

DURABILITÉ DES PEINTURES POLYURÉTHANNES UTILISÉES POUR LA RÉNOVATION DES SCULPTURES DE MIRO, INSTALLÉES À LA DÉFENSE

A. Roche^a, D. Fromageot^b, N. Pichon^b, J. Lemaire^b

a. Restaurateur, Paris

b. Centre National d'Évaluation de Photoprotection (CNEP), Ensemble Universitaire des Cézeaux, Clermont-Ferrand

Abstract : *This article describes the study of the long-term behaviour under artificial photo-ageing conditions in a SEPAP 12.24 chamber of polyurethane paints with two components, used for the restoration of a group of Miro's sculptures installed at La Défense. This study is based on the detection at the molecular scale of the photooxidation mechanism of this type of paints. The reliability of the chemical phenomena observed under accelerated conditions has been checked by a parallel analytical investigation carried out by means of Fourier Transform infrared microspectrophotometry on well-documented samples of paints coating the artworks since 1985. This study permits to predict the behaviour of these paints for a period of about 10 years outdoor.*

Résumé : *Cet article décrit l'étude du comportement à long terme, dans les conditions de photovieillissement artificiel accéléré d'une enceinte SEPAP 12.24, de peintures polyuréthannes à deux composantes, utilisées pour la rénovation du groupe de sculptures de MIRO installé à la Défense. Cette étude est basée sur la reconnaissance à l'échelle moléculaire du mécanisme de photooxydation de ce type de peintures. La représentativité des phénomènes chimiques observés en conditions accélérées a été reconnue par une étude analytique parallèle réalisée à l'aide de la microspectrophotométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier sur des prélèvements bien caractérisés des peintures recouvrant les œuvres depuis 1985. Cette étude permet de prévoir le comportement de ces peintures pour une durée en usage extérieur voisine de 10 ans.*

Mots Clés : *Sculptures de Miro – exposition extérieure – durabilité de peintures synthétiques.*

INTRODUCTION

La rénovation du groupe de sculptures de MIRO installé à la Défense depuis 1977 s'est faite en été 1995. C'est la deuxième fois que l'on intervient sur cette oeuvre en 18 ans. Pour les rénovations qui ont eu lieu en 1985 et en 1995, c'est une peinture à base de polyuréthane à deux composantes – DURAFLEX CC 1213 – qui a été employée. L'application d'une telle peinture sur ces sculptures joue avant tout un rôle esthétique. Sa détérioration

implique une remise en question de l'harmonie et de l'aspect des oeuvres. Le cycle de rénovation de ces oeuvres dépend de la résistance de ces produits aux intempéries. L'étude de ce type de peinture se fixe comme objectif de comparer l'état de dégradation provoquée par un vieillissement accéléré par rapport aux peintures anciennes recouvrant les oeuvres avant sa dernière rénovation et d'évaluer ainsi la capacité de reproduire en conditions de laboratoire les phénomènes naturels intervenant en conditions d'usage extérieur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DESCRIPTION DES ÉQUIPEMENTS UTILISÉS

L'étude du photo-vieillessement accéléré, sous contrainte lumineuse en présence d'oxygène et de conditions atmosphériques normales de laboratoire, est basée sur l'analyse de l'évolution chimique de matériaux composés de macromolécules organiques naturelles ou synthétiques. Cette étude peut être réalisée sur des films de peintures réticulées de différentes couleurs dans une enceinte de type SEPAP 12.24. Une enceinte SEPAP 12.24 fonctionne avec une lumière issue d'un verre borosilicate qui élimine toute radiation de longueur d'onde inférieure à 300 nm. La température des surfaces exposées est contrôlée et maintenue à 60 °C. Aucun apport d'eau externe n'est effectué. Cette enceinte a été décrite dans de nombreux articles depuis 1982 [1].

L'évolution chimique des films exposés est caractérisée par spectrophotométrie IRTF en mode transmission. L'évolution des peintures vieillessement a été étudiée par microspectrophotométrie IRTF à partir de prélèvements de surface de petites dimensions (1000 μm^2) et de faible section (quelques dizaines de microns).

