

ARCHÉOLOGIE DU CONTEMPORAIN : QUAND LE CUIR ET LE PLASTIQUE SE RENCONTRENT

Julia Becker, Gwenola Corbin, Gwenaël Lemoine, Charlène Pelé-Meziani

Résumé Une chaussure de marque Michelin, un brodequin britannique, un fragment de lanière et des lunettes de protection composés de cuir, métal et plastique, ont été déposés au laboratoire Arc'Antique en septembre 2015 pour conservation. Une démarche de collaboration s'est imposée entre un analyste et des restaurateurs des matériaux organiques, des plastiques et des élastomères. Le protocole usuel de conservation du cuir est une imprégnation au polyéthylène glycol (PEG) 400 suivi d'une lyophilisation ou d'un séchage lent contrôlé. La conservation-restauration des plastiques archéologiques étant un domaine peu exploré, on s'oriente vers les recherches sur la consolidation des élastomères du patrimoine historique. Le recours à la spectroscopie infra-rouge et à la microscopie électronique à balayage est indispensable pour aider aux choix des traitements de conservation. Notre étude sur les élastomères a permis de relever deux défis, la stabilisation d'un matériau plastique gorgé d'eau par un séchage adapté, et sa consolidation après séchage.

Introduction

Les objets proviennent de la fouille des vestiges du camp de prisonniers de La Touchelais, sur la commune de Savenay (ouest de la Loire-Atlantique). Une première phase (1939-1940), attribuée à l'armée britannique, est caractérisée par une batterie de quatre fours en brique et des constructions sur poteaux de type hangar. À l'arrivée des troupes allemandes, La Touchelais devient un camp de prisonniers de guerre pour soldats français (*Frontstalag*), essentiellement destiné aux contingents issus des colonies. Il est caractérisé par un réseau d'assainissement, des aménagements pour l'hygiène des prisonniers et un hôpital militaire. Le camp fait partie des 22 *Frontstalags* existant pendant la période de l'occupation allemande en France, et c'est le premier à faire l'objet de fouilles.

Les objets de Savenay sont composés de cuir, métal et plastique (**fig. 1**). Ces dernières années, la découverte en contexte archéologique de mobilier contemporain composé de matériaux modernes confronte le conservateur-restaurateur à de nouvelles problématiques de conservation. Quels polymères constituent ces objets? Quel est leur état de conservation? Comment les conserver? Le traitement de conservation du cuir est-il compatible avec celui des matériaux plastiques dans le cas d'objets composites?



Figure 1 N° AA 2016.192 Lunettes de protection / « masque à gaz » (MOG.3111.0009), N° AA 2016.193 Semelle cloutée de marque française et fragments (OG.3273.0011, N° AA 2016.194 Extrémité de lanière (MOG.3273.0016), N° AA 2016.195 Brodequin britannique (MOG.3273.0017).

Présentation des objets

2016.192 : MOG.3111.0009 Lunettes de protection ou masque à gaz en caoutchouc et viseur en mica (lunettes de protection)

Les lunettes (M.OG.3111.0009) sont issues des niveaux de démolition localisés à l'angle NO du bâtiment 3 de l'hôpital. Elles correspondent à la partie faciale et sont composées de deux protections oculaires ou viseurs en papier mica, montées sur un tissu caoutchouté étanche aux gaz. Un numéro « 40 » au revers de la monture nous indique la fabrication sérielle (numéro du type, de la taille?). Elles semblent appartenir au type ANP (appareil normal de protection), modèle 1931 (d'après Vincent Tessier, INRAP; information Antoine Le Boulaire, INRAP).

2016.193 : MOG.3273.0011 Semelle cloutée en caoutchouc de marque française et fragments de cuir

La chaussure (M.OG.3273.0011), pied droit, est à moitié lacunaire; elle comprend le semelage : semelle première, semelle d'usure, talon et bonbout avec réparation, et des fragments de tige : un quartier encore solidaire du semelage, la languette et un fragment de claque désolidarisés, ainsi que 4 petits fragments de cuir détachés. La semelle d'usure porte une empeigne : Footing MCC Clermont.

La semelle première semble être en cuir, la semelle d'usure avec bonbout et le talon sont en caoutchouc naturel vulcanisé selon les observations macroscopiques. L'analyse microchimique des matériaux est nécessaire avant l'intervention de conservation pour confirmer la nature des matériaux.

2016.194 : MOG.3273.0016 Extrémité de lanière en cuir

Ce fragment de lanière en cuir, en bon état mais imprégné d'oxydes de fer, porte une inscription estampée en partie illisible.

2016.195 : MOG. 3273.0017 Brodequin britannique

La chaussure (M.OG.3273.0017) provient du comblement inférieur d'un four. Il s'agit du pied gauche d'un brodequin britannique (*ankle boots*) en cuir. Il est caractéristique des fabrications produites depuis les années d'entre les deux guerres. Il comporte à son extrémité un bout rapporté et six paires d'œilletons en alliage cuivreux.

