

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

LA PHOTO-OXYDATION DES PEINTURES EN SCIENCE FORENSIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR

ANNICK GRENIER

JUILLET 2022

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier grandement mon directeur de recherche, le professeur Cyril Muehlethaler, pour son support, sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que sa confiance énorme tout au long de ce projet. Il a su me donner cette chance de me surpasser dans mes études au cycle supérieur en m'offrant cette précieuse place dans son laboratoire.

Je veux ensuite remercier mes deux collègues adorées, Gabrielle et Clodie de m'avoir supporté dans mes bons moments comme dans les moments plus difficiles. Vous avez toujours été présentes et vous m'avez toujours encouragée à avancer la tête haute. Nos soirées de fous rires seront à jamais gravées dans ma mémoire. Un merci aussi à ma collègue, Mylène, qui avec son grand positivisme et son leadership a toujours su encourager la troupe en organisant des blitz de rédaction. Ces séances de rédactions m'ont toujours motivé et m'ont permis de me remettre sur le droit chemin quand j'avais l'envie de dérailler ailleurs que dans mes études. Finalement, merci à toi aussi Simon pour tes précieux conseils en chimie, tes encouragements et tes nombreuses blagues qui m'ont toujours remis le sourire aux lèvres. Je ne vous dirai jamais assez merci, mes chers collègues, pour tout le bien que vous m'avez apporté durant cette période de ma vie d'étudiante.

Je veux évidemment remercier aussi toute ma famille et mes amies qui m'ont supportée du début jusqu'à la fin de cette maîtrise. Merci d'avoir toujours su trouver les mots justes pour m'encourager quand j'en avais le plus de besoins et de m'avoir remis les idées en place lorsque c'était nécessaire. Je vous remercie pour les multiples attentions et douceurs que vous avez eues à mon égard. Votre immense support a été si bien apprécié !

Je dois remercier profondément celui avec qui je partage ma vie depuis déjà quelques années, Louis-Philippe. Je le remercie d'avoir été mon confident, mon oreille quand j'avais besoin de parler et surtout d'avoir été le psychologue à temps plein lorsque j'avais dans l'idée de tout abandonner sur un coup de tête. Merci d'être à mes côtés dans tous les projets que j'entreprends. Tu as su faire une différence afin que je puisse me surpasser et rendre ma personne toujours plus forte et meilleure. Tu m'as été d'une aide énorme et je ne te remercierai jamais assez pour tout.

Finalement, je tiens à vous remercier, chers lecteurs. Je vous remercie de prendre de votre temps pour lire ces quelques pages qui renferment tant d'énergie, de force que de détermination.

Merci à tous.

DÉDICACE

À toi papa, qui brille de là haut, qui m'a donné cette force de toujours avancer la tête haute, malgré les embuches que la vie a pu mettre sur notre passage. Ce mémoire est entièrement dédié à maman et à toi, mon étoile, vous qui avez toujours cru en moi et qui m'ont toujours encouragée, et ce dans tous les projets que j'ai entrepris.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	xi
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xiii
RÉSUMÉ.....	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 L'UNIVERS DES PEINTURES.....	3
1.1 Les peintures en sciences forensiques.....	3
1.1.1 Contraintes et opportunités	3
1.2 Les peintures en aérosol	4
1.2.1 La composition d'une peinture en aérosols	5
1.2.2 Type de résine rencontrée dans les peintures en aérosol.....	7
1.2.2.1 Résine acrylique.....	8
1.2.2.2 Résine alkyde	9
1.3 Le vieillissement et la dégradation des peintures.....	10
1.3.1 La théorie du phénomène de la photo-oxydation.....	11
1.3.2 Les techniques d'analyse des peintures	12
1.3.3 Revue de la littérature sur les techniques d'analyses du phénomène de dégradation des peintures par photo-oxydation ; comment choisir la technique	14
1.3.4 L'analyse de la dégradation des peintures au moyen de l'index de photo-oxydation.....	24
1.4 Objectifs de cette recherche.....	25
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES	27
2.1 Description des échantillons	27
2.1.1 Types de peintures choisis.....	27
2.1.2 Préparation des échantillons	28
2.2 Conditions d'exposition	28
2.2.1 Exposition au soleil; aux rayons UV	29
2.2.2 Exposition aux intempéries.....	30

2.3 Instruments et condition de mesures	32
2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	32
2.4 Traitements et analyses statistiques des données	33
2.4.1 Logiciel utilisé.....	33
2.4.2 Statistiques multivariées utilisées et leurs fonctions	33
CHAPITRE 3 EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS	36
3.1 Aspect physique de la dégradation par photo-oxydation.....	36
3.1.1 Changement de couleur.....	37
3.1.2 Fissures et craquements	38
3.2 Aspect chimique de la dégradation	41
3.2.1 Spectres infrarouges suite à la dégradation	41
3.2.2 Calcul de l'index de photo-oxydation	49
3.2.3 Effet de l'eau sur le processus de dégradation chimique.....	53
CHAPITRE 4 MÉTHODES STATISTIQUES.....	57
4.1 Analyse par composantes principales (PCA)	57
4.2 Analyse par régression des moindres carrés (Partial Least Square, PLS).....	77
4.2.1 Test de prédiction	92
CONCLUSION	97
ANNEXE A Jours d'analyses, nombre de jours de dégradation réels cumulés et dates.....	100
ANNEXE B Présentation des peintures choisies en quincaillerie et autres magasins spécialisés	101
ANNEXE C comparaison des spectres des peintures fraîchement peintes avec celle ayant subi le processus de dégradation sur une période de 114 jours (jours 19 d'analyse)	104
ANNEXE D Graphique de L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de chacune des peintures à l'étude	113
RÉFÉRENCES	122

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Proportion en % du poids de chacune des composantes d'une peinture hydrosoluble. Image tirée de (Monsieur Peinture, 2017).....	6
Figure 1.2 Schéma des phases et constituants typiques d'une bombe de peinture en aérosol. Image tirée de (Groupe Technima - SOPPEC, 2016).....	7
Figure 1.3 Structure chimique générale d'une résine acrylique typique : Polyhydroxyéthylméthacrylate..	8
Figure 1.4 Structures chimiques des deux monomères de départ permettant d'obtenir une résine alkyde (McKeen, 2016; Polymer Properties Database, 2015-2022)	9
Figure 1.5 Structure chimique générale d'un polymère alkyde permettant la synthèse de la résine (McKeen, 2016).....	10
Figure 1.6 Spectres indiquant les zones de pics où l'analyse chimique détaillée a été réalisée dans cette étude. Image tirée de (van der Pal <i>et al.</i> , 2016)	17
Figure 1.7 Spectres infrarouges représentant les bandes caractéristiques de dégradations des peintures, afin de pouvoir calculer l'index de photo-oxydation. Illustrations tirées de (Adamsons, K., 2000). .	25
Figure 2.1 Schéma du montage réalisé pour exposer à l'extérieur tous les échantillons de peintures (lames de verres peintes) aux rayonnements solaires.....	30
Figure 2.2. Schéma représentant l'expérience pour le phénomène d'hydrolyse des peintures	31
Figure 2.3 Processus permettant de créer de nouvelles variables U au moyen de combinaisons linéaires des variables initiales X des spectres infrarouges	34
Figure 3.1. Aspect physique des échantillons dégradés en extérieur après une période d'un mois en comparaison avec les échantillons laissés dans le noir et les échantillons fraîchement peints (peintures 1 à 9 de l'annexe B).....	37
Figure 3.2. Fissuration et craquement (délamination) de l'échantillon de peinture 1, suite à une exposition dans le noir complet et à une exposition aux rayonnements solaires	39
Figure 3.3 Comparaisons des spectres infrarouges prétraités SNV des analyses du jour 0 vs jour 19 des répliques d'une peinture acrylique avec additifs.....	42
Figure 3.4 Comparaisons des spectres infrarouges prétraités SNV des analyses du jour 0 vs jour 19 des répliques d'une peinture alkyde	45
Figure 3.5 Mécanisme de la réaction β -scission qui peut se produire lors de la dégradation par photo-oxydation des peintures	47
Figure 3.6 Schéma de réaction de type Norrish I qui peut se produire lors de la photo-oxydation des revêtements de peintures. Tirée de : (Yousif et Haddad, 2013)	48

Figure 3.7 Schéma de réaction de type Norrish II qui peut se produire lors de la photo-oxydation des revêtements de peintures. Tirée de : (Yousif et Haddad, 2013)	49
Figure 3.8 Tendance de la dégradation des peintures en aérosol 2,5,6, et 9 au moyen de l'index de photo-oxydation (POI) et de la radiation solaire cumulée	51
Figure 3.9 Spectres infrarouges de l'échantillon de la peinture 9 (alkyde) ayant été déposé dans le bécher d'eau afin d'étudier l'effet de l'hydrolyse	55
Figure 4.1. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (1,2) de type acrylique avec additif de sulfate de baryum et de silicate de magnésium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique	59
Figure 4.2. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés de la peintures (7) de type acrylique avec additif de sulfate de baryum, de silicate de magnésium et de carbonate de calcium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique	60
Figure 4.3. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique.....	63
Figure 4.4. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additif afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique	66
Figure 4.5. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additif afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique	68
Figure 4.6 Analyses par PCA des peintures (1,2) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et de silicates de magnésium.....	71
Figure 4.7 Analyses par PCA de la peinture (7) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum, de silicates de magnésium et de carbonate de calcium.....	71
Figure 4.8 Analyses par PCA des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additifs de silicates d'aluminium	72
Figure 4.9 Analyses par PCA des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additif	73
Figure 4.10 Analyses par PCA des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additif	74
Figure 4.11 Graphique tiré de l'ouvrage de référence « Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics » permettant d'expliquer l'endroit sur les courbes qui permet de choisir le nombre de facteurs optimisés	78
Figure 4.12 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (1 et 2) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et de silicate de magnésium	80
Figure 4.13 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphique de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphique de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du	

vieillessement de la peintures 7 de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum, de silicate de magnésium et de carbonate de calcium	81
Figure 4.14 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additifs de silicate d'aluminium.....	82
Figure 4.15 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additifs	83
Figure 4.16 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additifs	84
Figure 4.17 Graphiques des comparaisons des prédictions de jours de dégradation effectués avec les modèles de la peinture 1 et de la peinture 2	94
Figure 4.18 Points prédits (verts) sur le graphique de la peinture 2 illustrant l'aplatissement de la droite	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Résumé des techniques utilisées dans la littérature pour l'analyse de la dégradation de différents types de peintures	22
Tableau 1.2 Bandes/pics caractéristiques des résines acryliques et alkydes (Guerguer <i>et al.</i> , 2021; Perrin <i>et al.</i> , 2001; Pintus <i>et al.</i> , 2012, 2016)	24
Tableau 2.1 Inclinaison à adopter en fonction de l'orientation choisie par rapport au soleil. Image tirée de : https://www.monkitsolaire.fr/img/cms/kit-solaire-inclinaison-orientation.jpg	30
Tableau 3.1 Observations météorologiques et changements physiques soulevés chez les peintures à l'étude lors de chacune des journées d'analyses	40
Tableau 4.1 Résumé des pics/bandes caractéristiques de la dégradation des peintures aérosols suite à l'analyse des graphiques des loadings de chacun des facteurs de la PLS	87
Tableau 4.2 Résumé des bandes/pics ayant le plus d'influence dans le modèle de chacune des peintures à l'étude selon l'analyse des loadings de la PLS	91
Tableau 4.3 Test de prédictions à partir des modèles des peintures 1 et 2	93

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ACR	Acrylique
ALK	Alkyde
EA-MAM	Acrylate d'Éthyle Méthacrylate de Méthyle
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
HALS	<i>Hindered Amines Light Absorber</i> (Stabilisant à la lumière de type amine encombrée)
LDA	<i>Linear Discriminant Analysis</i> (Analyse Discriminante Linéaire)
MeV-SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging</i> (Imagerie par spectrométrie de masse à ions secondaires)
OPLS	<i>Ordinary Partial Least Squares</i> (Moindres Carrés Partiels)
Py-GC/MS	<i>Pyrolysis – Gas Chromatography / Mass Spectroscopy</i> (Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Analyse par composantes principales)
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Moindres carrés)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVAc	Polyvinylacétate
RMSEC	<i>Root Mean Squared Errors of Calibration</i> (Erreur quadratique moyenne de calibration)
SNV	<i>Standard Normal Variate</i> (Variable normale standard)

UQTR Université du Québec à Trois-Rivières

UVA *Ultra-Violet Absorber* (Absorbeur ultra-violet)

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

°	Degré
cm ⁻¹	Par centimètre
kJ/m ² /h	Kilojoule par mètre carré par heure
mW/m ²	Milliwatt par mètre carré
mm	Millimètre
nm	Nanomètre
R ²	Coefficient de détermination
μm	micromètre

RÉSUMÉ

Les revêtements polymères sont utilisés pour différents usages, tels que pour la protection, la décoration, ou encore pour l'hygiène des surfaces et des objets. De ce fait, ils sont extrêmement courants dans notre environnement quotidien.

Comprendre la relation entre structure et propriété, leur rhéologie, leur chimie de surface et leur dégradation deviennent donc importantes pour l'industrie et pour d'autres domaines connexes tels que l'art et la science de la conservation. Les connaissances dans ces domaines sont détaillées et mises à profit depuis de nombreuses années. Dans le domaine de la criminalistique, la compréhension de la dégradation des peintures et son exploitation ne sont pas encore courantes. Les fragments de peinture se retrouvent pourtant dans de nombreuses enquêtes criminelles, par exemple pour la comparaison de la composition de peintures suspectes et de référence en cas de cambriolage (peinture pour outils, peintures domestiques), pour les cas de vandalisme (peinture en aérosol) ou encore dans les cas d'accidents de voiture (peinture automobile). Leur examen implique généralement une comparaison des propriétés physico-chimiques entre une trace indiciaire et une comparaison provenant d'un objet de référence.

Bien que chacun de ces domaines soit confronté à des problématiques distinctes, cette comparaison présente un défi analytique, car les revêtements de peintures seront potentiellement sujets à l'altération et à la dégradation au cours de leur existence. En étant exposées à l'environnement extérieur, les peintures vieillissent, se dégradent et acquièrent une signature chimique altérée. La photo-oxydation et l'hydrolyse par exemple sont deux phénomènes complexes qui contribuent à l'altération et la dégradation des peintures. Ainsi, il est important de bien comprendre l'effet de chacun de ces facteurs afin de mieux appréhender les modifications physico-chimiques résultantes.

L'objectif principal de ce projet vise à étudier la dégradation naturelle de différentes peintures en aérosol commerciales, placées en extérieur durant une période de 4 mois, et d'effectuer l'analyse chimique de celles-ci par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse spectrale des différents groupes fonctionnels permettra de comprendre les modifications engendrées par les radiations UV ou l'eau/humidité sur les traces de peinture, telles que l'accumulation de produits oxydés ou une réticulation et modification de la chimie de surface. Ces résultats sont importants à prendre en compte lors de l'évaluation d'une comparaison de peintures, et peuvent permettre de mettre en évidence des caractéristiques uniques d'un revêtement par rapport à un autre.

Mots clés : peintures, aérosols, dégradation, rayons ultraviolets (UV), photo-oxydation, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

ABSTRACT

Polymeric coatings (paints) are used for different uses, such as for protection, decoration, or for the hygiene of surfaces and objects. Thereby, they are extremely common in our daily environment.

Understanding the relationship between structure and property, their rheology, surface chemistry and degradation therefore becomes important for industry and other related fields such as the art and science of conservation. Knowledge in these areas has been detailed and used for many years. In the field of forensic science, however, the understanding of paint degradation and its exploitation is not yet common. The fragments of paint are however found in many criminal investigations, for example for the comparison of the composition of suspect and reference paintings in the event of burglary (tools paints, household paints), for the cases of vandalism/property damage (spray paints) or incurs in the event of car accidents (automotive paints). Their examination usually involves a comparison of the physico-chemical properties between a trace evidence and a comparison coming from a reference object.

Although each of these areas faces distinct issues, this comparison presents an analytical challenge, as the paints will potentially be subject to alteration and degradation during their existence. When exposed to the outdoor environment, paints age, degrade and acquire an altered chemical signature. Photo-oxidation and hydrolysis for example are two complex phenomena that contribute to the alteration and degradation of paints. Thus, it is important to understand the effect of each of these factors in order to better apprehend the resulting physico-chemical modifications.

The main objective of this project is to study the natural degradation of different commercial aerosol paints, placed outdoors during a period of 4 months, and to perform chemical analysis of them by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The spectral analysis of the different functional groups will allow us to understand the modifications caused by UV radiation or water/moisture on the paint traces, such as the accumulation of oxidized products or a cross-linking and modification of the surface chemistry. These results are important to consider when evaluating a paint comparison and may highlight unique characteristics of one coating over another.

Keywords : paints, aerosols, degradation, ultraviolet rays (UV) photo-oxidation, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

INTRODUCTION

Bien que souvent associé dans notre imaginaire, la scène de crime ne représente pas seulement le lieu d'un homicide délimité par le fameux ruban jaune. Toute scène d'accident, dommages à la propriété, voire même des lieux intermédiaires de cheminement des protagonistes sont considérés comme des scènes de crime. La scène est donc l'endroit sur lequel la recherche de preuves matérielles est effectuée (Houck *et al.*, 2018a).

Ainsi, plusieurs types de traces pouvant servir de preuves sont récupérées sur une scène de crime et ensuite analysées en laboratoire. Certaines traces s'avèrent plus évidentes que d'autres et sont visibles à l'œil nu alors que d'autres, latentes ou microscopiques, demandent beaucoup plus de minutie pour les trouver et ensuite les analyser. De ces types de traces, on peut alors penser aux microtraces. Les microtraces comprennent entre autres les fibres, les fragments de verre et les traces de peintures (Houck *et al.*, 2018b).

Dans les faits, les peintures font partie des traces fréquemment rencontrées en criminalistique puisqu'elles sont appliquées sur de nombreux objets de notre quotidien et peuvent se transférer facilement lors de contact(s) entre ces derniers. Les traces de peintures peuvent alors être retrouvées sur une multitude de scènes, comme dans les cas de cambriolage avec entrée forcée (p.ex. pied-de-biche) où l'on retrouve des peintures d'outils ou domestiques, dans les cas d'accident de la circulation avec les peintures automobiles ou encore dans les cas de dommages à la propriété avec les peintures en aérosol. Ce sont donc ces fragments ou ces microgouttelettes retrouvés sur les scènes de crime qui font l'origine d'examen approfondis en criminalistique.

Toutefois, ces traces de peintures peuvent être soumises à différents facteurs de stress étant donné que les scènes sont des endroits dynamiques. Dans les faits, les scènes ne conservent pas leur état initial par rapport au moment où l'incident ou l'acte criminel s'est produit: « *le temps qui passe, c'est la vérité qui s'efface* » (Margot, 2014). En effet, les peintures sont potentiellement sujettes à l'altération et à la dégradation lorsque soumises à différents environnements, tels que l'environnement extérieur où plusieurs phénomènes complexes sont présents. Les fragments de peintures peuvent entre autres subir des modifications physiques et chimiques dues aux variations de la température et des conditions météorologiques. Le soleil, la pluie et l'humidité ont un impact direct sur la préservation des fragments de

peinture. Les fragments peuvent subir des gonflements, des craquements et même venir à se détacher de leur substrat. Il est donc nécessaire de connaître la dynamique qui a lieu et les changements que peuvent subir les peintures suite à une certaine exposition à l'environnement extérieur afin de mieux appréhender les modifications physico-chimiques résultantes (Feldman, 2002). En ayant une meilleure connaissance de la dynamique de la dégradation, ceci va permettre, par la suite, d'effectuer une meilleure interprétation des résultats lors d'analyses des fragments. La technique de choix pour l'analyse des peintures est la spectroscopie infrarouge, et la dégradation pourra être visible dans les résultats des analyses sous forme de différences d'intensité relative entre les produits oxydés notamment.

De ce fait, afin de mieux comprendre comment les peintures de type aérosol réagissent aux stress environnementaux, tels qu'à l'exposition aux rayonnements solaires, une étude de la dégradation naturelle de ces peintures sera effectuée. Cette recherche vise alors plusieurs objectifs soit de :

- Démontrer la dégradation par les variations spectrales dans les spectres infrarouges (chapitre 3)
- Comprendre les conséquences physiques et chimiques de la dégradation et évaluer de manière approfondie l'index de photo-oxydation (chapitre 3)
- Comprendre les modifications engendrées par l'environnement sur les traces de peinture (dégradées, imparfaites, potentiellement contaminées), utiles pour l'étape de comparaison et d'association avec des peintures de référence dans un contexte forensique (chapitres 3 et 4)
- Tenter de créer un modèle possible de datation des peintures au moyen de statistiques multivariées (Partial Least Square) (chapitre 4)

CHAPITRE 1

L'UNIVERS DES PEINTURES

Ce chapitre a pour but de présenter les notions théoriques de base reliées au sujet des peintures qui sont nécessaires à la compréhension des éléments à l'étude présentés dans les chapitres suivants. Il comporte trois parties. Une première partie présente les peintures dans l'univers de la forensique, ainsi que les contraintes et les opportunités rattachées à celles-ci. La deuxième partie traite des peintures de manière générale, leur composition, les résines fréquemment rencontrées et les méthodes d'analyses chimiques possibles. Finalement, la dernière partie présente de manière plus spécifique le phénomène de dégradation des peintures et son vieillissement.

1.1 Les peintures en sciences forensiques

Étant utilisées dans un large éventail de domaines, les peintures font partie intégrante de notre quotidien. Elles sont utilisées entre autres pour la protection, la décoration ou encore pour l'hygiène des surfaces et des objets. Toutefois, les peintures ont aussi un intérêt particulier pour la criminalistique puisqu'elles font partie des traces chimiques fréquemment rencontrées sur les scènes de crimes. En effet, les peintures peuvent se transférer sous forme de fragments lorsqu'un contact suffisamment fort est fait avec un autre objet, ou une surface, ou encore elles peuvent se transférer sous forme liquide (taches ou gouttelettes) avec celui ayant directement manipulé la peinture fraîche.. Ce sont donc ces fragments ou ces microgouttelettes retrouvés sur les scènes de crime qui sont l'origine d'examens approfondis en criminalistique. En fait, les traces de peintures peuvent être retrouvées sur une multitude de scènes, comme dans les cas de cambriolage avec les peintures d'outils ou domestiques, dans les cas d'accident de la circulation avec les peintures automobiles ou encore dans les cas de dommages à la propriété avec les peintures en aérosol.

1.1.1 Contraintes et opportunités

Les peintures sont l'un des mélanges relativement simple à formuler par l'industrie chimique ou encore par les artistes. Toutefois, étant des produits présents dans plusieurs types de marchés, une variété de compositions et de formulations sont offertes en fonction des propriétés recherchées. Cette grande diversité de formulations, si elle est pleinement exploitée, peut davantage augmenter la valeur probante d'une peinture et constitue un avantage lorsqu'il faut estimer sa rareté dans des dossiers criminels. Il ne

faut cependant pas négliger le risque que deux peintures puissent grandement se ressembler et que leurs analyses chimiques en soient indifférenciables. Par exemple, une analyse par spectroscopie infrarouge¹ de deux peintures différentes peut présenter des spectres infrarouges indifférenciables. Des analyses complémentaires, par exemple par spectroscopie Raman ou par Pyrolyse GC/MS, sont alors nécessaires afin de tenter de différencier.

Cependant, il se peut que deux peintures identiques présentent des spectres n'ayant pas de « match » parfait. En effet, ces différences peuvent s'expliquer par le vécu des fragments indiciaires retrouvés sur les différentes scènes de crime. Plusieurs scénarios (comme décrit plus haut) peuvent entraîner un transfert de fragments de peintures ou un transfert de microgouttelettes. Au moment où ce transfert se produit, l'échantillon de référence et l'échantillon trace présenteront un vécu différent, étant donné qu'ils seront soumis à des conditions environnementales différentes. De ce fait, ils subiront des stress physiques et chimiques différents. Ces stress physiques et chimiques contribuent directement à la dégradation et au vieillissement de ces peintures. Il est alors essentiel que l'analyste forensique ait une compréhension approfondie de la chimie des peintures, de leurs formulations, mais aussi une compréhension des facteurs qui affectent leur dégradation et leur vieillissement pour ainsi pouvoir mieux expliquer le contexte de l'interprétation de l'occurrence de certaines composantes chez les peintures (Wright *et al.*, 2020).

1.2 Les peintures en aérosol

Dans le domaine de la criminalistique, l'un des types de peintures principalement rencontrés, outre les peintures automobiles, est les peintures de type aérosols. Dans l'univers de la forensique, les peintures en aérosols sont fréquemment utilisées dans les cas d'actes de vandalisme ou de dommages à la propriété (graffiti). Ainsi, le but de l'analyse forensique des peintures est d'identifier le ou les auteurs de ces actes illégaux en reliant spécifiquement un graffiti à une personne ou à une bonbonne de peinture séquestrée. L'analyse des peintures peut ainsi permettre d'établir des liens directs ou indirects entre le suspect et un fragment indiciaire directement prélevé sur le graffiti. Par exemple, le lien direct peut être défini par le transfert direct de peintures et gouttelettes sur les habits ou sur la peau de l'auteur. Alors que le lien

¹ Il est à noter que l'analyse des peintures au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'une des méthodes analytiques les plus utilisées lors d'analyse de traces de peinture. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'analyse chimique des peintures sera discutée plus en détail dans la section 1.3.2 *Les techniques d'analyse des peintures*.

indirect peut se faire par le biais d'une bonbonne de peinture en aérosol retrouvée et séquestrée chez le suspect (Falardeau et Muehlethaler, 2020).

De plus, étant donné que les peintures en aérosols sont un type de peintures dont la composition, en général, est assez simple (comparativement aux autres types de peintures), elles sont plus susceptibles de souffrir davantage des effets conjoints du rayonnement solaire, de la température et de l'humidité. De ce fait, il est plus facile d'observer les changements qui apparaissent chimiquement dans les peintures de type aérosols. Contrairement aux peintures automobiles, les peintures en aérosols ne possèdent pas les additifs spécialement développés par l'industrie permettant d'augmenter leur stabilité dans le temps lors d'une exposition à l'extérieur. Des stabilisateurs de lumière à base d'amine encombrée (*Hindered Amines Light Absorber* (HALS)) et des absorbeurs de lumière ultraviolette de type A (UVA) ont été conçus pour être ajoutés principalement au niveau des couches de protection (vernis, laques) des peintures automobiles afin d'améliorer leurs performances aux intempéries et pour protéger les revêtements des rayonnements nocifs (Nichols, M. E. et Gerlock, 2000). Ces additifs ont alors pour rôle général d'absorber l'excès de photons et éviter que leur énergie associée ne soit utilisée pour rompre les liaisons chimiques (Gerlock *et al.*, 2001). Les UVA absorbent la lumière du soleil (lumière ultraviolette) qui pourrait entraîner potentiellement l'apparition de radicaux libres et initier la photo-oxydation. Les HALS, quant à eux, inhibent la photo-oxydation en piégeant les radicaux libres formés qui propagent l'oxydation. Ils réduisent ainsi le nombre d'espèces potentiellement réactives dans le revêtement de peinture (Nichols, Mark E., 2018; Nichols, M. E. et Gerlock, 2000).

Les absorbeurs d'UVA et les HALS permettent d'améliorer significativement la durabilité des peintures. Ils sont d'ailleurs les deux types de protections les plus répandues, mais leur présence dans les peintures de type aérosol n'a pas été documentée encore à ce jour. C'est entre autres pour cette raison que les peintures de type aérosols sembleraient être davantage sujettes aux dégradations causées par le phénomène de photo-oxydation.

1.2.1 La composition d'une peinture en aérosols

Les peintures comportent trois composantes principales, soit le liant, le pigment et le solvant. Tout d'abord, le liant, aussi appelé résine, est constitué d'un polymère organique qui assure l'adhésion et la cohésion. Il maintient donc le pigment à l'intérieur du revêtement et garantit que la peinture reste liée au substrat. Le pigment, quant à lui, est un composé ou un mélange de fines particules (poudre) qui apporte des

propriétés optiques telles que la couleur, l'opacité et d'autres propriétés comme la brillance. Finalement, la présence de solvant permet de faciliter la fabrication et apporte la fluidité afin de permettre l'application du revêtement. Toutefois, le solvant est éliminé par évaporation lors de la période de durcissement et de séchage. La perte de solvant peut aussi être accélérée par la présence de chaleur (Bell *et al.*, 2012; Bentley, 2001; Talbert, 2007; Wright *et al.*, 2020).

Des matières de charges peuvent être ajoutées à la composition des peintures afin de modifier les propriétés mécaniques et l'aspect de celle-ci. Tout comme les pigments, les matières de charges procurent la couleur et l'opacité à une peinture. Le sulfate de baryum servant d'épaississement et permettant de renforcer les propriétés mécaniques du revêtement est un exemple de matière de charge communément utilisée. Le silicate d'aluminium est également souvent utilisé afin de réduire la brillance ainsi que le silicate de magnésium (talc) pour améliorer la flexibilité et la durabilité de la peinture (Talbert, 2007).

Des additifs peuvent aussi être ajoutés à la composition d'une peinture. En fait, les additifs sont ajoutés à une peinture afin d'améliorer ses propriétés. Ceux-ci peuvent entre autres être des inhibiteurs de corrosion, des catalyseurs, des absorbeurs d'ultraviolets ou encore des plastifiants. De nombreuses possibilités de combinaisons d'additifs peuvent exister. Par le fait qu'ils sont présents en infimes quantités dans le mélange, les additifs ne sont généralement pas détectés ou identifiés lors d'analyses chimiques de la composition (Bell *et al.*, 2012; Wright *et al.*, 2020). La figure 1.1 ci-dessous résume schématiquement chacune des composantes principales d'une peinture ainsi que leur proportion.

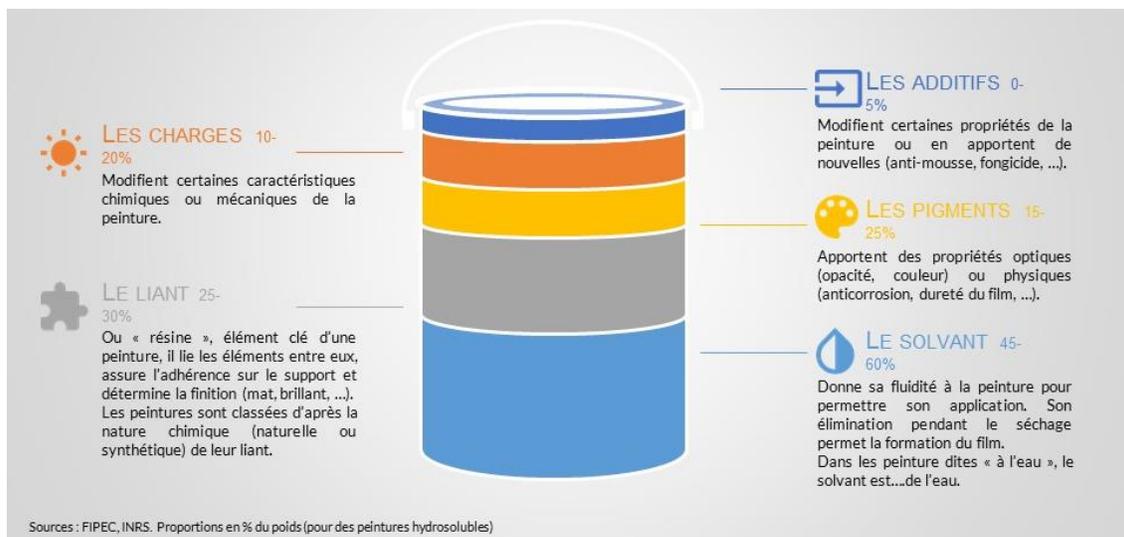


Figure 1.1 Proportion en % du poids de chacune des composantes d'une peinture hydrosoluble. Image tirée de (Monsieur Peinture, 2017)

Dans les peintures en aérosol, on peut aussi retrouver ces trois composantes principales. Toutefois, ce type de peinture a une particularité supplémentaire, soit de posséder un gaz propulseur dans sa composition. Ce gaz permet de propulser la peinture liquide au travers d'une buse. Ainsi, de petites gouttelettes sous forme d'aérosol se dispersent sur le substrat une fois sorti de la buse. La figure 1.2 présente schématiquement chacune des phases présentes dans une bombonne de peinture en aérosol :

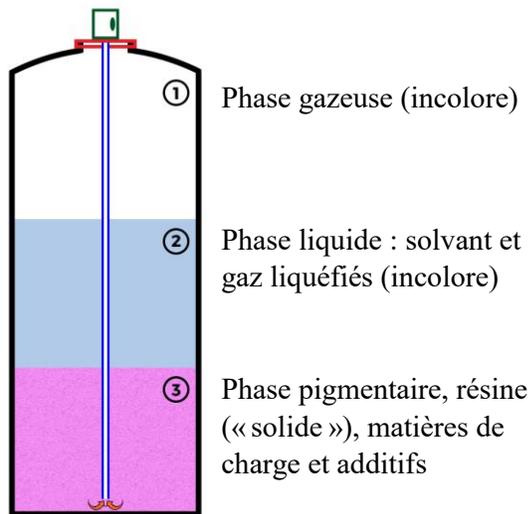


Figure 1.2 Schéma des phases et constituants typiques d'une bombonne de peinture en aérosol. Image tirée de (Groupe Technima - SOPPEC, 2016)

Il est alors primordial de bien secouer la bombonne avant toute utilisation afin de bien mélanger la phase pigmentaire (phase représentée en rose) avec la phase liquide (phase représentée en bleu) initialement au repos. En l'absence d'agitation, les pigments se déposent et se retrouvent complètement au fond. Ainsi, une concentration de pigment plus élevée sera initialement pulvérisée, suivie du solvant et du liant. Cette situation peut conduire à une concentration de pigments très élevée à certains endroits, puis relativement faible par la suite lors d'un processus de pulvérisation en continu (Muehlethaler, Cyril, Massonnet et Buzzini, 2014).

1.2.2 Type de résine rencontrée dans les peintures en aérosol

Les deux résines principalement rencontrées dans les peintures en aérosol (spray) sont les résines acryliques et alkydes (Sanmartín, Patricia *et al.*, 2014).

1.2.2.1 Résine acrylique

Les acryliques sont les principales résines utilisées dans les revêtements de peintures puisqu'elles offrent une grande variété d'applications, mais aussi en raison de leur photostabilité et de leur résistance à l'hydrolyse. Les résines acryliques sont des polymères dérivés des monomères acrylates et méthacrylates. Elles sont préparées dans des solvants typiquement aromatiques, par exemple le toluène, le xylène, les cétones et les esters. De plus en plus de formulations sont dorénavant proposées dans un solvant à base d'eau, limitant les Composés Organiques Volatils (COV) qui sont présents dans les peintures à base d'huile. La forte présence de ces composés chimiques s'avère être très nocive pour la santé et polluent fortement l'atmosphère. Ainsi, les peintures dans un solvant à base d'eau sont alors une option bien plus respectueuse pour la santé et l'environnement. Les monomères les plus couramment utilisés dans les acryliques sont donc les esters méthyliques, les éthyliques, les butyliques, les 2-éthylhexyliques des acides acryliques et méthacryliques ainsi que les polyhydroxyéthylméthacrylate (figure 1.3). Il existe un autre type d'acryliques, soit les thermodurcissables. Connus aussi sous le nom de laques, ils durcissent uniquement par évaporation du solvant. Ils contiennent les mêmes composantes que leurs homologues thermoplastiques, mais ils sont soumis à des réactions de réticulation pour favoriser le durcissement. Les acryliques thermodurcissables sont préférables lorsqu'il est nécessaire d'avoir des revêtements plus durs résistant mieux à des températures élevées ou lorsqu'il est nécessaire que celui-ci soit résistant aux solvants (Wright *et al.*, 2020).

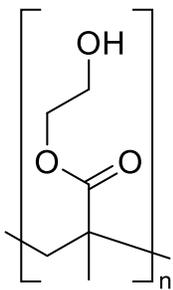


Figure 1.3 Structure chimique générale d'une résine acrylique typique : Polyhydroxyéthylméthacrylate

1.2.2.2 Résine alkyde

Les résines alkydes sont synthétisées à partir de trois composants, soit les acides, les polyols et les acides gras (à l'exception des résines alkydes sans huile). Elles sont couramment synthétisées par polycondensation d'un alcool (polyol) et d'un acide dicarboxylique ou de son anhydride, soit le glycérol et l'anhydride phtalique. Les principaux acides/anhydrides couramment utilisés dans la préparation d'alkydes sont entre autres l'acide isophtalique, l'anhydride phtalique (figure 1.4), l'anhydride maléique et l'anhydride trimellétique. Les principaux types de polyols utilisés dans la synthèse alkyde sont le glycérol, le triméthylpentanediol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, l'éthylène glycol et le néopentyl glycol. Et finalement, les acides gras utilisés dans les résines alkydes sont des acides à longue chaîne d'origine naturelle. Le choix des composants susmentionnés affecte directement les propriétés de la résine. Par exemple, les acides gras à longues chaînes améliorent la flexibilité des produits et le degré croissant d'insaturation de ces acides gras améliore la vitesse de séchage. Cependant, l'utilisation d'acides insaturés telle que l'acide linoléique augmente la tendance au jaunissement des alkydes. Ce qui n'est pas nécessairement recherché dans l'achat d'une peinture. Toutefois, les alkydes fabriqués avec des huiles siccatives (faible degré d'insaturation) ou leurs acides gras ont une excellente stabilité de couleur et de brillance (Polymer Properties Database, 2015-2022; Wright *et al.*, 2020).

Toutefois, avec la conscience toujours grandissante de protéger l'environnement et d'opter vers un tournant plus vert, il y a eu une forte tendance à augmenter la teneur en solides des revêtements, afin de réduire les émissions de vapeurs « plus toxiques » des solvants. Ainsi, les revêtements alkydes à base de solvant ont été remplacés par des revêtements à base d'eau. Alors, il n'est pas rare de retrouver maintenant des peintures faites à base d'eau dans l'industrie des peintures alkydes et acryliques. Toutefois, tous ces efforts vers un tournant plus vert dans la fabrication de ce type de résine ont conduit à une baisse progressive dans l'utilisation des résines alkydes (Polymer Properties Database, 2015-2022).

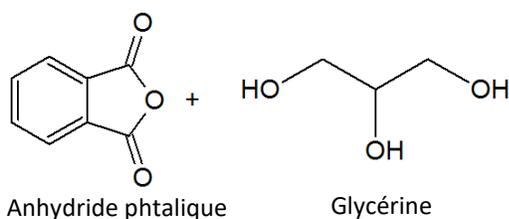


Figure 1.4 Structures chimiques des deux monomères de départ permettant d'obtenir une résine alkyde (McKeen, 2016; Polymer Properties Database, 2015-2022)

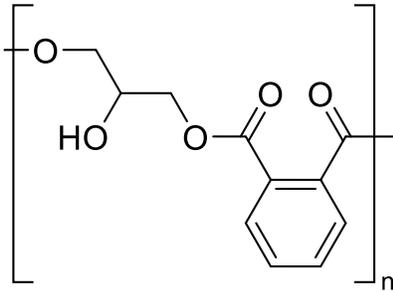


Figure 1.5 Structure chimique générale d'un polymère alkyde permettant la synthèse de la résine (McKeen, 2016)

1.3 Le vieillissement et la dégradation des peintures

Peu importe l'usage que l'on en fait avec les peintures, celles-ci présentent un défi analytique commun : les revêtements analysés seront potentiellement sujets à l'altération et à la dégradation au cours de leur existence. En étant exposés à l'environnement extérieur, les revêtements polymères (peintures) vieillissent, se dégradent et acquièrent une signature chimique altérée.

Plusieurs phénomènes complexes contribuent à l'altération et la dégradation des peintures. Trois principaux facteurs de dégradation en sont à l'origine, soit les *dégradations chimiques* (solvolyse, ozonolyse, oxydation, hydrogénation), les *dégradations thermiques* (pyrolyse, gasification) et les *dégradations biologiques* (champignons, moisissures, enzymes, algues) (Adamsons, Karlis, 2002; Gaylarde *et al.*, 2011). Ces différents phénomènes environnementaux peuvent alors altérer les revêtements de peintures au niveau de sa composition chimique, mais également au niveau de son aspect physique et mécanique. De plus, il est important de ne pas négliger l'interaction entre ces facteurs de dégradation. En effet, l'accumulation de plusieurs facteurs peut engendrer un stress et une altération beaucoup plus intenses pour la peinture (Knudsen et Forsgren, 2017).

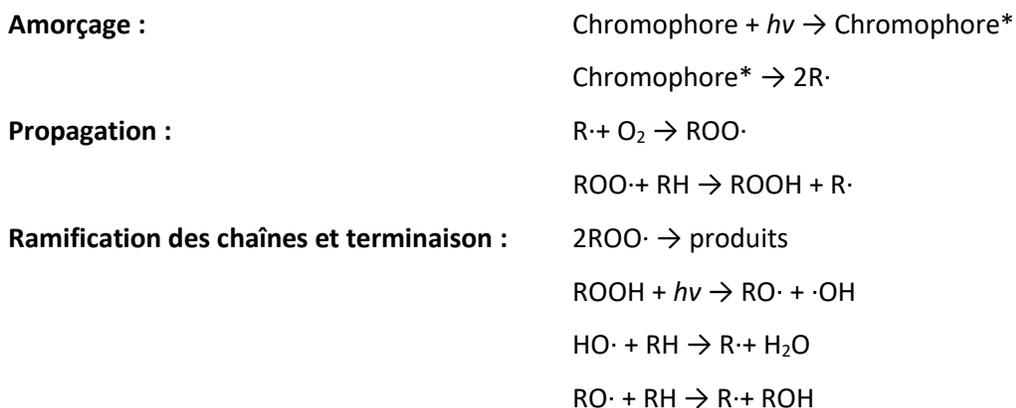
D'autres facteurs tels que le type de substrat et la composition de la peinture influencent directement le phénomène de dégradation et du vieillissement. En effet, le type de résine, le type de pigment, le type et la quantité d'additifs présents ainsi que l'épaisseur de la peinture influencent les défaillances des revêtements de peinture et viennent jouer un rôle important lors de l'analyse du phénomène de dégradation. Certaines peintures se verront alors plus résistantes que d'autres (Alonso-Villar *et al.*, 2021; Ortiz-Herrero *et al.*, 2020; Wypych, 2013). De plus, étant donné que les couches de peinture sont intrinsèquement hétérogènes, elles peuvent présenter une épaisseur et une rugosité de surface variables et de ce fait une répartition inégale des pigments et des liants peuvent se présenter. La variabilité de ces

facteurs peut influencer directement les analyses chimiques permettant d'évaluer le phénomène de dégradation et vieillissement des peintures (González-Cabrera *et al.*, 2021).

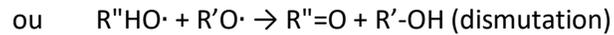
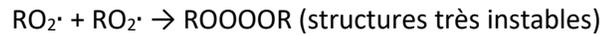
1.3.1 La théorie du phénomène de la photo-oxydation

L'un des principaux mécanismes se produisant en surface dans les revêtements de peinture est la photo-oxydation. La photo-oxydation est donc un processus de dégradation à la suite d'une exposition prolongée au rayonnement lumineux, telle que les rayons UV, et la présence d'oxygène. En fait, c'est la partie UV du spectre électromagnétique qui est principalement responsable de la dégradation (UV-A, UV-B et UV-C) (Santé Canada, 2017). Ces courtes longueurs d'onde et ces rayonnements hautement énergétiques possèdent des photons suffisamment énergétiques pour catalyser et alimenter le processus de photo-oxydation en présence d'oxygène (Feldman, 2002; Jost *et al.*, 2016). Ce processus de dégradation réduit la masse molaire du polymère (peinture), et en conséquence le matériau devient plus fragile. De plus, le phénomène de photo-oxydation provoque une décoloration du matériau et une perte de la surface lisse que le polymère avait au préalable. La plupart des revêtements polymères subissent une modification chimique lors de l'irradiation par la lumière ultraviolette parce qu'ils possèdent des groupes chromophores. En effet, le processus de photo-oxydation s'initie par l'absorption de photons et l'utilisation de l'oxygène permettant ainsi de fractionner les liaisons chimiques. Dans la littérature, un schéma standard des mécanismes d'oxydation des polymères est présenté afin de mieux comprendre les réactions issues de la photo-oxydation (Rabek, 2012). La dégradation photo-oxydante des polymères comprend des processus tels que la scission de chaînes, la réticulation et les réactions oxydantes secondaires. Elle se produit par le mécanisme de radicaux libres (semblable à l'oxydation thermique) dans les étapes principales qui sont décrites comme suit (Feldman, 2002; Malajati, 2009; Rabek, 2012).

Réaction de photo-oxydation chez les revêtements polymères.



D'autres mécanismes de terminaison sont aussi possibles (Malajati, 2009) :



1. **Amorçage** : est dû à l'existence de groupes chromophores dans le polymère. L'absorption de lumière amène l'espèce absorbante à l'état excité, c'est-à-dire à un niveau d'énergie plus élevée conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à son état fondamental. Cet état oxydé donne ensuite naissance à des espèces radicalaires dues à l'absorption de photons. (Malajati, 2009).
2. **Propagation** : un radical libre réagit avec l'oxygène O_2 pour produire un radical peroxy ($\text{ROO}\cdot$). Celui-ci réagit avec une molécule de polymère pour générer de l'hydroperoxyde de polymère (ROOH) et un nouveau radical de polymère alkyle ($\text{R}\cdot$).
3. **Ramification des chaînes** : les radicaux oxy de polymère ($\text{RO}\cdot$) et les radicaux hydroxy ($\text{HO}\cdot$) sont formés par le phénomène de photolyse.
4. **Terminaison** : est le résultat de la réaction entre deux radicaux ; c'est par cette réaction que peut se produire la réticulation.

L'étape de propagation peut se produire de façon exponentielle en raison de la nature en chaîne de cette réaction. Ainsi, même une infime concentration de radicaux libres initiaux peut entraîner et conduire à des quantités importantes de dégradation oxydative et assez significative chez les peintures, et ce en peu de temps (Feldman, 2002).

Dans une affaire criminelle, lorsque des fragments de peintures font l'objet d'une analyse approfondie, il peut être important de prouver qu'une dégradation s'est produite. Dans les faits, lorsque des différences spectrales inexplicables doivent être utilisées comme preuve, il devient crucial de pouvoir inférer une explication à ces différences en démontrant que des produits de photo-oxydation spécifiques sont apparus dans ces fragments de peintures (Jost *et al.*, 2016).

