

CAOUTCHOUC : DIFFICULTÉS DE STABILISATION D'UN MATÉRIAU CONTEMPORAIN ARCHÉOLOGIQUE

Sophie Fierro-Mircovich

Résumé

Depuis quarante ans, l'archéologie contemporaine a pris son essor, au départ grâce à l'archéologie des conflits. Ce faisant, le prélèvement de matériaux contemporains, issus de l'industrialisation, entraîne la mise au jour de nombreux produits synthétiques issus de la chimie organique, dont les processus de dégradation liés à l'enfouissement sont trop rarement étudiés, malgré les problèmes de conservation qu'ils posent.

Une paire de brodequins américains constitués de semelles de caoutchouc et provenant des fouilles d'un camp de la Seconde Guerre mondiale à Stenay a été traitée en 2021 à ARC-Nucléart. Le traitement a été choisi à la suite d'une documentation bibliographique.

En raison de sa compatibilité avec les élastomères et de son utilisation dans l'industrie caoutchoutière, les objets ont été immergés dans une solution de PEG 400 à 30% dans l'eau. Puis, du fait du caractère cryoprotecteur du PEG et des très faibles températures de transition vitreuse des caoutchoucs, les objets ont été lyophilisés.

Abstract For forty years, contemporary archaeology has been on the rise, initially propelled by conflict archaeology. In this context, the recovery of contemporary materials, derived from industrialisation, leads to the unearthing of numerous synthetic products derived from organic chemistry, whose degradation processes due to burial are too rarely studied despite the conservation challenges they pose. In 2021, a pair of American combat boots, consisting of rubber soles and excavated from a World War II camp in Stenay, was treated at ARC-Nucléart. The treatment method was selected following a review of the literature. Due to its compatibility with elastomers and its use in the rubber industry, the objects were immersed in a 30% PEG 400 aqueous solution. Then, owing to the cryoprotective properties of PEG and the very low glass transition temperatures of rubbers, the objects were freeze-dried.

Resumen Desde hace cuarenta años ha despegado la arqueología contemporánea, inicialmente gracias a la arqueología de los conflictos. Los materiales contemporáneos, como resultado de la industrialización, conducen al descubrimiento de muchos productos sintéticos de la química orgánica, cuyos procesos de degradación vinculados al entierro están demasiado raramente estudiados, a pesar de los problemas de conservación que plantean. Un par de zapatos estadounidenses con suelas de goma, provenientes de las excavaciones de un campamento de la Segunda Guerra mundial en Stenay, fueron tratados en 2021 en ARC Nucléart. El tratamiento se eligió como resultado de la documentación bibliográfica. Debido a su compatibilidad con los elastómeros y su uso en la industria del caucho, los objetos se han sumergido en una solución de PEG 400 a 30% en agua. Luego, debido al carácter crioprotector del PEG y las temperaturas muy bajas de transición de vidrio de las gomas, los objetos fueron liofilizados.

Mots-clés caoutchouc, élastomère, vulcanisant, séchage contrôlé, polyéthylène glycol, PEG, agent cryoprotecteur, température de transition vitreuse

Archéologie du contemporain

L'archéologie du monde contemporain continue de se développer depuis les années 1990 et diversifie ses objets d'études, en s'étendant désormais à tous les domaines sociétaux (INRAP, 2020).

C'est, en premier lieu, l'archéologie des conflits contemporains qui a initié cette expansion (Hurard, 2019). Effectivement, cette discipline, au départ controversée et parfois jugée inutile en raison de l'abondance des archives historiques et d'objets militaires conservés hors fouilles en bon état, devient une spécialité reconnue à partir des années 1990-2000. Cela est notamment dû aux fouilles très médiatisées de la fosse de Saint-Rémy-La-Calonne, en 1991, qui ont permis la mise au jour de la dépouille du lieutenant Alain Fournier, soldat de la Première Guerre mondiale et auteur du roman *Le grand Meaulnes*, formellement identifiée par Frédéric Adam, avec l'aide d'historiens.

Ce n'est cependant qu'en 2016 que l'archéologie des conflits récents apparaît dans la programmation nationale de la recherche archéologique et que le Code du patrimoine incorpore les sites de la Première Guerre mondiale dans le patrimoine archéologique (Cochet, 2022).