La chaussure est presque complète, il manque le talon; l'avant de la semelle et le talon portent des traces de cloutage en fer et des pointes en alliage cuivreux encore en place sur la semelle. La chaussure est globalement très déformée, surtout sur l'arrière de la tige. Le cuir de la tige est en bon état mais imprégné d'oxydes de fer qui à long terme peuvent poser des problèmes de conservation (dégradations physico-chimiques et perte de souplesse). La semelle d'usure est morcelée.

Les observations macroscopiques ne suffisent pas à déterminer si la semelle d'usure est en cuir ou en caoutchouc naturel vulcanisé. Une analyse microchimique est donc nécessaire avant l'intervention de conservation.

Techniques d'analyse

La démarche analytique s'est appuyée sur deux techniques d'analyse. Des observations microscopiques de la surface des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), puis des analyses par spectroscopie infra-rouge (IR) ont permis d'identifier les différents matériaux constituant les objets.

Le MEB

Des prélèvements de 2 mm² ont été métallisés à l'or-palladium. Le MEB permet de réaliser une topographie de l'échantillon (en mode électrons secondaires) mais aussi d'en identifier les zones chimiquement hétérogènes (en mode électrons rétrodiffusés). L'appareil utilisé est un JEOL de modèle 5800LV. Le faisceau électronique utilisé mesurait 20KV à 0,3nA.

La spectroscopie infra-rouge

Cette technique nécessite un prélèvement de quelques dizaines de micromètres sans préparation préalable. La spectroscopie IR permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels du composé. Le résultat obtenu est un spectre servant alors de « carte d'identité ». Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier modèle Vertex de marque Bruker, en micro-spectroscopie à réflexion totale atténuée. Ceci a pour avantage de s'appliquer à de petites surfaces. Les mesures ont été réalisées avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹, de 600 à 4000 cm⁻¹ sur une base de 100 scans pour obtenir une bonne sensibilité. Un microscope optique a été couplé à l'instrumentation IR pour préciser les zones analysées.

Résultats

Cuir : le brodequin britannique

Une première approche bibliographique a indiqué que ce type de chaussure était généralement fabriqué en cuir. Les observations MEB ont été réalisées sur la semelle d'usure, le talon et le bonbout. Ces prélèvements étaient orientés de façon à n'observer que la face « épiderme » (ou côté fleur). Un échantillon supplémentaire en coupe transversale a été réalisé afin d'observer les fibres de collagène (Karsten, 2011). Malheureusement, l'interprétation des images ne s'est pas révélée convaincante. D'après la littérature, trois caractéristiques visuelles peuvent être mises en avant pour caractériser le cuir : la présence des fibres de collagène, sans orientation particulière; les dessins laissés par les follicules pileux; une surface rugueuse ou grenue, formée de petites plaques. Mais pour les premiers prélèvements, un des paramètres différait de ceux de la littérature : soit la forme et/ou l'organisation des fibres (cf. semelle d'usure), soit la non correspondance de l'échelle (cf. talon). En revanche, l'échantillon complémentaire a présenté une topographie similaire en tout point à celle des fibres de collagène (**fig. 2**).

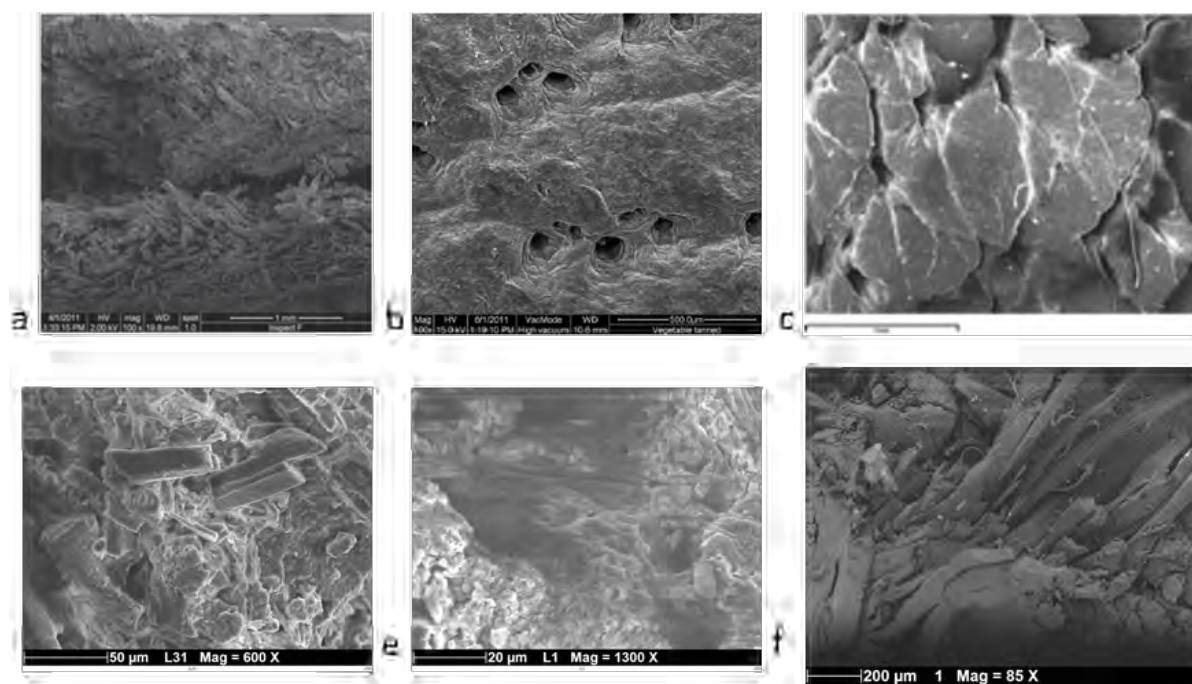


Figure 2 Clichés MEB des échantillons références, vue en coupe; a : fragment de cuir, b : cuir sans imprégnation et séché au lyophilisateur (Kartsten, 2011), c : cuir de chèvre non traité (Malea, 2010) et des échantillons du brodequin britannique; d : semelle d'usure, e : talon et f : échantillon supplémentaire.