1.3.2 Les techniques d'analyse des peintures

Les peintures sont des polymères extrêmement hétérogènes présentant un mélange complexe de différentes composantes organiques et inorganiques. Ainsi, pour caractériser leur composition ou encore

pour distinguer deux peintures différentes (indiciaires) plusieurs techniques d'analyse instrumentales existent et peuvent être utilisées en séquence. Dans tous les cas, il est recommandé de toujours suivre une séquence dite du général au particulier. De ce fait, une analyse préliminaire optique est majoritairement préconisée et s'ensuit des analyses plus poussées au moyen de différentes techniques analytiques. Parmi ces dernières, la spectroscopie infrarouge apparaît comme celle étant la plus utilisée en routine en science forensique pour fournir des informations significatives sur la composition chimique ou encore pour la comparaison de deux peintures entre elles (Bell *et al.*, 2012; Siegel et Saukko, 2012). En effet, les spectres obtenus permettent l'identification des groupes fonctionnels des constituants majeurs des différentes peintures, tels que le type de résine, et permettent de faire un suivi qualitatif des modifications qui peuvent avoir lieu dans la composition lors du processus de vieillissement et de dégradation.

La spectroscopie infrarouge repose sur le principe d'absorption de la lumière (rayonnement infrarouge) avec les modes de vibration des liaisons chimiques d'une espèce chimique. Mieux connue sous le nom de spectroscopie d'absorption, la technique permet ainsi d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques présentes dans une espèce chimique inconnue pour en effectuer la caractérisation. L'information qui en résulte est alors présentée par un spectre. Ce spectre est obtenu suite à l'interaction avec un rayonnement lumineux et est généralement présenté par un graphique des absorptions en fonction des longueurs d'onde (nm ou μm) (Chalmers *et al.*, 2012a). Toutefois, pour l'infrarouge, l'utilisation des nombres d'ondes, exprimées en cm^{-1} , est majoritairement préférée de l'utilisation des longueurs d'onde. Les spectres infrarouges peuvent être représentés en absorbance ou en transmittance. La transmittance (T) et l'absorbance (A) sont définies par les équations suivantes :

$$T = \frac{I}{I_0}$$
$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

Où I représente le rayonnement transmis et I_0 le rayonnement incident (Skoog *et al.*, 2015a).

En effet, la caractérisation d'un échantillon est possible puisque les bandes spectrales sont des indicateurs permettant l'identification de groupes fonctionnels. Notamment, la littérature regroupe de nombreuses tables permettant l'assignation d'une bande spectrale à une liaison chimique spécifique. Ainsi, les spectres

obtenus peuvent être interprétés en termes de groupes fonctionnels présents ou absents, appariés à une base de données de bibliothèques de spectres de référence, ou quantifiés à partir d'intensités de bandes relatives (Chalmers *et al.*, 2012b).

L'appellation Transformée de Fourier vient du fait que l'instrument est muni d'un interféromètre. L'interférogramme perçu par l'appareil est alors décodé par une transformée de Fourier, une opération mathématique effectuée par ordinateur et ayant comme but d'obtenir le spectre final infrarouge (Skoog *et al.*, 2015b).

D'autres techniques telles que la spectroscopie Raman ou la Pyrolyse GC/MS (Py-GC/MS) peuvent être utilisées en séquence à la spectroscopie infrarouge. Ceci permet d'obtenir une séquence d'analyse complémentaire encore plus puissante. Des techniques dites orthogonales permettent ainsi de distinguer des échantillons chimiquement proches (Bell *et al.*, 2012; Siegel et Saukko, 2012). De façon générale, toutes ces techniques représentent de très bons moyens pour l'analyse et la caractérisation d'une peinture. Selon la composante de la peinture que l'on souhaite analyser, certaines techniques seront plus priorisées que d'autres puisque toutes ces techniques n'ont pas la même sensibilité quant à l'analyse de certaines composantes des peintures. Le FTIR permet majoritairement de mettre en évidence la résine et les matières de charge. Le Raman est la technique de choix pour l'identification des pigments. La Pyrolyse GC/MS quant à elle permet d'obtenir une vision détaillée de tous les fragments pyrolysés de la résine, matières de charge, et additifs. Elle est cependant plus délicate à mettre en œuvre et demande une certaine expertise.

1.3.3 Revue de la littérature sur les techniques d'analyses du phénomène de dégradation des peintures par photo-oxydation ; comment choisir la technique

L'analyse de la dégradation des peintures a fait l'objet de quelques publications scientifiques. Plusieurs méthodologies et techniques d'analyse ont permis d'étudier la dégradation des peintures à la suite d'une exposition prolongée aux rayonnements solaires. Plusieurs de ces études utilisaient des techniques de dégradation accélérée au moyen de cuve artificielle reproduisant le rayonnement solaire, mais très peu d'études sur la dégradation naturelle des peintures ont été rapportées dans la littérature. De plus, beaucoup d'articles et de livres de référence soulèvent le phénomène de dégradation des peintures automobiles, mais très peu sur les peintures en aérosols et les peintures domestiques. Pour l'analyse de la dégradation des peintures, la majorité des auteurs utilisent la spectroscopie infrarouge comme

technique de choix pour les différences chimiques issues du processus de vieillissement. Ainsi, une revue de la littérature a été réalisée afin de soulever les techniques d'analyse à adopter ainsi que les bandes spectrales à prendre en compte afin de mettre en lumière les changements qui apparaissent chimiquement dans une peinture ayant subi une dégradation naturelle et/ou artificielle suite à une exposition prolongée aux rayons solaires. Il est à noter que plusieurs articles et livres de référence ont fait l'objet de recherche sur la dégradation et le vieillissement des revêtements polymères en générales (Feldman, 2002; Johnson et McIntyre, 1996; Larché *et al.*, 2010; Nichols, M. E. et Gerlock, 2000; Rabek, 2012; Yousif et Haddad, 2013; Zayat *et al.*, 2007). Toutefois, seuls les travaux traitant le sujet de la dégradation des peintures qui ont été publiés récemment (entre 2013 et aujourd'hui) seront soulevés et résumés ci-dessous.

Dans l'article de Sauzier *et al.* (2013), ils utilisent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) afin d'étudier l'impact des intempéries environnementales sur les vernis automobiles. Dans cet article, le but visé était de prédire le pays de fabrication du véhicule par l'analyse des spectres infrarouges en conjonction avec un modèle chimiométrique. Le modèle de prédiction s'est avéré robuste sur des échantillons ayant été exposés aux conditions environnementales sur une période d'au moins huit mois. L'inspection visuelle des spectres infrarouges n'a montré aucun changement apparent dans la composition de la couche de vernis au cours de la période d'exposition. Toutefois, l'utilisation de techniques chimiométrique illustre le potentiel de ce type de technique pour discerner des échantillons similaires. Les résultats de ce travail démontrent que les spectres FTIR peuvent être utilisés en conjonction avec des techniques chimiométriques tels que l'analyse par composantes principales (PCA) et l'analyse discriminante linéaire (LDA) afin de soulever les changements issus d'une exposition de courte à moyenne durée. Les effets de dégradation à long terme peuvent toutefois empêcher une classification correcte et justifier une enquête plus approfondie. Combiné à des méthodes chimiométriques de classification, il est possible d'identifier et classer les composantes dans les peintures et les matériaux de revêtement. Néanmoins, ces résultats démontrent aussi que la couche transparente ne peut pas toujours être utilisée uniquement pour différencier les échantillons de peinture automobile (Sauzier *et al.*, 2013).

Un autre article intéressant, relatant cette fois les pics caractéristiques à observer pour évaluer les produits de dégradation qui apparaissent, est celui de Pintus *et al.* (2016). Dans cette étude, quatre liants synthétiques largement utilisés dans l'art moderne et contemporain (deux acryliques, un alkyde et un

acétate de polyvinyle) ont été soumis à la lumière UV, pour simuler les conditions extérieures d'ensoleillement. Les auteurs ont étudié et comparé la dégradation de ces résines par Pyrolyse GC/MS (Py-GC/MS), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR), et par mesure des couleurs. Ainsi, dans cette étude, les auteurs ont montré qu'il était possible d'observer différents comportements de vieillissement des acryliques, des alkydes, ainsi que du polyvinylacétate (PVAc). Ils ont d'ailleurs mentionné qu'au moyen de la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR), il était possible d'observer une quantité plus élevée d'anhydride phtalique indiquant que plus d'acide orthophtalique libre a été produit pendant le vieillissement UV. Ceci est montré par FTIR-ATR par la réduction progressive de l'absorption de la bande d'étirement phtalique C-O due à la scission de la liaison C-O de la structure alkyde. Ce résultat est particulièrement important, car c'est la première fois que ce phénomène avait été détecté lors d'études photo-oxydantes de liants alkydes. De plus, des produits nouvellement formés comprenant des lactones et des produits d'oxydation acide ont été détectés par analyse FTIR-ATR à partir des deux liants acryliques (Pintus *et al.*, 2016). Ces observations sont donc intéressantes à considérer lors d'analyse des spectres FTIR-ATR des peintures de type acrylique et alkyde.

L'article publié en 2016 de van der Pal *et al.* a démontré l'efficacité de la spectroscopie infrarouge combinée à la modélisation chimiométrique pour la caractérisation d'échantillons de revêtements automobiles transparents ayant subi une altération par l'environnement. L'analyse et la comparaison des différences chimiques se sont effectuées sur les données spectrales recueillies au jour zéro (violet), au jour 175 (bleu) et au jour 435 (orange) (voir figure 1.6). Les spectres des échantillons exposés révèlent un changement entre les échantillons, avec des zones d'intérêt particulier indiquées sous forme d'annotations (a-e) sur les spectres de la figure 1.6 suivante.

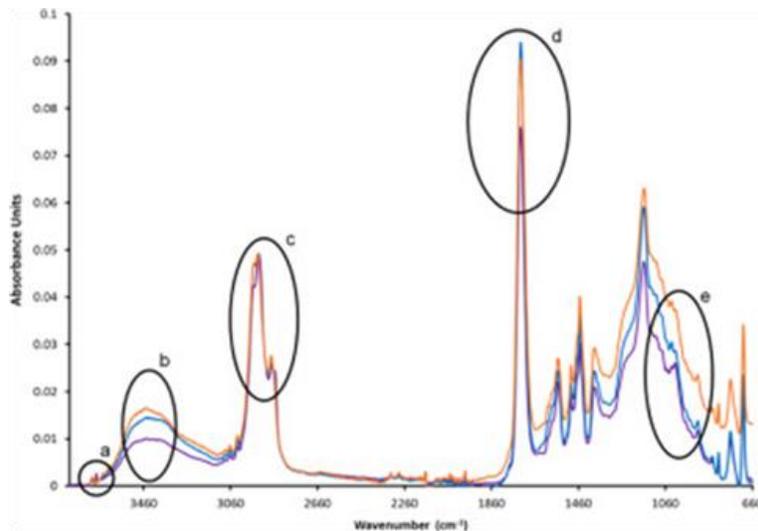


Figure 1.6 Spectres indiquant les zones de pics où l'analyse chimique détaillée a été réalisée dans cette étude. Image tirée de (van der Pal *et al.*, 2016)

Les auteurs de cet article affirment que la zone A et B démontre une augmentation caractéristique de la bosse OH pouvant être dues à une modification de l'environnement des groupes hydroxyles libres en surface. La zone B montrant l'augmentation de l'intensité de la bande à 3450 cm^{-1} par rapport à la bande à 3375 cm^{-1} indicatrice de la formation de groupes méthylol. Les changements dans la région C, soit la région de fréquence d'étirement du CH_2 démontre une augmentation autour de 2950 cm^{-1} , une diminution autour de 2855 cm^{-1} , et un déplacement de la bande autour de 2930 cm^{-1} avec le temps. Ces observations dans la zone C confirment ainsi l'altération des chaînes aliphatiques résultant de l'hydrolyse et de la photodégradation. Dans la zone D, une augmentation de la bande à 1725 cm^{-1} est observée et représente la formation de $\text{C}=\text{O}$ par photooxydation de groupement hydroxyles et/ou des chaînes aliphatiques. Finalement, pour la zone E un léger changement d'intensité dans la région $1060\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ pour les vibrations $\text{C}-\text{O}$ a été soulevé. De plus, la diminution de l'intensité de la bande à 1015 cm^{-1} au cours du temps reflète la rupture des liaisons alkyde-mélatamine et acrylique/éther de mélatamine par hydrolyse, comme indiqué par la formation de groupes hydroxyle dans la région à 3450 cm^{-1} . L'augmentation de l'intensité de la bande 1030 cm^{-1} , quant à elle, serait due à l'autocondensation des groupements OH et NH formés à la suite de l'hydrolyse (van der Pal *et al.*, 2016). Cette étude expose donc les zones et bandes d'intérêts des spectres infrarouges et l'impact de ces changements chimiques sur la caractérisation au moyen de la chimométrie des vernis transparents automobile ayant été exposés à l'environnement extérieur.

L'étude réalisée en 2018 par de De Oliveira *et al.* démontre, quant à elle, que l'utilisation conjointe du FTIR et de la spectroscopie Raman s'avère fondamentale dans l'identification de composants chimiques supplémentaires apparaissant suite à une dégradation naturelle des peintures de type automobiles. Les différences spectrales entre le revêtement d'origine et le revêtement modifié par l'environnement ont été facilement détectées par des mesures FTIR sur la surface des éclats de peinture plutôt que par des analyses caractéristiques Raman. Toutefois, l'auteur affirme que les deux techniques de spectroscopie vibrationnelle employées ensemble (FTIR et Raman) peuvent fournir un aperçu approfondi des changements moléculaires qui sont caractéristiques de ce processus de dégradation. Dans cette étude, les auteurs ne se sont pas principalement intéressés à des régions ou des bandes spécifiques, mais leurs résultats ont montré des profils d'altération similaires avec une intensité décroissante des polymères uréthane et acrylique résultant de la scission photo-induite du liant de réticulation pendant la dégradation. Une forte concentration de pigments réfléchissants blancs/argents a probablement entraîné des voies de photodégradation similaires pour deux de leurs échantillons. Par contre, pour un de leur autre échantillon, les spectres FTIR ont montré que les pigments rouges de ce revêtement particulier jouaient un rôle important dans le processus de dégradation. Leur étude soulève alors l'importance et la nécessité de considérer le processus de dégradation naturelle lors du développement de bibliothèques spectrales de peinture automobile qui devient essentiel lors d'enquêtes sur les délits de fuite (De Oliveira *et al.*, 2018).

Un autre article fort intéressant qui étudie le vieillissement des peintures et sa datation est celui de Ortiz-Herrero *et al.* (2019) et son extension (2020). Dans cette étude, des méthodes chimiométriques multivariées ont été appliquées aux données spectroscopiques FTIR-ATR à des fins de datation d'œuvres d'art. Des modèles de prédiction du vieillissement ont été développés pour deux peintures de type acryliques de différentes marques et couleurs. L'auteur mentionne qu'après les essais de vieillissement accéléré, la bande d'absorption attribuée à la liaison C=O autour de 1725 cm^{-1} a montré une légère diminution ainsi qu'un élargissement. La cause pourrait être des réactions de rupture de chaîne qui provoquent la perte par volatilisation de faible poids moléculaire et la formation de gamma-lactone. Une légère augmentation de la bande d'absorption attribuée à la vibration d'étirement C-O du groupe ester autour de 1237 cm^{-1} a aussi été observée. D'autres changements dans les spectres ont été observés, mais il s'agit des bandes attribuées au tensioactif et au copolymère des types de peintures à l'étude. L'étude démontre que le FTIR-ATR combiné à la chimiométrie est une méthode potentielle pour la datation des œuvres d'art et une source précieuse d'informations sur les processus chimiques impliqués dans le

vieillessement de la peinture. Ceci peut être d'une grande aide dans les étapes de conservation et de restauration (Ortiz-Herrero *et al.*, 2020; Ortiz-Herrero *et al.*, 2019).

L'article de Bosi *et al.* publié en 2020 porte sur l'étude des peintures utilisées dans le « street art/graffiti » et leur processus de dégradation. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a alors été utilisée pour identifier les liants et les produits de dégradation dans les peintures et les couches préparatoires, tandis que la spectroscopie micro-Raman a été utilisée pour la caractérisation des pigments organiques dans toutes les différentes couches stratigraphiques des échantillons. Plusieurs différences spectrales ont été soulevées dans cet article suite à la dégradation naturelle de ces échantillons de peintures. Certains spectres d'échantillons acryliques ont montré une modification d'absorption qui, par rapport à la littérature, peut être due à des phénomènes de dégradation. Par exemple, certains échantillons ont présenté une large bande dans toute la région hydroxyle, entre 3650 et 3100 cm^{-1} , ce qui pourrait être attribué à la formation d'acides carboxyliques, d'alcools et d'hydroperoxydes par des phénomènes d'oxydation, qui rendent le polymère plus polaire et sensible à l'eau. Dans d'autres échantillons, les pics faibles entre 1560 et 1710 cm^{-1} ayant été observé pourraient être dus à la formation de liaisons C=C ou de C=O. Le mécanisme impliquerait la production de radicaux, qui réagissent avec l'oxygène de l'air pour produire, après scission de chaîne, des cétones insaturées. Ce processus est également responsable de l'élargissement de la bande carbonyle (Bosi *et al.*, 2020).

L'article de Sanmartin et de son collègue Pozo-Antonio (2020) porte, lui aussi, sur l'étude des peintures utilisées dans les graffiti et leur dégradation suite à l'exposition de différent type de radiation UV. En effet, cette étude met en évidence de nombreux résultats concernant la dégradation de la peinture sur de nombreux substrats. La capacité de résistance aux intempéries des rayonnements UV-A, UV-B et UV-C (c'est-à-dire ondes longues, moyennes et courtes) a donc été testée sur des échantillons de granit, de rhyolite et de biocalcarénite et sur des supports de lames de verre recouverts de peinture utilisée pour la création de graffiti de couleur argentée, noire, bleue et rouge. Une fois de plus la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (FTIR-ATR) a été utilisée pour analyser chimiquement les modifications des échantillons induites par l'exposition à la lumière UV. Aussi des mesures gravimétriques, des analyses par imagerie numérique et par spectrophotométrie couleur ont été réalisées. L'auteur affirme que des changements physiques ont été observés chez tous les échantillons suite à l'exposition à la lumière UV. Chimiquement, l'analyse par FTIR a révélé un plus grand degré de modification dans la peinture graffiti argentée que dans les peintures graffiti noires, bleues et rouges après exposition à tous

les types de rayonnements considérés (lumière du jour et UV). Le spectre FTIR de la peinture argent a alors montré une diminution des bandes attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques C–H de l'alcane (2925 cm^{-1} et 2848 cm^{-1}), tout comme pour les peintures bleues et rouges. (Sanmartín, P. et Pozo-Antonio, 2020).

Un article ayant été publié très récemment et pertinent, lui aussi, dans la littérature relative à la dégradation des peintures utilisées dans les œuvres d'art urbaines est celui de Alonso-Villar et ses collègues (2021). Cet article traite de la sensibilité au rayonnement solaire de 10 peintures de compositions différentes généralement utilisées par les artistes urbains. Les différentes peintures, ayant été appliquées au pinceau ou par une bonbonne aérosol sur du béton et de la brique, ont été exposées à un test de vieillissement à la lumière artificielle dans des conditions de laboratoire. Les changements de couleur au fil du temps ont été étudiés, ainsi que les changements minéralogiques (diffraction des rayons X), chimiques (microscopie électronique à balayage-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) et physiques (tests d'angle de contact et de pelage). Les auteurs ont aussi utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) afin d'évaluer leur dégradation et de confirmer les changements liés à la dégradation de la phase organique des peintures à l'étude. Ils ont d'ailleurs souligné que tous les spécimens ont subi une réduction des bandes à 2925 cm^{-1} (étirement CH), $1721\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ (étirement C=O carbonyle) et $1227\text{-}1252\text{ cm}^{-1}$ (C [=O]-O ester), et même celle à $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (étirement OH) qui normalement subit plutôt une augmentation. Ces diminutions observées dans les bandes de vibrations suggèrent la théorie des scissions de chaîne et la formation de composés volatils de faibles poids moléculaires (Alonso-Villar *et al.*, 2021).

Très récemment publié, l'article de Krmpotić et al. (2022) présente une étude sur les effets du vieillissement UV chez les peintures d'artistes de type acryliques et alkydes contenant des pigments organiques synthétiques (SOP). Dans cette recherche, l'auteur a utilisé une technique émergente de spectrométrie de masse sensible à la surface permettant de fournir des informations sur la composition chimique. L'utilisation d'une technique d'imagerie par spectrométrie de masse à ions secondaires (MeV-SIMS) a donc permis de mettre en évidence les changements chimiques qui se produisent suite au vieillissement UV accéléré. Les résultats obtenus montrent que les pigments organiques synthétiques (SOP) étudiés et utilisés dans cette étude sont stables dans les conditions de vieillissement solaire accéléré et qu'ils peuvent être facilement identifiés dans les peintures vieilles, tandis que les composants du liant ont subi des changements structurels dus aux processus de photo-dégradation. De plus, les résultats

démontrent que le liant acrylique présentait une stabilité au vieillissement UV légèrement supérieure à celle de type alkyde, tandis que la cinétique des processus de dégradation dépendait du pigment présent dans la peinture (Krmptić *et al.*, 2022). Ainsi, cet article présente une autre technique pouvant être employée afin d'analyser les changements chimiques qui apparaissent chez des peintures de type acrylique et alkyde ayant subi un processus de vieillissement et de dégradation par rayonnement UV. De plus, cet article démontre qu'il est plus probable de mettre en évidence la dégradation en analysant les types de résines par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) que par spectroscopie Raman pour l'analyse des pigments.

Finalement, l'article de Jost *et al.* (2016), est un article fort intéressant et à considérer dans cette revue de la littérature puisqu'il regroupe l'analyse de peintures en aérosols et le phénomène de vieillissement et d'altération par photo-oxydation et est le seul à l'appliquer au domaine de la forensique. C'est en fait à partir de cet article que ce projet de recherche est né. Il s'agit d'une étude préliminaire sur l'analyse de la dégradation de peintures en aérosol au moyen de mesures optiques, FTIR et Raman. L'étude de la dégradation des peintures initiée par les UV a été réalisée sur des peintures de type acrylique et alkyde de couleur bleue, rouge et verte. L'auteur mentionne qu'il a été possible d'observer une dégradation rapide jusqu'à deux mois. Dans les faits, des variations spectrales dues aux produits de photo-oxydation sont apparues plus particulièrement dans les spectres FTIR alors que les spectres Raman sont restés assez stables. Les différences se situent pour la plupart dans la gamme $2800-3400\text{ cm}^{-1}$ et ces changements d'intensités ont pu être estimés à l'aide de l'indice de photo-oxydation (POI). Cette étude a donc permis de démontrer les tendances de dégradation chez les peintures de type aérosol dû au phénomène de photo-oxydation par des analyses de spectres infrarouges, mais aussi par des analyses statistiques multivariées, telles que par l'utilisation de PCA (Jost *et al.*, 2016). Le phénomène de dégradation dans les peintures en spray a pu être mise en évidence dans cette étude préliminaire mais davantage de recherche a été proposée, notamment dans l'utilisation de modèles statistiques multivariés afin de mettre en évidence les variables pertinentes, et de construire des modèles de régression valides. Ce sont justement les buts du présent travail de recherche (voir section 4.2).

Ainsi, le tableau 1.1 suivant présente un résumé de la revue de la littérature qui a été présenté précédemment.

Tableau 1.1 Résumé des techniques utilisées dans la littérature pour l'analyse de la dégradation de différents types de peintures

Auteur de l'article	Type de peinture	Type d'exposition	Type d'analyse
Sauzier <i>et al.</i> (2013)	Automobile	Naturelle	FTIR-ATR Chimiométrie (PCA et LDA)
Valentina Pintus <i>et al.</i> (2016)	Artistique (art moderne et contemporain) de type acrylique, alkyde et acétate de polyvinyle	Artificielle	Py-GC/MS FTIR-ATR Mesures des couleurs
van der Pal <i>et al.</i> (2016)	Automobile	Naturelle & Artificielle	FTIR-ATR Chimiométrie (PCA, LDA)
Jost <i>et al.</i> (2016)*	Artistique aérosol (art de rue/graffiti)	Naturelle & Artificielle	FTIR Raman Chimiométrie (PCA)
Ortiz-Herrero <i>et al.</i> (2019)	Artistique	Artificielle	Py-GC/MS FTIR-ATR Chimiométrie (OPLS)
Gomes de Oliveira <i>et al.</i> (2019)	Automobile	Naturelle	FTIR Raman
Bosi <i>et al.</i> (2020)	Artistique (art de rue/graffiti) à base de styrène-acrylique, d'alkyde, de PVAc et de EA-MAM	Naturelle	Microscopie optique FTIR Micro-Raman
Sanmartin et Pozo-Antonio (2020)	Artistique (art de rue/graffiti)	Artificielle	FTIR-ATR Gravimétrie Imagerie numérique Spectrophotométrie de couleur
Alonso-Villar <i>et al.</i> (2021)	Artistique (art moderne) à base d'alkyde, d'acrylique, de PVA et de PMMA	Artificielle	FTIR-ATR Diffraction des rayons X (DRX) Microscopie électronique à balayage
Krmpotić <i>et al.</i> (2022)	Artistique (art moderne) de type acrylique et alkyde	Artificielle	MeV-SIMS

Après cette revue de la littérature sur les différentes méthodologies et techniques analytiques employées pour l'évaluation de la dégradation de différents types de peintures, il est important de souligner qu'avec l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR), en ciblant certaines régions et bandes, il est possible d'observer et d'analyser l'évolution de la dégradation d'une peinture. Étant donné que l'étude de la dégradation naturelle des peintures en aérosol a fait l'objet de très peu de travail de recherche récent (excluant la recherche de Jost et al. qui est à l'origine de ce projet de recherche), il devient donc intéressant de se concentrer sur ce type de peinture et des résines principalement rencontrées, soit la résine acrylique et la résine alkyde. Ainsi, dans la majorité des articles analysés, les principales modifications des spectres infrarouges des peintures acryliques ont été signalées comme étant :

- Diminution et élargissement du pic carbonyle vers 1730 cm^{-1} et celui du méthylène autour de 2800 à 3000 cm^{-1} .
- Augmentation et élargissement des pics autour de 2800 à 3400 cm^{-1} pour lesquels l'hydroxy, des enveloppes d'amine et d'acide carboxylique sont présentes.

Les peintures alkydes, de leur côté, se sont avérées principalement affectées autour de la même région de 2800 à 3400 cm^{-1} . Cette zone a été soulignée par Adamsons, qui affirme qu'elle est particulièrement intéressante pour quantifier l'accumulation de produits oxydés et donc le degré de dégradation, puisqu'il a été démontré que le rapport des deux enveloppes augmente avec l'exposition aux rayons UV (Adamsons, K., 2000). Bien évidemment, d'autres régions et pics spectroscopiques se verront modifiées par le processus de dégradation par photo-oxydation et devront faire tout autant l'objet d'une analyse approfondie.

Le tableau 1.2 ci-dessous présente les principaux pics et bandes caractéristiques des résines acryliques et alkydes. Ce sont donc ces principaux pics qui feront l'objet d'analyses plus approfondies lors de l'étape d'expérimentation du processus de dégradation naturelle.

Tableau 1.2 Bandes/pics caractéristiques des résines acryliques et alkydes (Guerguer *et al.*, 2021; Perrin *et al.*, 2001; Pintus *et al.*, 2012, 2016)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignation
3650-3100	ν O–H
3080-3030	ν =C–H du cycle aromatique
	ν C–H
	ν_{as} (CH ₃)
3100-2800	ν_{as} (CH ₂)
	ν_s (CH ₃)
	ν_s (CH ₂)
1750-1700	ν C=O
1650-1450	ν C=C du cycle aromatique
1500-1300	C–H bending δ_s (CH ₂)+ δ_{as} (CH ₃)
1250-900	ν C–O & ν C–C
900-600	δ C–H (rocking), δ =C–H

ν_s =élongation symétrique; ν_{as} =élongation asymétrique; δ_s =déformation symétrique; δ_{as} = déformation asymétrique

1.3.4 L'analyse de la dégradation des peintures au moyen de l'index de photo-oxydation

Lors du processus de photo-oxydation, plusieurs groupements peuvent alors être produits tels que les groupements carbonyles (C=O), carboxyles (COOH), hydroxyles (OH) ou peroxydes (ROOR'). Ce sont ces groupements qui sont la cible des analyses instrumentales permettant de déterminer le niveau d'oxydation des revêtements de peintures. Ainsi, par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), il est possible de mettre en évidence la dégradation et même de différencier les peintures qui sont plus sujettes à se dégrader, lorsque soumises à l'environnement extérieur. Comme l'a souligné Adamsons, par une comparaison des rapports d'aires de ces groupements, il est possible de déterminer le niveau d'oxydation des peintures par « l'index de photo-oxydation » (Adamsons, K., 2000). Cet index de photo-oxydation (POI) se calcule donc à partir des ratios d'aires obtenues par les spectres infrarouges par l'équation suivante :

$$\text{(Équation 1) : } POI = \frac{[OH, NH, COOH]}{[CH]}$$

Où [OH, NH, COOH] représente l'aire de la bosse spécifique au groupement OH, NH et COOH du spectre infrarouge et [CH] représente l'aire de la bande spécifique à la liaison CH.

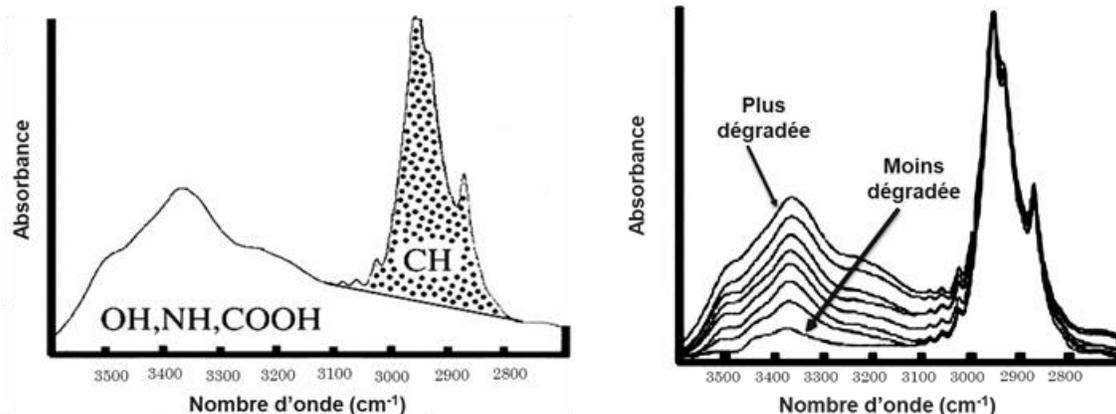


Figure 1.7 Spectres infrarouges représentant les bandes caractéristiques de dégradations des peintures, afin de pouvoir calculer l'index de photo-oxydation. Illustrations tirées de (Adamsons, K., 2000).

Il est à noter que l'environnement extérieur est un milieu très complexe. De nombreux facteurs peuvent s'ajouter au phénomène de photo-oxydation modifiant ainsi le mécanisme. Le processus peut se voir modifié ou accéléré par des effets thermiques, la présence de polluants ou d'autres agents ainsi que le facteur d'eau et d'humidité. L'objectif principal de cette recherche est d'étudier le phénomène de vieillissement et de dégradation des peintures causé par le rayonnement solaire. Toutefois, la décomposition des échantillons de peintures par l'eau et l'humidité peut aussi avoir lieu. Ce phénomène, appelé hydrolyse, doit être aussi pris en compte en raison du fait que l'expérimentation a été réalisée sous des conditions météorologiques non contrôlées. Ainsi, l'eau et l'humidité ont été impliquées dans la dégradation des échantillons par la présence de journées de pluies ou de rosées matinales. En effet, en présence de pluie et d'humidité, les peintures absorbent et résorbent en permanence de l'eau pour se maintenir en équilibre avec leur milieu. Tout comme le phénomène de photo-oxydation, l'intensité de la dégradation par hydrolyse dépend de la structure chimique de la surface du revêtement, mais surtout de la densité de réticulations de cette même surface (Yari *et al.*, 2009). Un suivi de la dégradation physique des peintures causé par l'eau de pluie et la présence d'humidité sera alors évalué en parallèle à l'étude du phénomène de dégradation dû à la photo-oxydation.

1.4 Objectifs de cette recherche

En raison du manque d'études réalisées sur la compréhension de la dégradation naturelle des peintures de type aérosol par les rayons ultraviolets, le présent projet de recherche prend tout son sens dans le domaine de la chimie des peintures, de leur conservation et dans la compréhension de leur dégradation et de leur vieillissement. Les objectifs principaux sont donc de comprendre le phénomène de vieillissement

des peintures de type aérosols provoqué par le processus de photo-oxydation en démontrant les variations spectrales qui apparaissent lors d'analyses par spectroscopie infrarouge. Par ces variations spectrales, il s'agit d'évaluer de manière approfondie l'index de photo-oxydation attribué à la dégradation des revêtements de peintures. De plus, une évaluation des conséquences physiques et chimiques de cette dégradation due au rayonnement UV sera effectuée. Finalement, il s'agit de comprendre les modifications engendrées par l'environnement sur les traces de peinture de types aérosol (dégradées, imparfaites, potentiellement contaminées) au moyen d'analyses statistiques multivariées, qui peuvent s'avérer utiles pour l'étape de comparaison et d'association avec des peintures de référence.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente de manière détaillée le fonctionnement de l'expérience permettant d'évaluer la dégradation et le phénomène de photo-oxydation des différentes peintures à l'étude. La première partie de ce chapitre décrit les différents échantillons et comment ils ont été préparés puis soumis à l'environnement extérieur. La deuxième partie décrit le fonctionnement de l'appareil utilisé ainsi que ses conditions de mesures. Finalement, le traitement des données ainsi que les analyses statistiques qui seront effectuées sont aussi décrits dans ce chapitre.

2.1 Description des échantillons

2.1.1 Types de peintures choisis

Les neuf peintures qui ont été choisies pour cette étude sont toutes des peintures en aérosol de couleur blanche, de marque et compagnies différentes. La couleur blanche a été choisie plus particulièrement afin de ne pas avoir l'influence des pigments lors des analyses en spectroscopie infrarouge et pouvoir bien observer les produits de dégradation qui apparaissent au fil de l'expérimentation. Contrairement aux autres couleurs qui possèdent plusieurs types de pigments pour une et même couleur, les peintures en aérosols blanches sont majoritairement composées du pigment blanc (Pigment White 6) TiO_2 (dioxyde de titane) (Bell *et al.*, 2012). Ceci représente un avantage lors de l'analyse spectrale puisqu'aucun pic relatif aux différents pigments, mis à part les doublets de pics du TiO_2 rutile (et triplets respectivement pour l'anatase) à 520 et 680 cm^{-1} environ, ne pourra être observé ou pourra potentiellement camoufler des pics importants qui peuvent être relatifs à la dégradation par photo-oxydation. La présence de différents types de pigments peut donc ajouter une difficulté lors des analyses des spectres infrarouges et la détermination des pics responsables de la dégradation. La seule différence qui pourra être observée d'une peinture blanche à l'autre est le type de résine et les éventuels additifs.

De plus, il s'agit de peintures qui ont toutes été achetées dans différents magasins spécialisés ou quincailleries, soit donc des peintures bon marché, et facilement accessibles à tous. Deux résines principales font partie intégrante de la sélection des peintures, soit la résine acrylique et la résine alkyde. Toutefois, certaines contiennent un ou plusieurs additifs à leur composition ainsi que certaines

particularités indiquées sur la bonbonne. Les différentes peintures utilisées ainsi que leurs particularités sont présentées à l'annexe B.

2.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons qui ont fait l'objet d'analyses ont tous été préparés en pulvérisant chacune des peintures sur des lames de verre propres à une distance d'environ 30 cm. Un temps d'agitation de 3 minutes a été complété avant chaque pulvérisation pour assurer une répartition homogène des pigments blancs (TiO₂) dans la solution (Muehlethaler, Cyril, Massonnet et Buzzini, 2014).

Ainsi, cinq lames de verres ont été peintes pour chacune des neuf peintures blanches. Le rôle de chacune de celles-ci était le suivant :

- **Lame 1** : conservée dans le noir pour toute la durée de l'expérience afin d'avoir une référence sans exposition aux rayons solaires
- **Lames 2, 3 et 4** : placées en extérieur pour dégradation et sur lesquelles la prise de mesures au FTIR a été réalisée
- **Lame 5** : placée en extérieur pour dégradation, mais aucune mesure n'était effectuée sur celle-ci. Elle ne servait que pour contrôle et permettre une photographie finale de comparaison avec la lame 1

2.2 Conditions d'exposition

Tout d'abord, une première étude a été effectuée à l'été 2019. Il s'agissait d'une étude préliminaire permettant d'expérimenter certains facteurs et certains paramètres de la méthodologie. Cette première étude préliminaire permettait entre autres de mieux prévoir certains paramètres météorologiques pouvant affecter les analyses et d'adapter la méthode pour les analyses effectuées à l'été 2020. Ainsi, pour l'expérimentation effectuée tout le mois de juillet de l'été 2019, les lames de verre ont été installées sur un support en bois légèrement incliné selon un angle de 30°. L'inclinaison du support permettait d'obtenir un maximum d'exposition aux rayons solaires peu importe l'emplacement des lames sur la planche et permettait également à la pluie d'être évacuée par écoulement. De plus, ce support a été placé sur le toit de la cafétéria du bâtiment principal de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) en direction sud, où l'exposition au soleil s'avérait maximale. Le fait d'installer les échantillons le plus en hauteur possible permettait d'avoir une exposition aux rayonnements solaires sans ombres portées en évitant que les

rayons du soleil soient obstrués par les autres bâtiments voisins. En ce sens, aucune période ombragée ne pouvait se manifester. Il est à noter que les résultats de 2019 ne seront pas présentés en détail dans ce mémoire afin d'éviter un duplicata des résultats qui n'ont pas d'intérêt à être présentés deux fois. Ce travail de recherches se concentrera principalement sur l'étude de 2020.

L'étude réalisée en été 2020 a donc été effectuée en fonction des mêmes paramètres idéaux expérimentés à l'été 2019. Les échantillons à l'étude pour l'été 2020 ont donc été placés sur le même support de bois incliné à 30°, mais cette fois, en hauteur dans un jardin d'une résidence. Le toit de l'Université n'était plus accessible en raison des accès très restreints qui ont été instaurés pendant la crise sanitaire de la Covid-19 qui a frappé. Le support a été placé direction sud, en hauteur pour avoir une exposition la plus optimale et pour éviter que les petits animaux puissent y avoir accès. Contrairement à l'expérimentation qui s'est déroulée en juillet 2019, celle de l'été 2020 s'est déroulée sur une plus longue période, soit de juillet 2020 à octobre 2020 (tout juste avant le gel).

Les données météorologiques ont été recueillies au cours des différents mois de l'expérience. L'information collectée concerne le rayonnement solaire par heure exprimée en $\text{kJ/m}^2/\text{h}$, les précipitations en mm et la température en °C, et ce pour chaque heure de la journée de la ville de Trois-Rivières. Ces données météorologiques ont été extraites à partir des sites web suivants :

1. https://www.simeb.ca:8443/index_fr.jsp
2. <https://www.windguru.cz/931865>

2.2.1 Exposition au soleil; aux rayons UV

L'inclinaison de 30° de la planche de bois, permettant aux différentes lames de verre peintes d'être fixées, a été choisie afin d'obtenir la plus grande exposition au rayonnement solaire possible. Ainsi peu importe l'endroit où l'échantillon de peinture se retrouvait fixé sur celle-ci, tous avaient la même exposition aux rayons UV. Cet angle a été déterminé en fonction des informations obtenues des rendements pour un panneau solaire. En fait, l'exposition est maximale lorsque les rayons du soleil atteignent la surface du panneau perpendiculairement à midi. Ainsi théoriquement, pour un panneau orienté vers le sud, le meilleur angle à adopter pour obtenir un meilleur rendement d'exposition est une inclinaison entre 30° et 35° (Florianne - TERRE SOLAIRE, 2020). Le tableau 2.1 ci-dessous résume le rendement en fonction de l'orientation choisie et de l'inclinaison à adopter.

Tableau 2.1 Inclinaison à adopter en fonction de l'orientation choisie par rapport au soleil. Image tirée de : <https://www.monkitsolaire.fr/img/cms/kit-solaire-inclinaison-orientation.jpg>

INCLINAISON \ ORIENTATION	0°	30°	60°	90°
EST	93%	90%	78%	55%
SUD - EST	93%	96%	88%	66%
SUD	93%	100%	91%	68%
SUD - OUEST	93%	96%	88%	66%
OUEST	93%	90%	78%	55%

La figure 2.1 suivante représente schématiquement le montage de la planche de bois inclinée selon l'angle permettant une exposition aux rayonnements solaires la plus optimale possible, soit avec un angle de 30° :

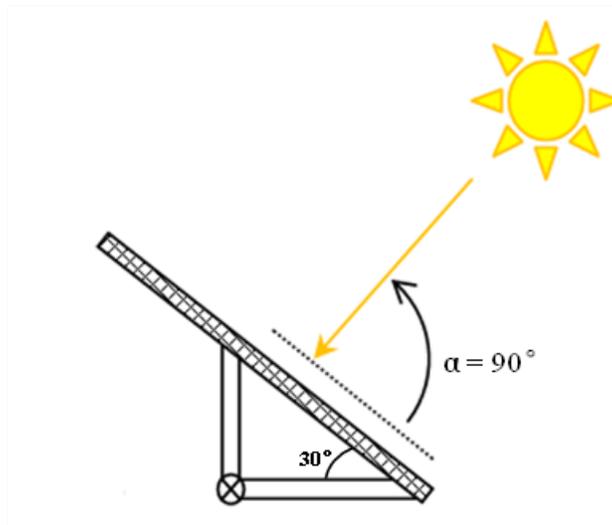


Figure 2.1 Schéma du montage réalisé pour exposer à l'extérieur tous les échantillons de peintures (lames de verres peintes) aux rayonnements solaires

2.2.2 Exposition aux intempéries

Puisque les échantillons sont exposés à l'environnement extérieur, il est attendu qu'ils ne seront pas seulement exposés au phénomène de photo-oxydation due aux rayons ultraviolets, mais également à

d'autres phénomènes météorologiques. Ces autres phénomènes peuvent aussi contribuer au vieillissement et à la dégradation physique et chimique des peintures. En effet, le phénomène des pluies, de l'humidité des journées chaudes ou même du phénomène de rosées matinales et des forts vents apportant sables et poussières seront présents lors de l'expérimentation. La présence des pluies et de l'humidité sont deux phénomènes météorologiques importants qui peuvent accélérer la dégradation physique et chimique des peintures en raison du fait qu'ils peuvent provoquer l'hydrolyse des échantillons. Afin d'évaluer leur impact sur la dégradation des échantillons de peinture, une expérimentation a été réalisée en parallèle à l'étude principale du phénomène de photo-oxydation. L'étude de l'hydrolyse des peintures a donc été effectuée en été 2020 suite aux observations soulevées du phénomène lors de l'expérimentation de l'été 2019. Deux échantillons de peinture acrylique et deux échantillons de peinture alkyde ont été placés chacun dans des petits contenants transparents remplis d'eau à la moitié. Ainsi, la moitié des échantillons était immergée dans l'eau subissant à la fois le phénomène de photo-oxydation et d'hydrolyse et l'autre côté n'était que simplement exposé au soleil et ne subissait que le phénomène de photo-oxydation. Ce côté ne subissant pas le phénomène d'hydrolyse servait alors de contrôle pour comparaison. La figure 2.2 suivante présente schématiquement l'expérience des échantillons de peinture ayant été soumis au phénomène d'hydrolyse. Toutefois, il est à noter que la frontière entre les deux parties suivantes ne peut pas être délimitée précisément. L'hypothèse selon laquelle l'eau peut « grimper » par capillarité dans la peinture reste à considérer.

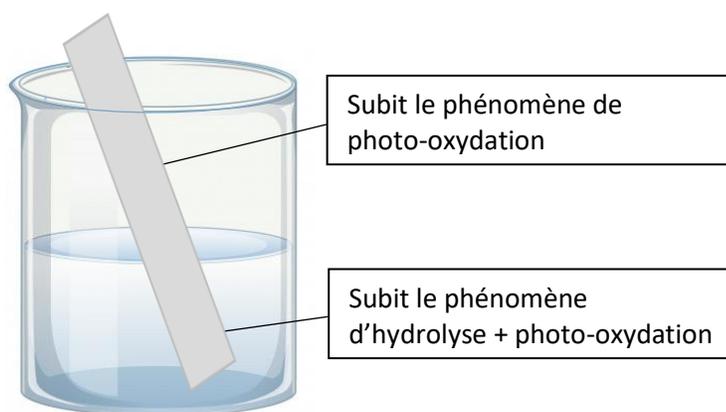


Figure 2.2. Schéma représentant l'expérience pour le phénomène d'hydrolyse des peintures

Différentes méthodes de préparation des échantillons avant l'analyse par spectroscopie ont ainsi été tentées. Notamment, un passage à l'étuve de 60 min en moyenne permettait de bien sécher la peinture

et donc minimiser l'intra-variabilité de la bosse OH due à l'eau de pluie. De ce fait, il devenait primordial de bien sécher les échantillons à l'étuve pendant quelques heures afin d'assurer l'évaporation la plus complète de l'eau et de l'humidité avant toutes analyses spectrales. De cette façon, les analyses par spectroscopie infrarouge deviennent plus représentatives quant aux observations faites des changements d'intensités lors de l'étude du phénomène de photo-oxydation.

2.3 Instruments et condition de mesures

C'est en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qu'il est possible de mettre en évidence la dégradation et même de différencier les peintures qui sont plus sujettes à se dégrader. Ainsi, la prise de mesures s'est effectuée de juillet 2020 jusqu'à octobre 2020. Trois prises de mesures par semaine ont été réalisées tout le mois de juillet pour ensuite continuer 1 fois semaine jusqu'en octobre. Au total, 19 sets de mesures ont été enregistrés. Dû à la situation sanitaire de la Covid-19, les accès au laboratoire devaient être limités. C'est pour cette raison que la prise de mesures ne pouvait pas être réalisée tous les jours.

La prise de mesure s'effectuait sur les lames mises en extérieur pour l'étude de la dégradation par photo-oxydation. Celles-ci étaient directement posées sur la surface (sur le diamant) du spectromètre infrarouge et donc face au laser infrarouge. Trois mesures répétées ont été effectuées à partir de positions aléatoires sur la surface peinte de chaque échantillon de peintures. Ainsi, un total de 9 répliques était réalisé pour chacune des peintures à l'étude. Un « background » était réalisé à chaque changement d'échantillon de peintures à analyser. Au total un jeu de données de 1539 spectres a été créé (9 répliques x 9 peintures x 19 journées de mesures)

2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'instrument utilisé lors de la prise de mesures était un spectromètre *Thermo Scientific* de modèle *Nicolet™ iS™ 10 FTIR Spectrometer*. Les spectres ont tous été pris en mode absorbance selon un nombre de balayages de 16 et une résolution de $4,0 \text{ cm}^{-1}$. De plus, toutes les mesures ont été prises en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*). L'ATR permet à l'onde de ne pénétrer que quelques microns dans l'échantillon de peinture. Comme le phénomène de dégradation des peintures (photo-oxydation) s'initie en surface, il était possible d'effectuer l'analyse spectroscopique de cette dégradation que par une caractérisation de surface des échantillons. L'utilisation du logiciel OMNIC™ a permis, par la suite, l'observation des spectres et leurs analyses.