L'archéologie des conflits contemporains est porteuse d'informations essentielles à la compréhension des affrontements récents et complète les nombreuses sources historiques. Les fouilles peuvent mettre en évidence les formes de consommation et révéler les écarts entre les réglementations et les libertés prises. Selon François Cochet : « *Ces vestiges, conservés en contexte d'utilisation (baraquements, tranchées, dépotoirs, latrines...) permettent de restituer des gestes, des usages, des conditions d'utilisation et de circulation qui ne sont pas relatés par les autres sources, soit parce qu'ils ne font pas partie des usages autorisés, soit parce qu'ils appartiennent à des gestes tellement quotidiens qu'ils n'ont pas besoin d'être dits. Les données que l'archéologie exhume sur les conditions du combat, sur les pratiques funéraires ou les aspects techniques et logistiques sont une mine d'informations sur les manières d'adapter les pratiques sociales à ces situations de crise. Les vestiges sont des données brutes, dans la mesure où elles sont issues d'un processus de conservation aléatoire, sans sélection. Cette documentation livre sans censure, loin des discours officiels, la violence de guerre, les sociabilités particulières, la pénibilité de la vie de camp.*¹ » (Cochet, 2022).

Dès lors, le prélèvement de matériaux issus de l'industrialisation entraîne la mise au jour de nombreux produits synthétiques issus de la chimie organique, dont les processus de dégradation liés à l'enfouissement sont trop rarement étudiés, malgré les problèmes de conservation qu'ils posent.

Contexte archéologique

Les opérations archéologiques menées par l'INRAP à Stenay appartiennent à ce domaine de l'archéologie du monde contemporain.

Ces fouilles ont permis la mise au jour des vestiges d'un camp américain de prisonniers de la Seconde Guerre mondiale.

Il s'agissait, au départ, d'une caserne militaire, construite entre 1890 et 1894, prise par les allemands puis par les américains pendant la Première Guerre mondiale, avant d'être restituée

¹ François Cochet est professeur émérite à l'université de Lorraine-Metz, président du Conseil d'orientation scientifique de l'EPCC « Mémorial Champ de bataille de Verdun ».

à la France. Le même schéma se répète à l'identique pendant la Seconde Guerre mondiale. Ensuite, cette caserne fit l'objet de plusieurs phases de destruction et de réaménagement au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, avec la construction d'un collège en 1965, sans aucune étude historique ou archéologique préalable à la disparition des vestiges de l'occupation militaire la plus ancienne du site. De 1992, année de construction d'une zone d'activités commerciales, à 2006, il n'existe aucun suivi de travaux. Puis, la loi de 2001 permet l'établissement de diagnostics archéologiques préventifs. En 2007, l'opération réalisée par l'INRAP, sur prescription par le SRA de Lorraine, révèle la présence de structures et vestiges liés aux occupations militaires des deux guerres mondiales, dont le camp de prisonniers allemands détenus par l'armée américaine : le *Continental central prisoners of war, enclosure n° 17* (CCPWE17). En l'absence de prescription de fouilles, les vestiges sont alors détruits au fur et à mesure de l'avancée des travaux. En 2013, à l'occasion d'une nouvelle extension de la ZAC, un nouveau diagnostic est réalisé, à la suite duquel le SRA de Lorraine prescrit en 2016 la fouille des nombreuses structures liées aux deux guerres mondiales. L'une des zones aide à la compréhension du quotidien des soldats de l'armée allemande, détenus sur le site de 1944 à 1947. Enfin, une dernière phase, réalisée par l'INRAP en 2021, complète la connaissance de l'organisation du CCPWE17 et révèle la présence de structures militaires de l'entre-deux-guerres (Vernard *et al.*, 2016).

La détention de prisonniers allemands sur le territoire français de 1944 à 1948 est un sujet peu connu. Pourtant, plus de 300 000 prisonniers (hommes, femmes, adolescents et quelques enfants) ont été détenus dans le camp américain de Stenay (Musée de la Bière de Stenay, 2023).

Contexte de traitement des objets de Stenay

En 2021, ARC-Nucléart s'est vu confier le traitement d'objets composites, issus des fouilles du camp de la Seconde Guerre mondiale à Stenay. Le délai de restitution devait permettre la présentation muséographique en vue d'une exposition au musée de la Bière. Ce délai bref n'autorisait aucune étude de caractérisation avant la stabilisation des objets.

Le mobilier comprend des typologies d'objets et de matériaux très variées (caoutchouc, tissu enduit de plastique, bakélite, cuir, etc.).

L'exposition s'est déroulée en deux volets. Le premier volet, *Dans la peau d'un soldat 1884-1938*, présenté de décembre 2022 à mars 2023, a été consacré à la vie quotidienne au sein de la caserne Chanzy, de sa création jusqu'à l'entre-deux-guerres. Les objets à traiter par ARC-Nucléart s'inscrivaient dans la programmation du deuxième volet de l'exposition, qui s'est tenu de juin à décembre 2023 : *Dans la peau d'un prisonnier de guerre 1944-1947*.

Ces expositions ont été réalisées en partenariat avec l'INRAP, le département de la Meuse et le musée de la Bière de Stenay.