L'analyse du cuir par spectroscopie IR doit ressortir les bandes caractéristiques des liaisons carboxyles, amides et peptidiques (Godfrey, 1990; Derrick, 1999; Malea, 2010). Afin de le vérifier, un échantillon de cuir de « référence » a été analysé puis comparé aux échantillons, confirmant que la chaussure est en cuir (**fig. 3**). Les bandes IR des échantillons sont cependant moins bien définies que celles de la bibliographie. La dégradation du matériau dans le milieu d'enfouissement peut en être la cause : la modification des liaisons chimiques entraîne

un abaissement d'intensité des bandes. Il se peut aussi que l'échantillon de référence du cuir ne corresponde pas exactement à l'espèce utilisée pour la chaussure (Mirghani, 2012).

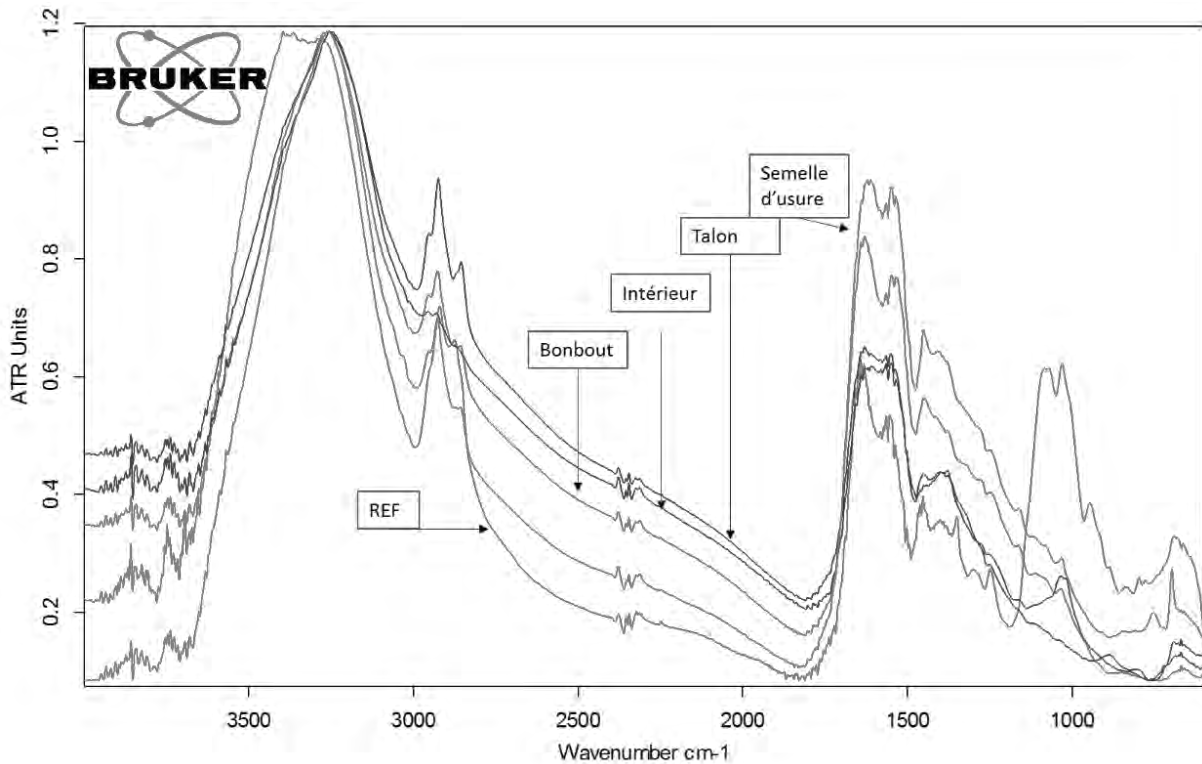


Figure 3 Résultats infra-rouge des prélèvements réalisés sur le brodequin britannique.

Plastiques : les lunettes de protection et la chaussure de marque française

Malgré pour certains un faible signal (dégradations du matériau?), les spectres IR des prélèvements de la chaussure et de l'encadrement des lunettes correspondent à un caoutchouc naturel vulcanisé de type vulcanite (Connor, 1998; Rueggeberg, 2002; Tirat, 2011; Rolere, 2015) (**fig. 4**). Ceci a pu être difficilement confirmé par les observations MEB. En effet, les données bibliographiques se sont révélées peu fructueuses en termes d'état de surface du caoutchouc archéologique dégradé; un échantillon neuf d'ébonite (ou vulcanite) a été tout de même observé afin de le comparer aux échantillons archéologiques : la structure observée au MEB est bien comparable.