2.4 Traitements et analyses statistiques des données

Le traitement des données spectrales a ensuite été effectué par un logiciel de statistiques multivariées. L'utilisation des statistiques multivariées (chimométrie) permet de mettre en évidence les différences chimiques qui apparaissent dans le processus de dégradation des résines de peintures. La chimométrie permet à la fois de traiter un grand nombre de données toutes en même temps sous forme de matrices de nombres. De cette façon, il est possible d'obtenir un maximum d'informations pertinentes par l'analyse et la mise en évidence de structures, ou de corrélations entre les variables (Varmuza et Filzmoser, 2016). Au point de vue de la criminalistique, l'utilisation des statistiques multivariées permet de profiter des relations entre les différentes variables pour ainsi améliorer la compréhension des liens possibles entre les échantillons.

2.4.1 Logiciel utilisé

Le logiciel qui a été utilisé pour réaliser le traitement des données par statistiques multivariées est *The Unscrambler X*. Ce logiciel permet, entre autres, d'effectuer l'analyse par composantes principales (PCA) ainsi que l'analyse PLS « Partial Least Squares ». D'autres types d'analyses peuvent être réalisés avec ce logiciel, mais dans le cadre de l'expérimentation, seuls les deux mentionnés ont été nécessaires pour établir les relations existantes entre les peintures et leur dégradation au niveau chimique.

2.4.2 Statistiques multivariées utilisées et leurs fonctions

L'analyse par composantes principales (PCA) permet d'abord de découvrir s'il existe une certaine structure dans les données et de visualiser une éventuelle séparation des données en groupes. L'objectif principal de ce type d'analyse est de réduire la dimensionnalité afin de simplifier le jeu de données. De nouvelles variables (U) sont créées par combinaisons linéaires des variables initiales (X). La même information qu'avec la totalité des variables X est représentée, mais avec un nombre réduit de variables U (composantes principales). Ce qui n'était pas informatif est donc mis de côté et n'est pas considéré. La figure 2.3 suivante présente comment des données spectrales sont présentées selon une matrice de variables X et comment à partir de cette matrice, ces variables sont ensuite représentées par la matrice réduite de variables U .

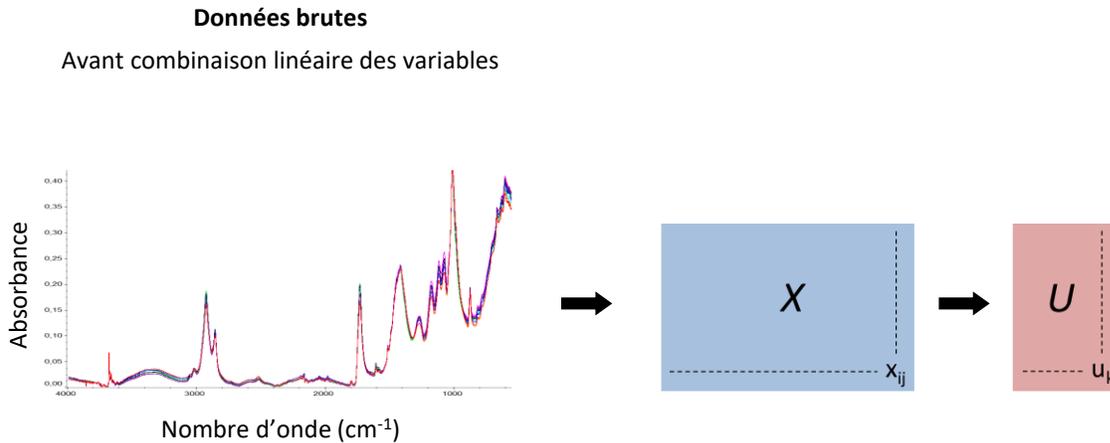


Figure 2.3 Processus permettant de créer de nouvelles variables U au moyen de combinaisons linéaires des variables initiales X des spectres infrarouges

L'analyse par composantes principales est visuellement pertinente puisqu'elle représente sous forme graphique la « distance entre les points » des échantillons chimiques ayant des propriétés similaires. Plus les points se trouvent proches (distance faible), plus les échantillons sont similaires. Il s'agit donc d'une méthode exploratoire, dite non-supervisé, qui permet de comprendre les relations entre les échantillons et les variables. De plus, cette méthode statistique génère d'autres informations à partir d'un graphique appelé « loadings plot ». Les *loadings plot* permettent ainsi d'identifier quelles variables sont responsables de la variation observée dans les composantes principales et de quelle manière elles affectent cette variance (Varmuza et Filzmoser, 2016). Pour des données de spectres, ils permettent, entre autres, d'identifier quels pics sont responsables de la variation observée dans les spectres infrarouges des échantillons ayant subi une dégradation versus les spectres des échantillons initiaux, fraîchement peints.

L'analyse PLS (« Partial Least Squares ») est une technique de calibration. Contrairement à l'analyse par composantes principales (PCA), celle-ci est une technique supervisée qui demande d'entraîner le modèle avec des échantillons connus. Le but des méthodes de calibration est de trouver un modèle statistique permettant d'expliquer la relation existant entre les variables X et Y . Étant donné qu'il s'agit d'une technique demandant l'entraînement du modèle, il est donc fortement recommandé de ne pas utiliser la totalité des données pour créer les modèles statistiques. Ainsi, lors d'analyse par méthode PLS, des données/mesures sont conservées pour tester les performances du modèle et effectuer des tests de prédiction en aveugle, aléatoirement. Ainsi, de cette façon, il est assuré d'éviter des situations « d'overfitting » entre les données. Une situation est dite « d'overfitting » lorsque le modèle est trop focalisé sur les données d'entraînement et qu'il est incapable de prévoir les nouveaux échantillons qui

sortent légèrement du domaine d'entraînement (manque de généralisation). Les prédictions peuvent être parfaites ou très mauvaises. De ce fait, la calibration s'effectue toujours sur un set de données dites de calibrations (entraînement), puis est vérifiée et optimisée avec un set de données de validations (Varmuza et Filzmoser, 2016).

CHAPITRE 3

EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

Ce chapitre traite tous les résultats reliés à l'expérimentation sur l'étude de la dégradation des peintures due au phénomène de photo-oxydation. D'une part, les résultats sur l'aspect physique de la dégradation des peintures suite à l'exposition prolongée aux radiations solaires seront présentés. Ensuite, les résultats des analyses chimiques de la dégradation et du vieillissement des peintures seront présentés au moyen d'une interprétation visuelle des spectres infrarouges suivis d'une évaluation de l'index de photo-oxydation (POI). Des figures, des tableaux, ainsi que des graphiques seront mis de l'avant pour appuyer et illustrer les résultats de l'analyse visuelle et spectroscopique de l'expérimentation.

3.1 Aspect physique de la dégradation par photo-oxydation

Tout d'abord, une exposition prolongée aux rayons ultraviolets peut provoquer une dégradation physique des peintures en aérosols. Des changements de couleur peuvent être observés ou encore des fissures et craquements peuvent apparaître dès les premiers jours d'exposition. En effet, après seulement 1 mois d'expositions au soleil, il était possible d'observer certains changements physiques sur certains échantillons de peinture. L'illustration suivante présente les échantillons des 9 peintures (voir annexe B) ayant été soumis aux radiations solaires sur une période de seulement 1 mois en comparaison avec un échantillon témoin ayant été laissé dans le noir complètement, et un échantillon fraîchement peint.

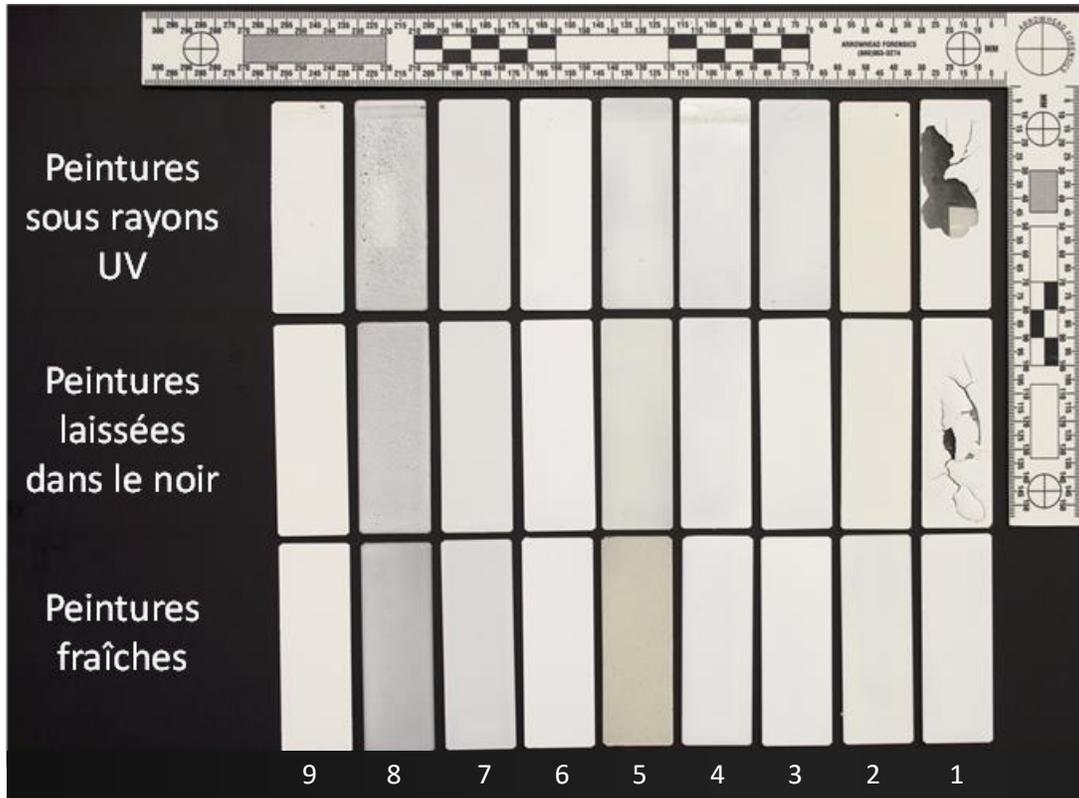


Figure 3.1. Aspect physique des échantillons dégradés en extérieur après une période d'un mois en comparaison avec les échantillons laissés dans le noir et les échantillons fraîchement peints (peintures 1 à 9 de l'annexe B)

Sur cette photographie, il est possible d'observer que certains échantillons de peintures ont subi des changements de couleur, des fissurations et des détachements de fragments importants. Chacune de ces altérations sera développée en détail dans les sections suivantes.

3.1.1 Changement de couleur

Certaines peintures ont subi un léger changement de couleur suite à l'exposition prolongée à l'environnement extérieur et aux rayons ultraviolets. Il a été mentionné précédemment dans la revue de littérature que les alkydes étaient plus sensibles à la dégradation que les peintures de type acrylique et de ce fait avaient plus tendance à démontrer un changement de couleur (Krmpotić *et al.*, 2022). Toutefois, des échantillons acryliques ont aussi démontré un jaunissement dans cette étude. Dans les faits, le jaunissement du revêtement de peinture peut être plus particulièrement observé sur l'échantillon de peinture acrylique 2, soit l'avant-dernier échantillon à partir de la gauche. On peut observer que le blanc tend à être moins éclatant, voire même plus jaunâtre. Notons aussi la couleur plus beige de l'échantillon 5,

fraichement peint. En effet, cette différence significative de couleur s'explique par le fait que lors de l'étape de sprayage de cette peinture, nous avons atteint le fond de la bonbonne et la couleur désirée n'était pas du tout la même que les échantillons du jour 0, fait au préalable. La quantité et la répartition des pigments blancs peuvent avoir été modifiés tout au long de l'utilisation de la bonbonne. Ainsi, une fois atteint le fond de la bonbonne, cette répartition inégale des pigments peut avoir provoqué un sprayage beaucoup moins blanc que dès les premières utilisations. Même si une nouvelle bonbonne de la même marque a été rachetée, la couleur n'était tout de même pas aussi éclatante et aussi blanche que celle d'avant et n'a donc pas été utilisée. Cette différence de couleur entre les deux bonbonnes de peintures peut s'expliquer par une différence entre les lots où la composition/proportion peut être légèrement différente. Pour tous les autres échantillons de peinture, la couleur blanche est sensiblement restée la même, mais il est possible d'observer une diminution de la brillance au niveau du revêtement. La couleur de chacune des peintures est moins lustrée et beaucoup plus ternie suite à l'exposition aux radiations solaires. Ces changements de couleur et la diminution de la brillance peuvent s'expliquer par la dégradation, voire la perte du liant causé par le phénomène de photo-oxydation. Cette dégradation du liant laisse donc les pigments plus exposés au rayonnement UV et provoque ces changements physiques pour les revêtements de type polymères (Alonso-Villar *et al.*, 2021). Toutefois, en ayant choisi la couleur blanche comme pigment, le facteur durabilité/résistance de la peinture se voyait augmenter comparativement aux pigments plus rouge orangé qui sont connus pour être moins durables et moins résistants aux rayonnements UV (Alonso-Villar *et al.*, 2021). C'est donc possiblement pour cette raison que certaines peintures de l'étude ne présentent très peu voire aucun changement de couleur observable à l'œil et simplement une perte de brillance.

3.1.2 Fissures et craquements

Malgré que peu d'échantillons de peintures ont présenté un changement de couleur, des craquements, des fissures et même des détachements de fragments de peintures ont été observés chez presque tous les échantillons. Cette dégradation s'est accélérée suite à l'exposition de forte pluie ou lorsque plusieurs journées consécutives de pluie ont été rapportées. Le phénomène d'eau combiné à la dégradation par photo-oxydation a influencé grandement la dégradation physique des échantillons et ainsi accentué leur délamination. Après, 3 mois d'exposition, tous les échantillons de peintures présentaient une fissuration et/ou un craquement à la surface. Pour certaine, plus aucune peinture n'était présente sur la lame de verre. La délamination du revêtement peut s'expliquer entre autres par la perte de résistance des peintures suite à une exposition prolongée aux rayons UV, mais aussi combinée au phénomène

d'hydrolyse causée par les pluies et l'humidité de la saison. En effet, la molécule d'eau H₂O, par sa polarité élevée, est alors capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires présents dans le revêtement polymère (peintures). L'une des principales conséquences de cette absorption d'eau est le gonflement du revêtement (Malajati, 2009). Ainsi, ces divers phénomènes de dégradation provoquant ces gonflements diminuent considérablement l'adhérence avec le substrat ce qui provoque ensuite l'apparition de craquements et de fissurations du revêtement.

L'illustration 3.2 suivante ainsi que le tableau 3.1 suivant présentent un résumé et un suivi de la dégradation physique de chacune des peintures. On peut y constater que l'échantillon de la peinture 1 démontre une délamination plus importante suite à l'exposition aux radiations solaires. Cette même peinture s'est également fissurée et craquée après avoir été exposée à la noirceur complète. Seul cet échantillon de peinture a subi des fissurations et des craquements de ce type après avoir été exposé dans le noir.

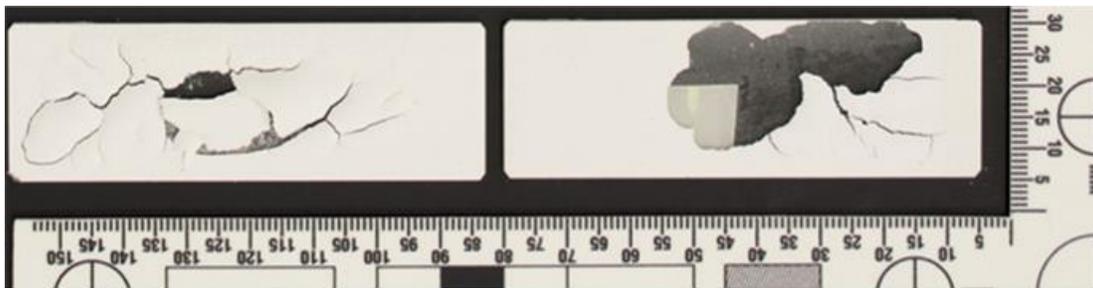


Figure 3.2. Fissuration et craquement (délamination) de l'échantillon de peinture 1, suite à une exposition dans le noir complet et à une exposition aux rayonnements solaires

Tableau 3.1 Observations météorologiques et changements physiques soulevés chez les peintures à l'étude lors de chacune des journées d'analyses

Jour d'analyse	Date	Observations — Particularités
1	30 juin 2020	Peinture 1 commençait déjà à s'écailler. Durant la préparation des échantillons, cette peinture se détachait de la lame après seulement 2h (mauvaise adhérence avec le substrat).
2	3 juillet 2020	Perte de fragments de peinture 1. La majorité de la peinture 1 s'est écaillée dans les jours précédents et s'est détachée. La peinture 5 (ALK), dans l'eau, a gonflé et a commencé à se fissurer.
3	6 juillet 2020	La peinture 7 a commencé à perdre des petits fragments.
4	8 juillet 2020	-
5	10 juillet 2020	Forte pluie cette fin de semaine. Dimanche, il ne restait plus du tout de fragment de peinture 1 et la peinture 7 a perdu beaucoup de fragments aussi. La peinture 5 (ALK) dans l'eau a perdu beaucoup de ses fragments fissurés. La peinture 6 (ACR) dans l'eau, certains de ses fragments se sont détachés.
6	15 juillet 2020	La partie de l'échantillon de peinture 5 (ALK) immergée dans l'eau déjà craquelée s'est détachée complètement du support. Les fragments de peintures flottaient donc dans le contenant d'eau.
16	24 septembre 2020	Peinture 2 (ACR) a perdu beaucoup de ses fragments (craquelés).
17	1 ^{er} octobre 2020	-
18	8 octobre 2020	La peinture 8 (ACR) immergée dans l'eau a complètement perdu son adhérence au verre. La « galette de peinture » se détache complètement de la lame de verre.
19	15 octobre 2020	-

3.2 Aspect chimique de la dégradation

Le phénomène de photo-oxydation s'initiant en surface dans les revêtements polymères est la principale conséquence de la dégradation commune à toutes les peintures. Bien évidemment, cette dégradation a été démontrée visuellement, mais certains changements peuvent aussi être soulevés dans la nature chimique des revêtements de chacun des échantillons. Comme démontré dans plusieurs articles scientifiques, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge est l'une des techniques fréquemment utilisées pour soulever les changements apparaissant chimiquement pour l'analyse du phénomène de vieillissement de tous types de peintures. Les spectres et les analyses graphiques suivants démontreront ce que le phénomène de photo-oxydation peut provoquer chimiquement chez les revêtements de peintures de type aérosols.

3.2.1 Spectres infrarouges suite à la dégradation

Tout d'abord, avec l'analyse spectrale de chacun des échantillons en fonction de la radiation solaire cumulée, il est possible de cibler les pics/bandes ayant subi des changements majeurs dans leur intensité. Il est aussi possible de soulever si certains pics/bandes sont apparus ou disparus suite à une exposition prolongée aux radiations solaires. De ce fait, les spectres infrarouges d'une peinture acrylique et d'une peinture alkyde seront présentés. Tous les répliques du jour 0 (peintures fraîchement peintes) sont comparés aux répliques du jour 19 (peintures ayant subi 114 jours = 4 mois d'exposition). Il est à noter que les spectres suivants ont subi un prétraitement par Variable Normale Standard (SNV) afin de normaliser la ligne de base de chacun d'eux et permettre une meilleure analyse comparative. Les mêmes analyses comparatives de spectres des autres peintures à l'étude sont présentées en annexe C de ce rapport.

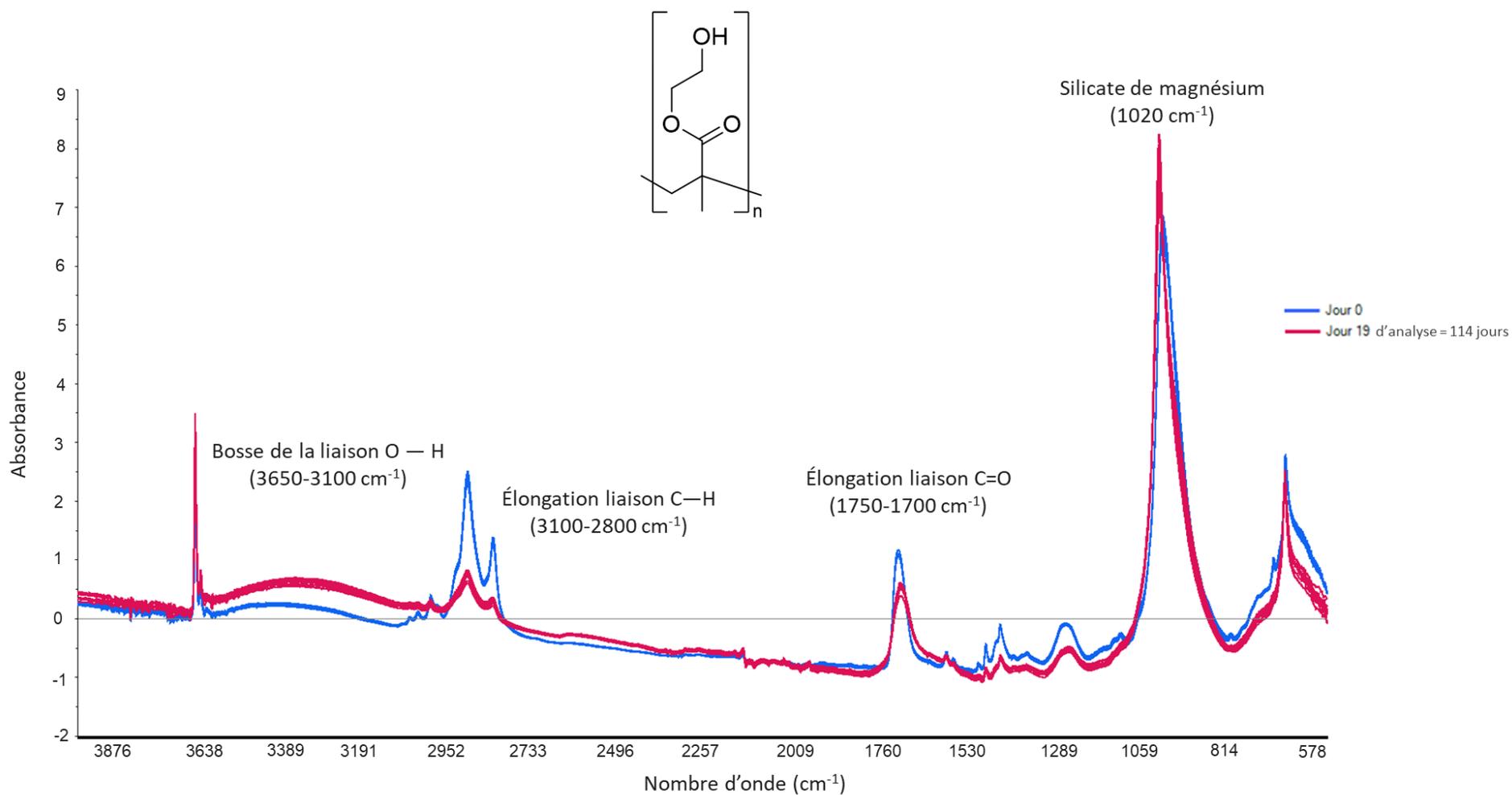


Figure 3.3 Comparaisons des spectres infrarouges prétraités SNV des analyses du jour 0 vs jour 19 des répliques d'une peinture acrylique avec additifs

Les spectres infrarouges ci-dessus présentent les répliques d'une peinture acrylique avec additifs de silicate de magnésium et sulfate de baryum fraîchement peint (jour 0) en comparaison avec les répliques des échantillons ayant subi 114 jours d'exposition aux rayonnements du soleil. Il est possible d'établir qu'il s'agit principalement de 1) la bande caractéristique de la bosse OH, 2) la bande de l'élongation de la liaison C—H, 3) celle de l'élongation C=O et 4) la bande caractéristique des silicates l'un des additifs étant présents, qui subissent les majeures variations dans leurs intensités une fois avoir subi une exposition prolongée aux rayons du soleil.

Ainsi, de manière visuelle, on peut constater que la bande caractéristique de la bosse OH, COOH et NH entre 3650-3100 cm^{-1} a subi une augmentation dans son intensité suite à l'exposition prolongée aux rayons du soleil. La bande caractéristique de l'élongation de la liaison C—H entre 3100-2800 cm^{-1} , quant à elle, a subi une diminution significative dans son intensité de même que la bande entre 1750-1700 cm^{-1} caractéristique à l'élongation C=O. Le grand pic situé autour de 1020 cm^{-1} caractéristique de l'additif de silicate de magnésium présente, de son côté, une légère augmentation de son intensité. Toutefois, ce pic augmente en intensité principalement par le fait que les autres constituants diminuent en proportion. L'analyse et la comparaison des intensités des pics peuvent être évaluées visuellement dans toutes les analyses spectrales par le fait que tous les spectres ont subi un prétraitement SNV. Ce prétraitement normalise par rapport à la moyenne et l'écart-type (centrer-réduire) de chacun des spectres et donc amène tous les spectres plus ou moins à la même échelle. Il est possible de remarquer également que certains pics/bandes présentent des absorbances un peu plus hautes relativement aux autres pics. Pour ces raisons, il est préférable de considérer les différences d'intensité relatives des pics entre eux, plutôt que de prendre des valeurs max en absolu.

La partie dite « empreinte » des spectres n'a subi aucune modification quant à la présence des pics étant déjà présents au jour 0, mais aussi dans l'intensité de ceux-ci. Aucune bande/pic n'a alors disparu complètement suite à l'exposition aux radiations solaires. De plus, aucune nouvelle bande/pic n'est apparue. Ce qui signifie que certaines liaisons peuvent avoir été rompues par certains processus chimiques, mais aucune nouvelle liaison s'est créée qui n'était pas présent préalablement dans les molécules des résines de type acrylique. Les principales modifications visibles sur les spectres concernent des augmentations des proportions de liaisons OH conjointement à une diminution des liaisons CH. Ces différences marquées peuvent être expliquées par le mécanisme de photo-oxydation présenté en pages 11 et 12.

La figure suivante présente les spectres infrarouges des répliques non dégradés (jour 0) en comparaison avec les répliques des échantillons dégradés (114 jours consécutifs d'exposition) d'une peinture de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium.

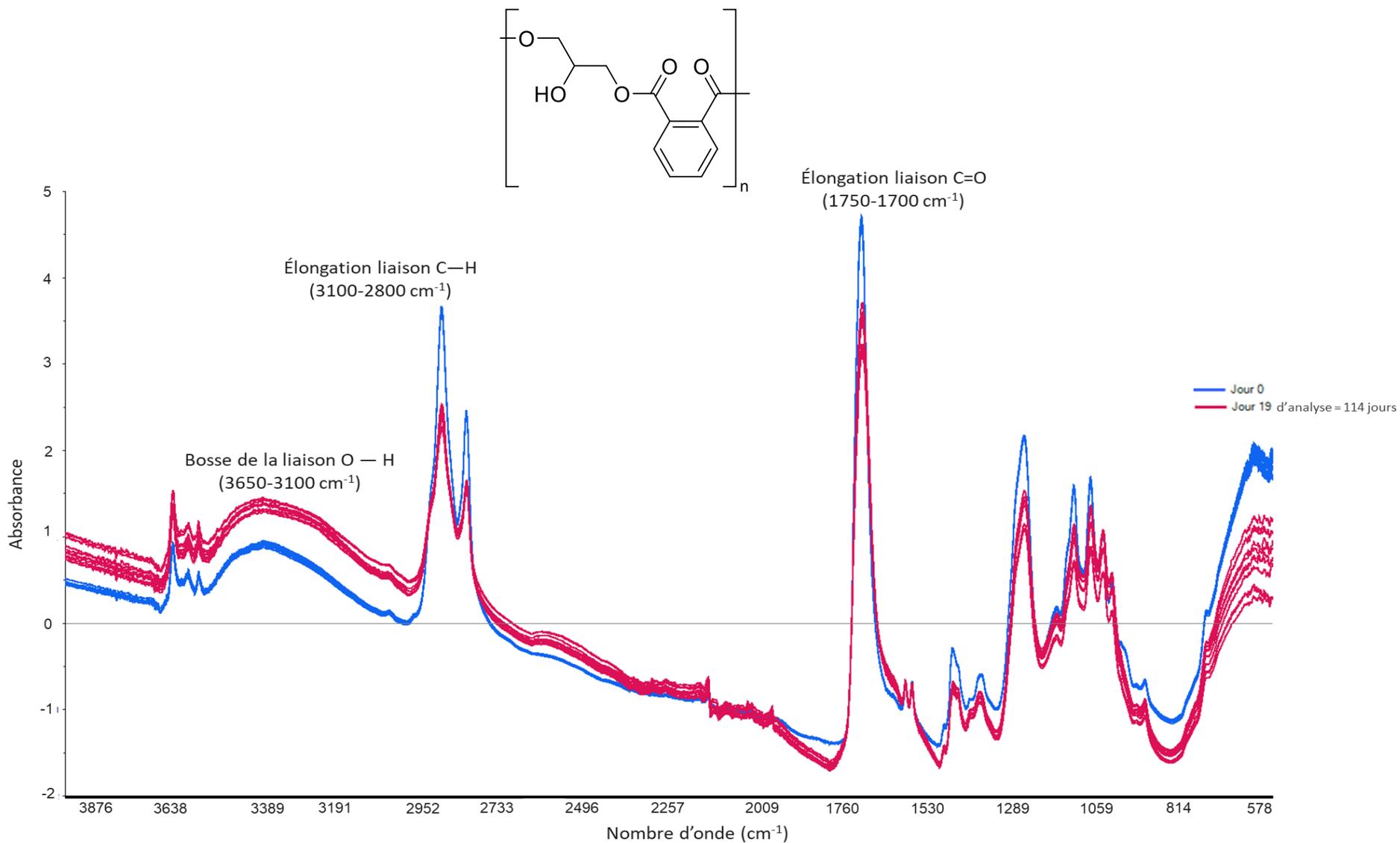


Figure 3.4 Comparaisons des spectres infrarouges prétraités SNV des analyses du jour 0 vs jour 19 des répliques d'une peinture alkyde

L'illustration 3.4 démontrant les spectres infrarouges des répliques fraîchement peint (Jour 0) en comparaison avec les répliques dégradés (Jour 114) de la résine alkyde, présente les mêmes observations quant aux changements d'intensités des bandes caractéristiques que ceux ayant été soulevés pour la résine acrylique.

On peut y observer que la bande caractéristique de la bosse OH entre $3650-3100\text{ cm}^{-1}$ a subi aussi une augmentation dans son intensité suite à l'exposition prolongée aux rayons du soleil. La bande caractéristique de l'élongation de la liaison C—H entre $3100-2800\text{ cm}^{-1}$, quant à elle, a subi une diminution significative dans son intensité de même que la bande entre $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ caractéristique à l'élongation C=O. Le grand pic situé autour de 1020 cm^{-1} caractéristique de l'additif de silicate n'est toutefois pas aussi intense et présent que dans les spectres de la résine acrylique. Sa présence se camoufle au travers d'autres pics caractéristiques de l'alkyde et devient donc difficile à évaluer visuellement l'évolution de son intensité.

La partie dite « empreinte » des spectres de la résine alkyde n'a subi, une fois de plus, aucune modification quant à la présence/absence des pics, mais aussi dans l'intensité de ceux-ci. Aucune bande/pic n'a fait l'objet d'une nouvelle apparition ou disparition complète suite à l'exposition aux radiations solaires. On peut conclure que possiblement certaines liaisons peuvent avoir été rompues par certains processus chimiques, mais aucune nouvelle liaison ne s'est créé suite au processus de photo-oxydation qui n'était pas présent préalablement dans les molécules des résines de type acrylique ou alkyde. Les principales modifications visibles sur les spectres concernent, une fois de plus, des augmentations des proportions de liaisons OH conjointement à une diminution des liaisons CH. Ces différences marquées peuvent être expliquées par le mécanisme de photo-oxydation présenté en pages 11 et 12.

En résumé, par les illustrations des spectres précédents, il est possible d'établir qu'il s'agit principalement de la bande caractéristique de la bosse OH alcool, de la bande de l'élongation des liaisons C—H aliphatiques et aromatiques, celle de l'élongation C=O de l'ester et la bande Si-O caractéristique des silicates, lorsque des additifs sont présents, qui subissent les majeures variations dans leur intensité suite à l'exposition aux rayons du soleil. Ces observations sont attribuables autant pour la résine acrylique que pour la résine alkyde à l'exception de la bande caractéristique des silicates qui est moins visible dans les spectres de la résine alkyde.

En considérant les régions et les bandes présentées ci-dessus, il a été démontré que les observations effectuées dans les spectres infrarouges de chacune des peintures à l'étude correspondent à celles soulevées dans certaines publications scientifiques telles que celle de Pintus et ses collègues publié en 2016 (Pintus *et al.*, 2016). De ce fait, il est possible de décrire, en partie, les changements apportés

chimiquement par la dégradation UV des résines acryliques et alkydes étudiées par un ou plusieurs des 4 mécanismes suivants :

Élongation de la bosse O–H (alcool) et N–H (amine) (3650-3100 cm⁻¹) :

Une augmentation et un élargissement de cette région infrarouge ont été observés progressivement dans le temps pour tous les échantillons de type acrylique et alkyde. Plus les échantillons étaient exposés aux radiations solaires et subissaient le phénomène de photo-oxydation, plus l'absorption de cette bosse OH augmentait au fil des jours d'analyses. L'augmentation et l'élargissement de cette bande peut possiblement s'expliquer par la formation de nouveaux groupes alcools par l'intermédiaire des réactions de type β-scissions ou des réactions de type Norrish² I (Feldman, 2002; Pintus *et al.*, 2016). Tel que précédemment présenté à la réaction de la page 11, ces deux types de réactions forment des radicaux qui peuvent réagir avec l'oxygène pour former ces nouveaux OH de peroxydes lors de la dégradation par photo-oxydation. Les peroxydes peuvent aussi se décomposer en alcools par la suite (Jakubowski, 2021; Vallabh Minikel, 2015).

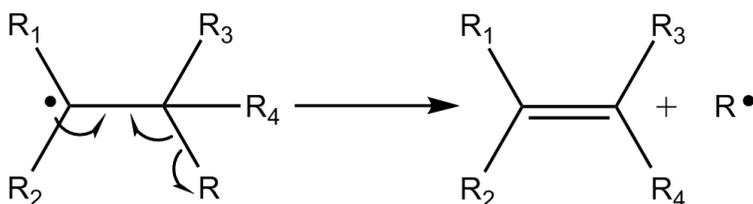


Figure 3.5 Mécanisme de la réaction β-scission qui peut se produire lors de la dégradation par photo-oxydation des peintures

² Un des contributeurs majeurs à la photodégradation des polymères est la photolyse des cétones, qui se déroule à travers deux réactions majeures appelées Norrish I (génération de radicaux libres et pas de clivage de chaîne) et Norrish II (chaîne clivage), comme indiqué ci-dessous. Les cétones sont introduites sur les squelettes des polymères par photo-oxydation. Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, ces groupes cétones absorbent les photons d'énergie appropriée, rompent les liaisons carbone-carbone et scindent le squelette du polymère.

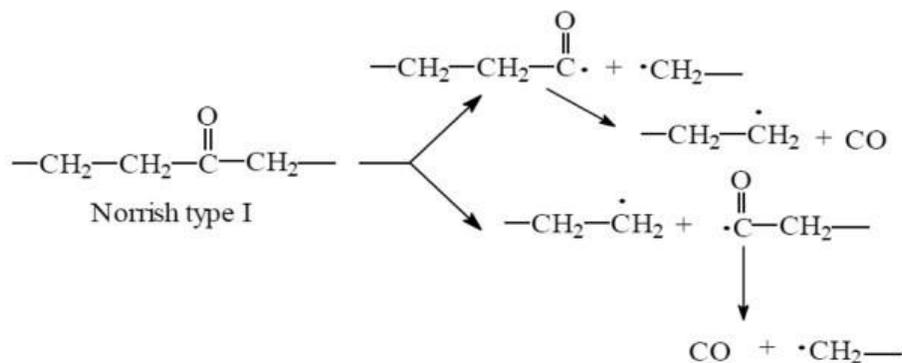


Figure 3.6 Schéma de réaction de type Norrish I qui peut se produire lors de la photo-oxydation des revêtements de peintures. Tirée de : (Yousif et Haddad, 2013)

Selon Guerguer et ses collègues (2021), les changements dans cette région infrarouge peuvent être interprétés comme une dépolymérisation partielle de la structure de la matrice organique. Étant donné que la réticulation de la peinture est constituée de liaisons éther avec la résine de type alkyde, la formation supplémentaire des amino et/ou des groupements fonctionnels hydroxyles suggérerait que les réactions de dégradation se produisent donc au niveau de la réticulation. Cela pourrait possiblement s'expliquer par le mécanisme de dégradation proposé qui consiste en une réaction d'hydrolyse des liaisons éther pour former des groupements hydroxyles terminaux sur la résine alkyde (Guerguer *et al.*, 2021).

Élongation C–H aliphatiques et aromatiques (3100-2800 cm^{-1}) :

Selon la théorie élaborée par Adamsons avec l'utilisation du calcul de l'index de photo-oxydation, la bande relative à l'élongation des liaisons C–H permet d'estimer le degré de dégradation des échantillons (Adamsons, K., 2000). La valeur [CH] incluant l'enveloppe méthylénique (zones de pic), se voit diminuer avec l'exposition à la lumière du soleil. Ainsi, c'est plutôt une diminution progressive de l'absorption dans l'élongation asymétrique et symétrique (C–H)CH₂ ou de l'élongation =C–H du cycle aromatique chez les peintures alkyde qui a été observée. Cette diminution progressive peut être due aux réactions de type Norrish I et II ou en raison de l'oxydation des doubles liaisons. Les réactions de type Norrish I et II forment des doubles liaisons qui sont très réactives. L'intensité de la bande se voit d'abord augmenter dû aux réactions de Norrish, suivi ensuite d'une diminution suite au processus de photo-oxydation de la peinture. En effet, les réactions de type Norrish I et II ajoutent des faiblesses à la chaîne de la résine qui les rend plus susceptibles aux réactions d'oxydation. La diminution considérable dans l'intensité de la bande C-H entre 3100-2800 cm^{-1} est principalement dû aux réactions d'oxydation. Du côté des recherches de Guerguer *et al.*, ils affirment une fois de plus que les groupes méthylènes du liant des peintures étaient susceptibles

de diminuer, en raison de l'oxydation des doubles liaisons. Cette oxydation se manifeste donc par une diminution progressive de l'absorption dans l'étirement CH₂ asymétrique et symétrique (C – H) dans cette région due aux réactions de scission de la chaîne principale qui conduisent à la formation d'espèces volatiles (Alonso-Villar *et al.*, 2021; Guerguer *et al.*, 2021; Ortiz-Herrero *et al.*, 2020; Ortiz-Herrero *et al.*, 2019).



Figure 3.7 Schéma de réaction de type Norrish II qui peut se produire lors de la photo-oxydation des revêtements de peintures. Tirée de : (Yousif et Haddad, 2013)

Élongation C=O de l'ester (1750-1700 cm⁻¹) :

Les spectres IR des liants acryliques et alkydes vieillis aux UV par rapport aux spectres IR des échantillons non vieillis sont caractérisés par une légère réduction progressive de l'absorption du groupe carbonyle autour de 1750-1700 cm⁻¹, qui peut être liée à la perte d'un groupe ester. Le fait que cette diminution d'intensité ne soit que très peu prononcée peut probablement être dû à la formation de certains nouveaux produits carboxyliques absorbant dans la même région et formés par réaction du macro-radical secondaire avec l'oxygène qui vient compenser la perte des groupements ester (Pintus *et al.*, 2016).

Élongation C=C du cycle aromatique et C=C non-aromatique (1650-1450 cm⁻¹) :

Les deux pics caractéristiques fins à 1600 et 1580 cm⁻¹ de l'étirement C=C aromatique présent dans l'alkyde n'ont montré aucun changement significatif après vieillissement aux UV (Pintus *et al.*, 2016). L'évolution de l'intensité de ces deux pics est toutefois relativement camouflée par l'intense pic voisin attribué à l'élongation C=O. D'ailleurs, il n'était pas attendu d'observer des modifications majeures chez les liaisons C=C en raison de la stabilité du noyau aromatique. Les C=C non-aromatiques, quant à eux, ont présenté une augmentation dans l'intensité de leur bande due aux réactions de type Norrish, suivi d'une diminution qui est observable sur les spectres finaux suite au processus de photo-oxydation.

3.2.2 Calcul de l'index de photo-oxydation

Comme Andamsons l'a mentionné dans son article, l'observation et l'évaluation de la tendance du phénomène de photo-oxydation et du processus de dégradation peuvent être réalisées au moyen d'une

analyse graphique de l'index de photo-oxydation POI (préalablement calculé au moyen de l'équation 1 en fonction de la radiation solaire cumulée (Adamsons, K., 2000).

$$\text{(Équation 1) : } POI = \frac{[OH, NH, COOH]}{[CH]}$$

où la valeur [OH, NH, COOH] inclut l'aire de l'enveloppe d'hydroxy, d'amine et d'acide carboxylique (zones de pic) dans la plage de 3700-3100 cm^{-1} . La valeur [CH] inclut l'enveloppe méthylène (zones de pic) dans la plage de 3100-2800 cm^{-1} .

La dégradation des peintures ne peut pas être exprimée selon une échelle temporelle en jours, la radiation solaire reçue étant directement dépendante des conditions météorologiques (nuageux, pluvieux, grand soleil, etc.). Ainsi il est préférable de représenter la dégradation selon une radiation solaire cumulée ($\text{kJ}/\text{m}^2/24\text{h}$) qui peut être obtenue à partir des données de radiation solaire fournies par divers sites web.

Ainsi, en ayant les valeurs d'index de photo-oxydation calculé et la radiation solaire, il est possible d'exprimer graphiquement la tendance et d'évaluer l'évolution du phénomène de dégradation causé par le processus de photo-oxydation de chaque type de peinture. Seuls les résultats de la peinture 6 (acrylique sans additif), de la peinture 5 (alkyde sans additif), de la peinture 2 (acrylique avec additif de sulfate de baryum (BaSO_4) et silicate de magnésium (MgSiO_3)) ainsi que la peinture 9 (alkyde avec additif de silicate d'aluminium (Al_2SiO_5)) sont présentés à la figure 3.8 ci-dessous. Les autres peintures ayant les mêmes résines et additifs présentent des tendances très similaires et sont donc présentées en annexe D afin d'alléger l'analyse.