L'opération archéologique a livré de nombreux objets composites. Les matériaux les plus fréquemment rencontrés sont les métaux (alliages ferreux et cuivreux essentiellement) et les matériaux organiques (cuir, bois, organiques synthétiques). La complexité de l'opération a résidé dans le traitement des objets constitués de matériaux organiques synthétiques contemporains, issus de l'industrialisation. Parmi 300 objets, 12 ont été sélectionnés pour être traités à ARC Nucléart en collaboration avec le Laboratoire d'archéologie des métaux, à Nancy.

Parmi les matériaux issus de l'industrialisation qui constituaient les objets à traiter, figuraient des objets composites, dont une paire de brodequins américains avec des semelles de caoutchouc (fig. 1 et 2).



Figure 1 Brodequins avant traitement.
© ARC-Nucléart.



Figure 2 Brodequins après traitement.
© LAM.

Les élastomères caoutchouc

Le terme « caoutchouc » est devenu un synonyme usuel d'élastomère, qui comprend les caoutchoucs naturels et synthétiques d'origine organique, mais aussi de nature minérale (caoutchoucs-silicones).

Les élastomères appartiennent à la famille des polymères, mais ne sont pas des matériaux plastiques à proprement parler.

Contrairement aux polymères thermoplastiques, les macromolécules du caoutchouc présentent un certain degré de réticulation. Elles n'ont pas de structure linéaire et sont plus ou moins entrelacées, comme dans un filet qui contraint les macromolécules à se déplacer autour de points fixes (les nœuds du réseau) et leur permet de reprendre leur forme initiale après sollicitation. Un élastomère supporte de très grandes déformations (jusqu'à environ 1000 %) presque totalement réversibles avant rupture.

Le caoutchouc naturel est le plus souvent issu de l'*Hevea brasiliensis* (de la famille des euphorbiacées), mais peut aussi provenir d'autres espèces contenant du latex, présent dans l'écorce de l'arbre et jouant un rôle protecteur en cas d'agression extérieure. Le latex est une suspension colloïdale très instable qui donne le caoutchouc, par évaporation de l'eau et coagulation.

En 1860, le chimiste anglais Charles Hanson Greville Williams montre que ce matériau est un polyisoprénoïde.

De nos jours, le caoutchouc est obtenu par évaporation ou par coagulation à l'aide d'acides (acide acétique ou acide formique). À l'état brut, les élastomères n'ont pas de bonnes propriétés mécaniques, ont peu de tenue dimensionnelle et n'offrent aucune stabilité aux agressions extérieures. Pour améliorer la résistance à la déformation ainsi que les propriétés mécaniques du matériau, on réalise une vulcanisation (brevet Charles Goodyear en 1844) en ajoutant du soufre dont les atomes, par pontage chimique, créent la réticulation responsable du comportement élastique, permettant ainsi de réduire le taux d'oxydation, d'améliorer la résistance à l'abrasion, la tenue thermique du caoutchouc, sa force de cohésion, son élasticité et d'éviter le suintement. Le soufre peut être remplacé par le chlorure de soufre, le sélénium, le poly nitrobenzène, les peroxydes organiques, les quinones, etc. (L'Elémentarium, 2019).

C'est à l'occasion des Première et Seconde Guerres mondiales – et durant les pénuries qui en découlèrent – que les caoutchoucs synthétiques commencèrent à se développer. Dans les années 1930, des chimistes allemands mettent au point des produits désignés sous le nom générique de *Buna* (polymérisation du butadiène sous l'action catalysante du sodium). Ne parvenant pas à obtenir de l'isoprène synthétique, leurs recherches se sont portées sur le butadiène. De ce même procédé est alors né le styrène-butadiène (SBR) aux États-Unis, au début des années 1940.

Afin d'améliorer les performances mécaniques et physico-chimiques du caoutchouc, de nombreux éléments y sont ajoutés, qui auront des rôles différents.

Les agents vulcanisants améliorent les propriétés mécaniques ainsi que la tenue chimique. Il existe plusieurs systèmes de vulcanisation. Le nombre de liaisons chimiques créées et leur répartition auront une influence sur les propriétés mécaniques et dynamiques de l'élastomère. Les charges (craie, chaux, sulfates de baryum, carbonate de calcium, silice, talc) visent à renforcer le matériau, à améliorer sa résistance à l'usure, à obtenir une coloration, à augmenter la tenue au feu, les propriétés mécaniques et électriques, l'imperméabilité au gaz, ou à diminuer le coût du matériau. Des plastifiants (huiles minérales, d'origine végétale ou synthétique) facilitent la mise en œuvre et l'introduction de charges dans le caoutchouc au moment du mélangeage ou malaxage, permettent d'ajuster les propriétés mécaniques d'allongement et de dureté et d'apporter des propriétés spécifiques, telles que la tenue au froid ou l'autolubrification. Des agents protecteurs (dérivés aminés ou phénoliques) protègent quant à eux contre le vieillissement, les UV, la chaleur, l'oxygène et l'ozone. Ces molécules chimiques réagissent avec les agents extérieurs avant que le caoutchouc ne le fasse. Elles sont donc consommées au cours de la vie du matériau et disparaissent progressivement. Il existe des antioxydants, des anti-ozonants, des anti-UV, des cires microcristallines ou paraffiniques, mais aussi des colorants et des stabilisants (Genestoux, 2023).