Les autres parties des lunettes de protection ont aussi été caractérisées par IR. La partie fine du viseur correspond à un nitrate de cellulose. Les spectres IR de l'échantillon et celui de la référence coïncident nettement. Ce qui n'est pas le cas de la membrane. Celle-ci correspond à un composé cellulosique mais il a été difficile d'être plus précis en raison du faible signal.

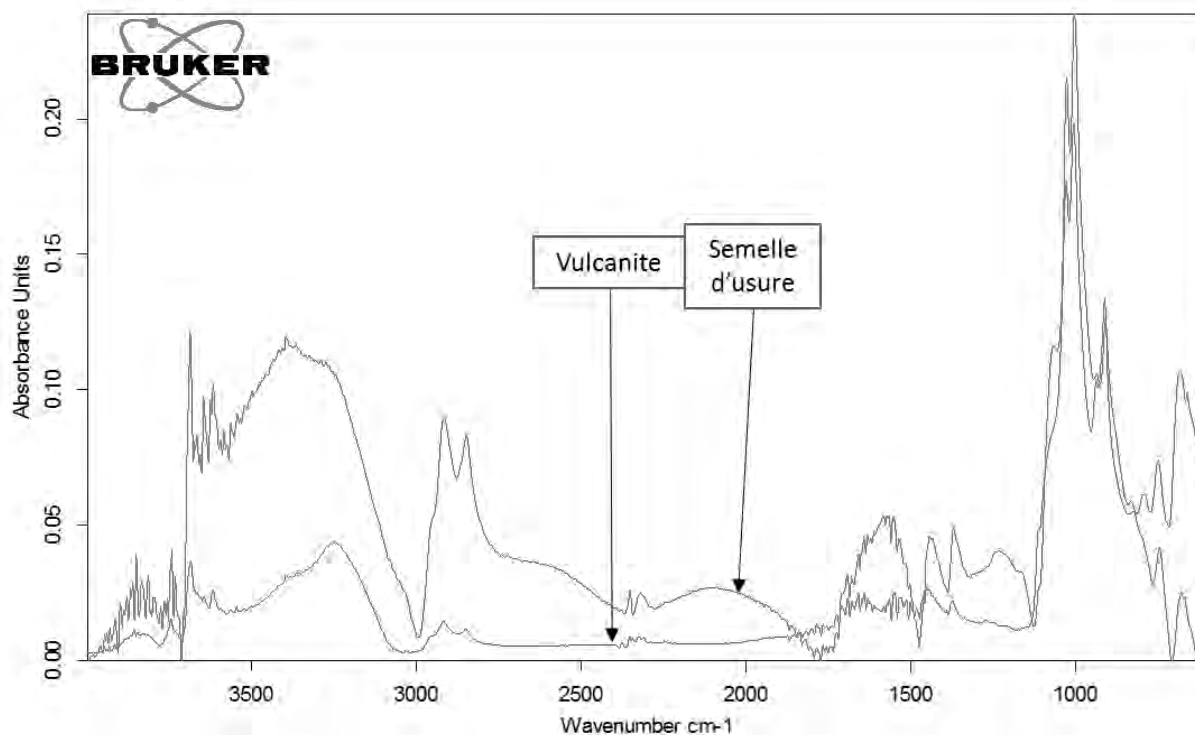


Figure 4 Résultats infra-rouge du prélèvement réalisé sur la semelle de la chaussure de marque française.

État des recherches

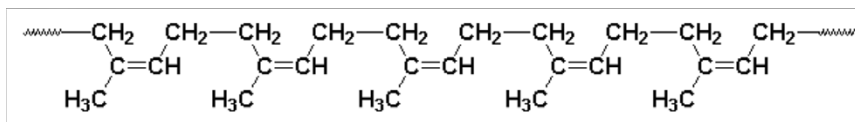
Caoutchouc naturel (NR₁)

Définition et constitution

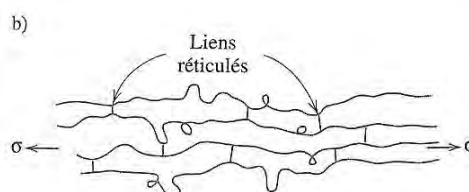
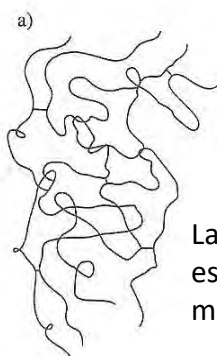
Le caoutchouc naturel est issu de plantes à latex, le plus souvent de l'*Hévéa Brasiliensis*. Il appartient à la famille des élastomères dont la caractéristique majeure est une hyperélasticité. Le caoutchouc naturel ou polyisoprène, est un polymère linéaire, insaturé (**fig. 5**). Il est formé de longues molécules enchevêtrées. Ce sont ces nœuds physiques, qui permettent le retour à l'état initial après étirement. Lorsque les molécules sont étirées, elles s'orientent dans le sens de la traction et forment des zones cristallines. Au repos, le caoutchouc est amorphe. Pour améliorer sa résistance à la déformation, on réalise une vulcanisation² : la molécule est réticulée par pontage des chaînes à l'aide d'atomes de soufre.