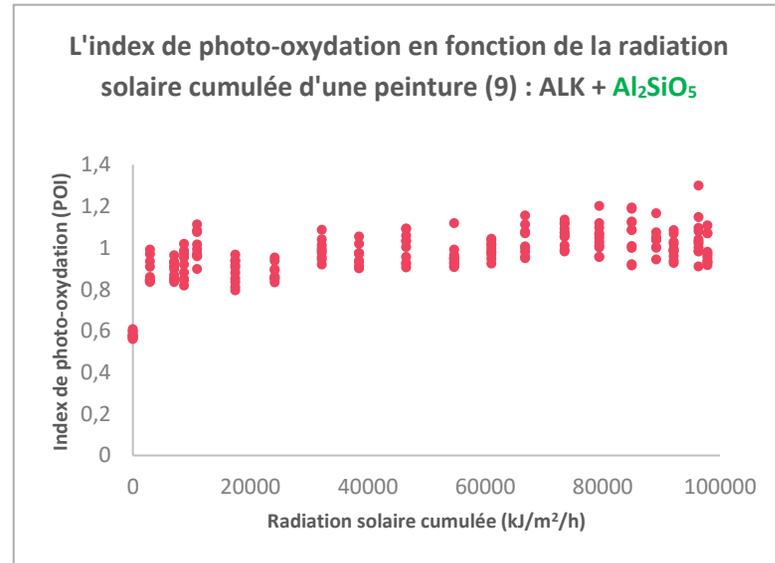
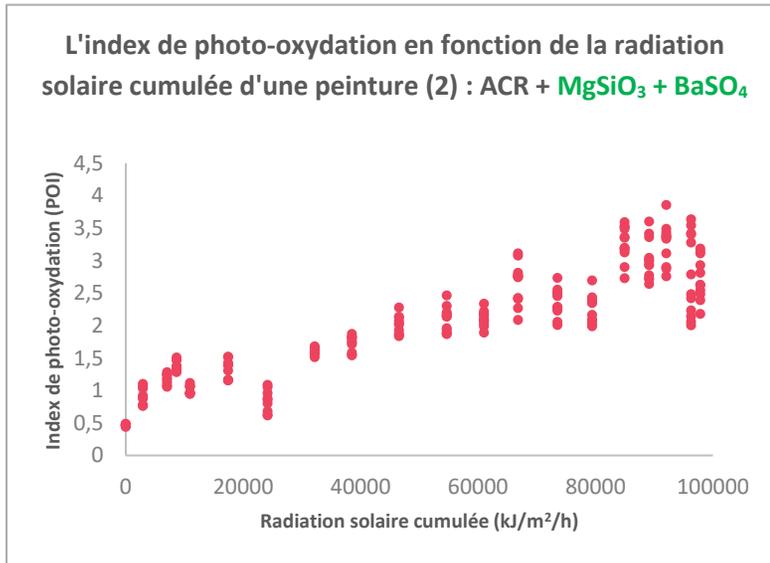
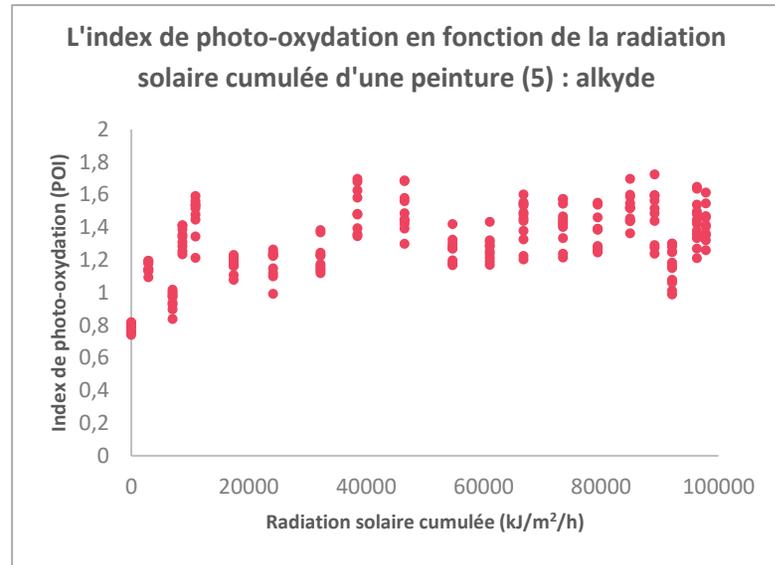
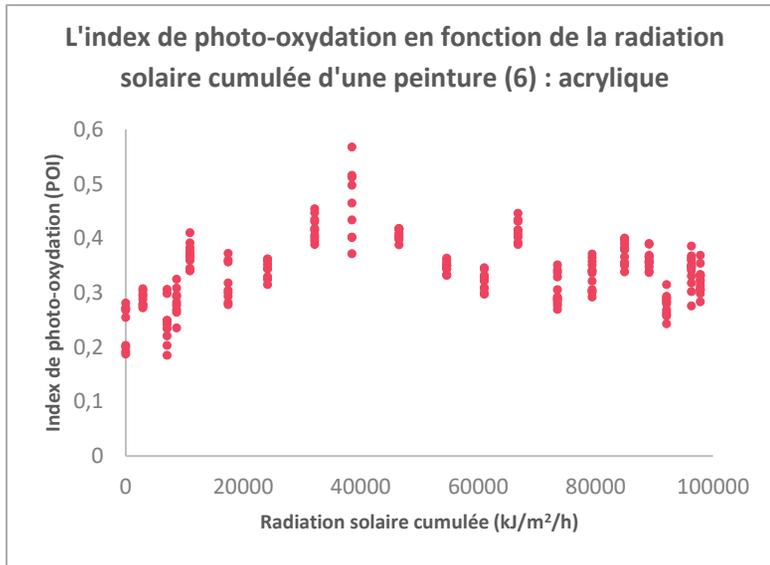


Figure 3.8 Tendence de la dégradation des peintures en aérosol 2,5,6, et 9 au moyen de l'index de photo-oxydation (POI) et de la radiation solaire cumulée

Les graphiques de l'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée (figure 3.8) démontrent qu'il existe de relativement grandes variations entre les répliques eux-mêmes, et entre les jours d'analyse, mais que la tendance générale est tout de même une droite positive et progressive, où la dégradation augmentait en fonction de la radiation solaire cumulée jusqu'à atteindre un possible plateau pour les dernières journées d'analyse. Les échantillons ayant une composition sans additif, soit avec la résine acrylique ou alkyde seulement, démontrent des variations plus importantes que les échantillons avec additifs (silicate de magnésium, sulfate de baryum, silicate d'aluminium, ou carbonate de calcium). Les échantillons ayant des additifs démontrent de moins grandes variations dans les valeurs d'index de photo-oxydation et une tendance linéaire plus claire semble à vouloir se dessiner. Par exemple, pour les peintures de type acrylique avec silicate de magnésium et sulfate de baryum (peintures 1,2) et celle ayant du carbonate de calcium comme additifs en plus (peinture 7), les valeurs de POI présentent une droite de pente positive et progressive avec moins de variations présentes entre les jours d'analyses. L'observation de variations moins importantes entre les différents jours d'analyse lors de la dégradation peut possiblement s'expliquer par la présence du silicate de magnésium, connu sous le nom de talc. Le talc est l'un des additifs parfaits pour l'industrie des peintures et des revêtements puisqu'il améliore la souplesse et la durabilité de la peinture (Muehlethaler, C. et Massonnet, 2022). Pour les peintures de type alkyde avec silicate d'aluminium (peintures 3 et 9), la tendance de la dégradation semble être plus intense dans les premiers jours/semaines d'exposition et tend à vouloir se stabiliser par la suite. L'observation de cette stabilisation pourrait s'expliquer par le fait que ce type de peinture est moins susceptible de subir une dégradation continue et constante et serait possiblement un peu plus résistante aux différents phénomènes de dégradation et vieillissement. Dans les faits, l'utilisation du silicate d'aluminium (mica) comme additif permet le renforcement du revêtement en formant une barrière contre l'humidité pouvant être présente. Cette barrière de renforcement aide donc à minimiser la formation de fissures et la délamination de la peinture (Muehlethaler, C. et Massonnet, 2022). Ce fait peut également être soulevé par l'analyse physique des échantillons ayant été exposés en extérieur et ayant subi le processus de dégradation par photo-oxydation. Les peintures de type alkyde avec silicate de magnésium ne présentaient que très peu, voire presque aucune fissure et délamination du revêtement.

Comme l'avait mentionné Adamsons (Adamsons, K., 2000), la zone spectrale entre $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ comprenant ainsi les groupes hydroxy, amines et les enveloppes d'acide carboxylique, et l'enveloppe entre $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ comprenant les groupes méthylènes étaient particulièrement intéressantes pour quantifier le degré de dégradation des peintures et l'accumulation de leurs produits oxydés. Le rapport de

ces deux enveloppes se voyait donc augmenter avec l'exposition aux radiations solaires tel qu'attendu, mais peut également être variable sur des périodes de quelques jours. Notre hypothèse à ces diminutions soudaines du POI était liée à l'accumulation d'eau dans le revêtement à la suite de périodes de fortes pluies. Différents tests ont été réalisés et seront présentés dans une section ultérieure. Au final, le POI seul ne permet pas de déterminer qu'une tendance plutôt linéaire existe entre le niveau de dégradation et la radiation solaire reçue pour tous les types de peintures en aérosols. On peut toutefois ressortir comme analyse que le phénomène de photo-oxydation est un phénomène très dynamique qui peut être relativement difficile à évaluer de façon exhaustive. Plusieurs facteurs viennent à influencer cet indice de photo-oxydation et rendent difficile l'établissement d'une relation mathématique entre la dégradation due au rayonnement solaire et cette radiation solaire cumulée reçue chez les différents échantillons de peinture par une simple méthode statistique univariée.

Étant donné qu'il est difficile de comprendre le phénomène de photo-oxydation sur les peintures de types aérosols par l'index de photo-oxydation, l'utilisation de méthodes statistiques multivariées a été mise de l'avant. Plusieurs articles tel que mentionné dans la partie « Revue de la littérature » ont soulevé que les méthodes statistiques multivariées peuvent s'avérer très intéressantes pour établir certaines observations dans l'étude de la dégradation de revêtements polymères (González-Cabrera *et al.*, 2021; Hayes *et al.*, 2014; Jost *et al.*, 2016; Muehlethaler, Cyril, 2015; Muehlethaler, Cyril, Massonnet et Esseiva, 2014; Ortiz-Herrero *et al.*, 2020; Ortiz-Herrero *et al.*, 2019; Sauzier *et al.*, 2013; van der Pal *et al.*, 2016). Les analyses statistiques multivariées et leurs conclusions seront alors traitées en profondeur dans le chapitre 4 suivant.

3.2.3 Effet de l'eau sur le processus de dégradation chimique

Durant l'étude préliminaire de 2019 et celle de 2020, il a été possible de démontrer que l'eau pouvait avoir un effet nocif sur la conservation des peintures et accélérer considérablement le processus de vieillissement et de dégradation des revêtements. Nous avons observé que les tendances de la figure 3.8 n'ont pas une tendance linéaire régulière, mais fonctionnent par « bosses » de dégradation. Une hypothèse que nous avons voulu vérifier était donc que ces bosses suivaient des épisodes de pluies intenses. Physiquement, l'effet de l'eau provoque un gonflement des revêtements de peintures et entraîne des fissures allant jusqu'à la délamination de fragments de peintures. La présence d'eau dans les revêtements de peinture rend du coup l'analyse chimique du phénomène de vieillissement au moyen de la spectroscopie infrarouge beaucoup plus complexe, étant donné que les analyses spectrales se concentrent en partie sur l'évolution de l'intensité de la bosse O—H située entre 3650-3100 cm^{-1} . Plus les

échantillons étaient humides et gorgés d'eau suite à des périodes intenses de pluie, plus l'intravariabilité entre les mesures des répliques étaient grandes. L'étude sur les quatre échantillons mis dans les béciers d'eau, parallèlement à l'expérimentation sur l'étude du phénomène de photo-oxydation des peintures, a permis de mettre de l'avant la dégradation physique des échantillons due à la présence accrue d'eau. Ainsi, ces lames peintes ont été immergées durant 64 jours et analysées chimiquement par spectroscopie infrarouge. Une augmentation significative de la bosse O—H due à l'humidité résiduelle a été observée, démontrant que l'effet de l'eau est un facteur important à prendre en compte dans nos calculs du POI et dans l'analyse de la dégradation par le processus de photo-oxydation. Le graphique 3.9 suivant présente ce que l'effet de l'eau peut provoquer chimiquement au niveau de la bande de l'élongation O—H dans l'analyse spectroscopique.

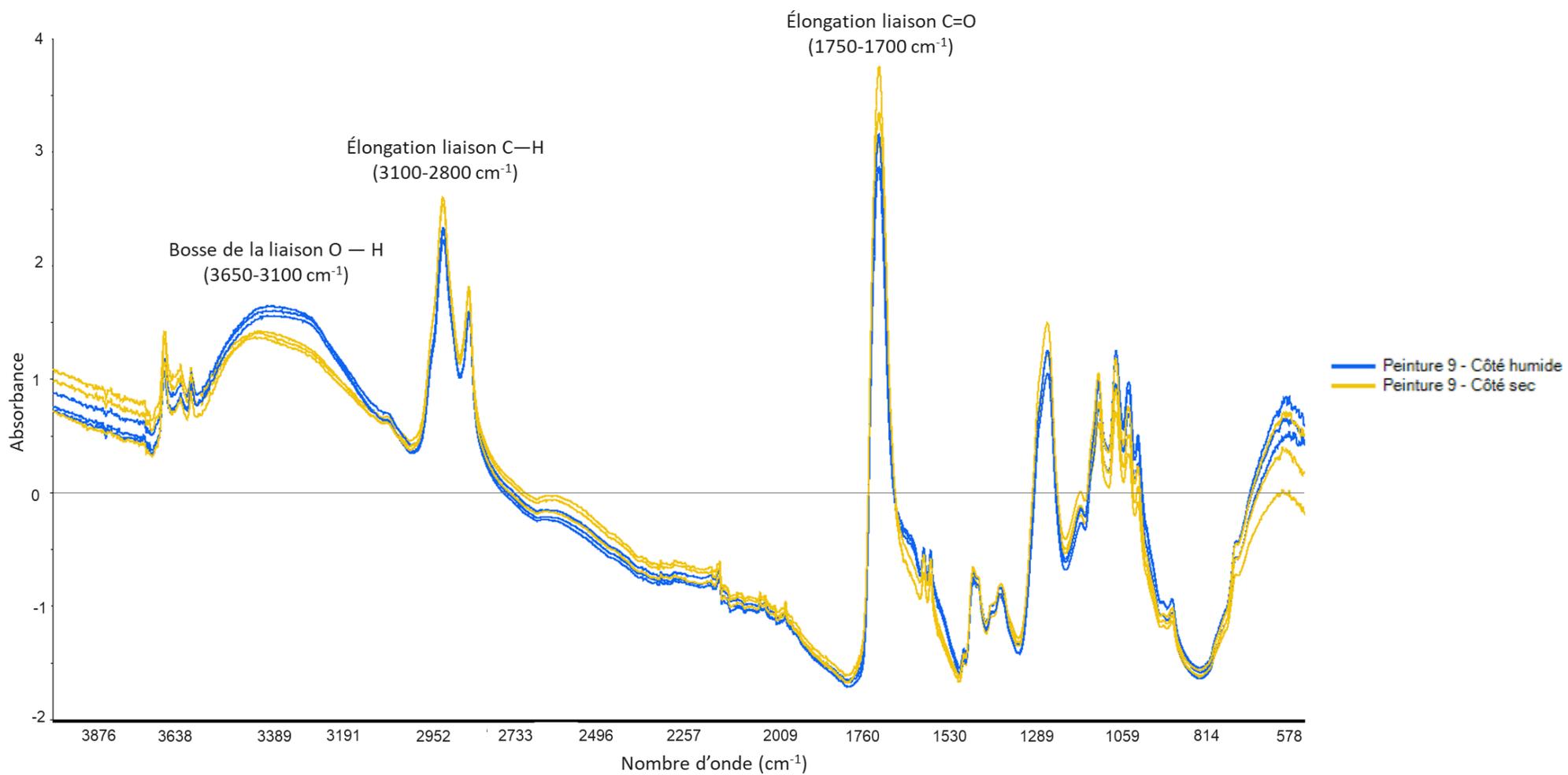


Figure 3.9 Spectres infrarouges de l'échantillon de la peinture 9 (alkyde) ayant été déposé dans le bécber d'eau afin d'étudier l'effet de l'hydrolyse

Nous avons voulu vérifier que cette augmentation de la bosse O-H était toutefois réversible lorsque les peintures « séchaient » et retrouvent un niveau d'humidité ambiant. Ainsi, lors de l'étude réalisée en 2020, le séchage à l'étuve a été effectué avant l'analyse spectroscopique lorsque les échantillons de peintures étaient très humides due à la présence de pluie ou d'humidité. Il a alors été démontré que les effets de l'eau combinés aux effets des rayons ultraviolets accélèrent considérablement le phénomène de vieillissement des peintures et contribuent principalement à leur dégradation physique.

CHAPITRE 4

MÉTHODES STATISTIQUES

Ce chapitre traite des méthodes statistiques multivariées ayant été utilisées pour permettre de mettre en évidence les zones spectrales qui ont subi des modifications ainsi que les produits dégradés qui sont apparus chimiquement chez les peintures en aérosols à l'étude due au phénomène de photo-oxydation. De plus, ces méthodes statistiques multivariées approfondies permettront d'illustrer les tendances et les patrons de dégradation qui peuvent possiblement apparaître chez les différents types de peintures. L'analyse par composantes principales (PCA, principal component analysis) et la régression des moindres carrés (PLS, Partial Least Squares) seront utilisées afin de mettre en lumière l'évolution de cette dégradation.

4.1 Analyse par composantes principales (PCA)

Les statistiques multivariées ont été utilisées pour démontrer le processus de dégradation causée par le phénomène de photo-oxydation chez les peintures de type aérosol en ressortant les pics/bandes caractéristiques responsables des modifications chimiques apparaissant dans les spectres infrarouges des échantillons. De plus, l'utilisation de statistiques multivariées permettra d'éclaircir les tendances et les possibles types de « patrons » de dégradation qui peuvent en ressortir suite aux analyses chimiques. Les résultats des analyses par composantes principales (PCA) permettront de démontrer s'il existe une séparation significative entre les échantillons fraîchement peints et ceux ayant été exposés aux rayonnements solaires sur une période de 4 mois (114 jours). Cela permettra de répondre à la question première qui est : suite à une exposition prolongée aux radiations solaires, les échantillons subissent-ils une dégradation significative ? Si oui, est-il possible de détecter chimiquement cette dégradation ?

Les figures 4.1 à 4.5 ci-dessous présentent d'abord les analyses par composantes principales (PCA) des jours 0 en comparaison avec le dernier jour d'analyse (jour 19 d'analyse = 114 jours consécutifs de dégradation) suite à l'exposition prolongée aux rayons solaires. Ces analyses permettront de voir si une séparation significative se présente entre les échantillons ayant subi et ceux n'ayant pas subi de photo-dégradation. De plus, un graphique des « loadings » accompagnera les analyses par composantes principales, afin de pouvoir mettre en évidence les pics/bandes étant possiblement responsables des modifications et variations chimiques. Ces pics/bandes représentent les zones les plus caractéristiques des

changements apportés par le phénomène de photo-dégradation. Ainsi, les pics/bandes identifiés et qui seront soulevés dans ces graphiques feront ensuite l'objet d'une analyse plus approfondie.

Les analyses par composantes principales accompagnées de leurs graphiques des loadings ci-dessous présentent d'abord les résultats des peintures de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et silicate de magnésium (peintures 1 et 2) suivi d'une peinture de type acrylique avec un additif supplémentaire, soit du carbonate de calcium (peinture 7).

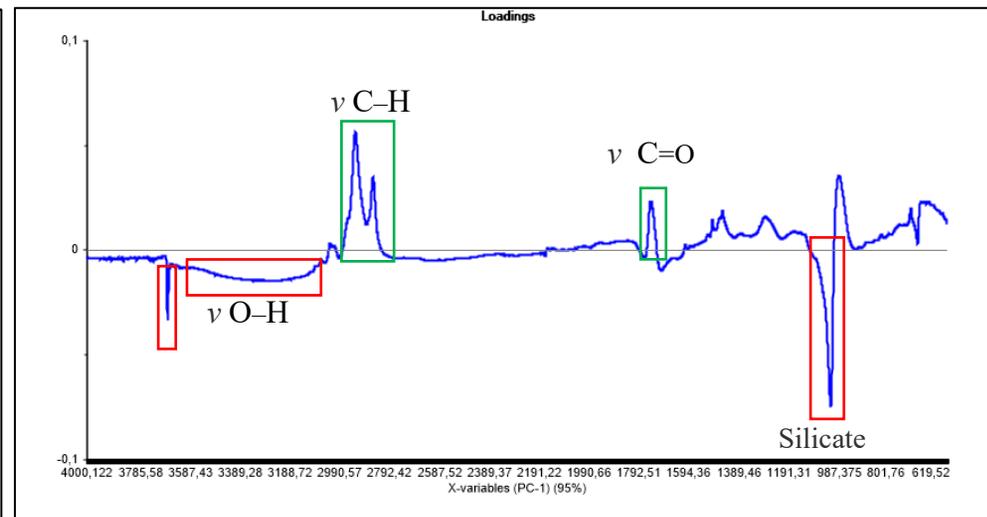
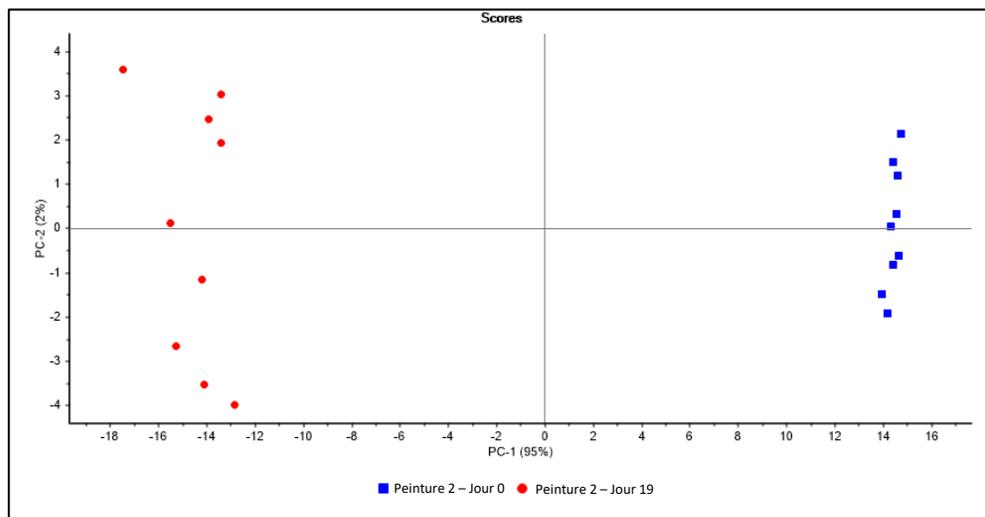
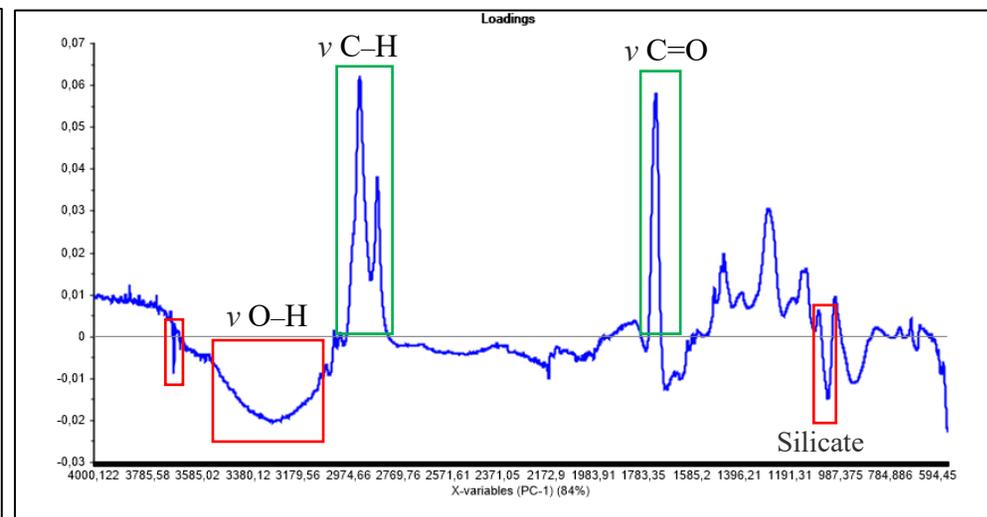
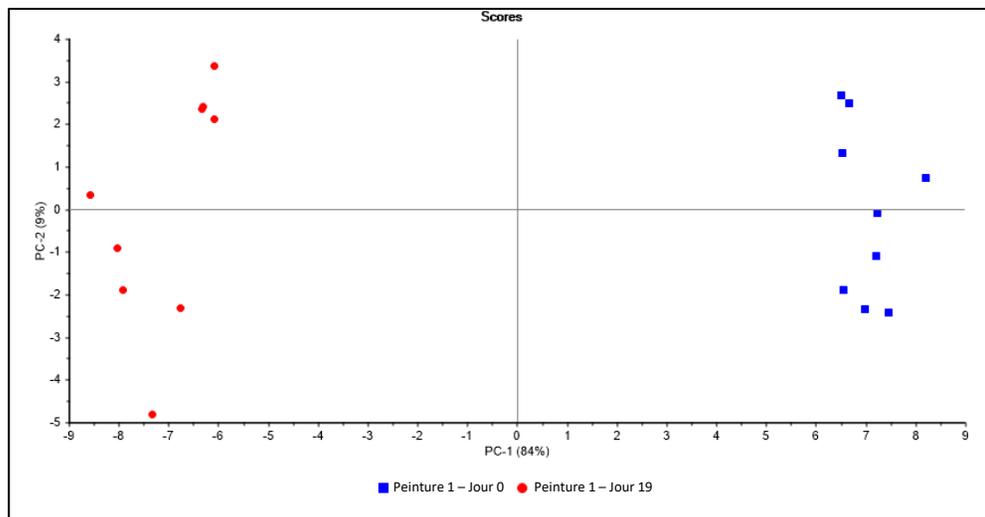


Figure 4.1. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (1,2) de type acrylique avec additif de sulfate de barium et de silicate de magnésium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique

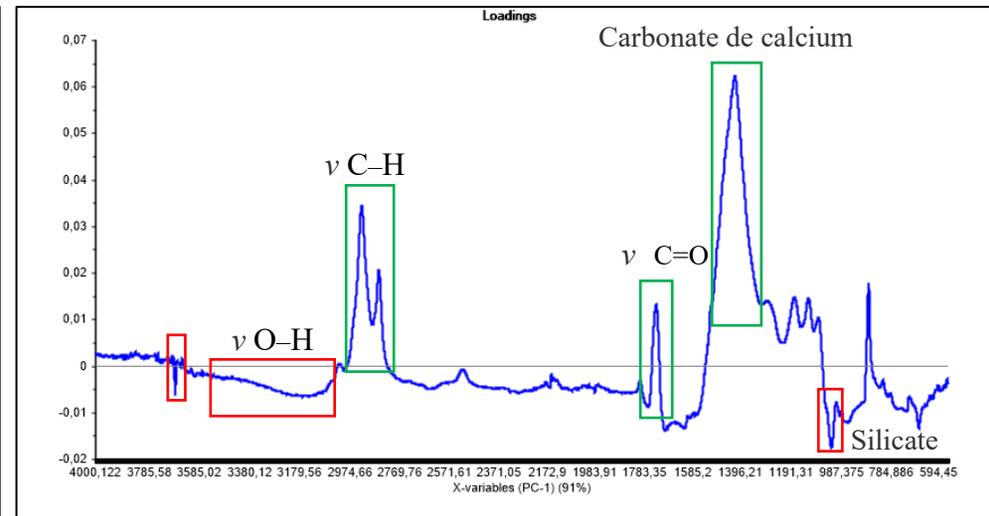
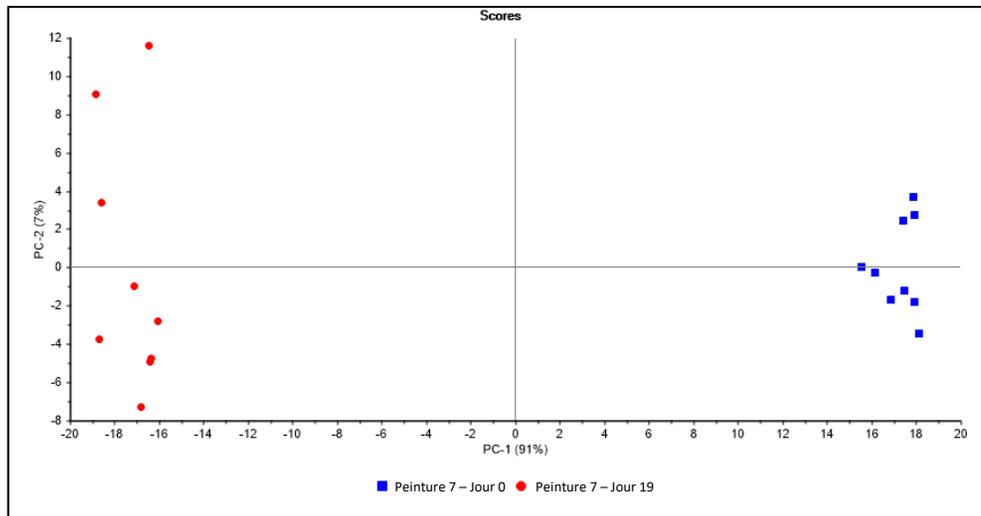


Figure 4.2. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés de la peintures (7) de type acrylique avec additif de sulfate de baryum, de silicate de magnésium et de carbonate de calcium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique

L'analyse, au moyen des composantes principales (PCA) des peintures de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et silicate de magnésium, présente d'abord une séparation significative entre les répliques du jour 0, soit les répliques fraîchement peints et n'ayant subi aucune dégradation, et les répliques ayant été soumis aux rayonnements solaires pendant 4 mois (114 jours). Cette séparation significative démontre qu'il y a eu des modifications chimiques dans les revêtements des échantillons de peintures acryliques et confirme donc qu'une dégradation s'est produite suite à l'exposition prolongée aux radiations solaires. Il est possible de remarquer aussi qu'au travers de chacune des analyses par composantes principales (PCA), la dégradation introduit une variabilité plus importante dans les répliques de peintures dégradées. Les points représentant les répliques du dernier jour d'analyse (points rouges), après 4 mois de dégradation, sont alors plus espacés. Cette variabilité plus importante peut possiblement s'expliquer par le fait que les couches de peinture sont intrinsèquement hétérogènes. Certaines parties du revêtement peuvent présenter une épaisseur et une rugosité de surface variables pouvant influencer la dégradation, cette dernière s'initiant toujours en surface. Un autre effet peut être lié à l'hétérogénéité de distribution, soit la répartition inégale des pigments et des liants (González-Cabrera *et al.*, 2021). La variabilité de ces facteurs sur la totalité de la surface peut donc entraîner des dégradations plus importantes sur certaines parties du revêtement et apporter cette variabilité dans les analyses. Un autre aspect méthodologique peut expliquer la présence de cette variabilité entre les mesures consécutives ayant subi une dégradation par photo-oxydation. Dans les faits, lors des analyses spectroscopiques, les lames de verre étaient directement placées sur la surface, soit directement sur le diamant. La vis du spectromètre venait donc directement aplatir la surface à analyser et provoquer du coup l'écrasement et le mélange des premiers μm de la surface. Étant donné qu'il a été confirmé dans la littérature que le processus de dégradation s'initie en surface, le mélange engendré des premiers μm peut donc influencer l'analyse de la dégradation d'un réplique à l'autre.

Ensuite, l'analyse au moyen des graphiques des « loadings » permet de soulever les bandes/pics responsables de la variabilité qui apparaît entre les échantillons fraîchement peints et ceux ayant été exposés aux rayonnements solaires. Les possibles changements chimiques qui apparaissent dans les spectres infrarouges suite au processus de dégradation naturelle par photo-oxydation se présentent majoritairement par des différences d'intensités dans certains pics et bandes. En observant la première composante (PC1) de chacune des analyses par composantes principales (PCA), tous les répliques associés aux peintures dégradées se situent du côté négatif de la PC1 (axe des abscisses). Ainsi, afin de soulever les pics responsables des changements chimiques et de la variabilité qui apparaissent dans les spectres des

échantillons dégradés, il suffit d'observer tous les pics pointant vers le bas dans le graphique des loadings de la PC1.

En effet, on peut observer dans les trois peintures de type acrylique avec additif de silicate de magnésium et sulfate de baryum, que la bosse entre 3000 et 3600 cm^{-1} (associé à l'élongation O—H) et le pic intense situé autour de 1000 cm^{-1} (représentant possiblement les additifs de silicates) semblent être les plus significatifs des changements apparus chimiquement chez les répliques de peinture ayant subi une dégradation. De plus, il y a le pic fin autour de 3650 cm^{-1} qui peut aussi être soulevé comme pic pouvant être caractéristique des changements chimiques provoqués par la dégradation. Tous ces pics pointant vers le bas selon le graphique des loadings, représentent alors les bandes/pics ayant subi les majeures modifications dans leurs intensités par rapport aux peintures n'ayant subi aucune dégradation. De ce fait, ces pics soulevés sont ceux étant possiblement responsables de la variabilité par une augmentation d'intensité apparaissant dans les spectres suite au processus de photo-oxydation chez les peintures acryliques avec additifs. De même, les peintures non dégradées présentent des pics supérieurs entre 3000-2800 cm^{-1} associés à l'élongation OH et entre 1750-1700 cm^{-1} associés à l'élongation C=O. Ainsi, lorsque l'intensité de la bosse OH, NH, COOH augmente, le pic associé à la liaison C—H ainsi que celui associé au C=O diminuent graduellement et c'est ce qui explique le profil des peintures au jour 19, soit ceux ayant dégradé sur une période de 114 jours. La présence du pic intense autour de 1400 cm^{-1} associé au carbonate de calcium CaCO_3 chez la peinture 7 est également à noter. Selon le graphique des loadings, il y a une grosse diminution de l'intensité du pic à 1400 cm^{-1} sur les peintures dégradées.

La variation d'intensité de ces mêmes pics avait aussi été soulevée lors de l'analyse visuelle des spectres des peintures de type acrylique (section 3.2.1). L'analyse statistique par composantes principales au moyen des loadings soulève donc les mêmes variations spectrales qui permettent la caractérisation chimique du processus de dégradation par photo-oxydation des différents échantillons de peintures.

L'analyse par composantes principales et les graphiques des « loadings » ont aussi été réalisés pour les peintures en aérosols de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium. Ainsi les figures et graphiques suivants présentent les résultats des analyses PCA associés aux peintures de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium (peintures 3 et 9).

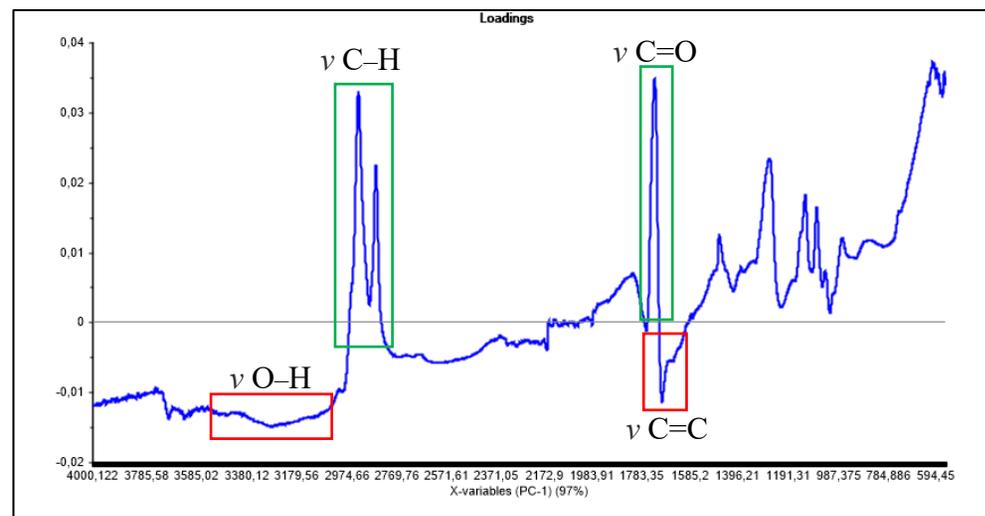
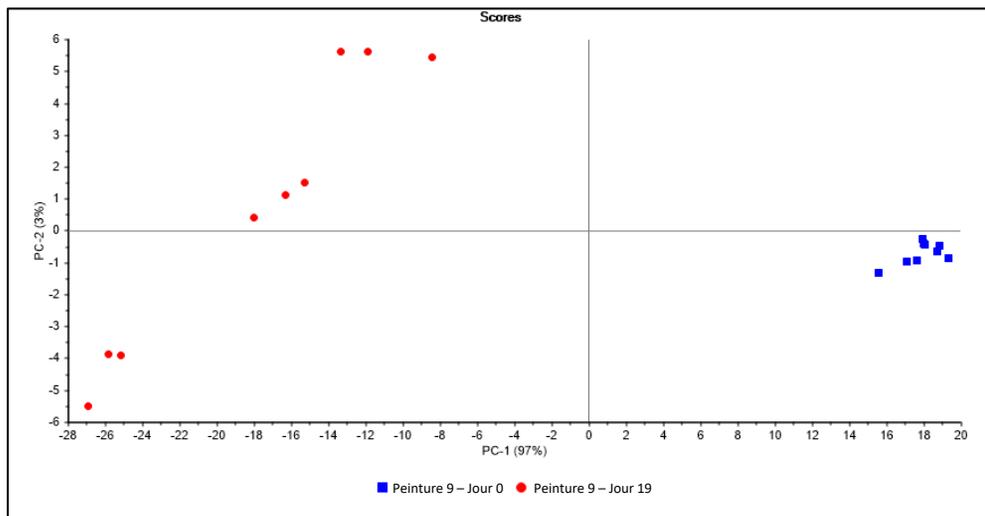
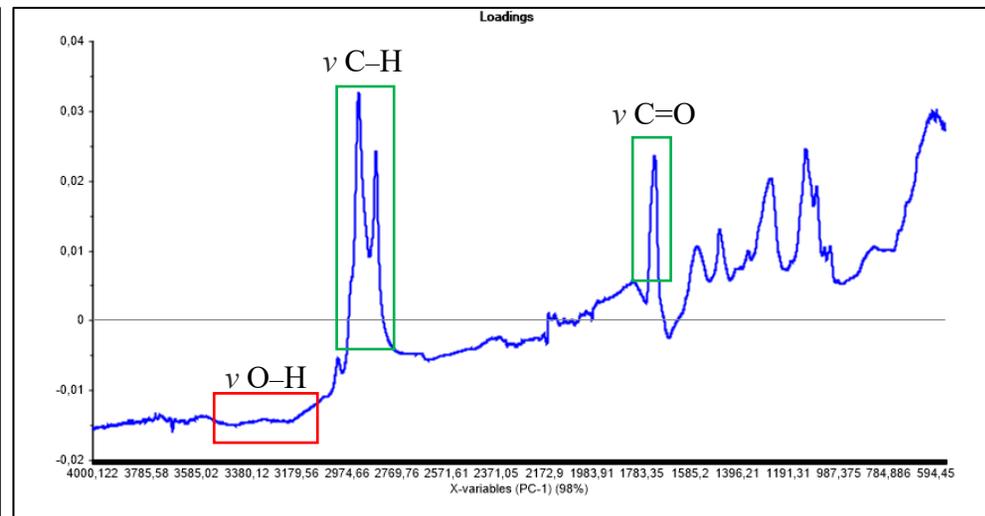
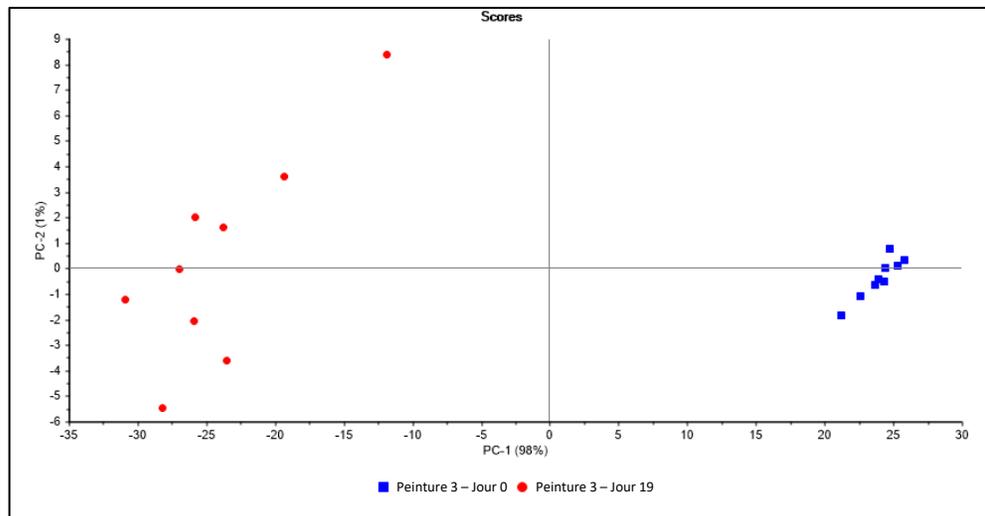


Figure 4.3. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique

D'une part, l'analyse par composantes principales (PCA) démontre une séparation significative entre les répliques du jour 0 et les répliques ayant été soumis au processus de photo-oxydation. D'autre part, tout comme les échantillons de peintures de type acrylique avec additifs, le processus de dégradation introduit une variabilité plus importante chez les répliques des peintures alkydes avec additif ayant été exposé aux rayonnements solaires. Les points représentant les répliques du dernier jour d'analyse (points rouges), après 4 mois de dégradation, sont alors plus espacés. Ce qui signifie que la dégradation peut s'avérer être plus ou moins intense à certains endroits de la surface, selon l'endroit où la mesure est prise et la pression exercée à la surface par le diamant de l'ATR tout comme mentionné précédemment dans l'analyse des peintures acryliques avec additifs. Ainsi, cette séparation significative démontre, une fois de plus, qu'une dégradation chimique des revêtements s'est produite suite à l'exposition prolongée aux radiations solaires. Au moyen des graphiques des « loadings » associés, il est ensuite possible de soulever les zones spécifiques de ces modifications chimiques qui apparaissent dans les spectres chez les échantillons de peintures de type alkyde.

Le pic présentant la plus grande variabilité pour l'une des deux peintures (soit la peinture 9 seulement) de type alkyde avec additif de silicate d'aluminium est celui autour de 1650 cm^{-1} assigné à l'élongation C=C. La bosse entre 3000 et 3600 cm^{-1} assignée à l'élongation O—H est aussi une bande à considérer pour ces deux peintures alkydes (3 et 9), malgré son intensité vers le bas relativement plus faible. Tout comme les peintures de types acryliques, une augmentation et un élargissement progressif de la bande OH a été observé après l'exposition prolongée aux radiations solaires. Les pics pointant vers le haut entre 3000 - 2800 cm^{-1} associé à l'élongation C—H et celui entre 1750 - 1700 cm^{-1} associé à l'élongation C=O sont caractéristiques au profil des peintures fraîches. Ainsi, une diminution de l'intensité de ces pics, accompagnée par une augmentation des pics du bas (OH, C=C dans le cas de la peinture 9) explique le profil des peintures au jour d'analyse 19, soit ayant subi une dégradation de 114 jours consécutifs.

L'analyse par composantes principales et les graphiques des « loadings » seront maintenant présentés pour les peintures acryliques et alkydes « purs »³. De cette façon, il sera possible d'illustrer s'il existe des différences et si la présence de certains additifs influence l'évolution du processus de dégradation des peintures en aérosols et les modifications chimiques qui en résultent. Ainsi les figures et graphiques suivants présentent d'abord les résultats des analyses par composantes principales associés aux peintures

³ « Purs » ne signifie pas nécessairement qu'aucun additif n'est présent, juste qu'ils n'étaient pas majoritaires et visibles au FTIR.

de type alkyde sans additif (peintures 4 et 5) et seront suivis ensuite par ceux des peintures de type acrylique sans additif (peintures 6 et 8).

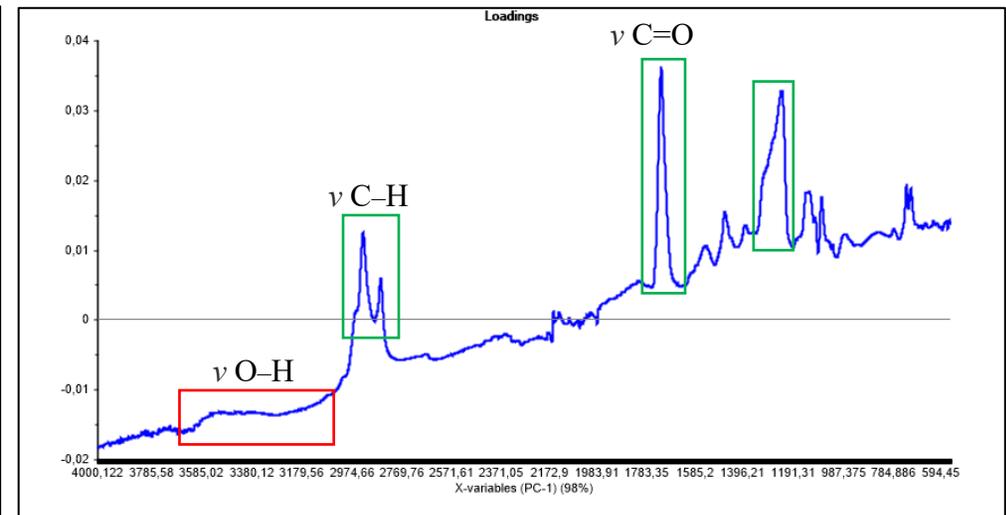
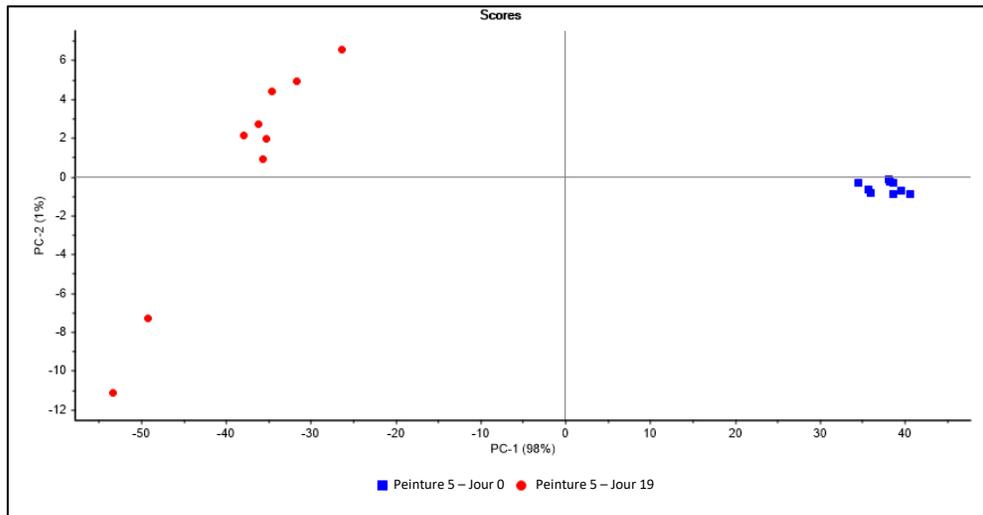
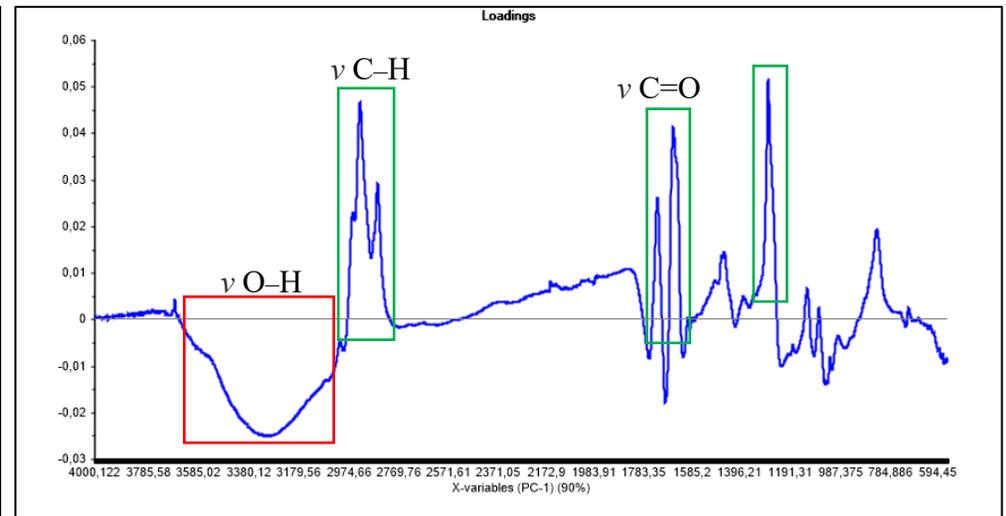
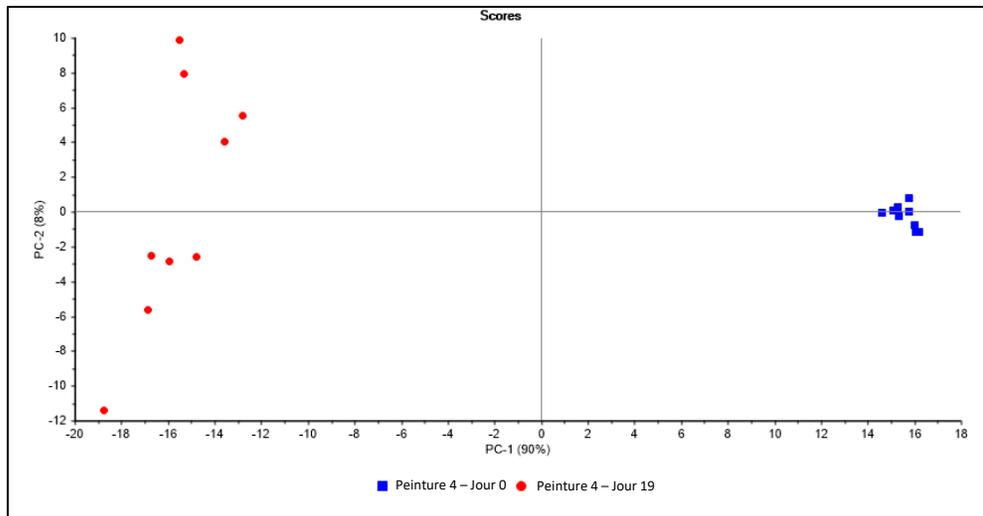


Figure 4.4. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additif afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique

Pour l'analyse en composante principale (PCA) des échantillons de peinture de type alkyde sans additif de silicate d'aluminium, la tendance est la même. Tous les répliques des échantillons ayant subi une dégradation se retrouvent du côté négatif selon PC1 de l'analyse par composantes principales (PCA). De plus, les répliques ayant été exposés aux radiations solaires présentent, une fois de plus, une variabilité plus importante par rapport aux répliques fraîchement peints et n'ayant subi aucune dégradation due au processus de photo-oxydation. Cette séparation significative entre les échantillons représentant le jour 0 et ceux ayant été exposés au soleil sur une durée prolongée, démontre que les échantillons ont subi un processus de dégradation ayant provoqué des changements chimiques dans leur composition.