En fonction des formulations, il existe plusieurs familles de caoutchoucs : les élastomères d'usage général (caoutchouc naturel ou cis-1,4-polyisoprène (NR)) ; le « naturel synthétique » ou polyisoprène synthétique (IR), très voisin du NR ; le polybutadiène (BR) et le copolymère styrène-butadiène (SBR) ; mais aussi les caoutchoucs spéciaux (co- ou terpolymères d'éthylène propylène et diène (EPM et EPDM), copolymères d'isobutylène isoprène, chlorés ou bromés (IIR, BIIR, CIIR), copolymères de butadiène acrylonitrile (NBR) et polychloroprènes (CR)) et ,enfin les caoutchoucs très spéciaux (caoutchoucs de silicone (VMQ, FVMQ), élastomères fluorés (FKM), polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés (CM, CSM), les polyacrylates (ACM),

copolymères éthylène acétate de vinyle (EVM) et éthylène acrylate de méthyle (AEM), caoutchoucs nitriles hydrogénés (HNBR) et caoutchoucs d'épichlorhydrines (CO, ECO, GECO), polyuréthanes malaxables (AU, EU)) (Genestoux, 2023).

Les élastomères caoutchoucs ont donc des formulations très variées, capables de leur donner certaines propriétés et de les rendre plus ou moins sujets à certaines formes de dégradation.

Le caoutchouc naturel et les caoutchoucs de synthèse présentent des problèmes de conservation similaires.

L'oxydation entraîne la formation de radicaux libres au niveau des ruptures de liaisons et se traduit par une rigidification ou un ramollissement du caoutchouc. La photo-dégradation provoque une dégradation *via* la photo-oxydation. L'ozonolyse, issue des rayonnements ultraviolets ou de contacts électriques, provoque des scissions de chaînes avec pour conséquence l'apparition de craquelures profondes pouvant mener à la désintégration du matériau.

La cristallisation, favorisée lorsque l'élastomère est en tension ou déformé, rend les caoutchoucs inélastiques, rigides et cassants en vieillissant. Les dégradations thermiques peuvent provoquer un durcissement du caoutchouc (froid) ou catalyser les réactions chimiques et produire des déformations permanentes du caoutchouc (chaleur).

L'humidité a une action moindre, mais peut favoriser la présence de moisissures ou l'action des polluants acides et accélérer la photo-oxydation, l'ozonolyse et le lessivage des antioxydants et des additifs de protection. Les tensions mécaniques accentuent la diffusion de l'oxygène *via* le volume de dilatation, accélérant ainsi les dégradations. Enfin, le contact avec des métaux ou des solvants et le développement des micro-organismes, bien que rare, peuvent accroître les altérations du matériau (Pagano, 2023).

Comparaison bibliographique

Les sources concernant la stabilisation des caoutchoucs gorgés d'eau sont particulièrement rares. Il a donc fallu procéder à une recherche et synthèse des informations.

Le *CSS H. L. Hunley* (1864) est un sous-marin à propulsion humaine actuellement présenté à Charleston aux États-Unis. Les caoutchoucs concernés sont essentiellement des joints constitués de plusieurs épaisseurs, renforcés de couches successives de feuilles de coton, qui ont été au contact d'éléments métalliques. Après nettoyage, ils ont été placés sur des supports permettant le maintien en volume de l'objet et d'éviter les déformations durant un séchage contrôlé sous bâche noire. Seuls quatre éléments se sont rétractés, durcis et fendus (Riveira, Kasprzok, 2017).

Le cuirassé *USS Monitor* (1862) est un célèbre navire de la marine américaine ayant combattu durant guerre de Sécession, découvert en 1973, puis renfloué et transféré au musée de la Marine de Newport, entre 1998 et 2001. Les pièces de caoutchouc qu'il comporte sont aussi des joints, constitués d'une alternance de couches de caoutchouc et de textile, dont la quantité est variable selon chaque pièce. Il est fait mention d'un traitement au glycérol qui a modifié la surface du caoutchouc en une substance gélatineuse, avec des résidus en surface et traces grasses sur les matériaux en contact. Mais, après rinçage et nettoyage des ions métalliques, les objets ont bénéficié d'un séchage contrôlé sur des supports morphologiques dans des sachets en polyéthylène.

Tous les objets qui s'étaient délaminés au cours du stockage post-fouilles sont retournés à leur forme originale au cours du séchage (Grieve, 2006, 2007, 2008; King et al., 2020).