¹ NR = Natural Rubber.

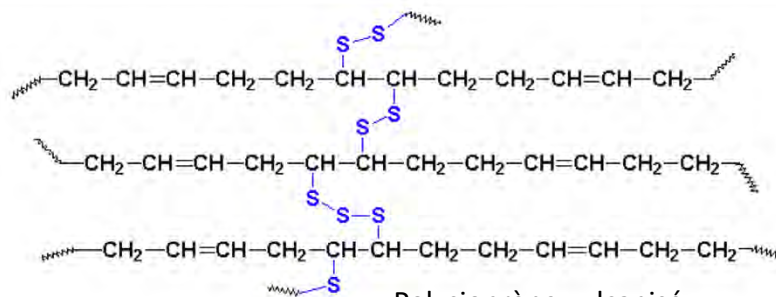
² La vulcanisation du caoutchouc naturel a été mise au point par Charles GOODYEAR en 1839.



Polyisoprène (macromolécule insaturée)



La haute déformabilité du caoutchouc naturel est permise par l'enchevêtrement de ses longues molécules.



Polysioprène vulcanisé

Figure 5 Représentation schématique de chaînes moléculaires réticulées d'un polymère : a) en l'absence de contrainte; b) durant une déformation élastique résultant de l'application d'une contrainte de traction (extraite de : Callister, W. D., *Science et génie des matériaux*, Mont-Royal, Éditions Modulo, 2001, p. 434)

Altérations

Les principaux processus de dégradation du caoutchouc naturel se manifestent ainsi :

- L'oxydation est la cause majeure de dégradation du caoutchouc naturel, par formation de radicaux libres au niveau de la rupture des liaisons covalentes, qui réagissent avec l'oxygène et produisent des peroxydes (phénomène d'auto-oxydation). *Conséquences : dans un premier temps ramollissement (scission des chaînes), surface collante, puis rigidification (réticulation de la molécule), craquelures, cassures.*
- Les UV favorisent l'absorption de l'oxygène. Ils agissent au niveau des impuretés et imperfections des chaînes macromoléculaires, des insaturations, des résidus de catalyse et des hydroperoxydes. *Conséquences : efflorescence, brunissement, craquelures désorientées, surface inélastique.*
- L'ozone issu des rayonnements UV ou des contacts électriques réagit avec les doubles liaisons et provoque des scissions de chaînes. *Conséquences : craquelures profondes voire désintégration du matériau.*

- Le froid peut provoquer un durcissement du caoutchouc naturel. La mobilité des macromolécules est entravée. Une cristallisation peut se produire. *Conséquences : rigidification, cassures.*
- La chaleur peut catalyser les réactions chimiques et rendre les liaisons soufre instables, ce qui provoque des déformations permanentes.
- Généralement, le caoutchouc naturel rentre difficilement en solution, en raison de la longueur des molécules qui le composent. Néanmoins certains solvants agissent sans le dissoudre et provoquent gonflement, tensions internes, plastification temporaire, lixiviation, efflorescences.

On peut s'interroger, pour les objets qui nous occupent, sur les conséquences d'une immersion dans l'eau du caoutchouc naturel. C'est un aspect très rarement documenté dans la littérature.

Rappelons, avant toute chose, que les conséquences seront variables suivant l'état de dégradation du matériau et que, par ailleurs, le caoutchouc naturel en bon état est plutôt imperméable à l'eau.

Les informations dont nous disposons actuellement nous permettent de concevoir que les phénomènes suivants peuvent avoir lieu :

- un environnement à fort taux d'humidité favorise la présence de moisissures, l'action des polluants acides, l'ozonolyse et la photo-oxydation;
- le caoutchouc aura tendance au gonflement. L'eau provoquera des tensions. Une plastification temporaire pourra avoir lieu;
- par rapport à d'autres solvants (comme certains hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques), il semble que la rétention de l'eau soit assez faible;
- l'eau pourra provoquer une lixiviation;
- elle pourra aussi produire une hydrolyse.

La consolidation du caoutchouc naturel

Pour le caoutchouc naturel, se pose à la fois la question de la consolidation avant séchage et la consolidation du matériau sec. Le procédé d'imprégnation d'un caoutchouc naturel vulcanisé ou d'autres plastiques au PEG n'est pas un procédé en conservation bien documenté dans la littérature, selon notre connaissance, malgré quelques échanges oraux sur l'usage du PEG sur les objets plastiques provenant des fouilles dans les années 1990. Les retours de la recherche appliquée manquent particulièrement sur la pertinence et l'estimation de l'évolution de ce traitement au PEG des plastiques. Certaines études de cas rapportées oralement mentionnent un changement de couleur en surface après le traitement. Le défi des recherches en plastique et l'avancement vers des traitements avec succès impliquent la communication interprofessionnelle sur les expériences, et notamment les *échecs*³.

Quant à la consolidation du caoutchouc naturel sec, aucune solution satisfaisante n'a été décrite dans les recherches actuelles en conservation-restauration des biens culturels.

