanone
က <u>မ</u>	Di-isobutyl-cétone	168	1,7	20	0,31	20	70	29	16	17	5-méthyle
E 6	Cyclohexanone	156	4,5	25	0,95	50	44	ດເ	28	17	
	Esters										
FT 14	Acétate d'éthylo	7.7	73	20	06,0	400	4-	51	18	31	
[+1	Acétate de propyle	102	35	25	68,0	000	14	57	15	28	
i,	Acétate de butyle	126	10	50	83.0	150	27	0.9	13	22	
!	Isobutyrate d'isobutyle 147	le 147	10	33	0,86	ι	4.0	63	12	22	
ម	Acétate d'amyle	149	ເຈ	25	88°0	100	25	09	12	28	

Synbole dans le diegramme	поп	P.Eb.	Tension Vapeur mmHg à	n de	Densité	Toxicité ppm	Flash Point °C	Paramètre nels de s N	Paramètres fraction- nels de solubilité N D D	n- Autre Nom H	e o N
	Esters (suite)										
	Acétate d'isoamyle	143	9	22	88,0	100	23	09	12	28	
	Lthers										
1	Ether éthylique	35	439	50	0,71	400	-45	,	ı	- éther	
G 1	Méthyl-cellosolve	125	9	20	26.0	25	46	3.9	22	3.9	
ڻ ت	Ethyl-cellosolve	135	4	20	0,93	100	40	42	20	30 cellosolve	olve
_დ	Butyl-cellosolve	171	9,0	20	06,0	50	60	46	8 7	36	
D 4	Ether éthylique du	202	0,13	50	00,00	le	96	48	23	29 carbitol	01
9	di-éthylène glycol Cellosolve acétate	156	н	20	76,0	100	47	51	15	34	
2 5	Tetrahydrofurane	65	114	15	68,0	200	-17	ស	19	26	
ಐ	Dioxane	101	37	25	1,03	100	11	6.7	7	26	
	Solvants Chlorés										
11 1	Chlorure de méthylène	40	440	ເ: ນ	1,33	100	non infl.	62	26	12 dichloro-	ro-
;; 63	Chlorure d'éthylène	33	73	20	1,26	000	to #1	29	19	14 1 2 di-	100
10 14	Trichloro éthane	7.4	100	20	1,34	350	non infl.	7.0	1.9	11 chlorothene genklene	thene
11. 4	Chlorobenzène	132	10	23	1,11	7.5	60	3.2	1.7	18	

Autre Nom	20				ra m		cyanure	néthyle 16 cyanure propyle
Paramètres fraction - nels de solubilité N D H	12 2 2		42 30	32 27	47 13 43	37 13	45 16	38
	89	ສ ໝ	23	41	40 44	20	39	46
Toxicité Flash Point °C	non infl.	infl. non infl.	154	29	13 63 83 93	49	φ	1
Toxicit ppm	100	10	i	10	100	25	[‡] 0 [‡]	(+1)
Densite	1,46	1,59	1,13	76.0	1,13	1,00	62,0	00°0
Tension de Vapeur mmHg à °C	58 20	91 20		4 25	28 20 16 20	7 20	100 .27	1
or oris (suite)	87	arbone 77	211	9 (101	132	30	118
No olvants Chl	Trichloro éthylène Chloroforme	Tétrachlorure de Carbone 77 Conposés Azotés	Formanide	Di-néthyl-formamide	Nitroncthane Nitroéthanc	Nitropropane	Acctonitrile	Butyronitrile
Symbole dans le diagramme	π I	9	ਦਾ ਜ	N +	4 C)	p 10	n h	0 h

+ Liquide très toxique

Symbole dans lo diagramme	Non C File	ъ. е. С.	Tension de Vapeur malig à °C	ion de ir	Donsité	Toxicité PPm	Flash	Pare	imètres fractio de solubilité	onnels	Autre
	Bases										
	n-Butylamine	7.8	1 *	٠,١	97,0	IA.	-12	6 10	14	27	
,1	Cyclohexyl amino	134	15	30	0,87	10	32	6.55	11	24	
1	Pyridine	115	20	25	86,0	်လ	20	2.0	26	1.8	
к 1	Ethanol amine	171	ø	09	1,02	, to	8 3	32	62	40 monoéthanol	thanol
1	Triéthanol amine	360			1,13	1	179			- 4	<u>u</u>
	, t										
	201										
ı	Acide formique	101	40	24	1,23	ທ	69		1		
1.	Acide acétique	118	11	20	1,05	10	40		1.		
	Composés sulfunés										
. t	Diméthyle sulfomyde	100dec	0,37	20	1,10	1,	ල ව	41	36	23	
ς) (2)	Disulfure de carbone	46	360	20	1,27	50	-30	80	ю	4	

