

**La microscopie infrarouge en mode ATR  
comme outil de caractérisation  
des mécanismes de dégradation d'une peinture**  
FXavier Perrin

Les deux principales méthodes de réflexion infrarouge sont la réflexion diffuse et la réflexion spéculaire : la réflexion diffuse concernera plutôt les échantillons présentant au rayonnement une surface rugueuse (la lumière sera alors réémise dans toutes les directions de l'espace) alors que la réflexion spéculaire s'appliquera aux échantillons se comportant comme un miroir vis à vis du rayonnement infrarouge.

Parmi les méthodes de réflexion spéculaire, l'étude IR des revêtements organiques sur substrat métallique ne va en pratique s'effectuer que par la méthode de réflexion absorption IRRAS ou par la méthode de réflexion totale atténuée.

La première méthode s'avère en particulier bien adaptée aux revêtements peu épais (< quelques  $\mu\text{m}$ ). Sous incidence rasante (« grazing IRRAS »), il y aura en particulier intensification des bandes pour une polarisation de la lumière parallèle au plan d'incidence : dans ce cas, il sera possible d'analyser des couches d'une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres.

La technique ATR va quant à elle concerner la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon.

Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique ( $\sin\theta_c = n_2/n_1$ ), la réflexion est totale à l'interface. Les conditions de continuité du champ électrique vont cependant imposer l'existence, dans le second milieu d'une onde évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement et pour laquelle on définit une profondeur de pénétration  $d_p$  (profondeur pour laquelle l'amplitude du champ électrique subit une atténuation de  $1/e$ ). En pratique, les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques  $\mu\text{m}$ .

Vu ces faibles profondeurs de pénétration, on s'aperçoit tout de suite que cette technique s'avère particulièrement adaptée à l'étude de la dégradation chimique des liants de peintures. Le problème est que les peintures ayant subies un vieillissement présentent une rugosité de surface qui limite le contact cristal-échantillon. La microscopie ATR, de par la taille réduite du cristal d'indice élevé permet d'avoir un meilleur contact entre ce cristal et l'échantillon à analyser.

L'étude réalisée au laboratoire a été menée sur un cristal de silicium ; les épaisseurs analysées varient alors entre 0,6 et 4,8  $\mu\text{m}$  selon la longueur d'onde du rayonnement.

Le diamètre de la zone analysée avec un cristal de Si est de 70  $\mu\text{m}$  et nous avons effectué dix mesures par échantillon, chacune des zones analysées étant espacée de 100 $\mu\text{m}$ . Cette procédure nous permettra d'estimer l'hétérogénéité chimique de nos échantillons.

Les expériences ont été notamment effectuées sur un système époxy-finition acryluréthane ayant subi cinq tests artificiels de vieillissement à savoir :

un test d'exposition au brouillard salin (NFX 41002)

un test de condensation humide (ISO 6270)

trois tests cycliques comportant chacun des périodes d'exposition aux UV à la même température (60°C) (NFT 30-049, NFT 34550 et NFP 84402)

A partir des spectres obtenus, nous avons proposé un mécanisme de dégradation impliquant la rupture de la liaison uréthane soit par coupure directe de la liaison  $\text{CH}_2\text{-NH}$  soit par coupure indirecte induite par des radicaux et impliquant des intermédiaires de type hydroperoxydes. La décomposition de l'hydroperoxyde s'accompagne de la formation de motifs acétyluréthane ; l'hydrolyse partielle de cet acétyluréthane conduisant alors aux mêmes produits que ceux obtenus par coupure directe.

Une étude semi-quantitative a été par ailleurs menée et a permis de mettre en évidence le caractère hétérogène des surfaces photo-dégradées.

Nous avons également relié la quantité d'UV reçue par les échantillons à l'avancement de la dégradation du liant : les résultats obtenus ont montré clairement que les conditions climatiques qui précèdent ou succèdent les périodes d'expositions aux UV, à savoir, l'humidité, la température, une atmosphère  $\text{SO}_2$ ...n'ont pas d'influence significative sur la cinétique de dégradation chimique du liant acryluréthane.

Toutes ces analyses par microscopie ATR nous ont donc permis de définir un mécanisme de dégradation d'une finition acryluréthane soumise à des conditions artificielles de vieillissement. La prochaine étape consistera bien sur à comparer ces résultats au comportement du même système soumis à des conditions naturelles de vieillissement.