L'une des difficultés majeures réside dans le fait que l'adhésif doit pénétrer en profondeur dans la matière, ce qui implique l'emploi d'un solvant qui fait gonfler le caoutchouc naturel avec tous les risques que cela implique, comme nous l'avons évoqué précédemment. Par

³ Cf. Conférence *Plastics : Looking at the Future & Learning from the Past*, 23rd-25th May, Victoria & Albert Museum, London, 2007.

ailleurs, la rétention d'un solvant dans un caoutchouc naturel déjà dégradé est plus longue. Ensuite, se pose de la question de la conservation d'une certaine souplesse du matériau et le risque d'un changement de l'aspect de surface après application du consolidant.

Les premiers travaux importants ont été menés par Yvonne Shashoua, au *British Museum* entre 1988 et 1990. Elle testa des plastifiants et des films protecteurs du commerce. Or ces matériaux modifient l'apparence et les plastifiants provoquent la formation d'exsudats.

Fin des années 1980, des adhésifs cellulosiques sont testés mais présentaient un pouvoir adhésif insuffisant.

François Duboisset, dans le cadre de son mémoire de fin d'études à l'Institut national du patrimoine en 2010, utilise de l'Evatane 42-60®, un copolymère vinylique (thermoplastique). L'adhésion obtenue est satisfaisante, ainsi que la souplesse de l'adhésif. Cependant, cette méthode demande une mise en œuvre assez longue et ne permet qu'une action ponctuelle et non sur toute la masse du matériau.

Protocoles d'intervention

Cuir

Les objets en cuir (la lanière MOG.3273.0016 et le brodequin britannique MOG. 3273.0017), et cuir associé à du caoutchouc (semelle MOG.3273.0011) ont été nettoyés sous l'eau, avec une brosse douce et aux ultrasons.

Le traitement de conservation communément appliqué au cuir est l'imprégnation au PEG 400 à 30 ou 33 % dans l'eau, suivi d'une lyophilisation ou d'un séchage lent contrôlé.

Les objets ont donc ensuite été imprégnés de PEG 400 à 30%. La lanière et le brodequin, en cuir, ont été congelés et lyophilisés.

Plastique

Les objets composés de matériaux mixtes demandent souvent pour leur conservation de prioriser le matériau plus important. Dans le cas de la chaussure dite de marque française MOG.3273.0011 le cuir est plus présent que le caoutchouc naturel vulcanisé du bonbout. Ne pouvant dissocier ces éléments, la décision fut prise d'appliquer un traitement similaire au cuir pour le caoutchouc. Le caoutchouc naturel passe donc également par une phase de nettoyage sous l'eau aux ultrasons avec un pinceau doux, une imprégnation de PEG 400 à 30% et un séchage lent contrôlé. En effet, il nous paraît inapproprié de congeler et de faire subir une basse pression au caoutchouc vulcanisé, au risque de le voir se rigidifier et se morceler.

Après le séchage, le bonbout de la chaussure a été consolidé par injection ponctuelle dans les strates dilatées du caoutchouc d'Evatane®42-60 (éthylène-vinyl-acetate) 5% dans le cyclohexane / 2,5% Tinuvin B75 (Duboisset, 2010). La consolidation a permis une rigidité suffisante pour la manipulation de la chaussure. Le choix du consolidant s'est appuyé sur les matériaux testés dans les recherches antérieures pour le caoutchouc naturel vulcanisé, par contre la compatibilité avec le traitement au PEG reste à tester.

Dans le cas des lunettes MOG.3111.006, il s'agit d'un objet composé de plusieurs plastiques : du caoutchouc naturel vulcanisé pour la monture, du nitrate de cellulose⁴ pour le doublon du viseur mica, de l'acétate de cellulose et des membranes. Le caoutchouc naturel vulcanisé présente un état très avancé de décomposition. L'objet est très sale. Un premier nettoyage est préconisé sous l'eau avec un pinceau doux aux ultrasons. Les viseurs sont protégés lors du nettoyage aux ultrasons car le plastique est trop rigide et l'ultrason peut causer des marques en surface. Les viseurs sont nettoyés à l'aide d'eau et des éponges microporeuses en PVA utilisées pour le nettoyage des plastiques de surface très lisse.

Imprégné d'eau, le caoutchouc reste élastique. Par contre, une fois séché il devient très cassant et se rétracte. L'objet est conservé après le nettoyage général dans l'eau osmosée en attendant le traitement de consolidation (fig. 6).