Le *SS Xantho* est un bateau à vapeur utilisé dans la colonie d'Australie occidentale pour transporter des passagers, des prisonniers aborigènes et des marchandises commerciales, qui a coulé à Port Gregory en 1872. L'épave a été découverte en 1979, puis progressivement restaurée pour être exposée au *Western Australian museum* à partir de 1985. Des joints de caoutchoucs de diverses typologies ont été traités. Leur état de dégradation était hétérogène ainsi que leur typologie, puisque certains étaient constitués de textile, mais pas la totalité. Ils ont bénéficié d'un séchage contrôlé sans traitement préalable, avec un résultat satisfaisant (Godfrey et al., 2006).

Dans ces différents cas, après stabilisation, les objets ont été conditionnés dans des matériaux sans acide en conditions anoxiques, sous vide et avec des absorbeurs d'oxygène, à 50 % d'humidité relative et en absence totale de lumière.

L'université de Caroline du sud a édité en 2004 un manuel de conservation à destination des archéologues, qui préconise une brumisation de PEG 400, au motif qu'il est présent dans de nombreux antioxydants des caoutchoucs commerciaux (Rodgers, 2004).

Parks Canada évoque le traitement de trois chaussures complètes provenant de latrines d'officiers, antérieures à 1871. À la suite des tests de séchage réalisés par David Grattan et donnant une moyenne de 9 % de retrait, les caoutchoucs ont subi un séchage contrôlé. Les résultats ont présenté un faible retrait. Toutefois, sur une seule des chaussures, les parties les plus dégradées, devenues très poisseuses, ont été consolidées en surface par application d'un vernis de caoutchouc commercial : le *Armour All*², qui contient en solution dans l'eau du PDMS (silicone), du diéthylène glycol, de la glycérine et divers additifs chimiques. Il a été considéré comme très efficace, fixant instantanément la surface de l'objet (Clavir, 1982).

Le retour d'expérience qui semble le plus en lien avec les objets que nous avons eu à traiter vient du laboratoire Arc'Antique, qui a procédé au traitement d'objets provenant du camp de prisonniers de La Touchelais, sur la commune de Savenay.

Parmi les vestiges se trouve une chaussure presque complète, de marque *Michelin*, dont la semelle d'usure et le talon sont en caoutchouc naturel vulcanisé. Le cuir étant plus présent que le caoutchouc, l'ensemble a bénéficié d'une imprégnation dans une solution de polyéthylène glycol (PEG) 400 à 30 %, suivie d'un séchage contrôlé. Il est constaté que le caoutchouc reste élastique après un séchage non contrôlé. L'observation sous MEB entre un échantillon non traité et un échantillon traité au PEG laisse cependant apparaître une structure fibreuse du caoutchouc après l'imprégnation (Becker et al., 2019).

Traitement des brodequins de Stenay

Concernant les brodequins de Stenay, en raison des contraintes de temps liées au projet de présentation muséographique et de l'impossibilité de procéder à des prélèvements destructifs, c'est à la suite de recherches documentaires que la décision a été prise de procéder au traitement de l'ensemble en privilégiant le matériau cuir.

² Armor All is an American brand of car care products that is manufactured by Armored AutoGroup of Danbury, Connecticut, United States. The company markets sprays, gels, liquids, and wipes to clean, shine, and protect interior and exterior automobile surfaces.

L'objet a donc été nettoyé au stylo à ultrasons et avec des pinceaux. Il a ensuite été procédé à une mise sous contrainte des chaussures afin de leur restituer un volume déformé par l'enfouissement. L'ensemble a ensuite été imprégné par immersion dans une solution à 30 % de PEG 400 dans l'eau, additionnée d'un inhibiteur de corrosion (2 % d'Hostacor®) en raison de la présence de rivets métalliques, puis séché par lyophilisation.

Le PEG 400 ne présente pas d'incompatibilité chimique théorique avec la composition d'origine du caoutchouc. Il est utilisé, dans l'industrie caoutchoutière comme additif, pour augmenter le pouvoir lubrifiant et la plasticité, neutraliser l'acidité des additifs, réduire la consommation d'énergie pendant la mise en œuvre en accélérant la vulcanisation et la densité de réticulation ou encore prolonger la durée de vie des produits. Il offre une bonne compatibilité avec le matériau caoutchouc, avec d'excellentes propriétés lubrifiantes, hydratantes et dispersantes. Il a donc plusieurs fonctions.

Concernant la lyophilisation, malgré les inconnues, le procédé ne nous semblait pas nécessairement présenter de risque, d'un point de vue théorique, du moins !

Effectivement, si le caoutchouc était resté imperméable malgré les altérations liées à son enfouissement, il ne devait pas être gorgé d'eau; auquel cas, il pouvait sembler possible de se référer à sa température de transition vitreuse. Les températures de transition vitreuse des caoutchoucs les plus courants sont très basses, toujours inférieures à -60°C . Pour cette raison, il semblait donc que même altéré et non caractérisé précisément, le matériau pouvait subir une congélation voisine des -30°C .