NATURE DE LA PEINTURE ÉTUDIÉE

Les laques, colorées et brillantes, polyuréthanes à deux composants (nom commercial DURAFLEX CC 1213) sont composées de :

- un polyester hydroxylé (référéncé dans le commerce comme la base colorée 1213A) ;
- un isocyanate aliphatique identifié à l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), prépolymérisé avec du butanediol [2]. L'ensemble de ces composés constitue le durcisseur (référéncé durcisseur 1213B) ;
- des pigments minéraux comme le dioxyde de titane TiO_2 pour la peinture blanche, le chromate de plomb (jaune de chrome) pour la peinture jaune ;
- des pigments organiques indiqués par le fabricant comme étant du bleu de phtalocyanine dans la peinture bleue, du rouge Irgalith dans la peinture rouge et du noir de carbone dans la peinture noire.

Pour une application de ce type de peinture, à la brosse ou au pinceau, il est conseillé par le fabricant de mélanger 5 parts de la base colorée 1213A à une part de durcisseur 1213B. Il est possible de faire varier la fluidité de la peinture par addition de diluant DURAFLEX.

La peinture est considérée hors poussière après 2 heures de séchage à température ambiante, ce type de peinture est totalement sèche après 24 heures de séchage au minimum à tempéra-

ture ambiante. Ce séchage, qui est en fait une condensation par réaction entre groupements hydroxylés des chaînes macromoléculaires et groupements isocyanates libres du prépolymère, est contrôlé à partir de la bande à 3060 cm^{-1} attribuée aux groupements uréthanes formés.

ÉVALUATION DE LA PHOTO-OXYDATION DE PEINTURES À BASE DE RÉSEAUX POLYESTERS-URÉTHANNES

D'après la littérature, le mécanisme réactionnel de la photo-oxydation de polymères de type polyester-uréthane peut être décrit par les schémas, page suivante [3].

D'après ce schéma réactionnel, les produits d'oxydation finals sont principalement des acides cycloaliphatiques et des uréthanes primaires. L'évolution photochimique provoquée par la photo-oxydation se traduit par :

- la formation de groupements acides (absorbant à 3350 et 1715 cm^{-1}) ;
- la formation de groupements uréthanes primaires (absorbant à 1600 et 1620 cm^{-1}) ;
- la disparition des groupements uréthanes de réticulation (absorbant à 1525 cm^{-1}) ;
- la disparition des groupements insaturés de la chaîne polyester (absorbant à 1625 cm^{-1}).

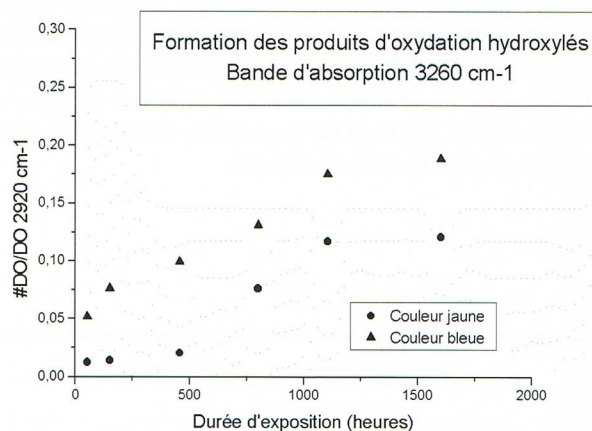


Figure 1. Variations de la densité optique à 3260 cm^{-1} rapportées à la densité optique mesurée à 2950 cm^{-1} pour chaque temps d'exposition et pour les peintures bleue et jaune.