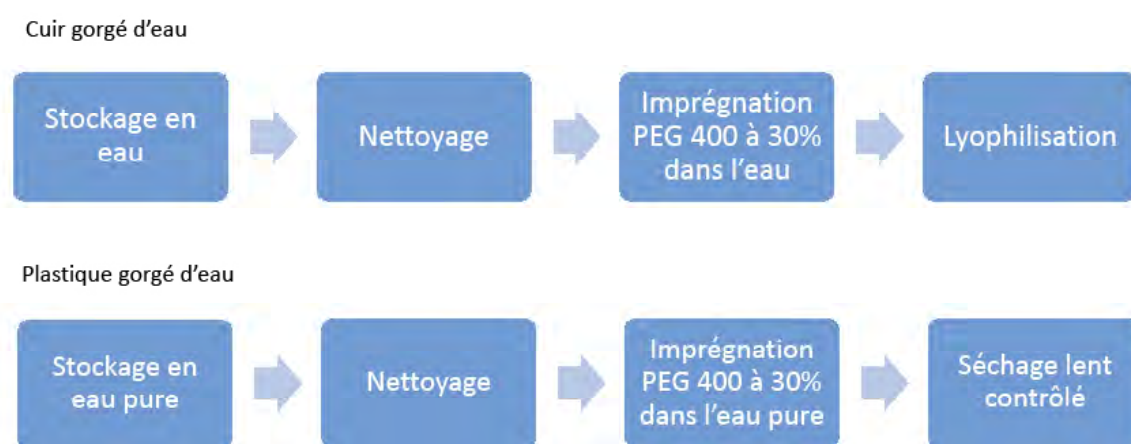


Figure 6 Protocoles de traitement des cuirs et plastiques gorgés d'eau.

Différents tests sont conduits sur des échantillons de caoutchouc⁵ pour réaliser une imprégnation soit avec du PEG soit avec un consolidant, ainsi que le relevé de perte de masse avant / après traitement. Par contrainte de temps, les tests effectués ne sont pas exhaustifs. Un test d'imprégnation au PEG 400 à 30 % d'un échantillon de la taille de 5 mm permet de constater que le caoutchouc reste élastique après le séchage non contrôlé. La vérification sous MEB entre l'échantillon non traité et l'échantillon traité au PEG montre une structure fibreuse du caoutchouc après l'imprégnation.

Un test de consolidation n'a pas été réalisé car les différents consolidants habituellement utilisés s'appliquent uniquement sur un caoutchouc sec⁶. Néanmoins, après les premiers résultats obtenus pour l'imprégnation d'un caoutchouc gorgé d'eau, l'usage du PEG 400 semble donner de bons résultats mais nécessite une recherche scientifique plus approfondie.

⁴ IR et spot-test à base de diphenylamine <http://canada.pch.gc.ca/eng/1439925171136> (consulté le 15/3/17)

⁵ Les échantillons proviennent de particules de caoutchouc non localisées sur l'objet.

⁶ La recherche en conservation-restauration est très peu développée sur les caoutchoucs gorgés d'eau.

Préconisations pour une conservation inhibitive⁷

Les objets plastiques sortant de fouilles nécessitent une conservation dans une atmosphère anaérobie. Pour les objets gorgés d'eau la préconisation pour le stockage à moyen terme entre la fouille et le traitement s'oriente vers une immersion dans l'eau ultra pure, de pH 7, avec un suivi et un contrôle régulier.

Pour les objets secs la préconisation pour le stockage à long terme est conseillée dans une pochette d'anoxie transparente avec des adsorbants d'oxygène adaptés pour la conservation des plastiques (RP-K-Système pour les artefacts organiques) combinée avec un adsorbant d'humidité (Silicagel) et un indicateur d'oxygène et d'humidité. L'objet est sorti de sa pochette uniquement pour la présentation, et après remis en atmosphère anaérobie. La température relative pour la conservation des objets se situe vers $18\text{ °C} \pm 2$.

Conclusion

La fouille du camp militaire allemand de Savenay (44) constitue une première expérience régionale s'intégrant dans un courant de la recherche archéologique en plein développement, l'archéologie du passé contemporain. Cette recherche complète les sources textuelles, photo- ou iconographiques de l'enquête historique.

Ces dernières années, la découverte en contexte archéologique de mobilier contemporain composé de matériaux modernes confronte le conservateur-restaurateur à de nouvelles problématiques de conservation. La période contemporaine, avec une production d'objets à l'échelle industrielle, nous confronte à des matériaux plus nombreux et variés, dont les matières synthétiques. Les objets composites organique / synthétique de Savenay ont été découverts dans un milieu gorgé d'eau et anaérobie, d'où la bonne conservation du cuir et du caoutchouc. Or les progrès en recherche de conservation-restauration des plastiques ne sont pas applicables aux plastiques gorgés d'eau. Nous avons donc dû définir le protocole de traitement de ces matériaux, ainsi que les préconisations de conservation depuis la fouille jusqu'au traitement par un laboratoire.

La méconnaissance des matériaux synthétiques nous a amenés à entreprendre une étude préliminaire : recherche bibliographique et analyses des matériaux. L'objectif premier de cette démarche analytique était d'aider les restaurateurs à identifier les différents matériaux dans le but d'orienter leur réflexion sur la restauration. Même si le but a été atteint, il est important de noter que les principales difficultés rencontrées lors de ces analyses MEB et Infrarouge ont été l'identification de nouveaux matériaux, notamment le caoutchouc. Le manque de certaines références dans une base de données peut se révéler « critique » pour finaliser une identification. De plus, les références bibliographiques sur les matériaux dégradés dans un contexte archéologique sont limitées, ce qui, par exemple, limite l'exploitation des images MEB. Enfin, le temps imparti sur cette étude devait être pris en compte, laissant à ce jour la perspective de développer une étude plus approfondie dans le cadre d'un programme spécifique.