Si le caoutchouc était devenu gorgé d'eau en raison de sa dégradation, cela aurait impliqué une quantité d'eau dans l'objet et donc des risques liés à l'expansion des cristaux de glace au moment de la congélation. Afin d'éviter ce phénomène, une imprégnation préalable de PEG, agent cryoprotecteur, aurait été nécessaire. Les cryoprotecteurs agissent par différents mécanismes pour prévenir la formation de cristaux de glace et le stress osmotique. Les cryoprotecteurs pénétrants, comme le PEG, agissent de plus comme des agents colligatifs, ce qui signifie qu'ils abaissent le point de congélation de la solution en augmentant le nombre de particules de soluté. Cela réduit la quantité d'eau qui peut former des cristaux de glace et réduit également le gradient osmotique entre les cellules et le liquide extracellulaire (Pei *et al.*, 2023).

Enfin, le vide créé par la lyophilisation n'est pas un vide très poussé. La lyophilisation de ce type d'objets se fait en moyenne entre 0,6 et 1,2 mbar. L'utilisation de joints de caoutchoucs dans la fabrication de sous-marins, d'avions et d'autres machines soumises à d'importantes différences de pression, nous semblait être l'indicateur d'un possible comportement « sans risque » du matériau au vide exercé lors de la lyophilisation.

Toutefois, sans connaissance précise du matériau et de son état de dégradation, la pratique aurait pu contredire la théorie.

Malgré tout, le résultat a été jugé très satisfaisant. Aucune dégradation n'a été constatée. L'aspect est resté inchangé, la souplesse conservée.

En raison des interventions à suivre, et de la présentation muséographique, les chaussures ont été placées dans des conditionnements sans acide avec des recommandations sur les conditions environnementales à respecter (fig. 3, 4, 5, 6).



Figure 3 Semelle droite avant traitement.
© ARC-Nucléart.



Figure 4 Semelle gauche avant traitement.
© ARC-Nucléart.



Figure 5 Semelle droite après traitement.
© LAM.



Figure 6 Semelle gauche après traitement.
© LAM.

Conclusion

Dans le domaine de la conservation du patrimoine contemporain, les matériaux et leurs dégradations commencent à être relativement bien documentés. Il est regrettable que ce développement ait pris autant de temps pour ces mêmes matériaux lorsqu'ils sont issus de fouilles archéologiques. Effectivement, l'enfouissement engendre des altérations susceptibles de transformer les caractères physico-chimiques selon des mécanismes encore inconnus. Les conditions environnementales de conservation à long terme restent aussi à étudier.

Le retard est d'autant plus conséquent à rattraper que la variété des matériaux organiques synthétiques issus de l'industrialisation est immense. Il est donc urgent d'échanger et de diffuser les connaissances et les retours d'expérience concernant ces nouvelles problématiques.

Références bibliographiques

Archéologie du contemporain

Carpentier V., Brang J., Bolly A., Sauvage C., Labbe B., Landolt M., Le Boulaire A. (2023), « Pour une archéologie de la Seconde Guerre mondiale », *Archeologia*, N° 621, p. 26-39.

Cochet F. (automne 2022), « L'archéologie des conflits contemporains », dans *Chemins de mémoire*, Paris, ministère des Armées /SGA/DMCA, p. 6-10. Disponible sur : <https://www.cheminsdememoire.gouv.fr/fr/revue/larcheologie-des-conflits-contemporains> (consulté en mars 2025).

Coulaud A., Perarnau R. (2021), « Éditorial », *Revue d'archéologie contemporaine*, N° 1, p. 8-9. Disponible sur : <https://www.cairn.info/revue-revue-d-archeologie-contemporaine-2021-1-page-8.htm> (consulté en décembre 2023).

Hurard S. (2019), « Archéologie. Entre ruptures et continuités », *L'archéologie du monde contemporain. Culture et recherche*, N° 139, p. 13-14. Disponible

sur : https://inrap.hal.science/hal-02779833/file/Hurard_Archeologie-monde_contemporain_Culture-et-Recherche-139.pdf (consulté en décembre 2023).

Hurard S., Roumegoux Y., Chaoui-Derieux D. (2014), « L'archéologie à l'épreuve de la modernité, de l'opportunisme à la maturité », *Archéologie moderne et contemporaine*, N° 137, p. 3-9. Disponible sur : <https://journals.openedition.org/nda/2574> (consulté en décembre 2023).

Appel à contribution, *Calenda*, (juillet 2018), *L'archéologie des conflits contemporains : méthodes, apports, enjeux*, [en ligne]. Disponible sur : <https://calenda.org/446520> (consulté en décembre 2023).