Pour ce qui est de la peinture 4, il s'agit d'une peinture alkyde ayant possiblement un mélange de résines, avec un ajout de nitrocellulose ou d'isocyanate et pour la peinture 5, il s'agit d'une peinture alkyde sans additif ni résine additionnelle. Pour les deux types de peintures alkydes, la bosse entre 3000 et 3600 cm^{-1} assignée à l'élongation O—H est la seule bande pointant vers le bas et qui de ce fait démontre une variabilité dans leur composition chimique par rapport aux répliques non dégradés. Une augmentation et un élargissement progressif de la bande OH a été observé de façon beaucoup plus significative pour la peinture 4 que pour la peinture 5 (sans additif), suite à l'exposition prolongée aux radiations solaires. Au contraire, les pics pointant vers le haut, sont ceux les plus caractéristiques des échantillons fraîchement peints. Ainsi, tout comme les peintures acryliques et alkydes avec additifs, lorsque l'intensité de la bosse OH, NH, COOH augmente, le pic associé à la liaison C—H ainsi que celui associé au C=O diminuent graduellement. Le pic autour de 1200 cm^{-1} est aussi un pic qui caractérise les échantillons fraîchement peints de type alkyde par rapport à ceux ayant subi une dégradation par photo-oxydation.

Les analyses par composantes principales et les graphiques des « loadings » suivants sont les résultats des analyses par composantes principales des échantillons de peinture de type acrylique sans additif (peinture 6 et 8).

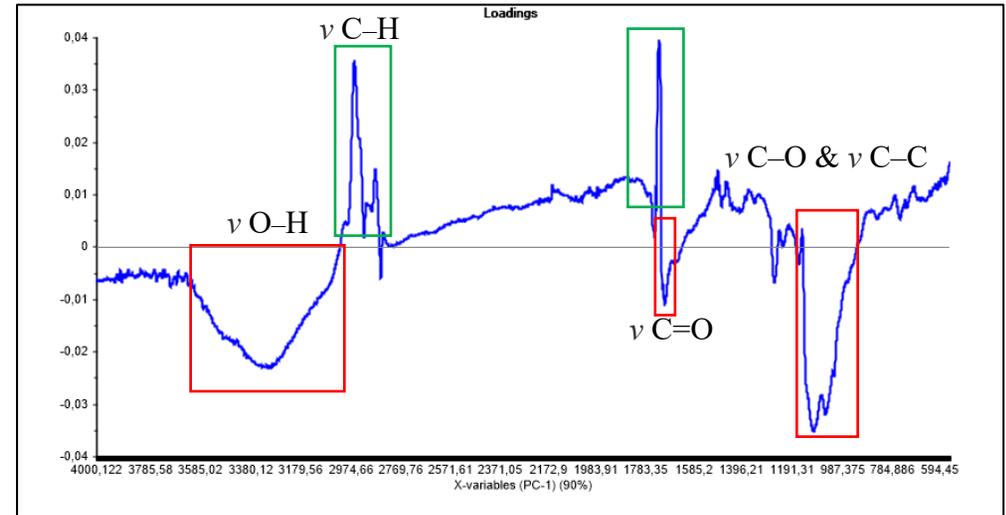
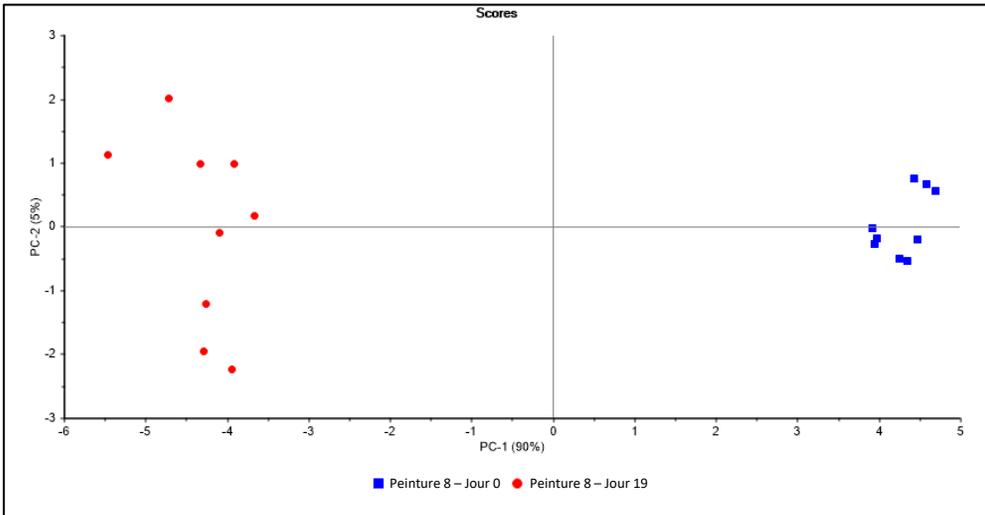
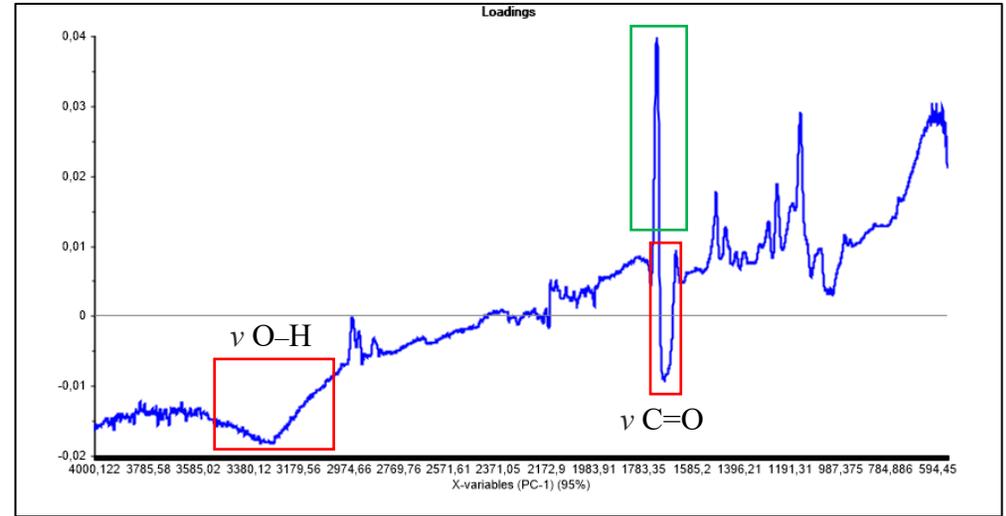
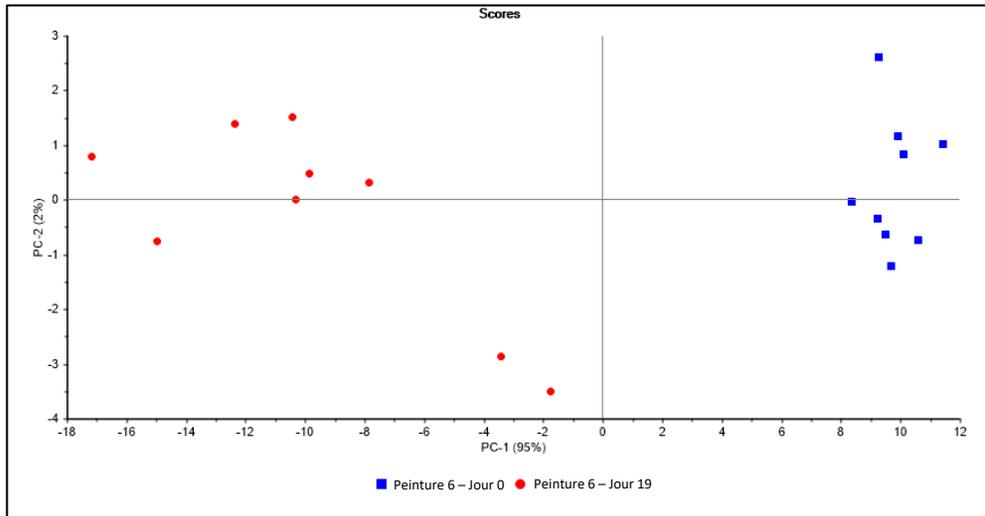


Figure 4.5. Analyse par composantes principales (PCA) avec graphiques des loadings associés des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additif afin de démontrer la présence d'une dégradation chimique

Finalement, pour l'analyse en composante principale (PCA) des échantillons de peinture de type acrylique sans additif, la tendance est la même avec quelques exceptions quant aux pics les plus caractéristiques des variations et des changements chimiques apparus dans les échantillons ayant subi le processus de photo-dégradation. Tous les répliques des échantillons ayant subi une dégradation se retrouvent, une fois de plus, du côté négatif selon PC1. De plus, ils présentent eux aussi une variabilité plus importante entre les répliques par rapport aux répliques n'ayant subi aucune dégradation provoquée par le rayonnement solaire. Cette séparation significative entre les échantillons représentant le jour 0 et ceux ayant été exposés au soleil sur une durée prolongée (jour 114), démontre que les échantillons de type acrylique sans additif ont subi, eux aussi, un processus de dégradation où des changements chimiques sont apparus dans leur composition.

Comme tous les répliques ayant subi le processus de photo-oxydation se retrouvent du côté négatif selon PC1, les pics pointant vers le négatif, dans les graphiques des « loadings » représentent les pics les plus caractéristiques des modifications apparues chimiquement suite au phénomène de photo-dégradation. Pour les deux types de peintures acryliques sans additif de silicate d'aluminium, la bosse entre 3000 et 3600 cm^{-1} assignée à l'élongation O—H est, une fois de plus, une bande démontrant une variabilité par rapport aux répliques non dégradés. Une augmentation et un élargissement progressif de la bande OH a été observé de façon très significative suite à l'exposition prolongée aux rayonnements solaires. Il est à noter que cette bande a été soulevée comme étant significative pour toutes les peintures à l'étude dans toutes les analyses par composantes principales au moyen des graphiques « loadings ». Toutefois, comparativement à l'analyse des peintures acryliques avec additifs de BaSO_4 et MgSiO_3 , le pic assigné à l'élongation C=O et l'un des pics assignés à l'élongation C—O et C—C (seulement pour la peinture 8) font aussi partie des pics illustrant une variabilité par rapport aux répliques n'ayant subi aucune dégradation. Il est à noter que le pic associé à l'élongation C=O présente une différence d'intensité et également un décalage qui apparaît donc dans les loadings sous la forme caractéristique d'un pic positif suivi d'un pic négatif.

L'analyse par composantes principales a ainsi répondu de façon positive à la question première qui était : Les échantillons de peinture ayant été exposés aux rayonnements solaires ont-ils subi une dégradation ? Étant donné que tous les répliques du jour 19 se retrouvent complètement à l'opposé des répliques du jour 0 selon PC1, on peut confirmer que les échantillons ont subi une dégradation et que leur composition

chimique a subi des changements. Ces modifications chimiques ont pu être soulevées au moyen des graphiques des « loadings ».

Toutefois, il serait intéressant de connaître si cette dégradation est linéaire dans le temps, si celle-ci varie considérablement d'une peinture à l'autre, ou encore si celle-ci atteint un plateau à un certain moment et ne progresse plus. En utilisant une fois de plus l'analyse par composantes principales (PCA), mais cette fois au moyen d'une comparaison de plusieurs journées différentes d'analyse, il sera possible d'évaluer la progression de cette dégradation et mieux comprendre si un possible patron de dégradation tend à s'illustrer en fonction du type de résine à l'étude.

Ainsi, les PCA suivantes présentent donc les répliques des jours successifs d'analyse 0, 1, 5, 10 et 19 de chacune des peintures à l'étude. Ces jours d'analyse correspondent respectivement à 0, 3, 15, 50 et 114 jours consécutifs de dégradation.

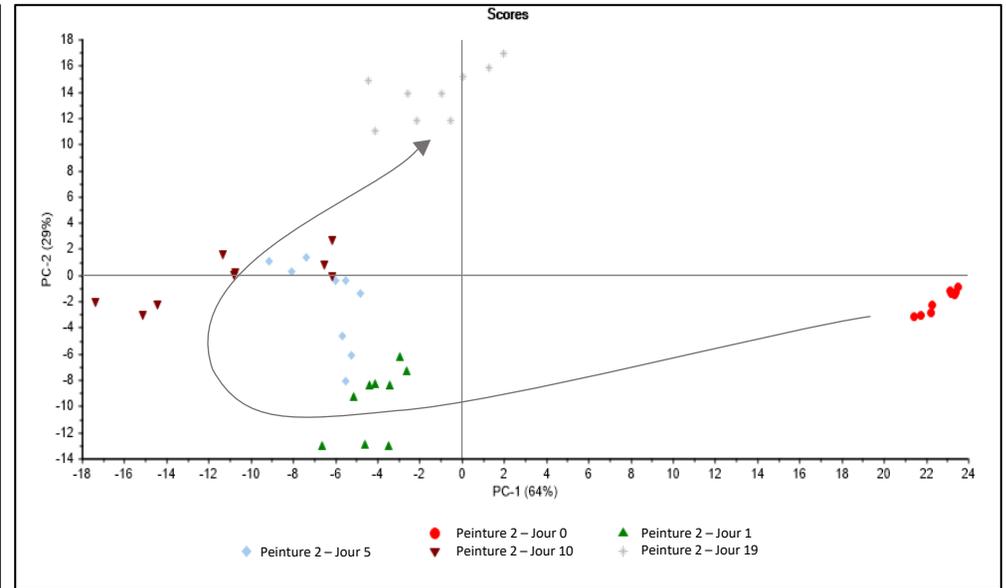
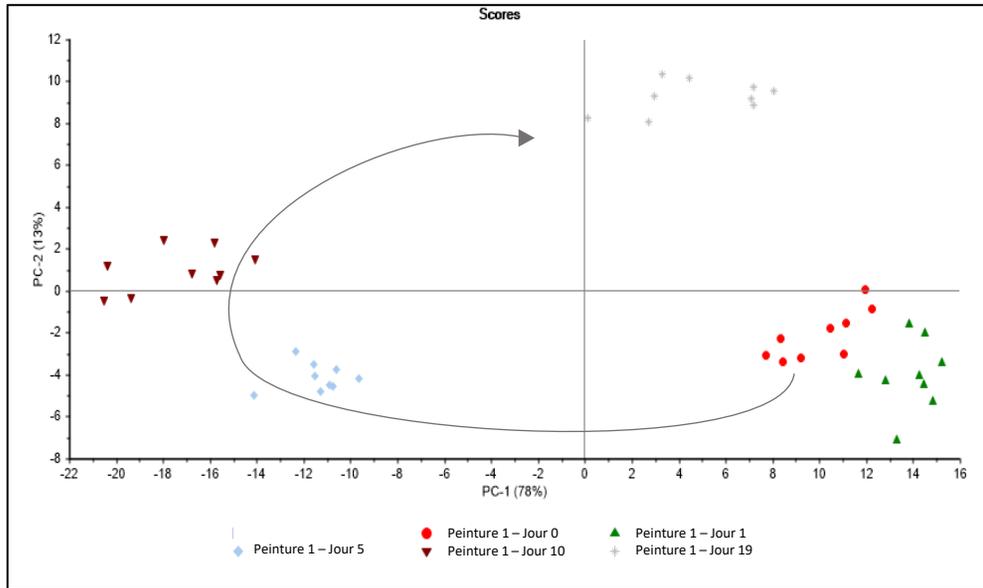


Figure 4.6 Analyses par PCA des peintures (1,2) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et de silicates de magnésium

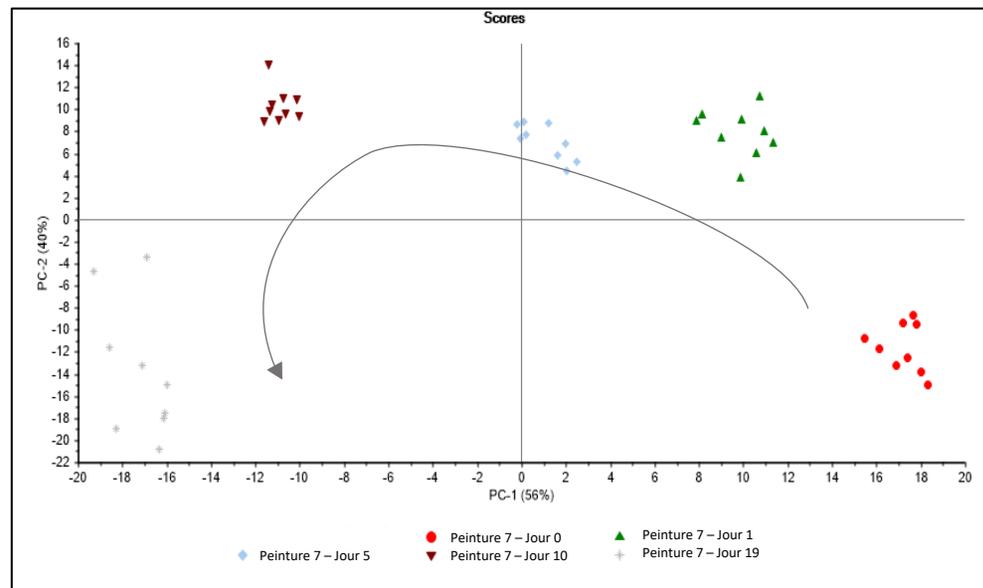


Figure 4.7 Analyses par PCA de la peinture (7) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum, de silicates de magnésium et de carbonate de calcium

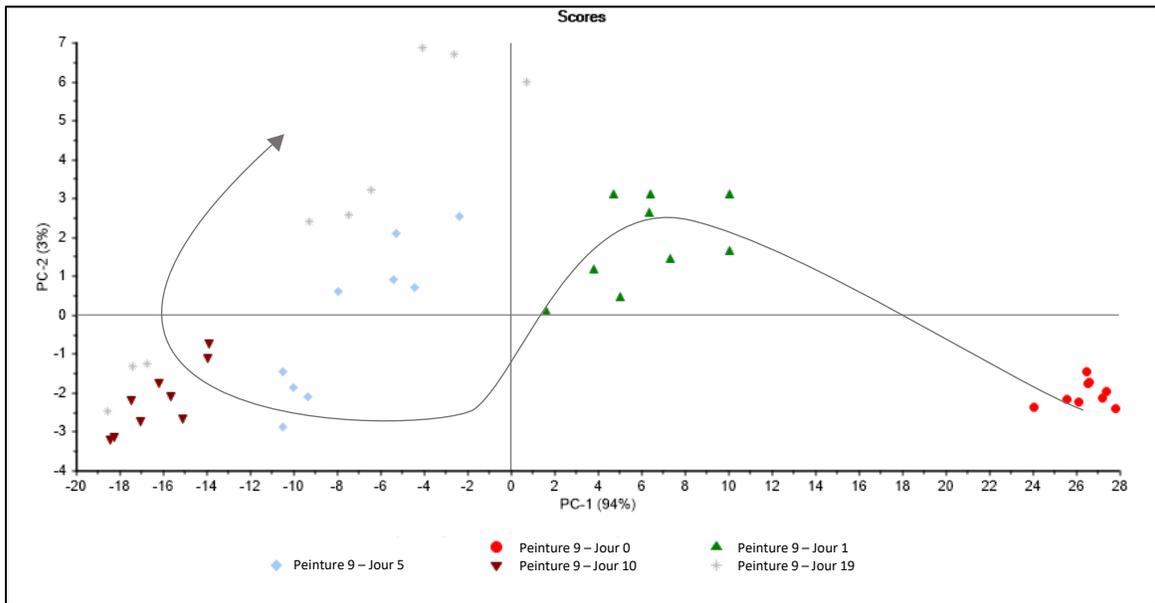
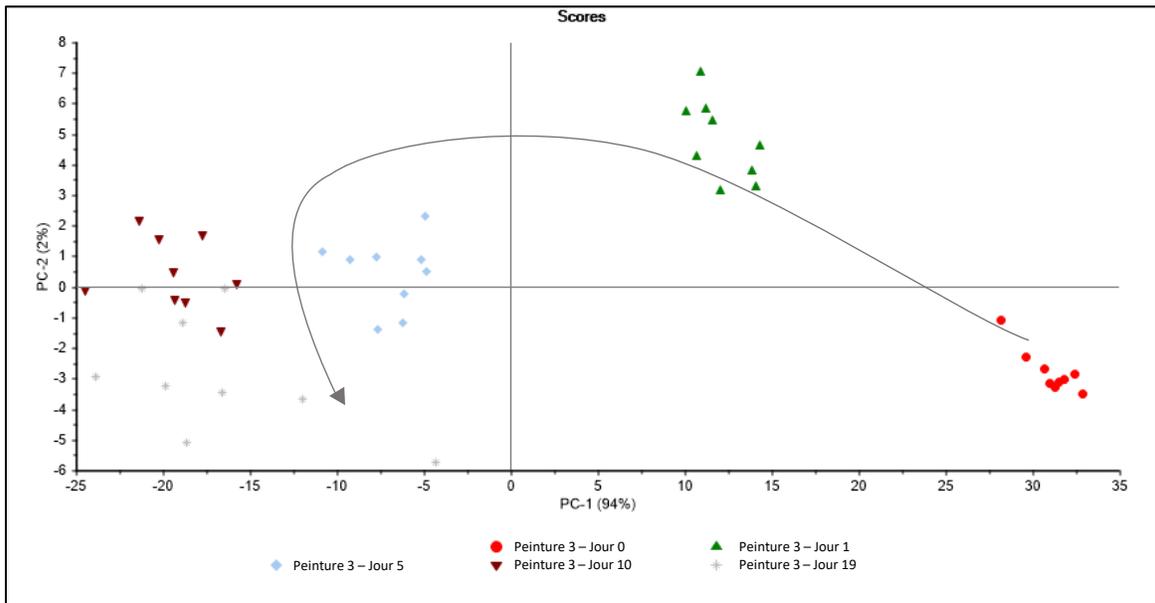


Figure 4.8 Analyses par PCA des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additifs de silicates d'aluminium

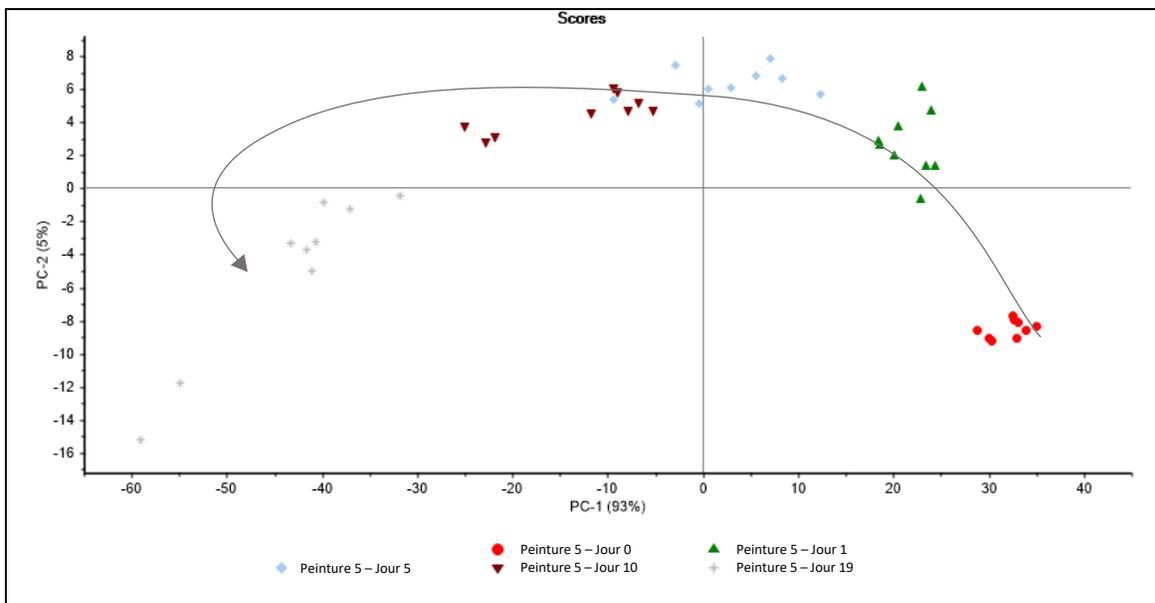
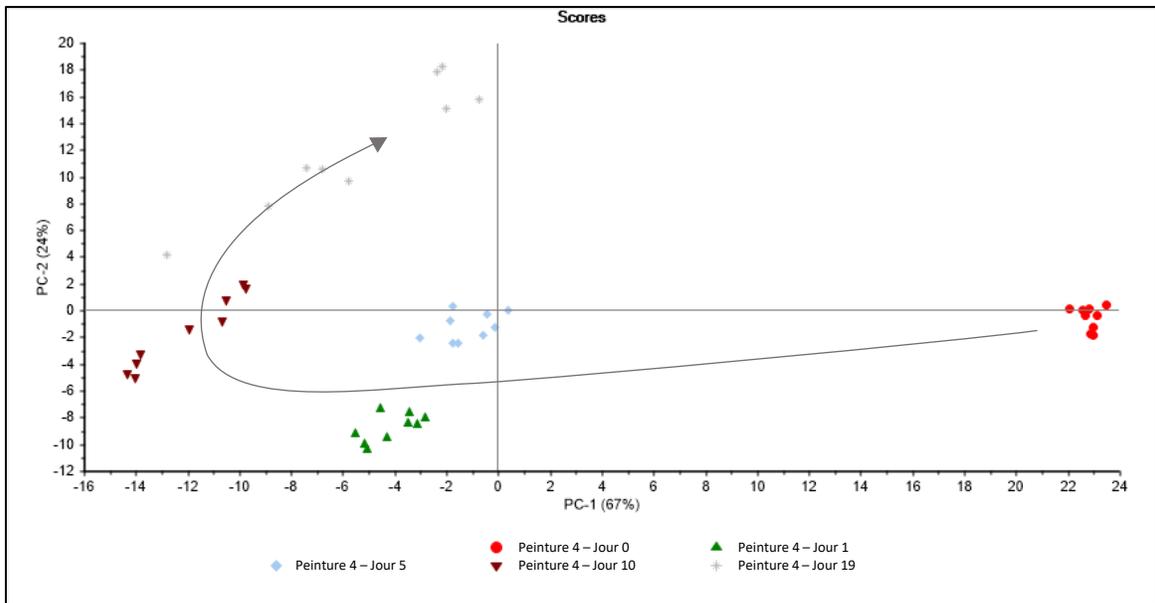


Figure 4.9 Analyses par PCA des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additif

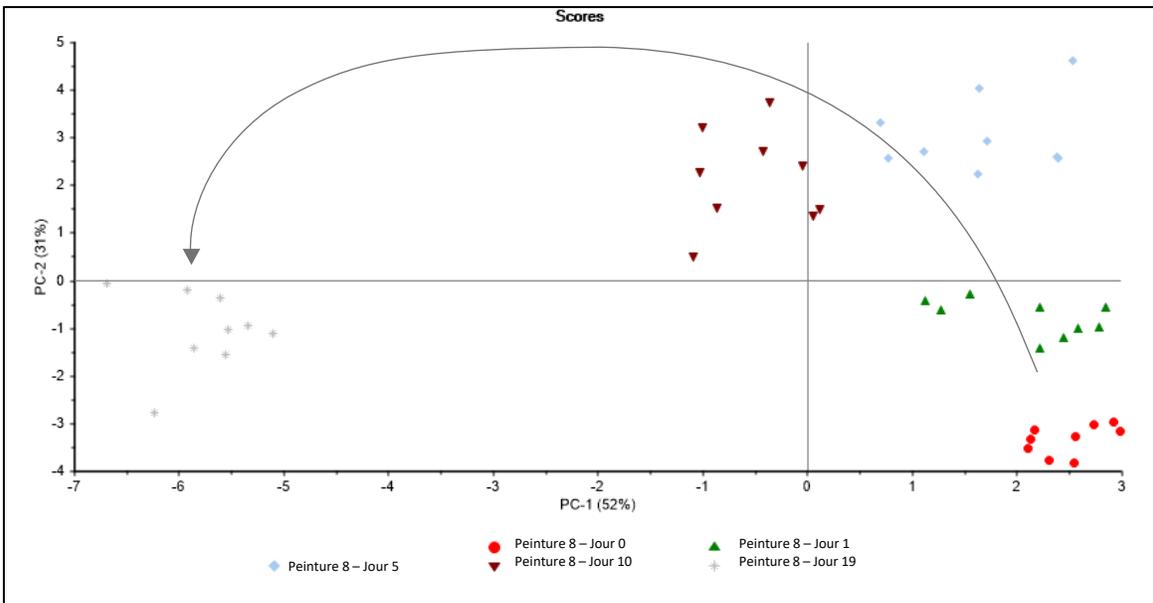
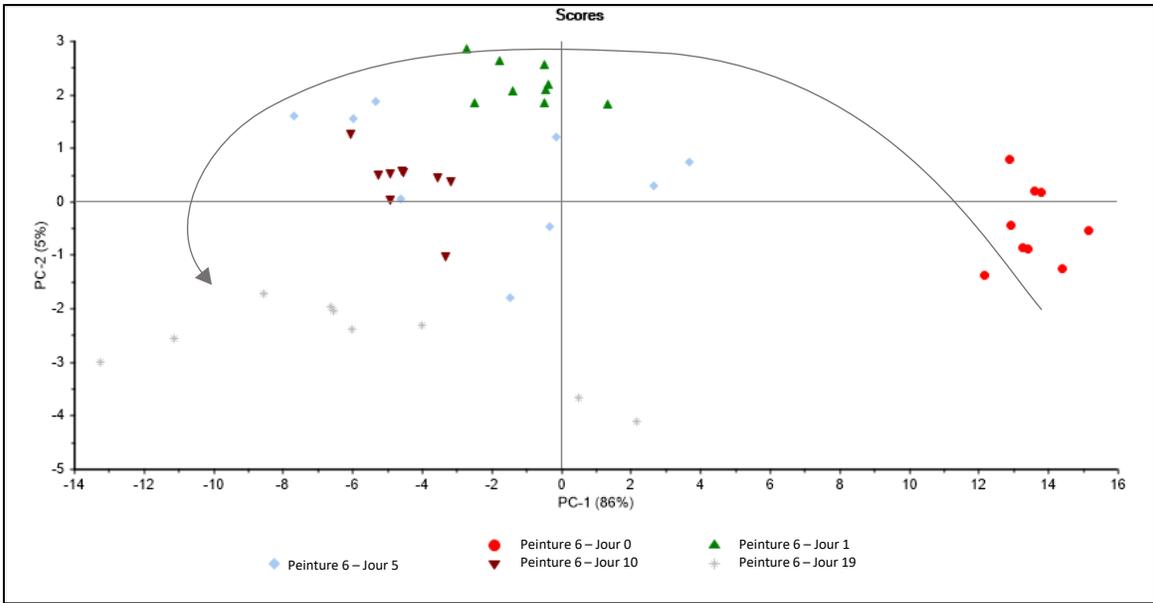


Figure 4.10 Analyses par PCA des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additif

Les résultats des analyses par composantes principales (PCA) en comparant plusieurs journées d'analyses, sont plus difficiles à analyser et à faire ressortir les tendances qui s'illustrent quant à leur séparation. Il est possible de constater que pour la majorité des peintures, les différents jours d'analyse se séparent relativement bien entre eux. Toutefois, dans certains cas, les répliques de différents jours d'analyses se mélangent entre eux, surtout pour les jours d'analyse 5 et 10. Malgré ce mélange, les journées présentent tout le temps une tendance de dégradation visible (représenté visuellement par les flèches grises). Parfois cette tendance se fait de droite à gauche et de bas en haut (dans le sens horaire), alors que parfois elle se fait dans le sens antihoraire. Cette différence visuelle n'est pas problématique et provient de la façon dont la PCA réalise le calcul et notamment une étape de centrage autour de la moyenne⁴, l'important pour comprendre cette tendance étant de vérifier les loadings plots de chacune des composantes. Effectivement, en comparant les loadings de la peinture 2 et de la peinture 7, on remarque que la bosse OH se trouve dans les pics négatifs. Certains jours sont moins bien séparés que d'autres. Ce phénomène peut s'expliquer entre autres par le fait qu'à un certain moment, la photooxydation d'une journée à l'autre est moins importante (nuageux), que la peinture est un milieu dynamique pouvant réabsorber de l'eau (pluvieux), et qu'ainsi les différences entre les spectres n'évoluent pas de manière linéaire. Ceci illustre la possibilité que la dégradation soit plus intense dans les premiers jours et les variations chimiques tendent à vouloir être moins grandes après une certaine période d'exposition. De plus, de manière générale, il est possible de remarquer que la PC1 est en mesure de bien séparer le jour 0 et le jour 1 des autres jours d'analyse. De ce fait, les répliques représentant les 24 premières heures se séparent selon PC1 et les autres jours (5, 10, 19) se séparent mieux selon PC2. Ces observations ne peuvent toutefois pas être appliquées pour toutes les peintures à l'étude.

De ce fait, avec l'analyse en composantes principales qui inclut plusieurs jours d'analyse (Jour 0, 1, 5, 10, 19), il est possible d'observer que les répliques de chaque jour d'analyse se séparent relativement bien entre eux. Il est difficile d'affirmer que la dégradation par photo-oxydation est progressive et régulière pour chacun des types de peintures en aérosol analysées étant donné que l'allure de la séparation des échantillons n'est pas toujours similaire d'une PCA à l'autre. Il est alors difficile de comprendre au moyen d'analyses PCA de quelle façon la dégradation progresse en fonction de la durée d'exposition aux rayonnements solaires. Cependant, la séparation plus prononcée des échantillons 0 et 1, et la séparation

⁴ Cette étape de calcul permet de centrer les axes de PC1 et PC2 autour d'une valeur de 0, et donc d'obtenir des valeurs négatives à sa gauche (respectivement dessous) et positives à sa droite (respectivement dessus). La PCA présente donc une séparation qui est relative aux axes illustrés et non pas absolue.

moins significative des jours 5 et 10, on peut émettre comme hypothèse que la dégradation s'avère être plus intense dans les premiers jours, et donc que les changements chimiques sont alors plus prononcés dans les premiers jours d'analyses. Ensuite, la dégradation continue son processus, mais les changements spectraux peuvent s'avérer être moins significatifs et moins apparents chimiquement, ce qui rend les séparations des derniers jours plus aléatoires.

4.2 Analyse par régression des moindres carrés (Partial Least Square, PLS)

Afin de pouvoir mettre en lumière l'existence d'un possible patron de dégradation typique en fonction des résines et des additifs présents, des analyses statistiques par méthode de régression des moindres carrés (Partial Least Squares, PLS) ont été réalisées. Ce type d'analyse statistique permettra d'évaluer si un modèle de régression peut approximer la dégradation des peintures et ainsi évaluer si cette dégradation se développe progressivement ou si celle-ci présente des variations non-linéaires qui engendrent un ou des patrons de dégradation particuliers selon le type de peinture à l'étude.

L'analyse statistique par méthode PLS a été réalisée avec toutes les données des spectres infrarouges récoltés pour chacune des peintures. Ainsi, toutes les données pour une seule peinture comprend donc 9 spectres de 7157 variables chaque jour, pour 19 jours d'analyse qui couvre une période de 4 mois (114 jours). L'analyse par PLS permet entre autres de modéliser les différences d'intensité de certaines variables suite à un nombre de jours X d'exposition au soleil et la radiation solaire cumulée. Cette dernière permettra de voir si un certain modèle de dégradation, par exemple de type linéaire, existe et qui permet d'expliquer la dégradation des différentes peintures de type aérosol.

La PLS, étant une technique de calibration, utilise une partie des données spectrales pour entraîner le modèle et l'autre partie des données est utilisée pour permettre la validation. De cette façon, on s'assure d'obtenir des tendances justes selon les données récoltées lors des analyses en évitant les situations d'underfitting ainsi que d'overfitting. On parle de situation sous-ajustée (communément appelé underfitting en anglais) lorsque le modèle présente une faible variance et un fort biais. En effet, cela signifie que les prédictions ne seront pas exactes, mais que plusieurs réalisations du modèle conduiront à des estimations relativement cohérentes. Toutefois, le modèle ne sera pas spécifique aux données spectrales étudiées, comme souhaité d'un bon modèle de prédiction.

Dans le cas contraire, lorsqu'on parle d'un modèle sur-ajusté (communément appelé overfitting en anglais), il s'agit d'un modèle avec une forte variance et un biais faible. Dans cette situation, le modèle est alors très spécifique aux données puisqu'il génère des prédictions très exactes. Par contre, les estimations seront très mauvaises dès que le modèle sera appliqué à une autre situation, par exemple sur un autre jeu de données. Le modèle n'aura pas la capacité de prendre en compte des observations trop différentes de celles qui auront préalablement servi à créer le modèle puisque le modèle aura « appris par cœur », mais ne sera pas capable de généraliser à des données qu'il n'a jamais vues et sur lesquelles il n'a pas été

entraîné. Il est relativement commun de rencontrer des problèmes de sur-ajustement (overfitting) puisque les modèles sont créés pour s'ajuster correctement aux données préalablement mises à disposition. Il devient donc fondamental d'utiliser un jeu de données d'apprentissage et de valider avec un autre jeu de données dites de validation (Aspexit, 2018). Ainsi, pour une même peinture, les analyses PLS suivantes ont été réalisées avec la moitié des répliques comme jeu de données de calibration (d'apprentissage) et l'autre moitié des répliques ont été utilisés pour le jeu de données de validation. De cette façon, la technique va attribuer un coefficient (poids) à chacune des variables selon un modèle de combinaison linéaire, afin de proposer une équation pour la droite linéaire donnée qui sera la meilleure possible (R^2).

La régression PLS, possède un certain nombre de facteurs qu'il faut optimiser, afin d'éviter les situations d'underfitting ainsi que d'overfitting. La manière la plus efficace de choisir le nombre de facteurs optimaux est de représenter graphiquement les valeurs de RMSE bleu (calibration) et rouge (validation) données par le logiciel Unscrambler, et ce pour chaque nombre de facteurs. Le nombre de facteurs optimaux doit correspondre à l'endroit où les deux courbes se séparent et atteignent une sorte de plateau comme indiqué par l'ellipse à la figure 4.11 suivante. À cet endroit, le biais et la variance ont leurs valeurs les plus faibles possible pour s'assurer des meilleures estimations.

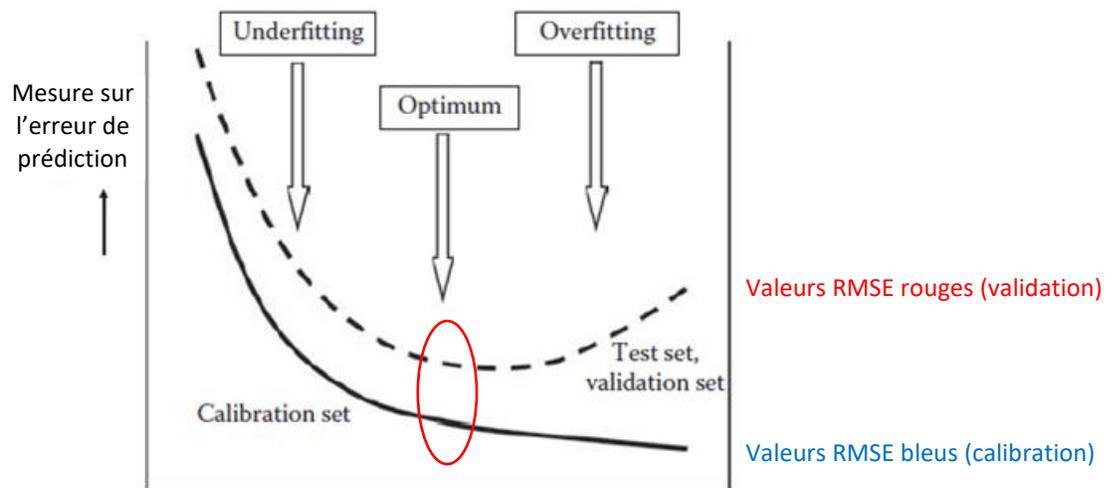


Figure 4.11 Graphique tiré de l'ouvrage de référence « Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics » permettant d'expliquer l'endroit sur les courbes qui permet de choisir le nombre de facteurs optimisés

Le modèle PLS optimal sera choisi en fonction du nombre de facteurs déterminés par les courbes. Ainsi, les figures et graphiques suivants représentent d'abord les deux courbes des valeurs RMSE (gauche) accompagnées ensuite par l'analyse PLS (droite) qui sera présentée en fonction du nombre de facteurs préalablement déterminé. De plus, la présentation des PLS a été regroupée selon le même type de résines et selon la présence ou non d'additifs communs. De cette façon, il est possible de mieux évaluer les tendances selon les mêmes types de peintures.