⁷ Shashoua utilise le terme « inhibitive conservation » à la place de « preventive conservation » car les procédés lancés par la dégradation des plastiques peuvent être rarement arrêtés une fois débutés, plutôt ralentis. (Shashoua 2008, p. 193-225).

Références bibliographiques

Analyses

Derrick M.R. et al. (1999), *Infrared spectroscopy in conservation science*, Los Angeles, The Getty conservation institute.

Connor S. A. (1998), *Chemical and physical characterization of the degradation of vulcanized natural rubber in the museum environment*. PhD submitted to the department of Art, Queen's University, Canada.

Godfrey I.M. et al. (1990), « Analysis of waterlogged leather using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy – A preliminary study », *AICCM Bulletin*, vol. 16, n° 3, p. 73-84.

Kartsten A. et al. (2011), « A comparative study to evaluate different treatment and drying techniques for wet archaeological leather. Archaeological conservation report », *Research report series*, n° 70.

Malea E. et al. (2010), « Cleaning of tanned leather : testing with infra-red spectroscopy and SEM-EDAX », *Proceedings of the Joint Interim-Meeting of five ICOM-CC Working Groups*, Rome, ICOM-CC.

Mirghani M. et al. (2012), « Rapid authentication of leather and leather products », *Advances in Natural and Applied Sciences*, vol. 6, n° 5, p. 651-659.

Rolere S. et al. (2015), « Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy : a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously », *Polymer Testing*, n° 43, p. 83-93.

Rueggeberg F.A., (2002), « From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry », *Journal of prosthetic dentistry*, vol. 87, n° 4, p. 364-379.

Tirat S. (2011), *Caractérisation des matériaux de l'art contemporain et de leurs dégradations. Identification et caractérisation de l'état de dégradation des caoutchoucs présents dans les œuvres d'art et objets du patrimoine*, mémoire de l'École nationale de chimie de Paris, CICRP.

Plastiques

Lavédrine B., Fournier A., Martin G. (ed.) *Préservation of plastic artefacts in museum collections*, Paris, Comité des travaux historiques et scientifiques POPART, <http://popart-highlights.mnhn.fr> (consulté le 8/1/2019).

Waentig F. (2009), *Plastics in Art*, Petersberg, Imhof Verlag.

Shashoua Y. (2008), *Conservation of plastics, materials science, degradation and preservation*, Heidelberg [u.a.], Butterworth Heinemann.

Van Oosten T. et al. (2002), *Plastics in art, history, technology, preservation*, Cologne, university of Applied sciences publications.

Caoutchouc

Corbin G. (2010/2011), *Les caoutchouc dans les collections patrimoniales – Identification et processus de dégradation*, Paris, CNAP.

Datta R. N. et al. (2007), « Rubber vulcanizates, degradation and stabilization », in *Rubber chemistry and technology*, vol. 80, n° 3, juillet-août 2007, p. 436-480.

Datta R. N. et al. (2003), « A novel slow release antidegradant for the rubber industry » in *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 56, n° 6, juin 2003, p. 310-315.

Dubois F. (2010), *Modernisme américain : un fauteuil MAA de George Nelson, 1958. Étude, consolidation et protection de caoutchouc naturel*, mémoire INP.

Huntink N.M. (2003), *Durability of rubber products. Development of new antidegradants for long-term protection*, https://www.utwente.nl/en/et/ms3/research-chairs/ete/research/previous-projects/diss_niko/ (consulté le 15/3/2017).

Nadal L.F. (1996), « Prehispanic rubber balls : conservation and deterioration in the archaeological context », *Congresso ABRACOR, Pesquisas e Técnicas - Materiais Arqueológicos e Etnográficos*, Rio de Janeiro, Associação brasileira de conservadores restauradores de bens culturais p. 293-298.

Remerciements

Nous remercions Antoine Le Boulaire (INRAP, Grand Ouest) de nous avoir donné l'opportunité de mener cette étude sur les objets qu'il nous a confiés pour traitement, ainsi qu'Aurélia Lechelon (musée de Michelin, Clermont-Ferrand) et Laurence Pissard (musée international de la Chaussure, Romans) pour les informations qu'elles ont bien voulu partager avec nous.

Un grand merci aussi à Nicolas Stephant et son équipe (service MEB de l'IMN Jean Rouxel, Nantes) pour les clichés MEB ainsi qu'à Jean-Yves Mevellec pour sa disponibilité (service Spectroscopie de l'IMN Jean Rouxel, Nantes).

Les auteurs

Julia Becker conservatrice-restauratrice des objets en bois et en matières plastiques, Nantes (44), beckerjulia@laposte.net

Gwenola Corbin conservatrice-restauratrice d'œuvres peintes, conservation préventive, Ploneour Lanvern (29) gwenolacorbin@hotmail.com

Gwenaël Lemoine* conservatrice-restauratrice de matériaux organiques, Grand Patrimoine de Loire Atlantique, Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes gwenael.lemoine@loire-atlantique.fr

Charlène Pelé-Meziani ingénieur d'étude, Grand Patrimoine de Loire Atlantique, Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes charlene.pele-meziani@loire-atlantique.fr

*Auteur auquel doit être adressée la correspondance.