INRAP (2020), [en ligne], <https://www.inrap.fr/periodes/periode-contemporaine>, <https://www.inrap.fr/20-ans-de-recherche-sur-les-epoques-moderne-et-contemporaine-16212> (consultés en décembre 2023).

Le camp de Stenay

Vernard L., Adam F., Panisset B. (2016), « Le camp de prisonniers allemands de Stenay (Meuse) durant la Seconde Guerre mondiale. Identifier et conserver des vestiges », *Archéologie de la réclusion et de la détention, Les Nouvelles de l'archéologie*, N° 143, p. 54-58. Disponible sur : <https://journals.openedition.org/nda/3421> (consulté en décembre 2023).

Musée de la Bière de Stenay (2023), *Dans la peau d'un prisonnier de guerre 1944-1947 – Archéologie d'un camp de détention américain, Musée de la Bière de Stenay, du 16 juin 2023 au 1er décembre 2024*, livret d'exposition.

Caoutchoucs

Colin X. (2023), « Dégradation des élastomères : mécanismes et méthodes d'accélération », dans C2RMF (éd.), *Les élastomères dans tous leurs états 17/10/2023*, journées d'études du C2RMF.

conservation. Disponible sur : <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/conservation-preventive/lignes-directrices-collections.html> (consulté en mars 2025).

Connors S.A. (1998), *Chemical and physical characterization of the degradation of vulcanized natural rubber in the museum environment*, mémoire de master of Art conservation, Queen's university Kingston, Ontario, Canada, September 1998, 163 p. Disponible sur : <https://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk2/ftp01/MQ36018.pdf> (consulté en décembre 2023).

Genestoux M. (2023), « Formulation et transformation du caoutchouc », dans C2RMF (éd.), *Les élastomères dans tous leurs états, 17/10/2023*, Journées d'études du C2RMF.

Fenn J., Scott William R. (2018), « Le soin des plastiques et des caoutchoucs », dans ICC, *Lignes directrices de conservation de l'Institut Canadien de*

Grasland F. (2018), *Vieillesse du caoutchouc naturel par thermo-oxydation : études de ses séquences sur la cristallisation sous déformation, la fissuration et la rupture*, thèse de doctorat en Matériaux, université de Lyon, 210 p. Disponible sur : <https://theses.hal.science/tel-02090732/document> (consulté en décembre 2023).

Pagano S. (2023), « Les familles d'élastomères, leur apparition, leurs propriétés et leurs utilisations », dans C2RMF (éd.), *Les élastomères dans tous leurs états*, 17/10/2023, Journées d'études du C2RMF.

Pire M. (2011), *Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques*, thèse de doctorat en Matériaux, université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 219 p. Disponible sur : <https://pastel.hal.science/pastel-00732940> (consulté en mars 2025).

Shashoua Y. (2008), *Conservation of plastics, materials science, degradation and preservation*, Heidelberg, Butterworth Heinemann, 286 p.

Vandenbroucke A. (2010), *Étude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère: caractérisations expérimentale et numérique*, thèse de doctorat en Mécanique des matériaux, université de Bretagne Sud, 176 p. Disponible sur : <https://theses.hal.science/tel-00836556/document> (consulté en décembre 2023).

En ligne

[http://www.polymere.wikibis.com/caoutchouc_\(matériau\).php#cite_note-caoutchouc10-1](http://www.polymere.wikibis.com/caoutchouc_(matériau).php#cite_note-caoutchouc10-1) (consultés en décembre 2023).

Applications du PEG dans l'industrie caoutchoutière

En ligne

<https://fr.fy-ppg.net/polyethylene-glycol-powder/polyethylene-glycol-peg-4000-powder.html>

[https://www.horizonadmixtures.com/The-role-of-PEG-4000-in-rubber-id8557863.html#:~:text=\(PEG\)%20The%20role%20of%20polyethylene%20glycol%20in%20rubber&text=It%20mainly%20neutralizes%20the%20acidity,lubricity%2C%20moisturizing%20and%20dispersing%20properties.](https://www.horizonadmixtures.com/The-role-of-PEG-4000-in-rubber-id8557863.html#:~:text=(PEG)%20The%20role%20of%20polyethylene%20glycol%20in%20rubber&text=It%20mainly%20neutralizes%20the%20acidity,lubricity%2C%20moisturizing%20and%20dispersing%20properties.)

<https://patents.google.com/patent/KR100426060B1/en>

<http://www.atomer.fr/1/1a-Tg-temperature-transition-vitreuse.html>

<http://www.atomer.fr/1/1ac1.html>

(consultés en décembre 2023).

Ward C., Shashoua Y. (1999), « An interventive conservation treatment for plastics and rubber artefacts in the British museum », dans Bridgland J. (éd.), *Preprints of the 12th Triennial Meeting Lyon 29 August – 3 September 1999*. London, James & James, p. 888-893.