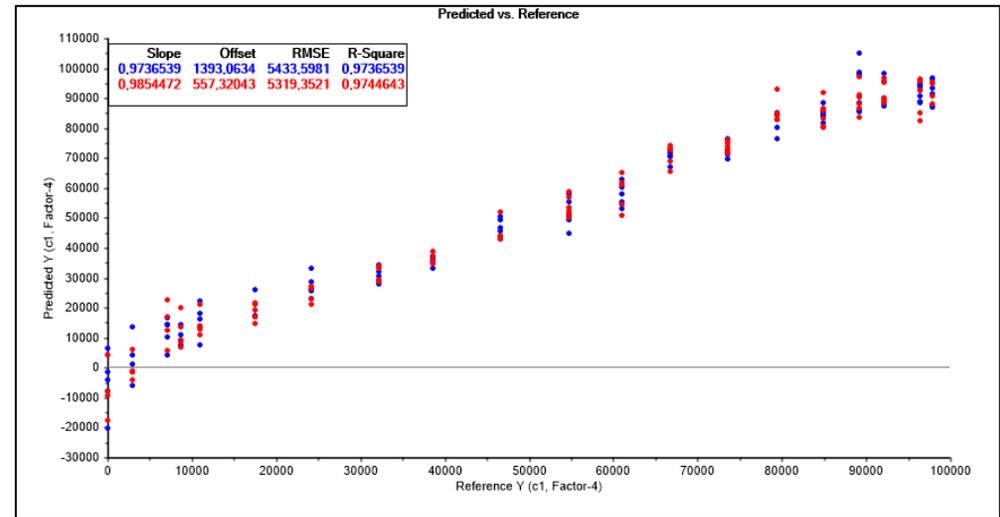
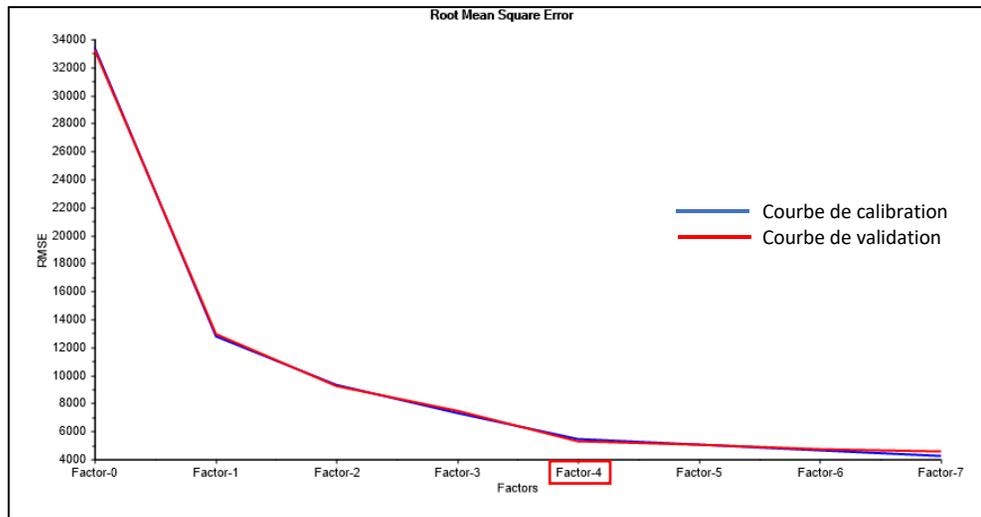
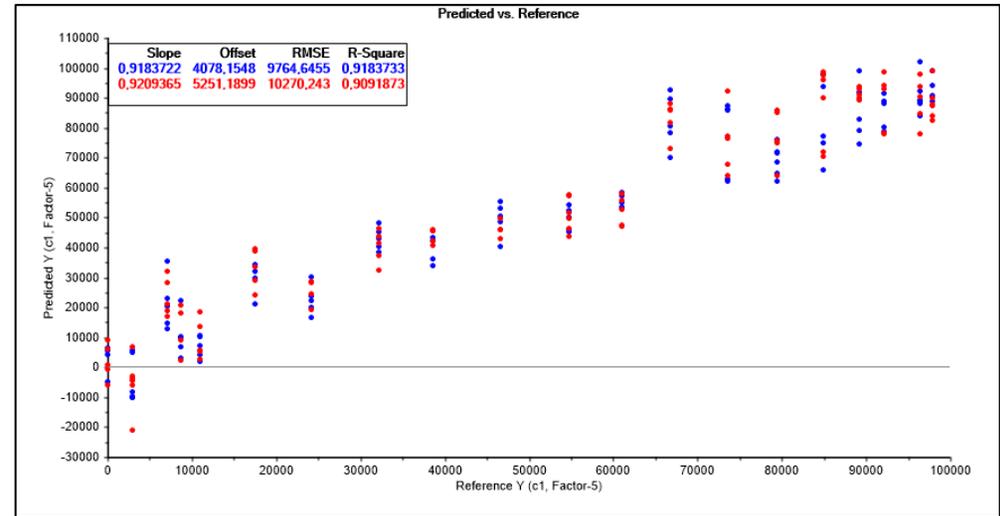
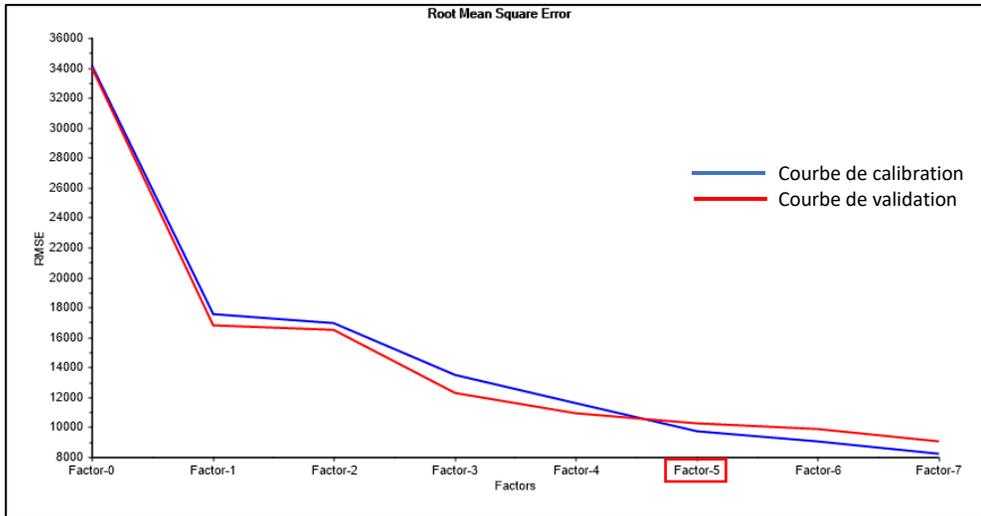


Figure 4.12 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (1 et 2) de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum et de silicate de magnésium

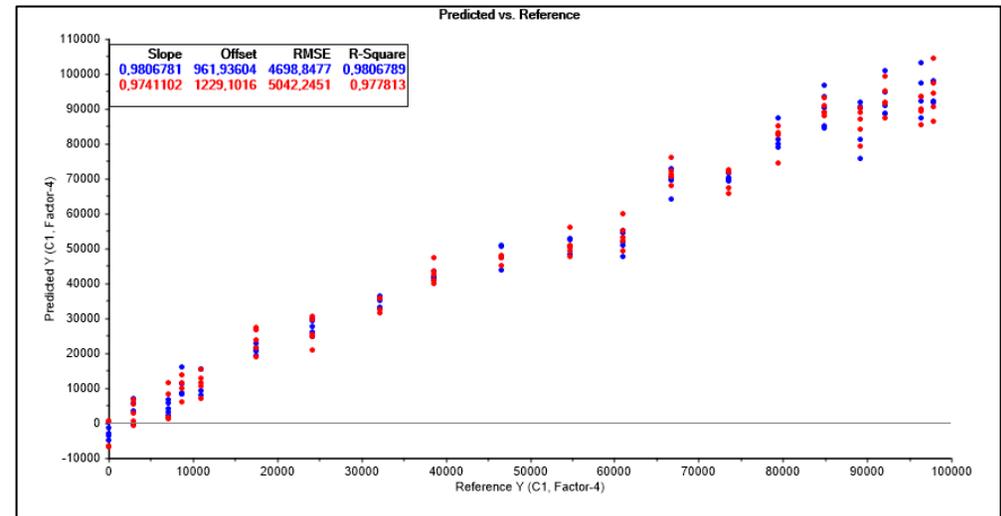
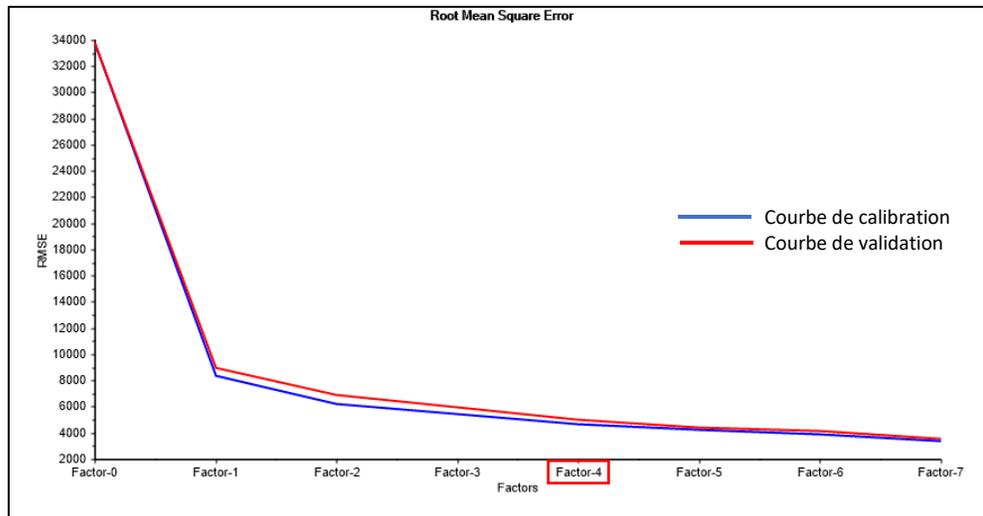


Figure 4.13 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphique de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphique de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement de la peintures 7 de type acrylique avec additifs de sulfate de baryum, de silicate de magnésium et de carbonate de calcium

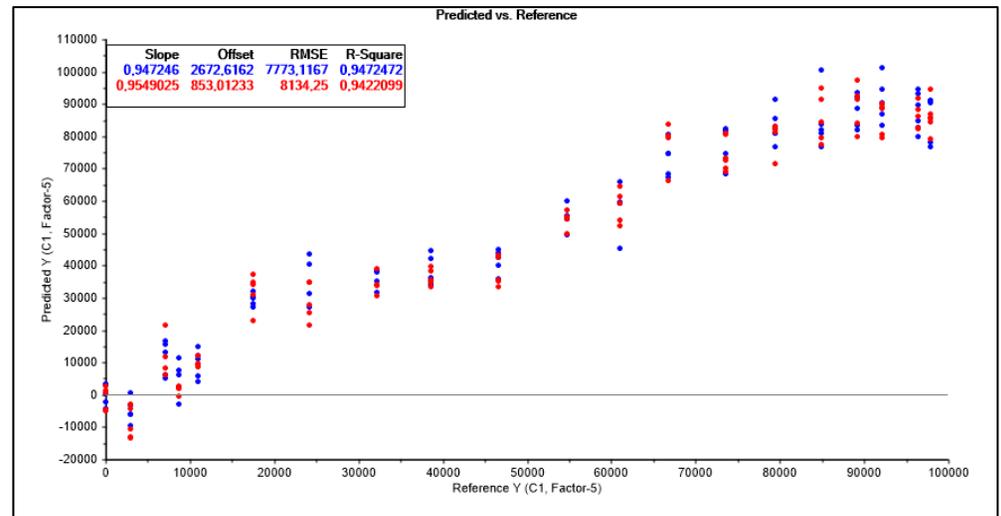
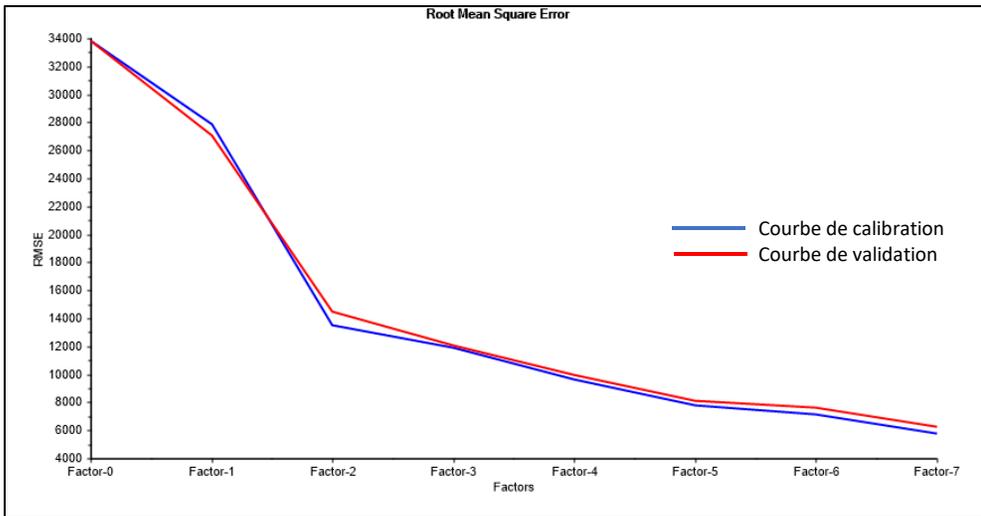
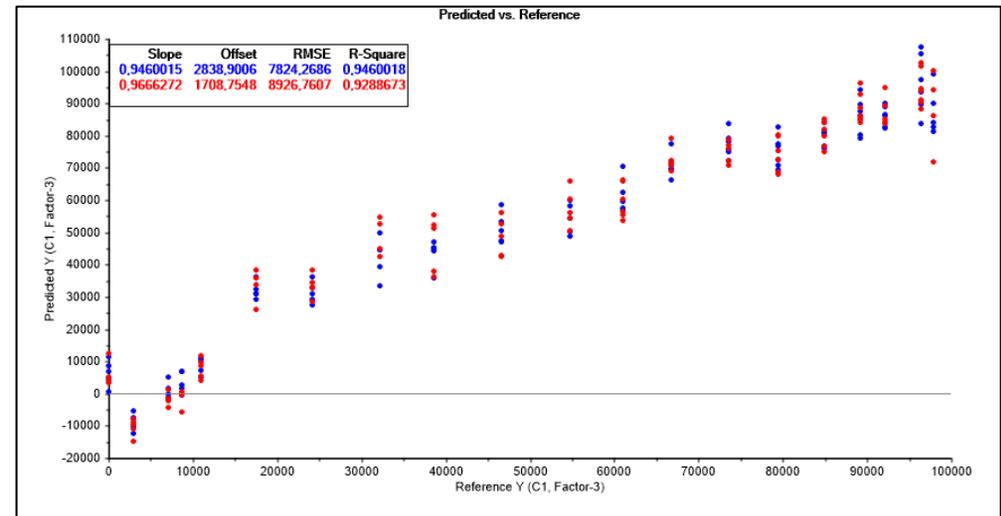
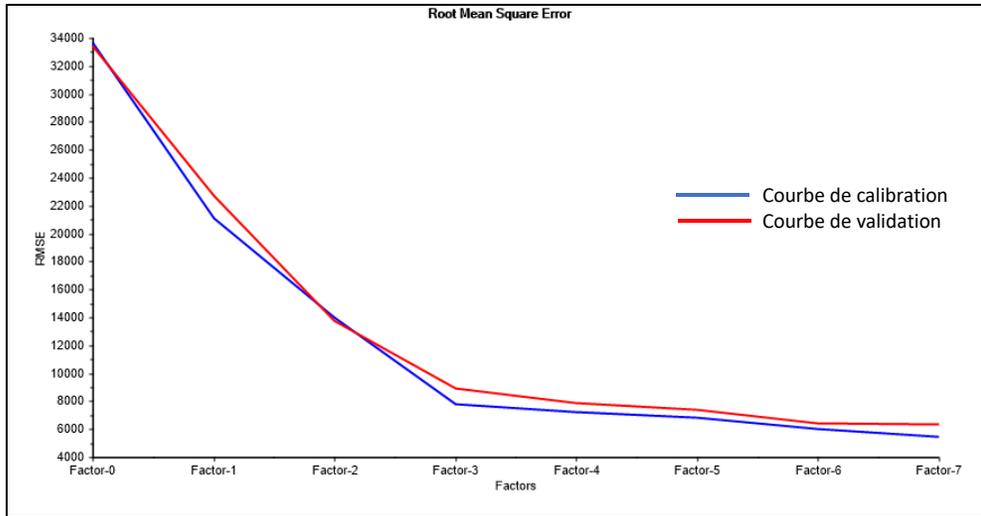


Figure 4.14 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (3 et 9) de type alkyde avec additifs de silicate d'aluminium

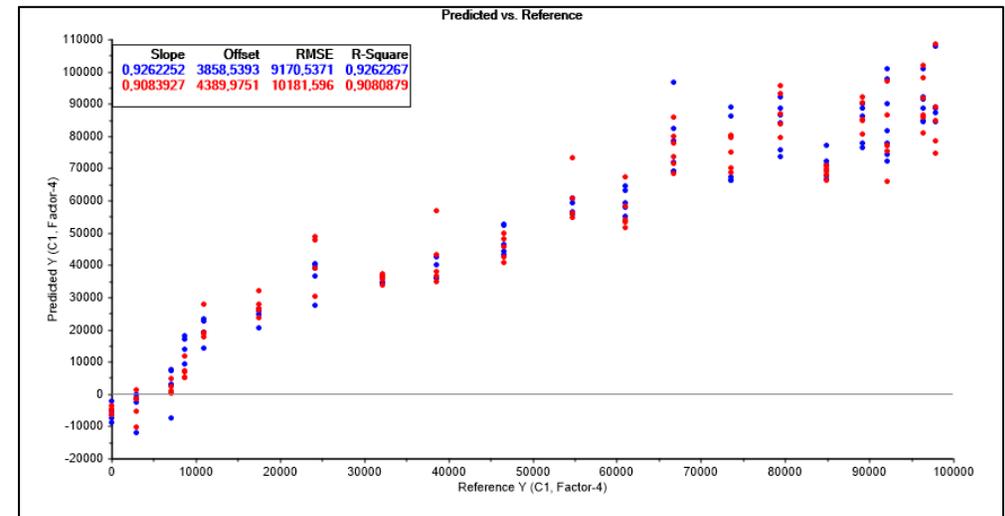
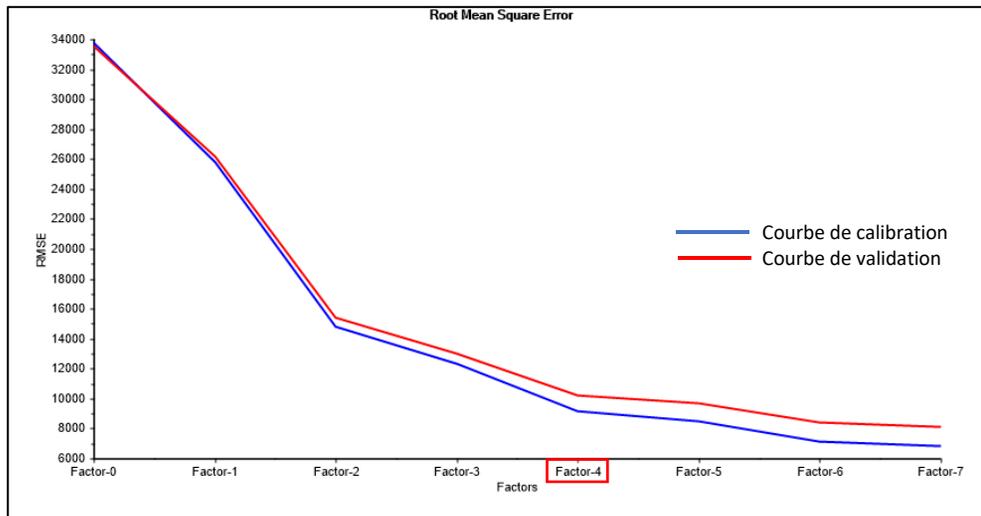
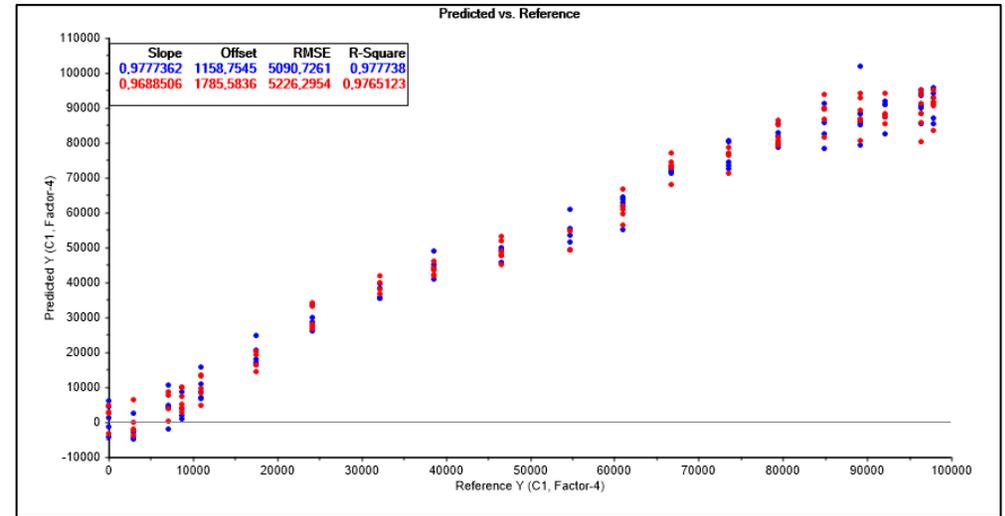
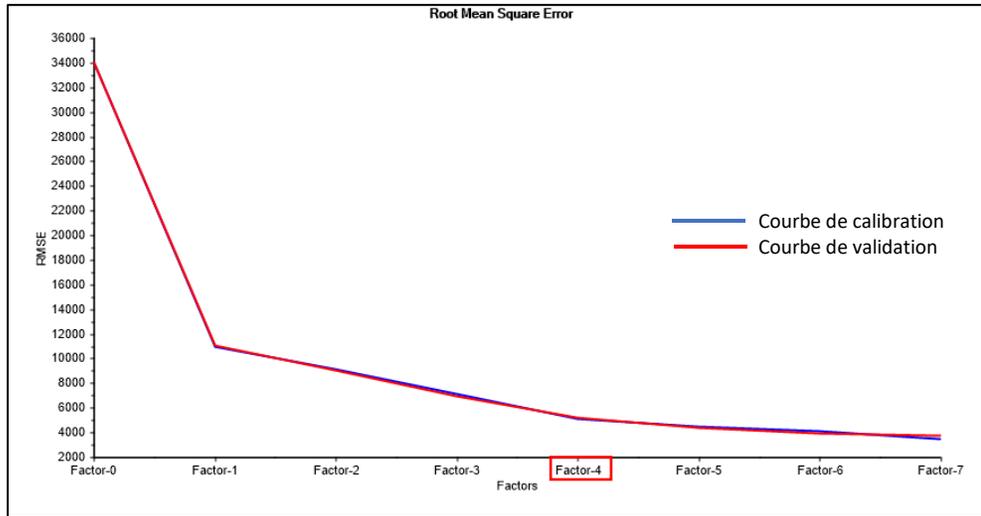


Figure 4.15 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (4 et 5) de type alkyde sans additifs

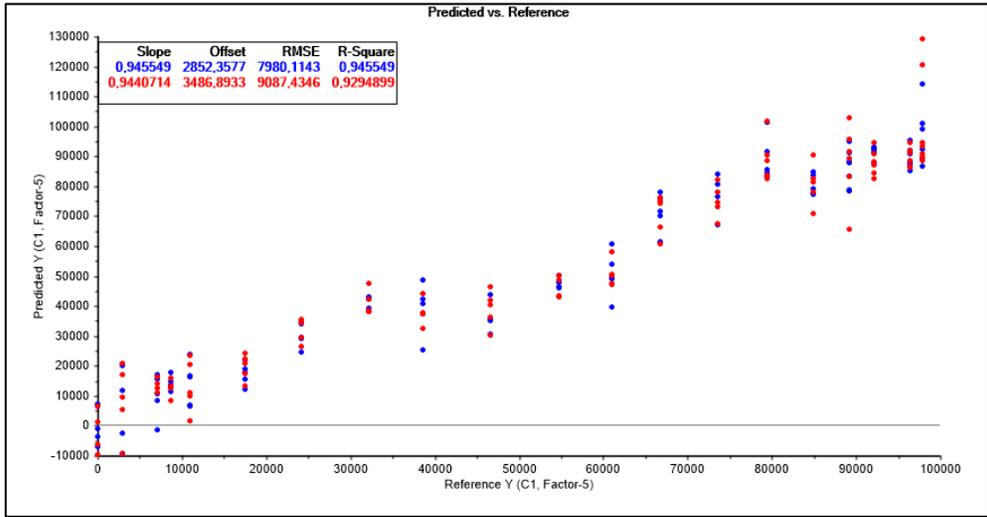
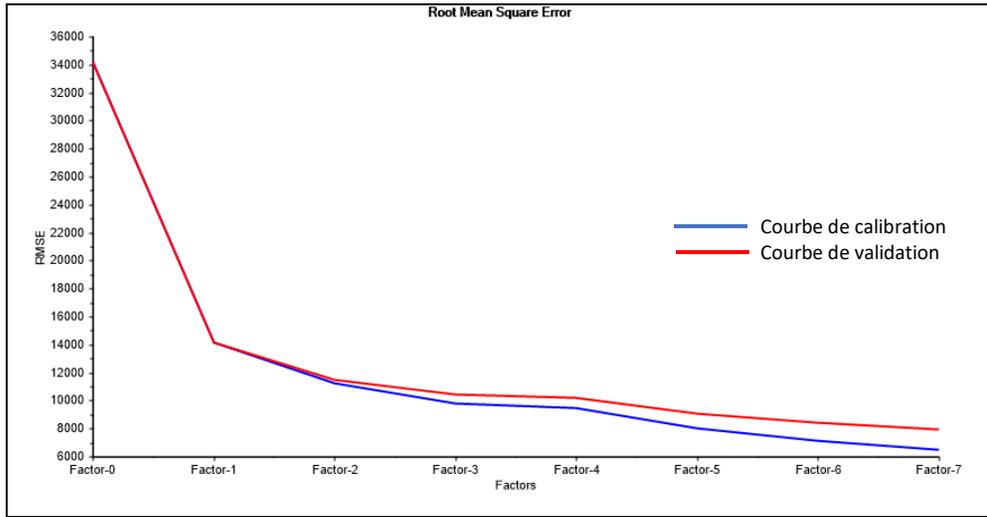
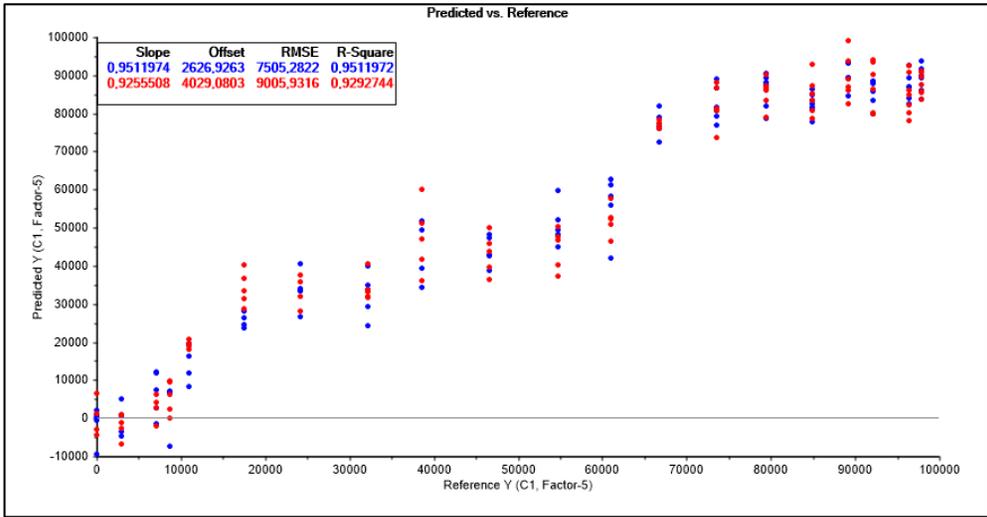
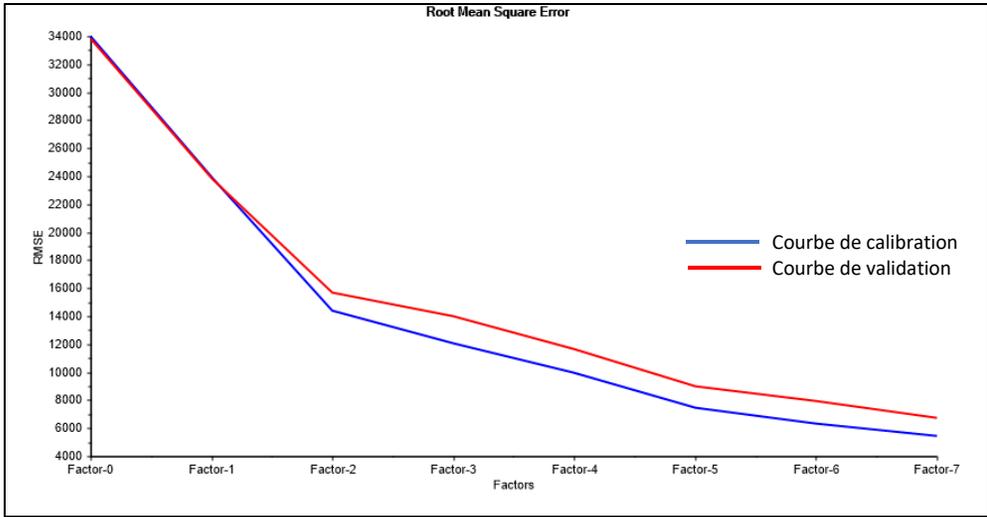


Figure 4.16 Détermination du nombre de facteurs à considérer (graphiques de gauche) pour générer l'analyse PLS (graphiques de droite) en fonction des spectres infrarouges prise lors de l'évaluation du vieillissement des peintures (6 et 8) de type acrylique sans additifs

Dans chacune des analyses PLS, deux résultats sont à considérer. D'une part, le R^2 (R-Square) permet d'obtenir la qualité du « fitting » de la droite. Ainsi, plus cette valeur de R^2 est proche de 1, meilleur est le modèle. L'objectif est donc de se rapprocher le plus possible de cette valeur de 1 afin d'obtenir une meilleure prédiction et donc une relation la plus linéaire possible entre la valeur prédite et la valeur réelle.

D'autre part, l'indicateur RMSE (Root Mean Square Error) fournit une indication par rapport à la dispersion ou la variabilité de la qualité de la prédiction. On distingue les RMSEC (de calibration) et les RMSEP (de prédiction), qui correspondent aux erreurs observées lorsqu'on entraîne le modèle et lorsqu'on le valide avec des données laissées de côté respectivement. Les RMSEC sont généralement décroissantes, ce qui signifie que le modèle améliorera toujours ses capacités de prédiction lorsqu'on ajoute des facteurs. Les RMSEP pour leur part diminuent au fur et à mesure que le nombre de facteurs augmente jusqu'à atteindre une sorte de plateau autour de 4 à 5 facteurs dans le cas de nos données. Passé cette valeur plateau, les erreurs augmentent à nouveau et cela signifie qu'on se trouve en situation d'overfitting.

Pour toutes les analyses PLS, et ce peu importe le type de résine étudié, il est possible d'observer une tendance croissante relativement linéaire avec quelques pentes de croissance plus intense à certains endroits. En effet, dans tous les cas d'analyses par PLS, le R^2 associé à la droite se situe entre 0,91 et 0,98, ce qui représente un très bon fitting des données. Toutefois, les valeurs des RMSE, qui correspondent aux erreurs observées se retrouvent relativement hautes, allant de 5'000 à 10'000 environ, représentant ainsi des erreurs moyennes allant de ± 4 à 9 jours dépendant des modèles. Ces valeurs d'erreurs signifient que les modèles PLS sont exacts par rapport aux données fournies, mais non précis. Ainsi, les droites issues des modèles PLS représentées ci-dessus sont correctes et démontrent que les modèles PLS fonctionnent bien, mais ils présentent une dispersion des données trop grande pour probablement effectuer des prédictions de qualité. Un modèle de régression estime en général un interval de confiance à 95% comme étant la valeur prédite ± 2 déviations. Dans notre cas, cet intervalle dépasse largement la valeur prédite. Une discussion des potentielles explications à ces erreurs très larges suivra en section 4.2.1.

Ainsi, de ces analyses PLS, une analyse des graphiques des loadings associés à chaque facteur a ensuite été réalisée pour chacune des peintures à l'étude afin de faire ressortir et mettre en lumière les pics/bandes les plus caractéristiques des changements chimiques provoqués par le phénomène de photo-oxydation. Une fois de plus, l'analyse des graphiques des loadings permettra de déterminer s'il s'agit des mêmes pics/bandes qui ressortent d'un facteur à un autre et ensuite par rapport à ceux qui ont été

soulevés dans l'analyse par composantes principales (PCA). Le tableau 4.1 suivant détaille et résume donc les bandes caractéristiques en fonction de chacun des facteurs suite à l'analyse des graphiques des loadings.

Tableau 4.1 Résumé des pics/bandes caractéristiques de la dégradation des peintures aérosols suite à l'analyse des graphiques des loadings de chacun des facteurs de la PLS

Types de résines		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Facteur 5
Acrylique + BaSO ₄ + MgSiO ₃	1	3670 (intense -) ν O-H (+) ν C-H (intense -) ν C=O (intense -) 1060-1030 Silicate (-)	3670 (intense -) ν O-H (+) ν C-H (-) ν C=O (-) 1010 Silicate (-) 665 (-)	Graphique moins défini ν C-H (ambigu, intense +) ν C=O (intense, -) 1050-1030 Silicate (+)	Graphique moins défini 3670 (intense +) ν O-H (-) ν C-H (ambigu, intense -)	Graphique moins défini 3670 (intense -) ν O-H (très faible +) ν C-H (ambigu +) ν C=O (faible +) 1017 Silicate (intense -)
	2	ν C-H (intense -) ν C=O (-) 1016 Silicate (intense et +)	3675 (+) ν O-H (+) ν C-H (-) ν C=O (moins important et +) 1010 silicate (intense -)	3675 (-) ν O-H (intense -) ν C-H (très faible -) ν C=O (Plus intense que précédemment -) 1018 Silicate (très intense -) 980 (intense et +)	Graphique moins défini 3675 (+) ν O-H (-) ν C-H (intense +) ν C=O (moins important et -) 1055-1033 BaSO ₄ ? (+) 975 (-)	-
	7	3675 (+) ν C-H (-) ν C=O (-) 1410 (intense et large -) 1016 Silicate (+) 870 (-)	ν C-H (-) ν C=O (-) 1410 (intense et large -) 1010 Silicate (-) 870 (-)	3675 (+) ν C=O (faible et -) 1016 (intense et large +)	Graphique moins défini 3670 (intense -) ν O-H (intense -) ν C-H (intense -) ν C=O (intense -) 1400 (intense et large +) 1016 Silicate (plus faible -) 870 (+)	-
Alkyde + Al ₂ SiO ₅	3	3675 (faible +) ν O-H (très faible -) ν C-H (intense -) ν C=O (intense -) 1260 (-) 1116 + 1070 (-) 1016 Silicate (très faible -)	3675 (faible +) ν O-H (intense -) ν C-H (intense -) ν C=O (intense -) 1260 (large -) 1015 Silicate (intense +)	Graphique moins défini 3675 (plus intense +) ν O-H (intense -) ν C-H (ambigu +) ν C=O (+) 1260 (faible -) 1010 Silicate (faible -)	-	-

Types de résines		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Facteur 5
Alkyde + Al ₂ SiO ₅	9	√ O–H (très faible -) √ C–H (intense -) √ C=O (intense -) 1260 (-) 1118 +1070 (-)	Graphique moins défini √ O–H (très faible -) √ C–H (intense -) √ C=O (moins intense -)	Graphique moins défini √ O–H (intense -) √ C=O (intense -)	Graphique moins défini √ O–H (+) √ C–H (ambigu +) √ C=O (intense -) 1260 (-) 1120 +1070 (-)	Graphique moins défini √ O–H (-) √ C–H (-) √ C=O (intense +)
	4	√ O–H (ambigu) √ C–H (intense -) √ C=O (intense -) 1660 √ C=C du cycle aromatique (intense -) 1275 (intense -) 840 (-)	√ O–H (+) √ C–H (-) √ C=O (intense +) 1690 (+) 1660 √ C=C du cycle aromatique (intense -) 1275(intense -) 840 (faible -)	Graphique moins défini √ O–H (TRÈS intense -) √ C–H (ambigu et plus faible que précédemment +) √ C=O (moins intense +) 1633 √ C=C du cycle aromatique (intense -)	Graphique moins défini √ O–H (intense +) √ C–H (ambigu et plus faible que précédemment +) √ C=O (ambigu +) 1650 √ C=C du cycle aromatique (intense -)	-
Alkyde	5	√ O–H (très faible -) √ C–H (-) √ C=O (intense -) 1230 √ C–O & √ C–C (intense et large -)	Graphique moins défini √ O–H (ambigu +) √ C–H (très intense -) √ C=O (très intense -) 1230 √ C–O & √ C–C (intense et large -)	Graphique moins défini √ O–H (très intense -) √ C–H (ambigu -) √ C=O (très intense -) 1020 √ C–O & √ C–C (intense et large -)	Graphique moins défini √ O–H (+) √ C–H (ambigu +) √ C=O (très large intense +) 1210 √ C–O & √ C–C (intense et large +)	-
	6	√ O–H (très faible +) √ C–H (faible -) √ C=O (très intense -) 1145 (-)	Graphique moins défini √ O–H (très faible -) √ C–H (ambigu et large -) Pic large 1750 (+) √ C=O (intense -) Pic intense 1646	Graphique moins défini (difficile à interpréter) √ O–H (très faible +) √ C–H (très ambigu et faible +) √ C=O (faible -)	Graphique moins défini √ O–H (très intense -) √ C–H (très ambigu +) √ C=O (ambigu +) Pic intense 1640	Graphique moins défini (difficile à interpréter) √ O–H (très intense +) Les autres pics sont très mal définis...

Types de résines		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Facteur 5
Acrylique	8	ν O–H (faible +)	ν O–H (intense -)	Graphique moins défini	Graphique moins défini	Graphique moins défini
		ν C–H (très intense -)	ν C–H (intense -)	ν O–H (très faible +)	ν O–H (faible -)	ν O–H (faible -)
		ν C=O (très intense -)	ν C=O (très intense +)	ν C–H (très faible +)	ν C–H (ambigu)	ν C–H (ambigu)
		Bande très large partie empreinte du spectre (+)	1650 (intense et large -)	ν C=O (très intense +)	ν C=O (intense double bande + et -)	ν C=O (intense double bande + et -)
			Pic intense 1145 (+)	1250 (faible et large +)	Bande très large partie empreinte du spectre	1145 (intense -)

(-) : pic/bande pointant vers le bas (+) : pic/bande pointant vers le haut

Suite à l'analyse des graphiques des loadings pour chacun des facteurs, et ce pour chacune des peintures à l'étude, certaines observations récurrentes peuvent être soulevées.

Ainsi, plusieurs pics et bandes communes sont ressortis dans tous les types de peintures à l'étude. Les bandes caractéristiques attribuables à la vibration d'élongation O—H (ν O—H), celle de l'élongation C—H (ν C—H) et celle de l'élongation C=O (ν C=O) ont été soulevées dans chacune des analyses. De ce fait, ces trois bandes s'avèrent être les bandes caractéristiques mettant en évidence les changements spectraux apparus suite à une dégradation extérieure aux rayonnements solaires. Ce sont, entre autres, ces trois bandes/pics qui ont majoritairement été soulevées dans la littérature, lors de l'analyse visuelle des spectres infrarouges des échantillons dégradés, et lors de l'analyse des graphiques des loadings suite à l'analyse par composantes principales (PCA).

Toutefois, certaines autres bandes importantes plus spécifiques au type de résine ou encore à la présence d'additifs sont aussi à considérer pour analyser le processus de dégradation par photo-oxydation des peintures en aérosols. D'une part, en considérant simplement le type de résine, soit les peintures acryliques vs les peintures alkydes, les bandes autour de $1230-1210\text{ cm}^{-1}$ et 1020 cm^{-1} se retrouvent particulièrement dans les peintures de type alkyde, mais pas dans ceux de type acrylique.

Lorsque des additifs de type silicate se retrouvent dans la composition des peintures en aérosols, soit le silicate de magnésium ou le silicate d'aluminium, on peut y observer le pic caractéristique de ceux-ci autour de $1010-1020\text{ cm}^{-1}$. De plus, ce pic, lorsqu'il est présent, apparaît toujours de façon très définie et assez intense dans chacun des spectres.

Ainsi, ce tableau présente intégralement tous les pics et bandes des analyses infrarouges qui subissent des changements principalement dans leur intensité. Ces pics/bandes soulevés illustrent donc où les changements apparaissent chimiquement dans la composition des peintures en aérosols de type acrylique et alkyde lorsque ceux-ci subissent une dégradation par photo-oxydation.

Le tableau 4.2 suivant résume maintenant seulement les bandes/pics ayant le plus d'influence dans les modèles de dégradation de chacune des peintures à l'étude. Les bandes/pics situés dans la partie empreinte des spectres présentent que très peu d'influence. Il s'agit plutôt des bandes situées entre $3600-1500\text{ cm}^{-1}$.

Tableau 4.2 Résumé des bandes/pics ayant le plus d'influence dans le modèle de chacune des peintures à l'étude selon l'analyse des loadings de la PLS

Peinture en aérosol

Facteur	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O ν C=C du cycle aromatique	ν O-H ν C-H ν C=O ν C-O & ν C-C	ν O-H ν C-H ν C=O	ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O	ν O-H ν C-H ν C=O
2	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O ν C=C du cycle aromatique	ν O-H ν C-H ν C=O ν C-O & ν C-C	ν O-H ν C-H ν C=O	ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O	ν O-H ν C-H ν C=O
3	ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O ν C=C du cycle aromatique	ν O-H ν C-H ν C=O ν C-O & ν C-C	ν O-H ν C-H ν C=O	ν C=O Silicate	ν O-H ν C-H ν C=O	ν O-H ν C=O
Variance expliquée	87 %	95 %	93 %	96 %	85 %	83 %	97 %	91 %	87 %

À partir de ce tableau résumé, il est possible de soulever qu'il s'agit principalement des mêmes bandes/pics qui sont responsables et qui ont le plus d'influence dans le modèle d'un type de peinture à un autre. Il s'agit des bandes situées entre 3600-3000 cm^{-1} de l'élongation OH, NH et/ou COOH, du pic situé entre 3100-2800 cm^{-1} de l'élongation de la liaison CH, le pic situé entre 1750-1700 cm^{-1} , ainsi que le pic des silicates lorsque ce type d'additif est présent qui se trouve autour de 1020 cm^{-1} . Étant donné qu'il s'agit principalement des mêmes variables qui ont été mises en évidence dans chacun des modèles suite à l'analyse des loadings de la PLS, il peut être intéressant d'évaluer dans le futur si un modèle standard de dégradation pourrait s'appliquer à toutes les peintures à la fois sur la base de ces variables principales communes.

4.2.1 Test de prédiction

Suite à l'entraînement des modèles PLS (calibration) et au test de leurs performances avec des échantillons laissés de côté (validation), la procédure standard nécessite une dernière étape de tests en aveugles réalisés avec des échantillons indépendants afin d'évaluer les performances de prédiction. Ainsi, des tests de prédiction à l'aveugle ont été réalisés en prenant quelques mesures aléatoires parmi une peinture et en les testant dans un modèle PLS d'une autre peinture avec une composition identique. Pour ce faire, des échantillons de la peinture 1 ont été testés sur un modèle de la peinture 2 et inversement. Ces tests de prédiction permettront de voir si les modèles de dégradation peuvent être valides pour faire de la datation relative. Ainsi, tous les spectres des répliques de tous les jours d'analyse ont été envoyés et mis à la disposition d'une tierce personne afin que celle-ci en choisisse 10 par peinture. Ces spectres ont ensuite été anonymisés et renvoyés afin de pouvoir prédire le nombre de jours de dégradation au moyen du modèle PLS de l'autre peinture. Le tableau 4.3 ci-dessous présente d'abord la valeur de radiation solaire prédite par les modèles, suivis du nombre de jours de dégradation supposés (valeur de prédiction) ainsi que le nombre de jours de dégradation réels et attendus (valeur de référence).

Tableau 4.3 Test de prédictions à partir des modèles des peintures 1 et 2

	Test de prédition	Radition solaire prédite	Nombre de jours prédits de dégradation	Nombre de jours réels et attendus de dégradation	Différence de jours entre les deux
Tests calculés avec le modèle de la peinture 1	1.1	23 730	20	8	12
	1.2	51 763	46	36	10
	1.3	114 540	+ de 114	93	21 et +
	1.4	123 973	+ de 114	107	7 et +
	1.5	97 478	111	64	47
	1.6	30 498	27	15	12
	1.7	94 080	102	57	45
	1.8	18 822	17	3	14
	1.9	100 020	114	114	0
	1.10	102 611	+ de 114	86	28 et +
Tests calculés avec le modèle de la peinture 2	2.1	45 474	41	93	52
	2.2	67 495	65	57	8
	2.3	52 561	47	64	17
	2.4	55 424	51	80	29
	2.5	56 300	52	36	16
	2.6	44 230	40	6	34
	2.7	39 750	37	10	27
	2.8	53 995	48	15	33
	2.9	67 421	65	107	42
	2.10	6 845	5	3	2

Tel que mentionné en section 4.2, les modèles PLS comportaient une erreur relative très haute pouvant possiblement empêcher une bonne prédiction des jours de dégradation. C'est effectivement ce qu'il est observé dans les résultats obtenus, avec des erreurs relatives allant de 0 à plus de 45 jours. Même si la précision des prédictions laisse à désirer, il est intéressant de remarquer que la tendance des résultats pour le modèle de la peinture 1 (avec prédictions des spectres de peinture 2) est corrélée avec les valeurs de référence, mais avec un biais positif de plusieurs dizaines de jours.

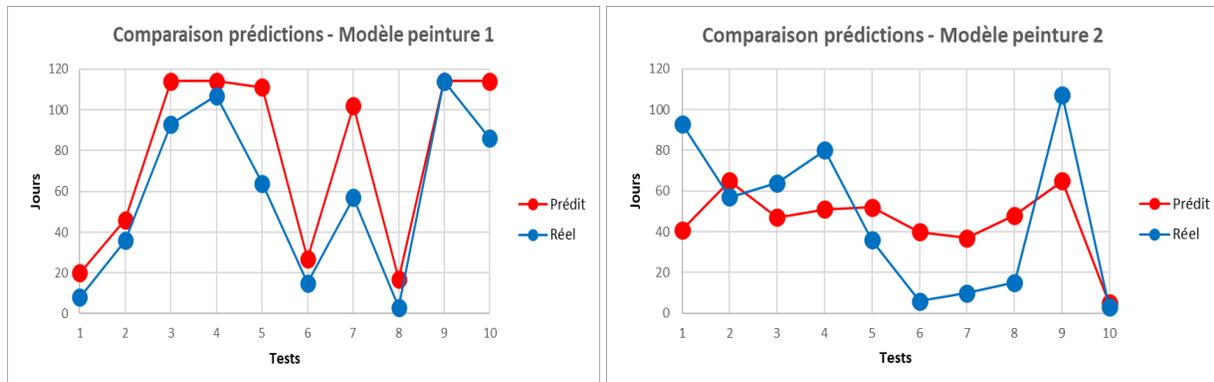


Figure 4.17 Graphiques des comparaisons des prédictions de jours de dégradation effectués avec les modèles de la peinture 1 et de la peinture 2

Concernant la tendance des résultats pour le modèle de la peinture 2 (avec prédictions des spectres de peinture 1), celle-ci est beaucoup moins bien corrélée avec les valeurs de référence. Il est possible de constater que les deux droites se chevauchent et ne se suivent pas avec un biais toujours positif. Les valeurs prédites sont parfois plus élevées que la valeur réelle attendue et parfois plus basse. De plus, les erreurs relatives associées s'étalent sur un plus grand intervalle de jours de dégradation soit de 2 à 52 jours. Lors des premiers jours de dégradation, la tendance est plutôt de prédire une valeur supérieure, alors que pour les derniers jours de dégradation les valeurs prédites sont plus basses que les valeurs réelles. Ce résultat peut s'expliquer par les deux équations des droites obtenues par les modèles de régression PLS (de la forme $y = a x + b$) :

$$\text{Peinture 1 : } 0.98 x + 557$$

$$\text{Peinture 2 : } 0.92 x + 5251$$

Où x correspond aux données spectrales et y à la valeur de la radiation solaire ($\text{kJ/m}^2/\text{h}$)

Le modèle de la peinture 2 a une ordonnée à l'origine qui est pratiquement $5000 \text{ kJ/m}^2/\text{h}$ plus haute que le modèle 1, en plus d'avoir une droite légèrement plus plate. Le biais de 5000 peut expliquer les déviations obtenues lors des prédictions des spectres de la peinture 2 sur le modèle de la peinture 1, 5000 représentant environ 4 jours. Dans l'autre situation (spectres de peinture 1 sur le modèle de la peinture 2), la pente de la droite semble davantage expliquer les mauvaises prédictions, avec des faibles valeurs surévaluées et des fortes valeurs sous-évaluées. La figure 4.18 ci-dessous présente les points prédits (en vert) sur le graphique du modèle de peinture 2 et illustre l'aplatissement de la droite qui conduit à des erreurs dans ses extrémités.

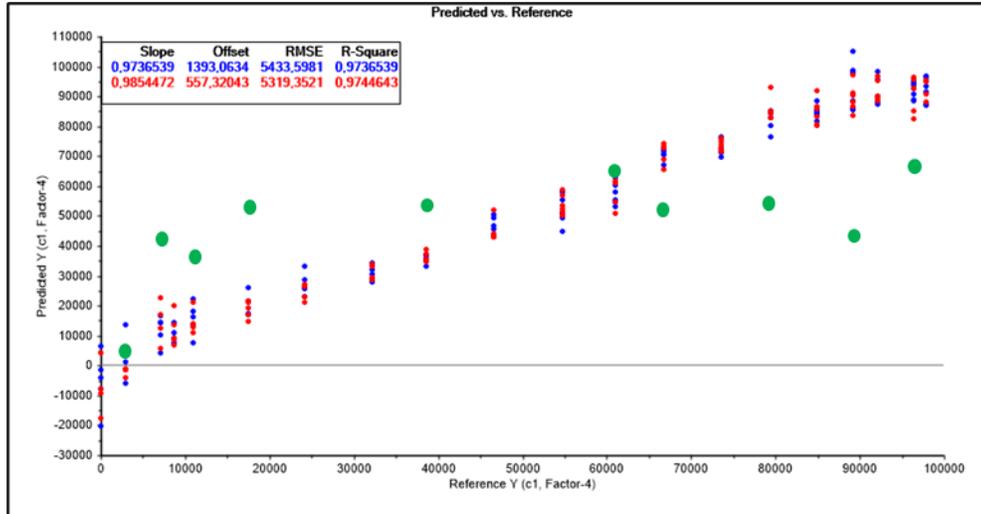


Figure 4.18 Points prédits (verts) sur le graphique de la peinture 2 illustrant l’aplatissement de la droite

Ces résultats tendent à démontrer qu’un modèle de dégradation général qui n’est pas construit avec des données de calibration provenant de la même peinture semble peu performant. Plusieurs hypothèses à la présence d’erreurs aussi hautes ont été évaluées. La première concerne l’hétérogénéité des mesures elles-mêmes. Les PCA des figures 4.1 à 4.5 montrent clairement une augmentation de l’hétérogénéité des répliques lorsque la dégradation est la plus prononcée. Cette dégradation s’initiant en surface, on peut penser que la technique ATR est adaptée et permet de correctement la modéliser. Cependant, la source principale de variation dans les répliques semble provenir de la bosse OH elle-même et donc être fortement influencée par l’humidité ambiante également. Plusieurs déviations passablement importantes dans le calcul des POI ont été observées sur des jours consécutifs.