Soumis à un même photo-vieillessement accéléré en enceinte SEPAP 12.24 fonctionnant à 60 °C, les peintures de couleurs différentes, déposées sous forme de films minces sur plaques de KBr en laboratoire, présentent des comportements distincts. Quelle que soit la couleur des peintures étudiées, les mêmes photo-produits hydroxylés absorbant à 3260 cm^{-1} sont formés; seule leur vitesse de formation varie en fonction des couleurs de la peinture étudiée (figures 1 et 2). Les figures 1 et 2, comme

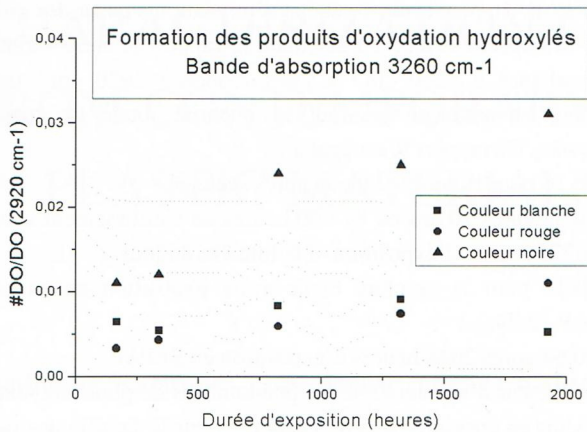
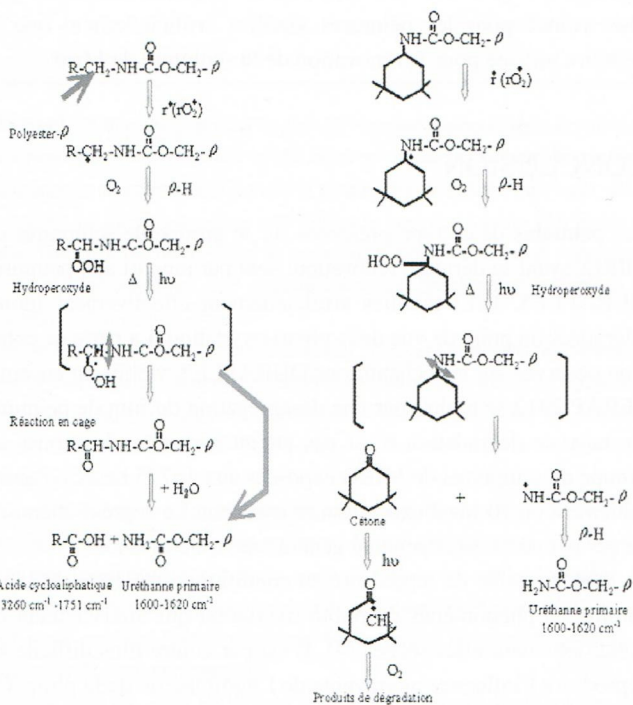


Figure 2. Variations de la densité optique à 3260 cm^{-1} rapportées à la densité optique mesurée à 2950 cm^{-1} pour chaque temps d'exposition et pour les peintures blanche, rouge et noires.



toutes les autres figures, ont été tracées, quand cela a été possible, en rapportant les variations de densités optiques mesurées sur les spectres précédemment enregistrés, à la quantité de matière analysée pour chaque temps d'exposition artificielle (quantité de matière évaluée à partir de l'absorbance à 2920 cm^{-1}).

Les produits d'oxydation hydroxylés se forment dans la matrice polymère de chaque peinture en teneur variable avec la couleur de la peinture. La plus grande accumulation des produits de dégradation hydroxylés est observée dans les peintures bleue et jaune. Leur vitesse de formation est rapide en phase précoce et atteint une valeur stationnaire après 1000 heures d'exposition en enceinte SEPAP 12.24. La vitesse de formation des photo-produits hydroxylés est plus lente dans la peinture jaune en phase

précoce (400 premières heures d'exposition en enceinte). La peinture noire contient peu de produits de photo-oxydation hydroxylés. Les peintures rouge et blanche sont les peintures en contenant le moins.

Parallèlement à l'accumulation des produits d'oxydation hydroxylés, il est possible de suivre par spectrophotométrie IRTF, l'apparition des uréthanes primaires. Cette vitesse d'apparition des uréthanes primaires, produits de dégradation, correspond à la perte des propriétés mécaniques de la peinture, à leur variation d'aspect.