PARAMETRES DE SOLUBILITE DE QUELQUES POLYMERES ET RESINES

	N	D	Н
Polyméthacrylate de méthyle	51	27	∠2
Polyacrylate éthyle (Lucite 2042)	55	32	13
Acétate de polyvinyle (Mowilith 50)	51	27	22
Polyvinyl butyral (Butvar B76)	46	24	30
Chlorure de polyvinyle (Vipla KR)	54	26	20
Résine époxide, avant durcissement (Epikote 1001)	44	28	28
Polystyrène (Polystyrène LG)	63	22	15
Polyamide (Versamide 930)	56	5	39
Résine hydrocarbure, du pétrole (Piccopale 110)	72	13	15
Nitrocellulose	38	38	24
Ethylcellulose	47	28	25
Résine urée-formaldéhyde	48	20	32
Ester de colophane (rosin ester) (Cellolin 102)	57	19	24

BIBLIOGRAPHIE

- J.H. Hildebrand, R.L. Scott "The Solubility of Non-electrolytes" 3ème édition, Dover, New York, 1964.
- C. Marsden "Solvents Guide" 2ème édition, Cleaver-Hume Press, London, 1963.
- 3. I. Mellan, "Industrial Solvents Handbook", Noyes Data Corp., Park Ridge N.J., 1970.
- J.D. Crowley, G.S. Teague, J.E. Lowe "A Three Dimensional Approach to Solubility", Journal of Paint Technology, Vol. 38, No. 496, pp. 269-280, May 1966.
- 5. J.P. Teas "Graphic Analysis of Resin Solubilities", Journal of Paint Technology, Vol. 40, No. 516, pp. 19-25, January 1968.
- +6 "Predicting Resin Solubilities", Ashland Chemical Company, Box 2219, Columbus, Ohio 43216, U.S.A. .
- +7. R.J. Gettens, G.L. Stout "Painting Materials A Short Encyclopaedia", Dover, New York, 1966.
- +8. R.L. Feller, N. Stolow, E.H. Jones "On Picture Varnishes and their Solvents", 2ème édition élargie et révisée, Press of Case Western Reserve University, Cleveland, 1971.
- +9. E. Browning "Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents", Elsevier, Amsterdam, 1965.
- +10. N. Irving Sax "Dangerous Properties of Industrial Materials", Chapman & Hall, London, 1966.
- +11. G.D. Muir, editor, "Hazards in the Chemical Laboratory", 2ème édition, The Chemical Society, London, 1977.

+12. "Handbook of Organic Industrial Solvents", 5ème édition, Alliance of American Insurers, U.S., 1980.

⁺ Recommandé pour étude ou consultation.

QUELQUES PUBLICATIONS FRANÇAISES DE L'ICCROM

<u>Karl-Werner Bachmann</u>: La conservation durant les expositions temporaires. (1975), 46 p., \$2.50

Laura & Paolo Mora, Paul Philippot : La conservation des peintures murales. (1977), 539 p., \$38

Problèmes de conservation dans les musées. Communications présentées au comité de l'ICOM à Washington et à New-York en 1965. (1969), 224 p., \$10

Mosaïque N 1 : Détérioration et conservation. Actes du 1er symposium international sur la conservation des mosaïques, Rome, novembre 1977 . (1978), 104 p., \$8\$

Catalogues d'exposition techniques : N° 1 : lumière (1975), 40 p., \$I.50 N° 2 : vol (1977), 59 p., \$2

Répertoire international des institutions donnant une formation pour la conservation des biens culturels. (1978), 138 p., \$5

Hans Foramitti: Mesures de sécurité et d'urgence pour la protection des biens culturels. (1972), 44 p., \$2.50

Gaël de Guichen : Climat dans les musées : Mesures. Fiches techniques. (1979), 80 p., \$4

Liste des acquisitions de la bibliothèque de l'ICCROM, 1977-1978. (1979), 319 p., \$10

Tables des matières de la bibliothèque de l'ICCROM, 1ère édition (1979), 326 p., \$10

Albert France-Lanord: Métaux anciens: structures et caractéristiques. Fiches techniques. 1980, 80 p., \$10

Mosalques N° 2 : Sauvetage. Actes du 2ème symposium international sur la conservation des mosalques. Carthage, juillet 1978.

La liste complète des publications et les commandes pour ces livres peuvent être adressées à : ICCROM Via di Sam Michele, 13 00153 Rome

Mode de paiement : Hors d'Italie, le paiement se failt en dollars à l'ordre de l'ICCROM, soit :

- par chèque

par transfert bancaire au c/c N. 1574489/02/93, COMIT piazza Sonnino, Rome (Italie)



CENTRE INTERNATIONAL D'ETUDES POUR LA CONSERVATION ET LA RESTAURATION DES BIENS CULTURELS