Une deuxième hypothèse en lien avec les mauvaises performances de prédiction peut venir du choix des échantillons de prédiction comme provenant de deux peintures différentes, qui sur la base des spectres infrarouges, était indifférentiables. Toutefois, il n’est pas possible d’exclure que la composition de certains composés mineurs soit différente et que ces composés ne soient pas détectables par la spectroscopie infrarouge et par l’analyse de leurs spectres. Il n’est pas exclu également que l’une ou l’autre de ces peintures ait employé des HALS ou des UV-absorbers qui pourraient limiter et freiner la dégradation.

De ces tests de prédictions associés à chacun des modèles PLS utilisés, il est possible de constater qu’un modèle de dégradation standard ne peut pas être employé afin d’évaluer la dégradation d’une peinture.

En observant les valeurs de jours prédits versus les valeurs de jours réels de dégradation attendues, il est évident que l'erreur associée est très grande.

CONCLUSION

Le but de ce projet de recherche était d'effectuer la dégradation naturelle de peintures de type aérosol et de mettre en évidence les produits de dégradation et de vieillissement qui apparaissent suite à l'exposition prolongée aux rayons ultraviolets. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée permettait de mettre en évidence les changements qui apparaissaient chimiquement dans les échantillons au moyen d'analyses spectrales approfondies. L'hypothèse de départ était que plus les échantillons étaient exposés aux rayonnements solaires et subissaient le phénomène de photo-oxydation plus l'enveloppe située autour de $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ allait augmenter alors que la bande autour de $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ allait diminuer. Cette enveloppe regroupe entre autres tous les groupements spécifiques, tels que les groupements carbonyles (C=O), carboxyles (COOH), hydroxyles (OH), amine (NH) ou peroxydes (ROOR') et la bande regroupant les liaisons CH. Ainsi, par une comparaison des rapports d'aires de ces groupements, il est possible de déterminer le niveau d'oxydation des peintures par « l'index de photo-oxydation » et déterminer lesquelles de ces peintures étaient les plus sujettes à être dégradé au cours de son existence.

Les résultats obtenus lors de cette étude sur le vieillissement des peintures par le processus de photo-oxydation ont d'abord démontré que ce phénomène est très dynamique. Plusieurs facteurs peuvent venir influencer et accélérer directement le processus de dégradation. Il devient donc difficile d'établir une relation directement à partir du calcul de l'index de photo-oxydation suite aux calculs d'aires sous la courbe des pics spécifiques à la dégradation à partir des spectres infrarouges. Une tendance linéaire tend à s'illustrer au sein des graphiques d'analyse par l'index de photo-oxydation en fonction de l'augmentation de l'exposition aux rayons solaires, mais des variations sont aussi observées et déconstruisent cette tendance plutôt linéaire. Toutefois, l'analyse approfondie des spectres infrarouges a permis de mettre en évidence que le phénomène de photo-oxydation provoque des modifications chimiques principalement dans la région de $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ et autour de 1750 cm^{-1} où la bande spécifique de la liaison C=O. La zone d'empreinte des spectres ne subissait, quant à elle, aucune modification.

Les différentes analyses effectuées à partir des spectres infrarouges des différents échantillons de peintures dégradés par les radiations solaires ont également fait l'objet d'analyses statistiques multivariées afin de ressortir plus d'informations sur les tendances qui s'illustrent dans le processus de vieillissement par photo-oxydation. L'utilisation de l'analyse par composantes principales (PCA) et de

l'analyse PLS « Partial Linear Square » ont permis d'établir qu'il y avait une différence significative dans la composition chimique entre les peintures fraîches et celles ayant subi une exposition prolongée aux rayons ultraviolets (UV). Une tendance linéaire s'illustre, par le fait que plus les échantillons de peintures sont exposés aux rayonnements solaires, plus la dégradation chimique de ceux-ci s'accroît. Toutefois, les droites que présentent les modèles PLS démontrent une dispersion des données très grande due aux valeurs très élevées des erreurs RMSE.

En fonction des observations qui ont été soulevées lors des analyses statistiques approfondies, il est possible de conclure que le processus de photo-oxydation provoque des dommages sévères sur l'aspect physique et chimique chez les peintures en aérosol de type acrylique et alkyde. Combiné aux effets de l'eau et d'humidité, le processus de vieillissement et de dégradation des peintures s'accroît et s'accélère considérablement.

Bien que ce projet ait démontré l'efficacité de l'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse de la dégradation et du vieillissement causé par le processus de photo-oxydation des peintures en aérosols de type acrylique et alkyde, il serait intéressant de pousser cette étude en incluant davantage le processus d'hydrolyse. Le processus d'hydrolyse est lui aussi présent et contribue chimiquement à la dégradation. Il a été démontré dans cette étude que ce phénomène provoque des changements physiques importants chez les peintures, mais chimiquement il est encore mal compris ce que ce phénomène provoque une fois combiné au phénomène de photo-oxydation pour accentuer la dégradation. De plus, il aurait été intéressant que les analyses multivariées (PLS) aient le pouvoir de démontrer un « pattern » similaire entre deux peintures de marque et modèle différent, mais de même type de résine et additifs, lorsque présent. Afin de pouvoir arriver à déterminer un modèle de dégradation standard, il faudrait arriver à minimiser la dispersion des données afin que le modèle soit plus corrélé avec le processus de dégradation. Il serait alors intéressant de tester une sélection de variables différentes ou encore d'utiliser d'autres types de prétraitements des données afin d'augmenter la précision des modèles. De plus, il pourrait être intéressant d'utiliser une méthode de régression plus avancée que la PLS qui permettrait à la fois d'améliorer la capacité de prédiction. Les méthodes de régression par support vecteurs machines (SVM) semblent de bons candidats en ce sens.

Du point de vue de la criminalistique, l'étude du phénomène de dégradation et vieillissement des peintures devient très intéressante afin de mieux comprendre le phénomène de photo-oxydation chez les

peintures et pouvoir mettre en évidence les modifications engendrées par l'environnement sur les traces de peintures qui sont dégradées, imparfaites et potentiellement contaminées. Cette compréhension du phénomène de dégradation peut alors devenir utile lors de l'étape de comparaison et d'association avec des peintures de référence pouvant ainsi expliquer des différences potentielles liées au vécu et à l'environnement direct des fragments indiciaires.

ANNEXE A

JOURS D'ANALYSES, NOMBRE DE JOURS DE DÉGRADATION RÉELS CUMULÉS ET DATES

Jour d'analyse	Jour corrigé (cumulé)	Date d'analyse
0	0	Mardi 30 juin 2020
1	3	Vendredi 3 juillet 2020
2	6	Lundi 6 juillet 2020
3	8	Mercredi 8 juillet 2020
4	10	Vendredi 10 juillet 2020
5	15	Mercredi 15 juillet 2020
6	22	Mercredi 22 juillet 2020
7	29	Mercredi 29 juillet 2020
8	36	Mercredi 5 août 2020
9	43	Mercredi 12 août 2020
10	50	Mercredi 19 août 2020
11	57	Mercredi 26 août 2020
12	64	Mercredi 2 septembre 2020
13	72	Jeudi 10 septembre 2020
14	80	Vendredi 18 septembre 2020
15	86	Jeudi 24 septembre 2020
16	93	Jeudi 1 ^{er} octobre 2020
17	100	Jeudi 8 octobre 2020
18	107	Jeudi 15 octobre 2020
19	114	Jeudi 22 octobre 2020

ANNEXE B

PRÉSENTATION DES PEINTURES CHOISIES EN QUINCAILLERIE ET AUTRES MAGASINS SPÉCIALISÉS



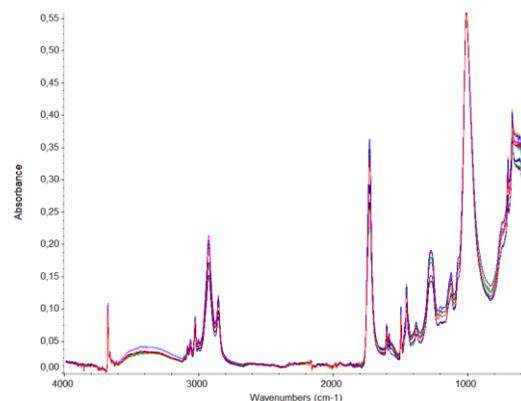
Peinture 1

Marque : KRYLON®

Couleur : Blanc Mat

Particularité : Durabilité à l'intérieur comme à l'extérieur

Type : ACR + $MgSiO_3$ + $BaSO_4$



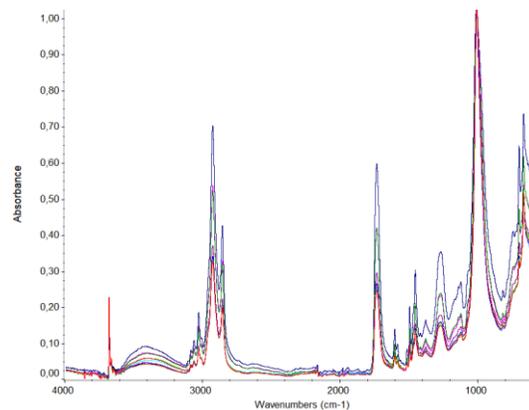
Peinture 2

Marque : Rust-Oleum®
Quick Color™

Couleur : Blanc

Particularité : Pulvérisateur d'émail

Type : ACR + $MgSiO_3$ + $BaSO_4$



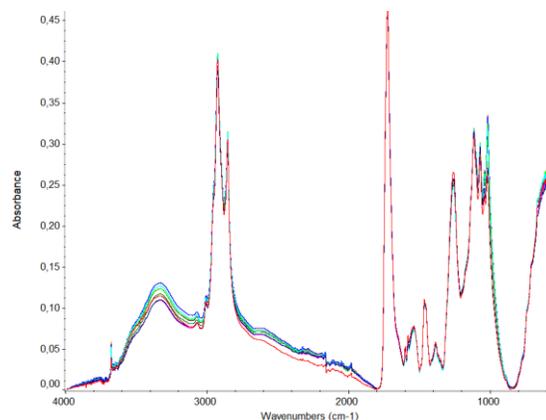
Peinture 3

Marque : Pébéo®

Couleur : Blanc Mat Opaque

Particularité : Résistante à la lumière et aux intempéries

Type : ALK + Al_2SiO_5





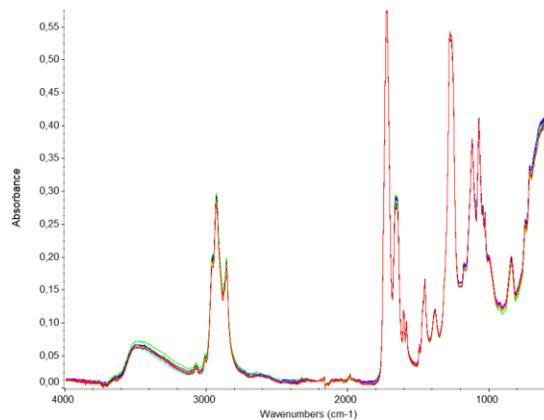
Peinture 4

Marque : DeSerres

Couleur : Blanc Mat

Particularité : -

Type : ALK (+ nitrocellulose ou isocyanate (pic à 1690))



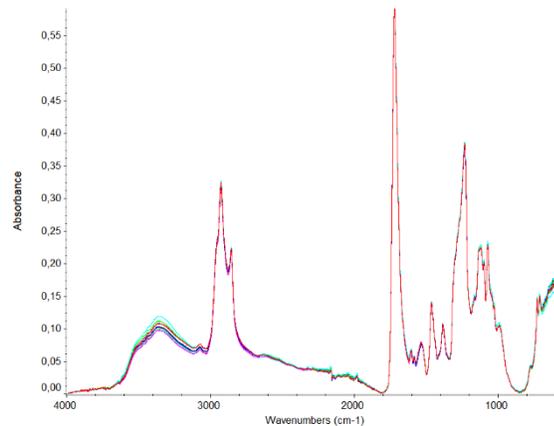
Peinture 5

Marque : DeSerres

Couleur : Blanc

Particularité : À base d'eau

Type : ALK



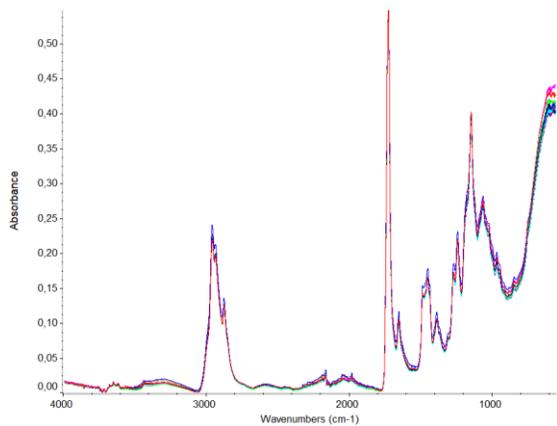
Peinture 6

Marque : [Sabotaz] 80

Couleur : Blanc

Particularité :

Type : ACR





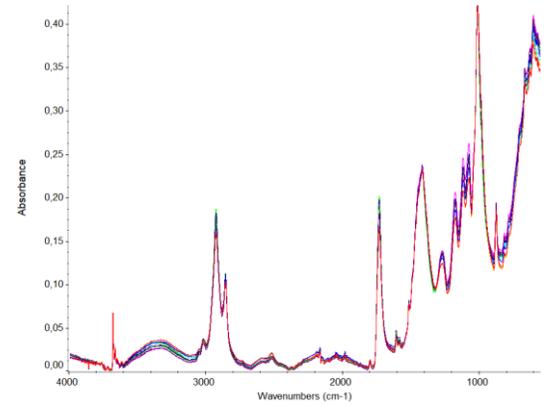
Peinture 7

Marque : Rust-Oleum®
Painter's Touch

Couleur : Blanc

Particularité : Durabilité à l'extérieur

Type : ACR + $MgSiO_3$ + $BaSO_4$ + $CaCO_3$



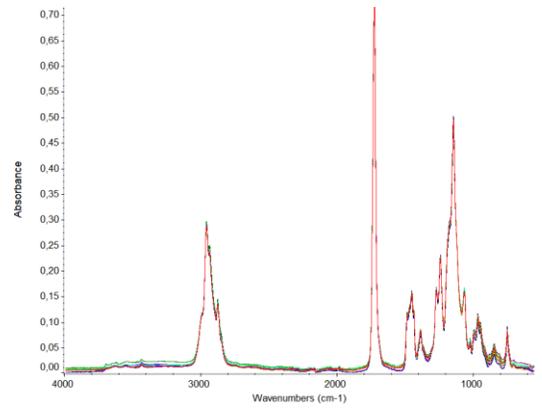
Peinture 8

Marque : Rust-Oleum®
Painter's Touch

Couleur : Blanc Mat Clair

Particularité : Adhère au plastique, Idéal pour l'intérieur et l'extérieur

Type : ACR



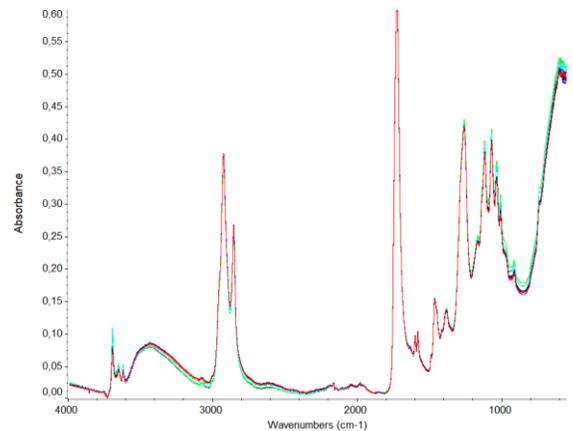
Peinture 9

Marque : Rust-Oleum®
TREMCLAD

Couleur : Blanc lustré

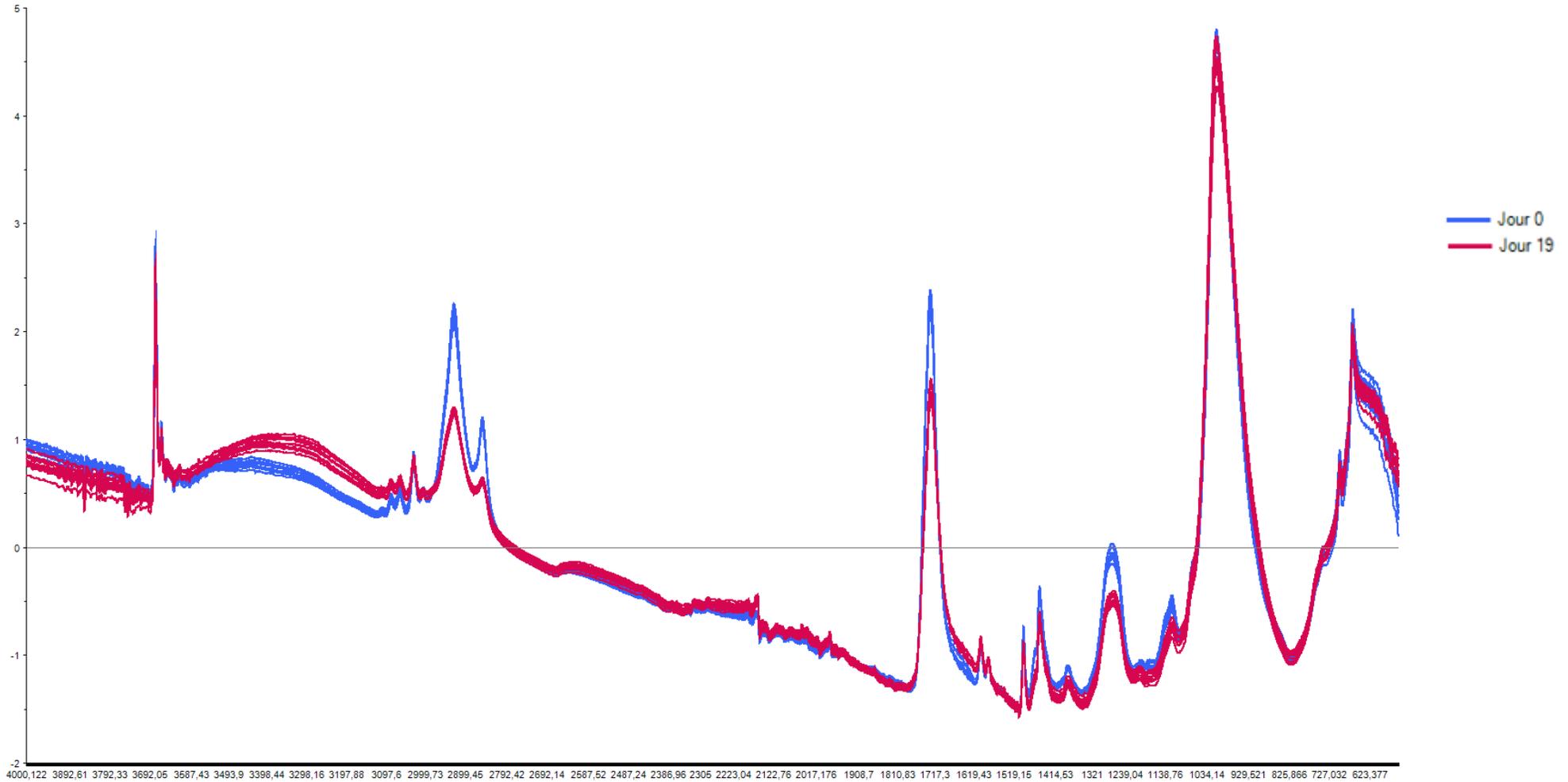
Particularité : Protection ultime contre la rouille, Durabilité supérieure

Type : ALK + Al_2SiO_5

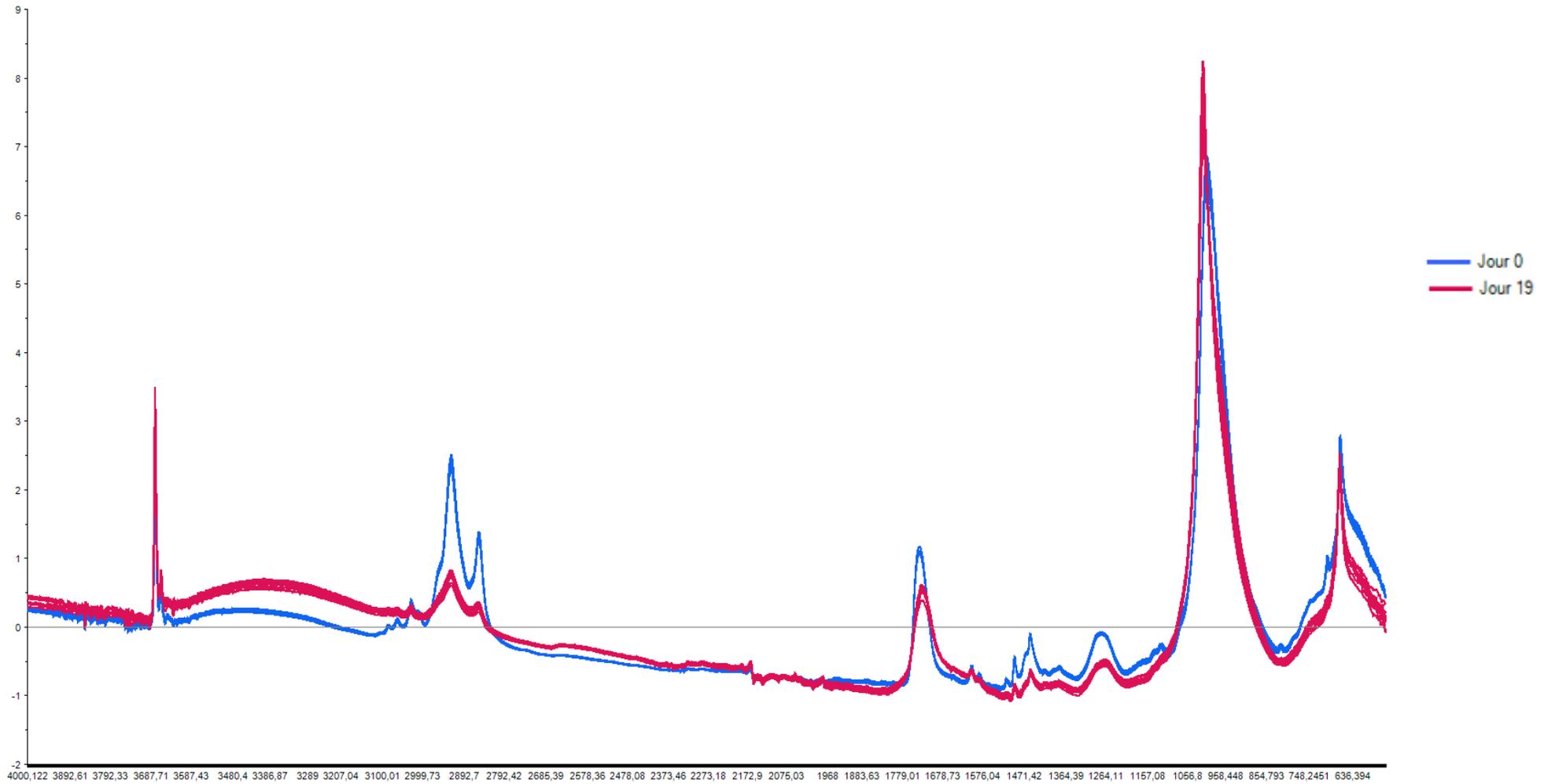


ANNEXE C

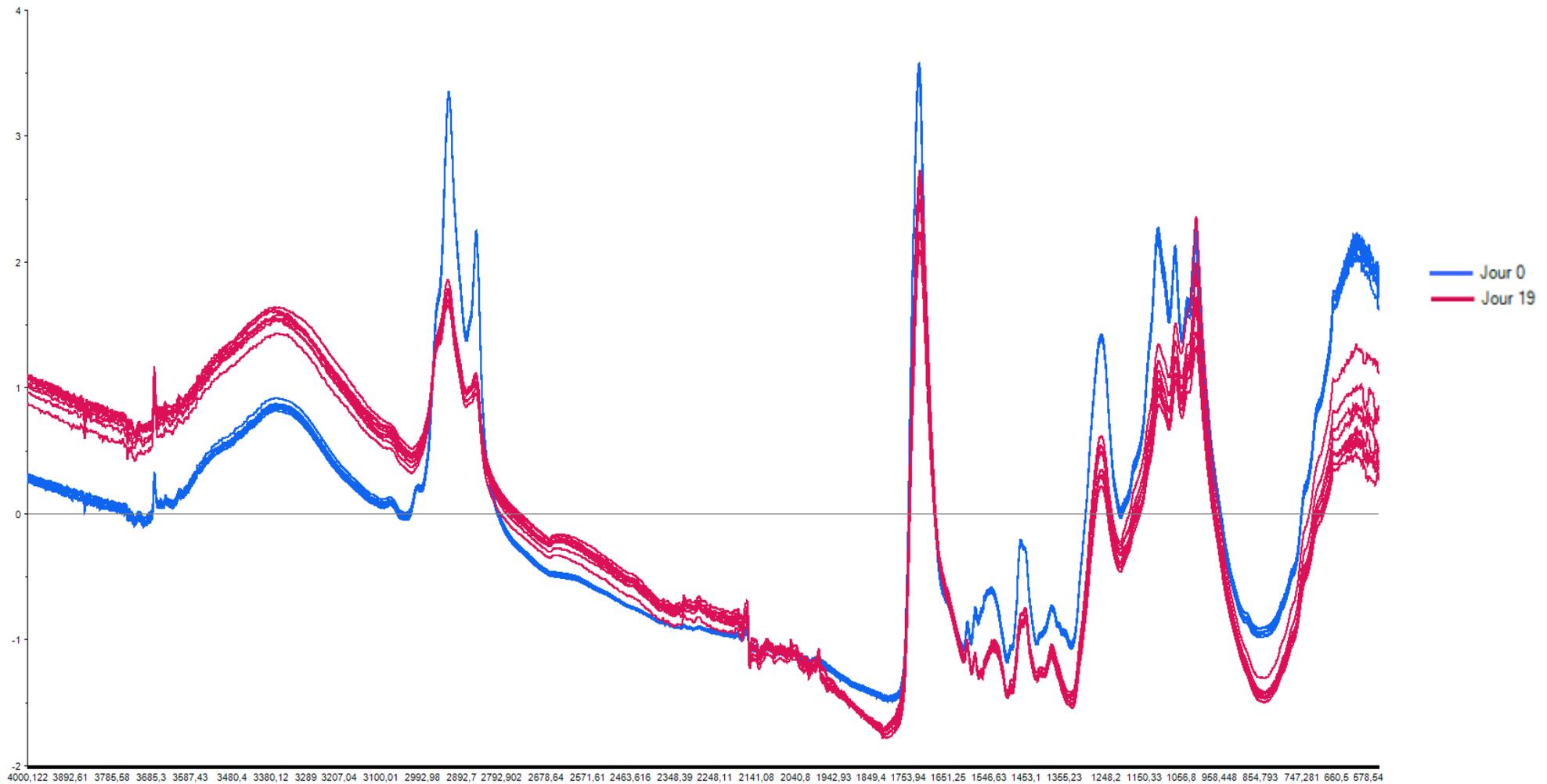
COMPARAISON DES SPECTRES DES PEINTURES FRAÎCHEMENT PEINTES AVEC CELLE AYANT SUBI LE PROCESSUS DE DÉGRADATION SUR UNE PÉRIODE DE 114 JOURS (JOURS 19 D'ANALYSE)