Dans le cas précis de notre étude, le suivi, pendant les 2000 heures de vieillissement en enceinte SERAP 12 24, des bandes d'absorption situées à 1620 cm^{-1} des différents échantillons de peinture, n'a pas permis la détection de formation d'uréthanes primaires.

La spectrophotométrie IRTF permet aussi de suivre la perte des insaturations des séquences polyester responsables, en partie de la rigidité de la chaîne macromoléculaire. Comme le montrent les figures 3 et 4, la consommation de ces insaturations varie avec les couleurs des peintures.

Les points des figures 3 et 4 mettent en évidence la quasi disparition des insaturations des peintures de couleur rouge et noire après 1500 heures d'exposition en enceinte; ces insaturations sont observées jusqu'à 1800 heures d'exposition dans les peintures bleue, jaune.

La durabilité d'une peinture de ce type est évaluée à partir des deux critères suivants :

- la formation des produits d'oxydation des chaînes polyacryliques induite en particulier par l'oxydation des doubles liaisons résiduelles ;
- la photodéreticulation qui se traduit par la destruction des liaisons uréthanes de réticulation et la décroissance des bandes d'absorption correspondantes.

CORRÉLATION ENTRE PHOTOVIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ ET VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS NATURELLES

Il est possible de corréler le photovieillissement décrit ci-dessus au vieillissement de la même peinture prélevée sur les sculptures de MIRO.

Des échantillons de peinture bleue datant de 1985, ont été prélevés, après avoir été exposés pendant 16775 heures d'ensoleillement à la Défense (Paris). Les prélèvements utilisés dans cette étude peuvent être décrits ainsi :

1. prélèvement T3 : prélèvement à 3 couches de peinture avec une couche de peinture bleue, une couche de peinture blanche et une couche de peinture bleue. Ce prélèvement avait été exposé au sud-ouest ;

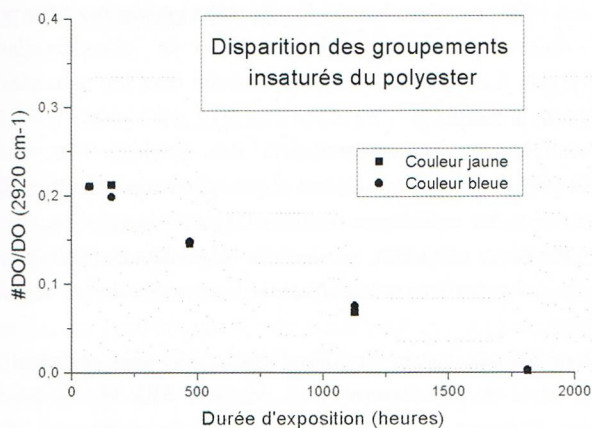


Figure 3. Variations de la densité optique à 1625 cm^{-1} rapportées à la densité optique mesurée à 2920 cm^{-1} pour chaque temps d'exposition et pour les peintures bleue et jaune.

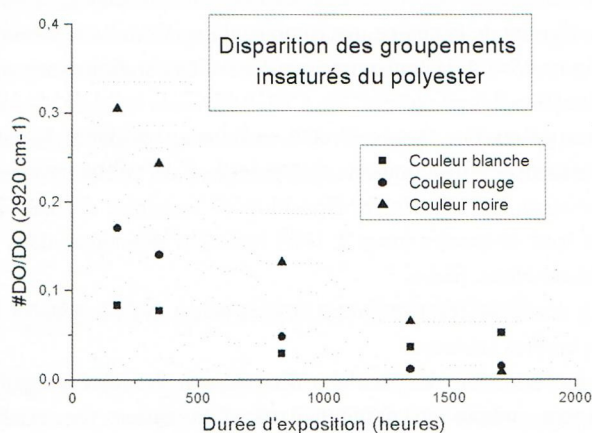


Figure 4 : Variations de la densité optique à 1625 cm^{-1} rapportées à la densité optique mesurée à 2920 cm^{-1} pour chaque temps d'exposition et pour les peintures blanche, rouge, noire.