Xu M., Xue H., Tin W.Y., Wang H., Yong Z., Wang Q. (2021), « Synergistic Effect by polyethylene glycol as interfacial modifier in silane-modified silica-reinforced composites », *Polymers* 2021, 13, 788, 17 p. Disponible sur : <https://doi.org/10.3390/polym13050788> (consulté en décembre 2023).

L'Elémentarium, [en ligne]. Disponible sur : <https://lelementarium.fr/wp-content/uploads/2018/08/Caoutchoucs-2019.pdf>; <https://lelementarium.fr/product/caoutchoucs-elastomeres-resines-styreniques/> (consultés en décembre 2023).

Rahayu M.S., Purwaningrum Y., Tistamar R. & Nurhayati J. B. (2020), « Polyethylene glycol (peg) and salicylic acid as alternative stimulants », dans N. Baba Rahim (éd.), *Multidisciplinary Research as agent of change for industrial revolution 4.0*, vol. 81. Disponible sur : <https://www.europeanproceedings.com/article/10.15405/epsbs.2020.03.03.12> (consulté en mars 2025).

Les agents cryoprotecteurs

Pei J., Qin L., Baolin L., Wei L. (2023), « Effect of cryoprotectant-induced intracellular ice formation and crystallinity on bacteria during cryopreservation », *Cryobiology*, Vol. 113. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2023.104786> et <https://www.linkedin.com/advice/1/what-best-cryoprotectants-minimizing-ice-crystal> (consultés en décembre 2023).

Traitements de caoutchoucs archéologiques gorgés d'eau

- Becker J., Corbin G., Lemoine G., Pelé-Meziani C.** (2019), « Archéologie du contemporain : quand le cuir et le plastique se rencontrent », dans ARAAFU (éd.), *Biographie de l'objet*, actes des XXX^{es} Journées des restaurateurs en archéologie, Toulouse, octobre 2016, Paris, ARAAFU, (coll. CRBC-Cahiers techniques, 24), p. 79-91.
- Clavir M.** (1982), « An initial approach to the stabilization of rubber from archaeological sites and in museum collections », *Journal of the international Institute for conservation – Canadian group (J.IIC-CG)*, Vol. 7, p. 3-10.
- Godfrey I., King-Smiths N., Morin K., Rochards V.** (2009), « The analysis and conservation of organic materials from the SS Xantho », dans M. McCarthy (éd.), *Iron, steel & steamship archaeology proceedings of 2nd Australian seminar, Fremantle, Melbourne and Sydney, 2006*, Sydney, Australian centre of excellence for maritime archaeology, (Special publication, 13), p. 92-95.
- Grieve S.** (2006), « Archaeological conservation of modern materials : a case study of waterlogged rubber gaskets from the USS Monitor (1862), the Mariners Museum USS Monitor Project », *Journal of middle Atlantic archaeology*, Vol. 22, p. 79-90.
- Grieve S.** (2007), « The conservation of mid-19th century waterlogged rubber », dans K. Straetkvern, D.J. Huisman (éd.), *Proceedings of the 10th ICOM group on wet organic archaeological materials conference*, Amsterdam, Netherlands, p. 677-686.
- Grieve S.** (2008), « The excavation, conservation, storage, and display of rubber artifacts recovered from the USS Monitor (1862) », *Journal of the American institute for conservation*, Vol. 47, N° 2, p. 139-148.
- King L., Haines L., Mc Gat M. A.** (2020), « Sticky situation: conservation of historical waterlogged rubber », AIC 2020, poster, 1 p. Disponible sur : (PDF) A Sticky Situation: Conservation of Historical Waterlogged Rubber (consulté en mars 2025).
- Riviera J., Kasprzak L.** (2017), « Mass treatment of waterlogged rubber gaskets and seals from the american submarine H. LL Hunley (1864) », dans ICOM-CC (éd.), *ICOM-CC 18th triennial conference 2017*, Copenhagen, poster, 1 p.
- Rodgers B-A.** (2004), *The archaeologist's manual for conservation. A guide to non-toxic, minimal intervention artifact stabilization*, New York, Kluwer academic publishers, Chap. 7, p. 173-175.

L'auteur

Sophie Fierro-Mircovich Diplômée depuis 2004 en Conservation-restauration des biens culturels, spécialité Objets archéologiques, à l'université Paris 1-Panthéon Sorbonne. Conservatrice-restauratrice au Ribe og Ringkøbing Konserveringscentret en 2005 puis, depuis 2006, au laboratoire ARC-Nucléart, spécialisée dans le traitement des matériaux organiques.
ARC-Nucléart / CEA, 17, avenue des Martyrs - 38045 Grenoble Cedex 9, Sophie.fierro-mircovich@cea.fr