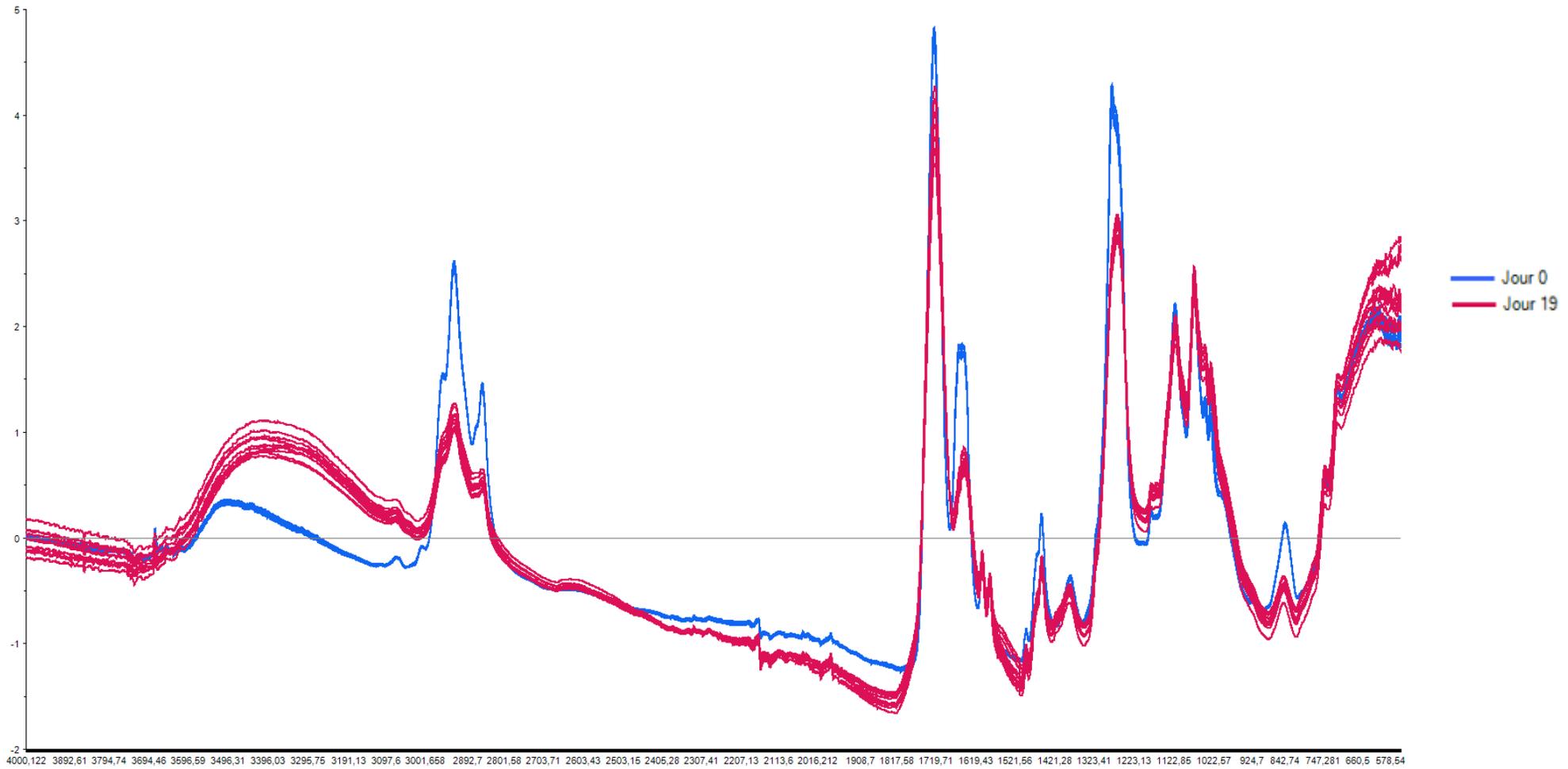
PEINTURE 2



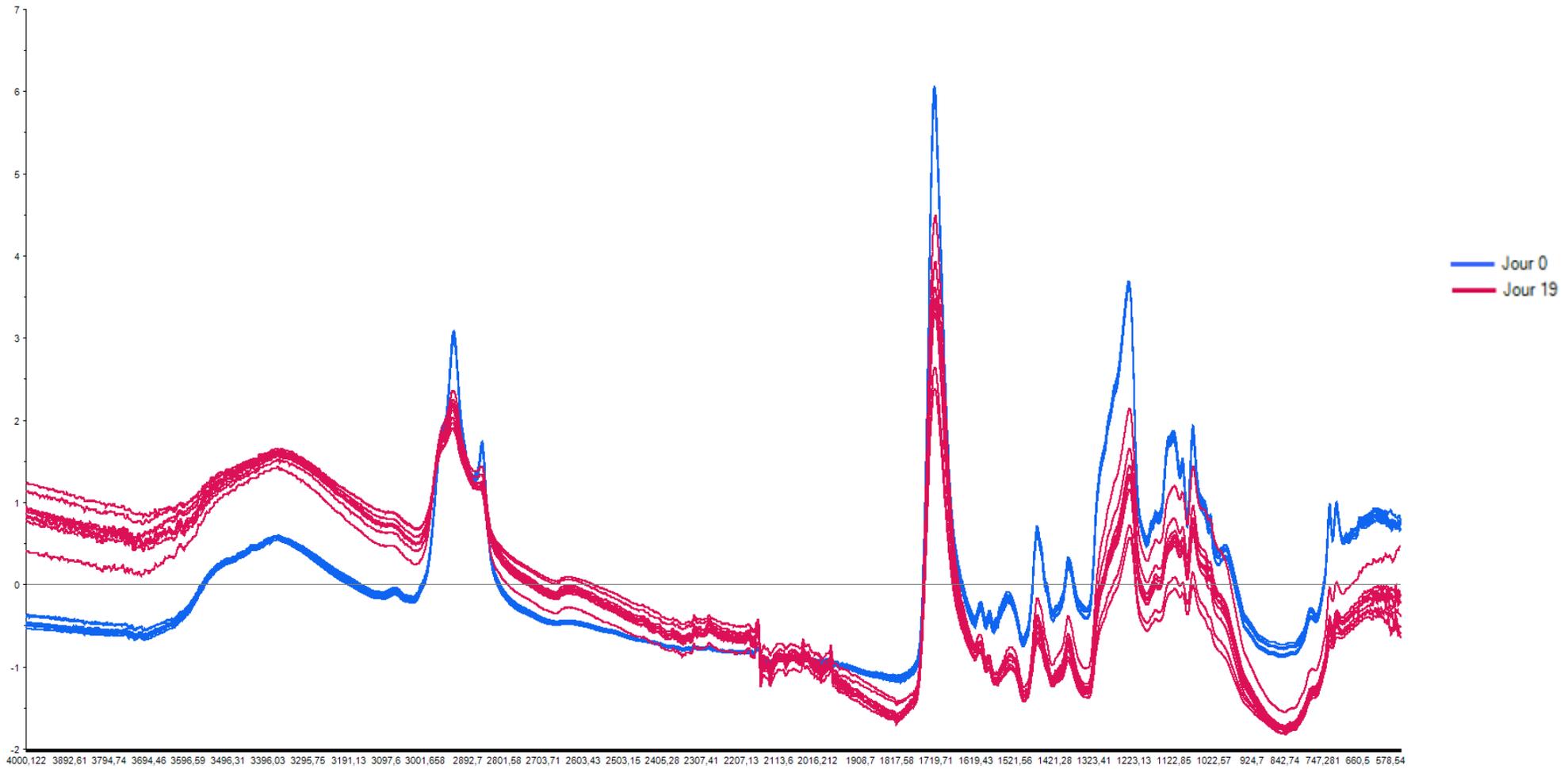
PEINTURE 3



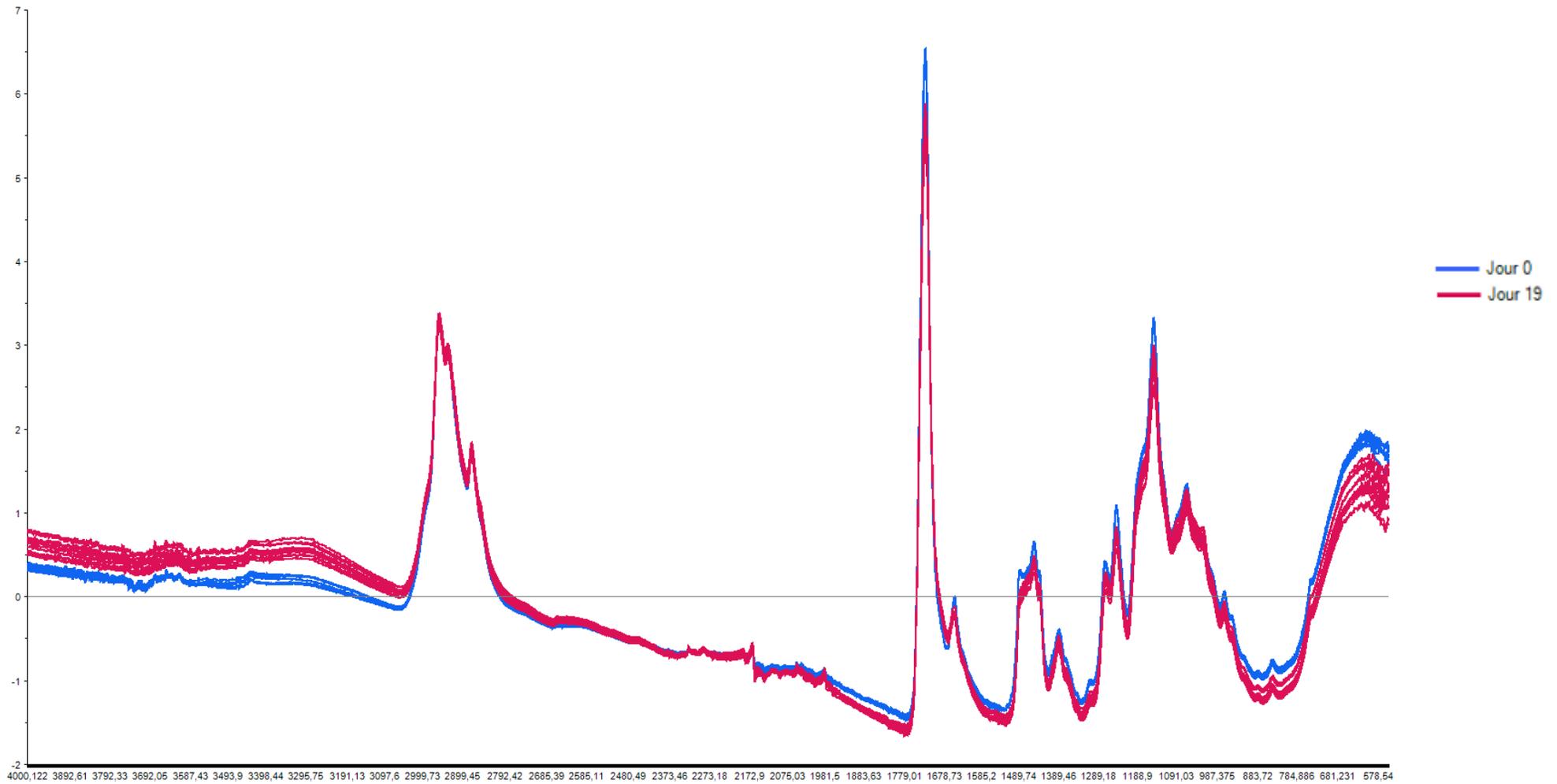
PEINTURE 4



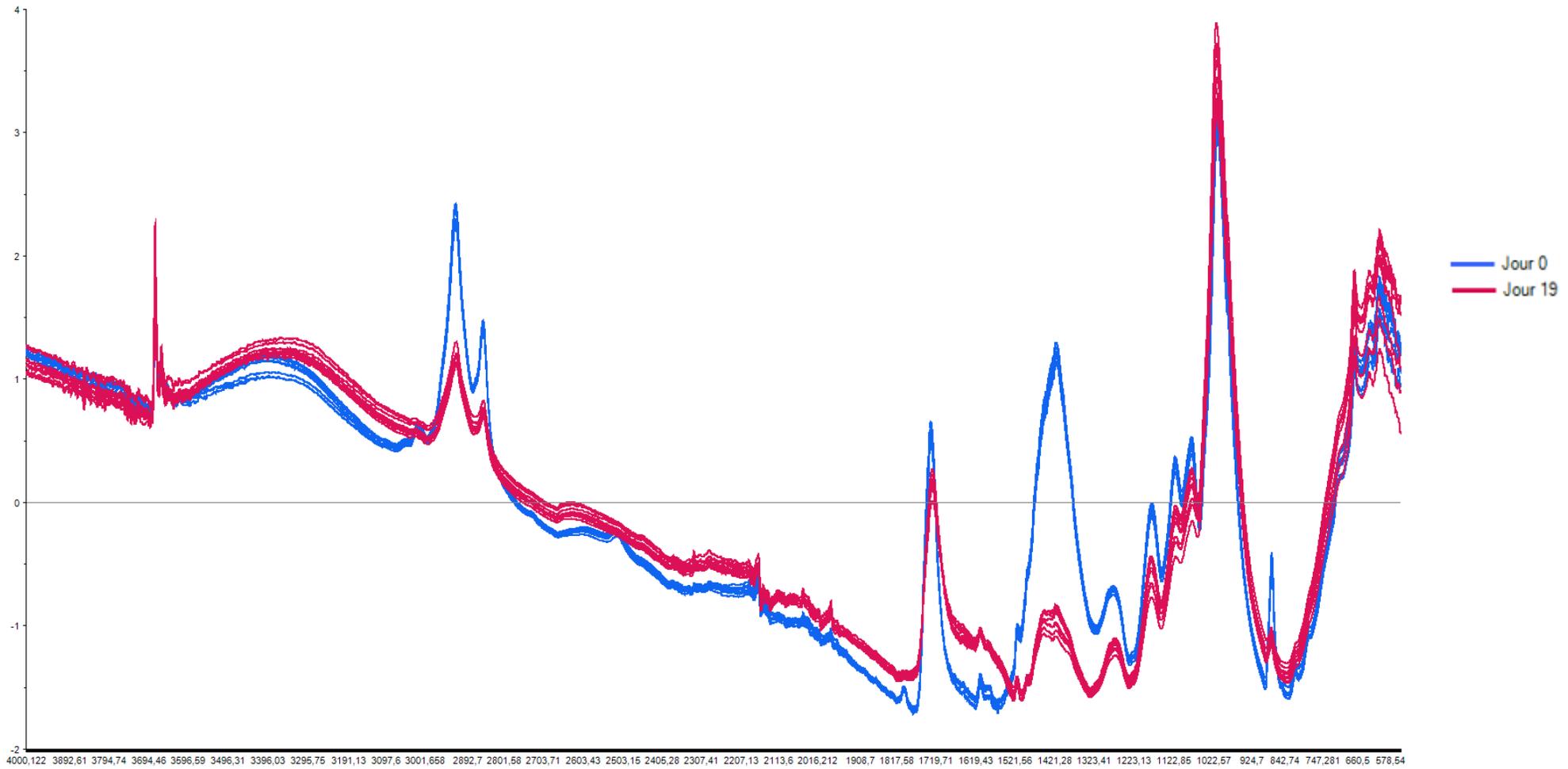
PEINTURE 5



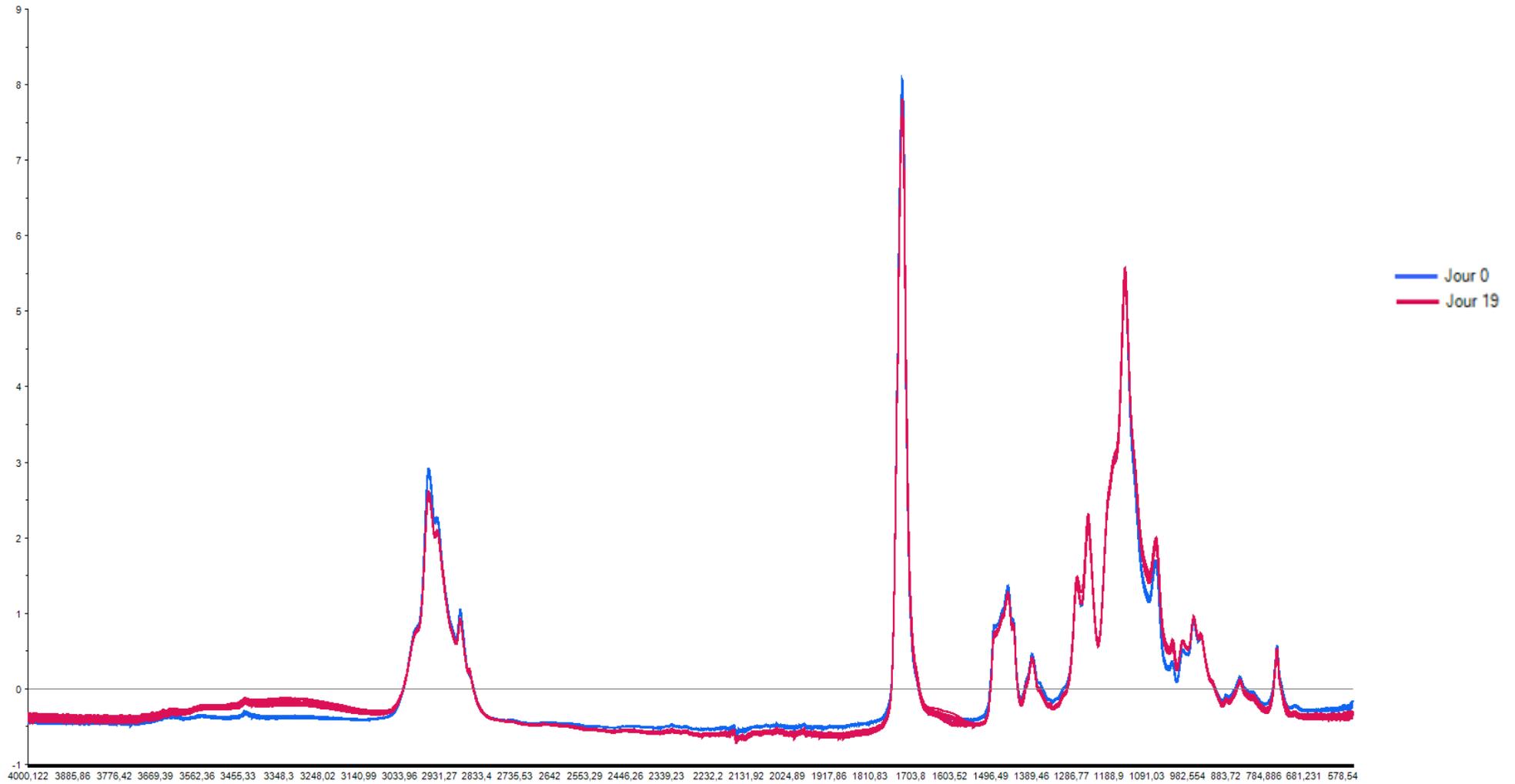
PEINTURE 6



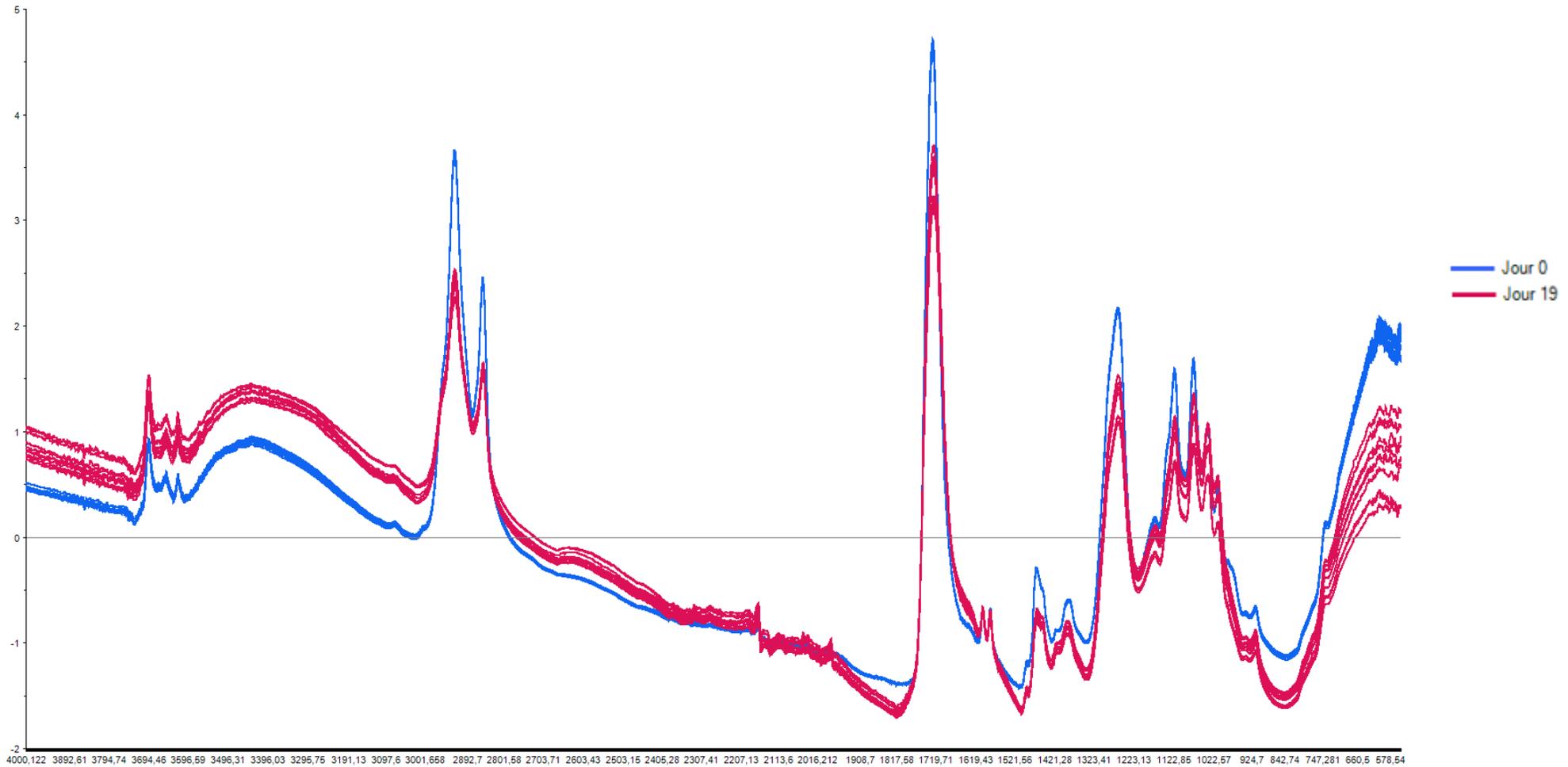
PEINTURE 7



PEINTURE 8

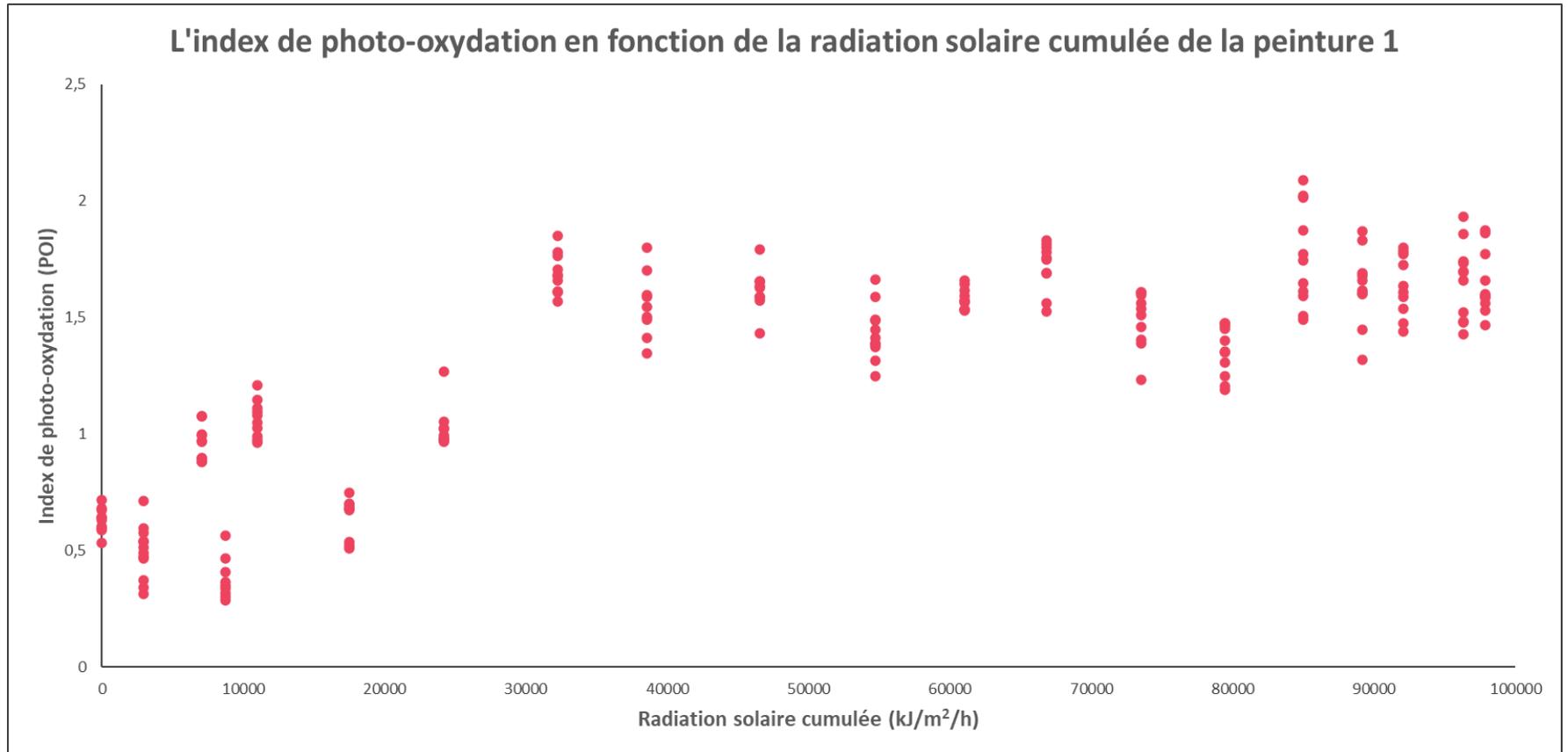


PEINTURE 9

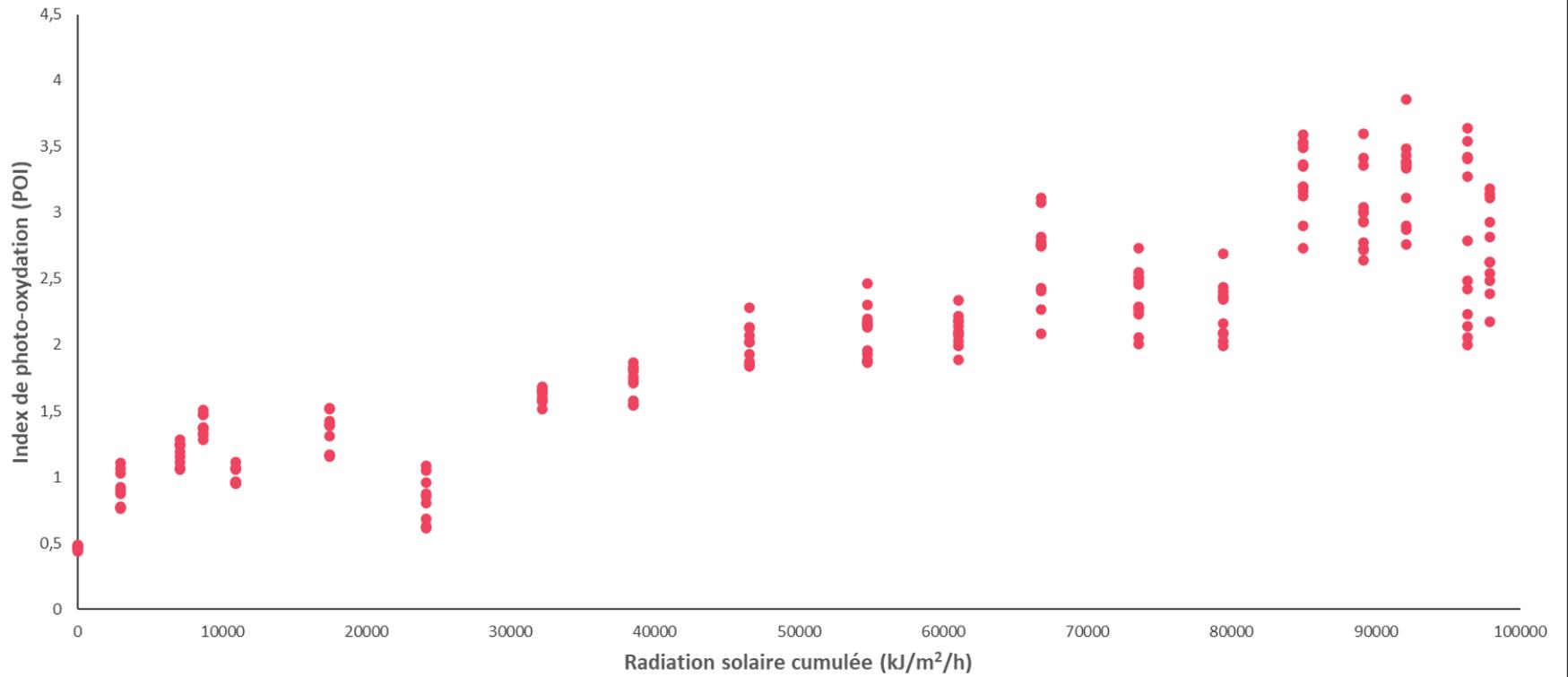


ANNEXE D

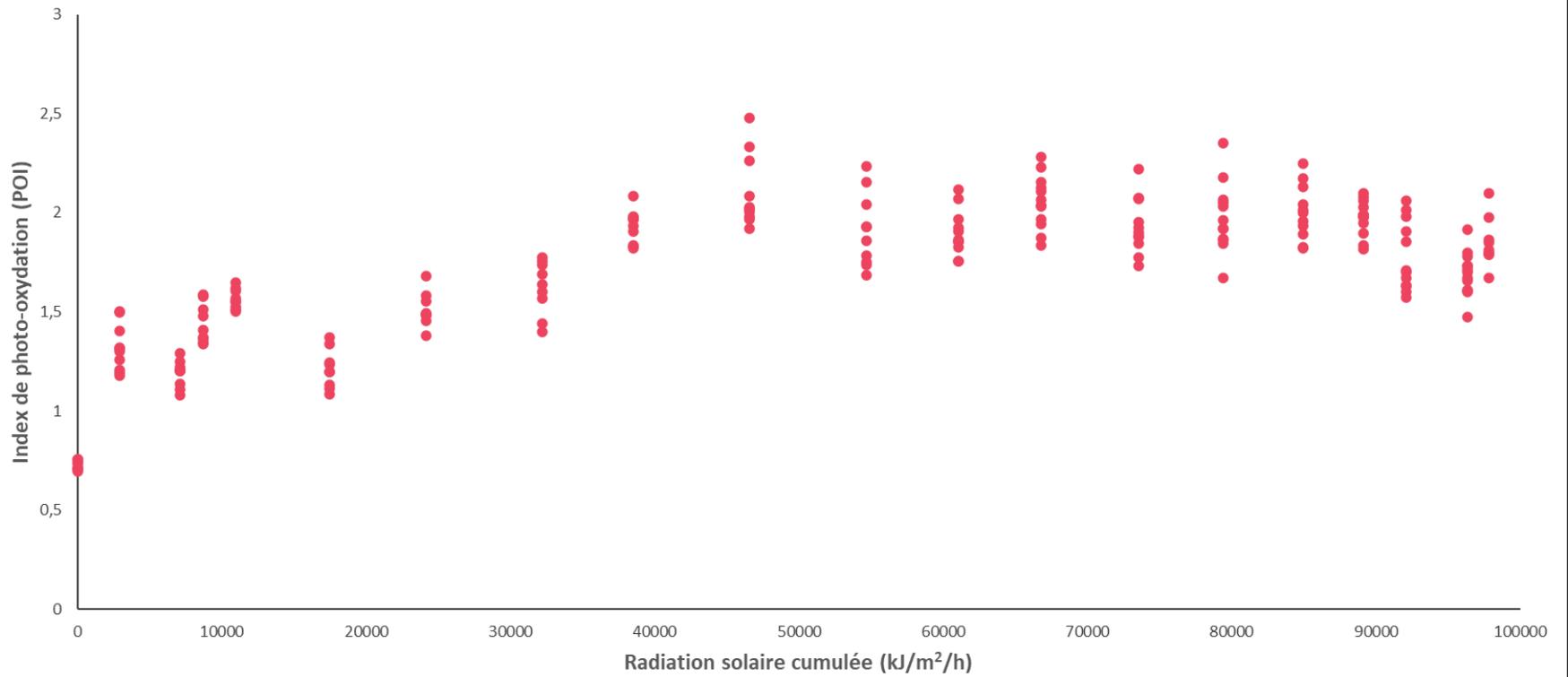
GRAPHIQUE DE L'INDEX DE PHOTO-OXYDATION EN FONCTION DE LA RADIATION SOLAIRE CUMULÉE DE CHACUNE DES PEINTURES À L'ÉTUDE



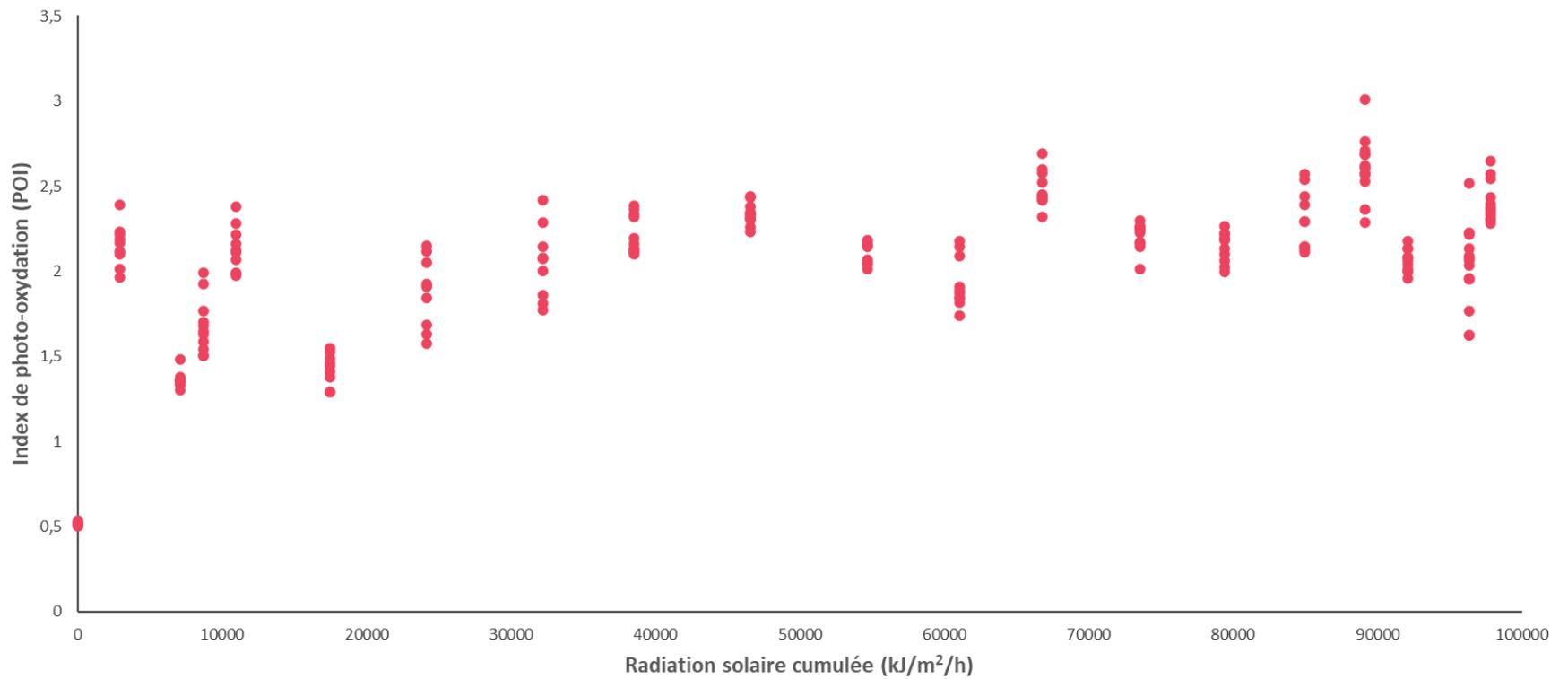
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 2



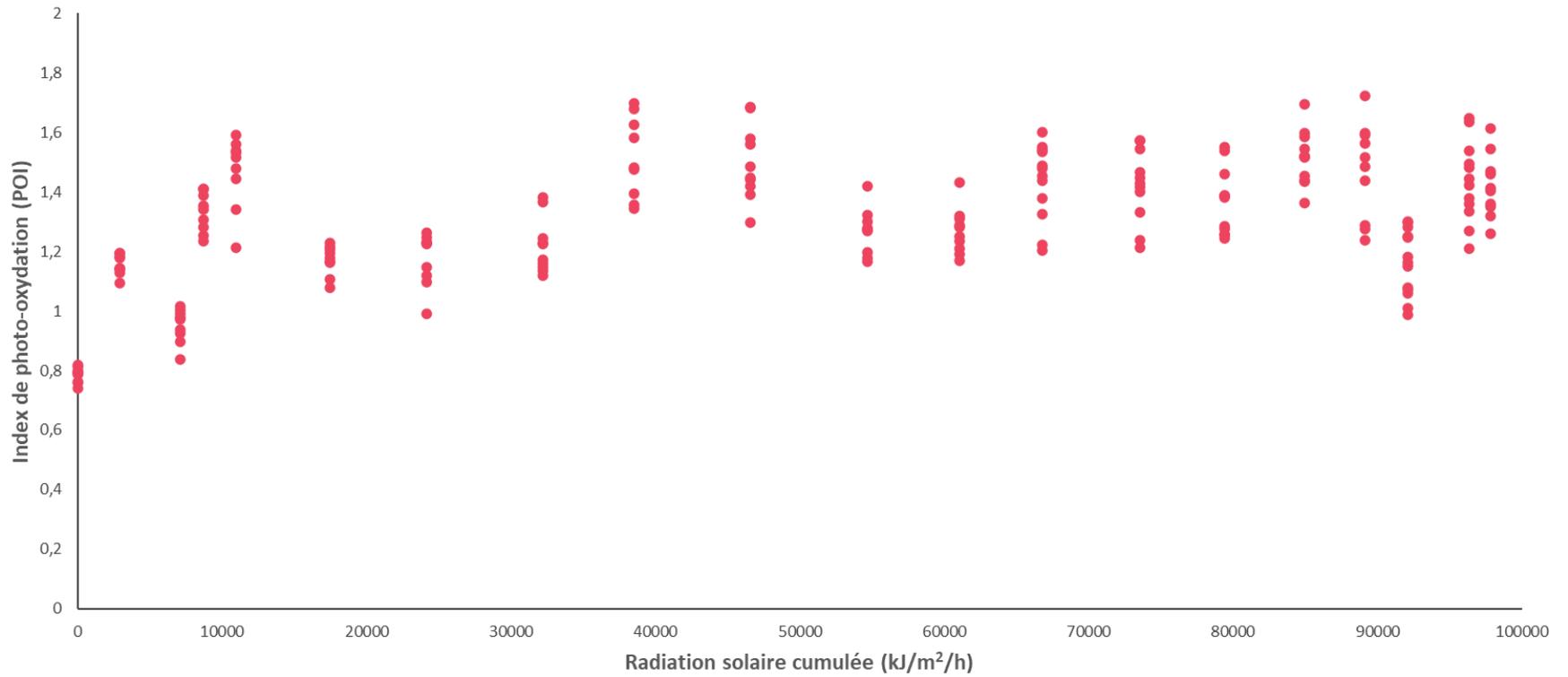
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 3



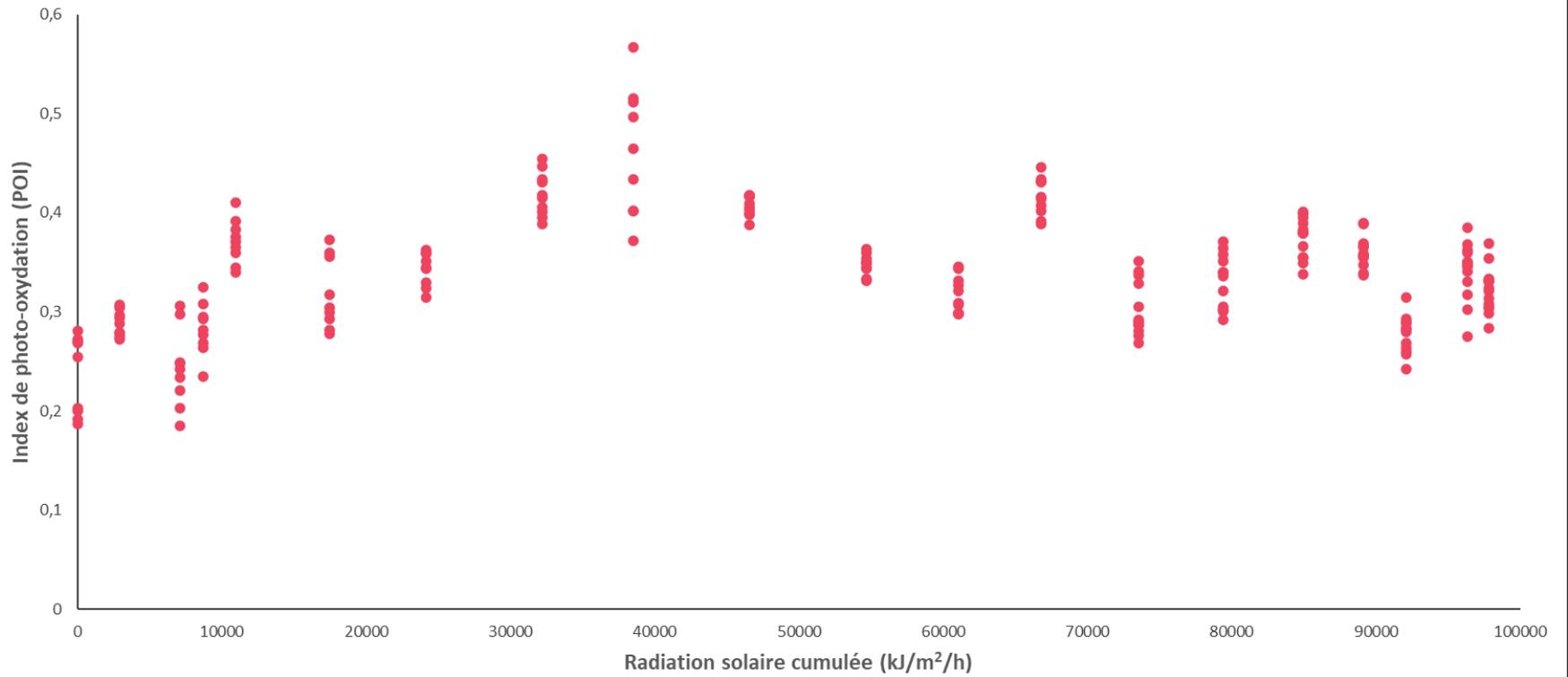
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 4



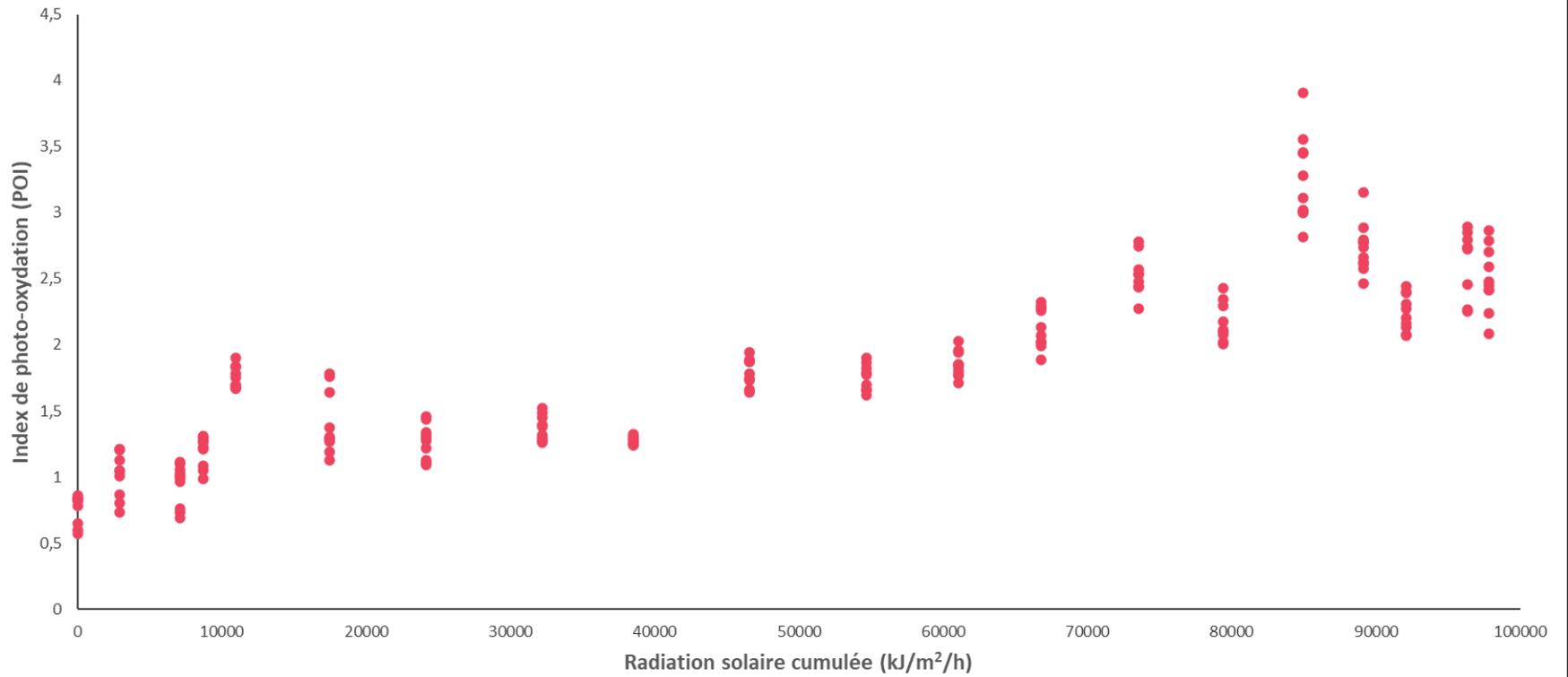
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 5



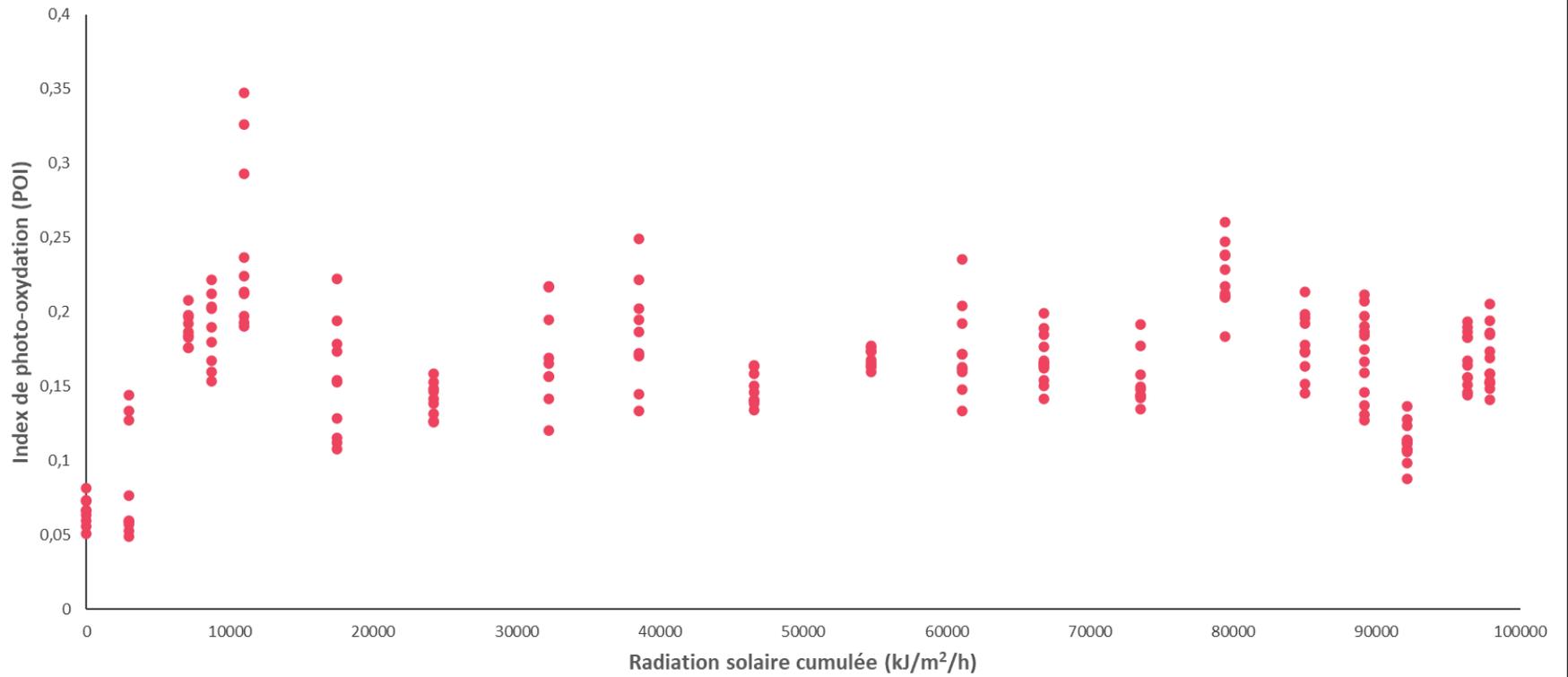
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 6



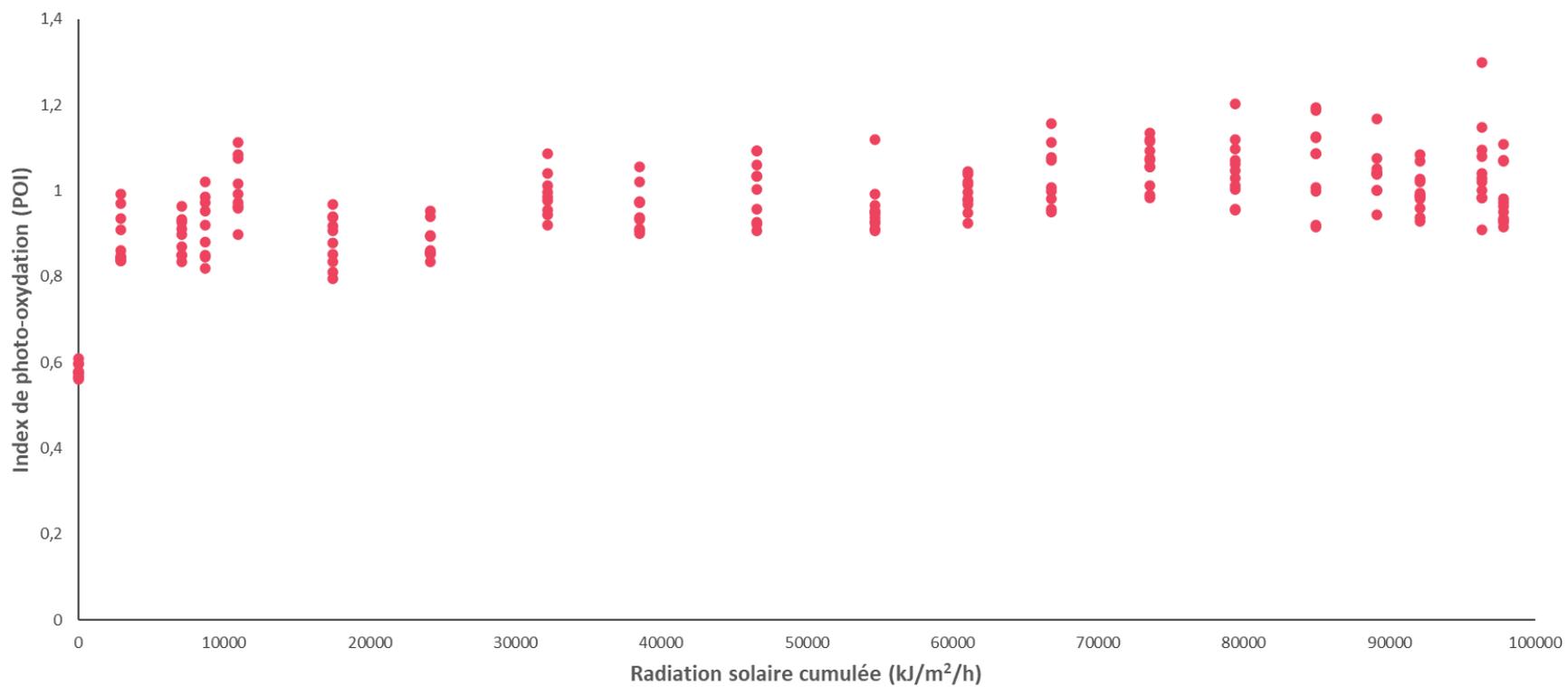
L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 7



L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 8



L'index de photo-oxydation en fonction de la radiation solaire cumulée de la peinture 9



RÉFÉRENCES

- Adamsons, K. (2000). Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems. *Progress in Polymer Science*, 25(9), 1363-1409. doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00031-9)
- Adamsons, K. (2002). Chemical depth profiling of multi-layer automotive coating systems. *Progress in Organic Coatings*, 45(2), 69-81. doi: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00106-6)
- Alonso-Villar, E. M., Rivas, T. et Pozo-Antonio, J. S. (2021). Resistance to artificial daylight of paints used in urban artworks. Influence of paint composition and substrate. *Progress in Organic Coatings*, 154, 106180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106180>
- Aspexit. (2018). *Comment valider un modèle de prédiction ?* Récupéré de <https://www.aspexit.com/comment-valider-un-modele-de-prediction/>
- Bell, S. E. J., Stewart, S. P. et Armstrong, W. J. (2012). Raman Spectroscopy for Forensic Analysis of Household and Automotive Paints. Dans *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (p. 121-135).
- Bentley, J. (2001). Composition, manufacture and use of paint. Dans *Forensic Examination of Glass and Paint* (p. 135-154). CRC Press.
- Bosi, A., Ciccola, A., Serafini, I., Guiso, M., Ripanti, F., Postorino, P., . . . Bianco, A. (2020). Street art graffiti: Discovering their composition and alteration by FTIR and micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 225, 117474. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117474>
- Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M. et Hargreaves, M. D. (2012a). *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*. Chichester, West Sussex, UK ; : Wiley.
- Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M. et Hargreaves, M. D. (2012b). Vibrational Spectroscopy Techniques: Basics and Instrumentation. Dans *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (p. 9-44).

- De Oliveira, A. G. G., Wiercigroch, E., de Andrade Gomes, J. et Malek, K. (2018). Infrared and Raman spectroscopy of automotive paints for forensic identification of natural weathering. *Analytical methods*, 10(10), 1203-1212.
- Falardeau, M. et Muehlethaler, C. (2020). Distribution of aerosol paint droplets in open- and closed-space environments: Towards activity level evaluation. *Forensic Science International*, 306, 110065. doi: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.110065>
- Feldman, D. (2002). Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(4), 163-173. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>
- Florianne - TERRE SOLAIRE. (2020). *Panneau solaire : inclinaison & orientation optimales*. Récupéré de <https://terresolaire.com/Blog/batiment-solaire/inclinaison-panneau-solaire-orientation/>
- Gaylarde, C. C., Morton, L. H. G., Loh, K. et Shirakawa, M. A. (2011). Biodeterioration of external architectural paint films – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(8), 1189-1198. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.09.005>
- Gerlock, J. L., Kucherov, A. V. et Nichols, M. E. (2001). On the combined use of UVA, HALS, photooxidation, and fracture energy measurements to anticipate the long-term weathering performance of clearcoat/basecoat automotive paint systems. *Journal of Coatings Technology*, 73(918), 45-54. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02698023>
- González-Cabrera, M., Domínguez-Vidal, A. et Ayora-Cañada, M. J. (2021). Monitoring UV-accelerated alteration processes of paintings by means of hyperspectral micro-FTIR imaging and chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 253, 119568. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119568>
- Groupe Technima - SOPPEC. (2016). *COMMENT UTILISER ET OPTIMISER UN AÉROSOL ? - TRACEUR FORESTIER*. Récupéré de <https://technimafrance.com/fr/blog/comment-utiliser-et-optimiser-un-aerosol-traceur-forestier-n14>
- Guerguer, M., Naamane, S., Edfouf, Z., Raccurt, O. et Bouaouine, H. (2021). Chemical Degradation and Color Changes of Paint Protective Coatings Used in Solar Glass Mirrors. *Coatings*, 11(4). doi: <https://doi.org/10.3390/coatings11040476>

- Hayes, P. A., Vahur, S. et Leito, I. (2014). ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 207-213. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.058>
- Houck, M. M., Crispino, F. et McAdam, T. (2018a). 2.0 - What Is a Crime Scene? Dans M. M. Houck, F. Crispino et T. McAdam (dir.), *The Science of Crime Scenes (Second Edition)* (p. 19-24). Academic Press.
- Houck, M. M., Crispino, F. et McAdam, T. (2018b). Chapter 6.0 - Evidence Types and Enhancement. Dans M. M. Houck, F. Crispino et T. McAdam (dir.), *The Science of Crime Scenes (Second Edition)* (p. 227-229). Academic Press.
- Jakubowski, H. (2021). A3. The Reactions of Dioxygen and its Reduction Products. Dans *8: Oxidation & Phosphorylation*. College of St. Benedict/St. John's University.
- Johnson, B. W. et McIntyre, R. (1996). Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 27(1), 95-106. doi: [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(94\)00525-7](https://doi.org/10.1016/0300-9440(94)00525-7)
- Jost, C., Muehlethaler, C. et Massonnet, G. (2016). Forensic aspects of the weathering and ageing of spray paints. *Forensic Science International*, 258, 32-40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.11.001>
- Knudsen, O. Ø. et Forsgren, A. (2017). *Corrosion control through organic coatings* CRC Press.
- Krmpotić, M., Jembrih-Simbürger, D., Siketić, Z., Anghelone, M. et Radović, I. B. (2022). Study of UV ageing effects in modern artists' paints with MeV-SIMS. *Polymer Degradation and Stability*, 195, 109769. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109769>
- Larché, J. F., Bussière, P. O. et Gardette, J. L. (2010). How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1810-1817. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.005>
- Malajati, Y. (2009). *Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*. Université Blaise Pascal, Clermond-Ferrand. Récupéré de <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725456/document>

Margot, P. (2014). Traçologie: la trace, vecteur fondamental de la police scientifique. *Revue internationale de criminologie et de police technique et scientifique*, 67(1), 72-97.

McKeen, L. W. (2016). 4 - Binders. Dans L. W. McKeen (dir.), *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition)* (p. 59-82). Oxford : William Andrew Publishing.

Monsieur Peinture. (2017). *LA COMPOSITION DE LA PEINTURE*. Récupéré de <https://www.monsieurpeinture.com/blog-composition-de-la-peinture/>

Muehlethaler, C. (2015). *Exploitation of spray paints in forensics: Set up a procedure for the management and comparison of infrared spectra using multivariate statistics*. Université de Lausanne, Lausanne. Récupéré de https://serval.unil.ch/resource/serval:BIB_CAC0029595FD.P001/REF.pdf?fbclid=IwAR2aivZkZF1O_cGKTpNrpT9AB9VRjHpg7Fp_xPwrhB_a819k42TLudytLBGU

Muehlethaler, C. et Massonnet, G. (2022). Domestic Paint. Dans J. A. Siegel, P. J. Saukko et M. M. Houck (dir.), *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Waltham : Academic Press.

Muehlethaler, C., Massonnet, G. et Buzzini, P. (2014). Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints. *Forensic Science International*, 237, 78-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.01.024>

Muehlethaler, C., Massonnet, G. et Esseiva, P. (2014). Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach. *Forensic Science International*, 244, 170-178. doi: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.038>

Nichols, M. E. (2018). Chapter 3 - Paint Weathering Tests. Dans M. Kutz (dir.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)* (p. 51-67). William Andrew Publishing.

Nichols, M. E. et Gerlock, J. L. (2000). Rates of photooxidation induced crosslinking and chain scission in thermoset polymer coatings II. Effect of hindered amine light stabilizer and ultraviolet light absorber additives. *Polymer Degradation and Stability*, 69(2), 197-207. doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00061-6)

- Ortiz-Herrero, L., Cardaba, I., Bartolomé, L., Alonso, M. L. et Maguregui, M. I. (2020). Extension study of a statistical age prediction model for acrylic paints. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109263. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109263>
- Ortiz-Herrero, L., Cardaba, I., Setien, S., Bartolomé, L., Alonso, M. L. et Maguregui, M. I. (2019). OPLS multivariate regression of FTIR-ATR spectra of acrylic paints for age estimation in contemporary artworks. *Talanta*, 205, 120114. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120114>
- Perrin, F. X., Irigoyen, M., Aragon, E. et Vernet, J. L. (2001). Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour. *Polymer Degradation and Stability*, 72(1), 115-124. doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00005-2)
- Pintus, V., Wei, S. et Schreiner, M. (2012). UV ageing studies: evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(4), 1567-1584. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5369-5>
- Pintus, V., Wei, S. et Schreiner, M. (2016). Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments. *Microchemical Journal*, 124, 949-961. doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.009>
- Polymer Properties Database. (2015-2022). *ALKYD RESINS*. Récupéré de <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Alkyd%20Resin.html>
- Rabek, J. F. (2012). *Photostabilization of Polymers: Principles and Application* Springer Science & Business Media.
- Sanmartín, P., Cappitelli, F. et Mitchell, R. (2014). Current methods of graffiti removal: A review. *Construction and Building Materials*, 71, 363-374. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.093>
- Sanmartín, P. et Pozo-Antonio, J. S. (2020). Weathering of graffiti spray paint on building stones exposed to different types of UV radiation. *Construction and Building Materials*, 236, 117736. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117736>

Santé Canada. (2017). *Qu'est-ce que le rayonnement ultraviolet - Spectre électromagnétique*. Récupéré de <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/securite-soleil/qu-est-que-rayonnement-ultraviolet.html>

Sauzier, G., Maric, M., van Bronswijk, W. et Lewis, S. W. (2013). Preliminary studies into the effect of environmental degradation on the characterisation of automotive clear coats by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Analytical Methods*, 5(19), 4984-4990. doi: <https://doi.org/10.1039/C3AY40458G>

Siegel, J. A. et Saukko, P. J. (2012). *Encyclopedia of forensic sciences* Academic Press.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Buess-Herman, C., Dauchot-Weymeers, J. et Doneux, T. (2015a). 24C Absorption d'un rayonnement. Dans *Chimie analytique* (3e édition. éd., p. 658-674). Bruxelles : De Boeck.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Buess-Herman, C., Dauchot-Weymeers, J. et Doneux, T. (2015b). 26C-2 Les appareils de spectrométrie infrarouge. Dans *Chimie analytique* (3e édition. éd., p. 748-750). Bruxelles : De Boeck.

Talbert, R. (2007). *Paint technology handbook* CRC press.

Vallabh Minikel, E. (2015). *Organic chemistry 22: Radicals - alkene halogenation, polymerization*. Récupéré de <https://www.cureffi.org/2015/04/01/organic-chemistry-22/>

van der Pal, K. J., Sauzier, G., Maric, M., van Bronswijk, W., Pitts, K. et Lewis, S. W. (2016). The effect of environmental degradation on the characterisation of automotive clear coats by infrared spectroscopy. *Talanta*, 148, 715-720. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.058>

Varmuza, K. et Filzmoser, P. (2016). *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics* CRC press.

Wright, D. M., Kirby, D. P. et Thornton, J. I. (2020). Forensic Paint Examination. Dans *Forensic Science Handbook* (p. 81-150). CRC Press.

Wypych, G. (2013). 6 - METHODS OF OUTDOOR EXPOSURE. Dans G. Wypych (dir.), *Handbook of Material Weathering (Fifth Edition)* (p. 123-151). Oxford : Elsevier.

Yari, H., Mohseni, M. et Ramezanzadeh, B. (2009). Comparisons of weathering performance of two automotive refinish coatings: A case study. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(6), 2946-2956. doi: <https://doi.org/10.1002/app.29341>

Yousif, E. et Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2(1), 398. doi: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>

Zayat, M., Garcia-Parejo, P. et Levy, D. (2007). Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1270-1281. doi: <https://doi.org/10.1039/B608888K>