2. prélèvement T1b : prélèvement à 2 couches de peinture avec une couche de peinture bleue en surface et une couche de peinture blanche. Ce prélèvement avait été exposé au sud-ouest.

3. prélèvement T7 : prélèvement avec une seule couche de peinture bleue et des résidus de peinture blanche. Ce prélèvement avait été exposé au nord.

D'après les résultats acquis en analysant par microspectrophotométrie IRTF les peintures vieillies naturellement, on constate que :

- les insaturations ont effectivement disparu [3] ;
- l'état d'oxydation évalué sur la peinture bleue (prélèvement T1b) après environ 16775 heures d'exposition naturelle est sensiblement inférieur à celui observé après 2000 heures d'exposition

en SEPAP. On peut évaluer cet état d'oxydation à partir des évolutions des spectres IRTF en calculant le rapport R de la variation d'absorbance à 3260 cm^{-1} à l'absorbance à 2920 cm^{-1} (cette dernière absorbance mesurant la quantité totale de matière analysée). Ce rapport R est égal à :

- 0.16 pour la peinture bleue après séchage
- 0.52 après 10 ans ou 87 600 heures de vieillissement naturel ou 16775 heures d'exposition à la lumière du jour
- 0.16 pour la peinture bleue avant exposition en enceinte SEPAP 12.24.
- 0.64 après 2048 heures d'exposition en SEPAP.

Le facteur d'accélération des phénomènes de photo-oxydation reproduit en enceinte SEPAP 12.24 est pour la famille des peintures polyuréthanes réticulées comprise entre 10 et 12 [3]. La photo-oxydation reproduite en 2048 heures en conditions de laboratoire correspond à une durée d'exposition naturelle comprise entre 20480 et 24600 heures, l'état d'oxydation doit donc être plus avancé pour les peintures vieillies artificiellement que la peinture utilisée pour la rénovation de la sculpture de Miro.

CONCLUSION

Les peintures de ce type prélevées sur le groupe de sculptures de MIRO, avant sa dernière rénovation, sont par rapport aux peintures DURAFLEX 1213 vieillies artificiellement effectivement moins dégradées du point de vue de la photo-oxydation. La perte de cohésion observée sur les échantillons DURAFLEX vieillies en enceinte SERAP 2412 se traduit par une désagrégation du film de peinture. Ce taux de dégradation n'est pas atteint sur toutes les zones du groupe de sculptures de MIRO exposées aux 16775 heures d'ensoleillement ou 10 ans d'exposition en extérieur. Le degré d'altération de ces peintures est cependant généralement très avancé.

Il est possible de reproduire en conditions accélérées de laboratoire les phénomènes de photo-oxydation qui interviennent en conditions naturelles sèches [4]. Il est par contre plus difficile de reproduire l'influence aggravante de l'humidité ou de la pluie. On prévoit donc une durée de vie d'une peinture par un niveau d'oxydation limite, l'effet de l'eau se manifestant comme une aggravation apparaissant de façon non programmée et qui est conditionnée par le niveau d'oxydation limite. La prédiction de la durée de vie d'une peinture industrielle appliquée sur un objet est donc basée sur les critères de photo-oxydation. Dans le cas d'objet non artistique peint cette prédiction ne peut jamais être basée sur les évolutions d'aspect qui ne sont pas uniquement contrôlés par l'avancement de l'oxydation.

Références

- [1] LY TANG, D. SALLET, J. LEMAIRE, *Macromolecules*, 1982, 15, 1432.
- [2] P. DELORME, *Macromolecules*, Thèse de Doctorat de l'Université B. Pascal (Clermont-Ferrand), 12 décembre 1995.
- [3] T.A. POTTER, M.G. SCHMELZER, R.D. BAKER, *Prog. Org. Coat.* 1984, 12, 321.
- [4] J. LEMAIRE, *Chemtech*, 1996, 10, 42.