



**HAL**  
open science

# Elaboration, caractérisation et développement de nouveaux grades de pigments aluminium

Fabrice Morvan

► **To cite this version:**

Fabrice Morvan. Elaboration, caractérisation et développement de nouveaux grades de pigments aluminium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : . tel-00012066

**HAL Id: tel-00012066**

**<https://theses.hal.science/tel-00012066>**

Submitted on 30 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2456

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

**Par M. MORVAN Fabrice**  
Ingénieur ENSCMontpellier, M. Phil Queen's University of Belfast

**POUR OBTENIR LE GRADE DE**

## DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

***ELABORATION, CARACTERISATION ET DEVELOPPEMENT DE  
NOUVEAUX GRADES DE PIGMENTS ALUMINIUM***

---

**Soutenue le : 18 Janvier 2002**

Après avis de :

**M. A. GUYOT**, *Directeur de Recherche émérite, LCPP, CPE Lyon*

**M. F. HENRY**, *Chargé de Recherche, LRP, Thiais*

***Rapporteurs***

Devant la Commission d'examen formée de :

**M. J. ETOURNEAU**, *Professeur, ICMCB, Bordeaux 1*

**M. J. PORTIER**, *Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1*

**M. A. GUYOT**, *Directeur de Recherche émérite, LCPP, CPE Lyon*

**M. F. HENRY**, *Chargé de Recherche, LRP, Thiais*

**M. H. LELIEVRE**, *PDG Toyal Europe, Accous*

**M. E. DUGUET**, *Maître de Conférences, ICMCB, Bordeaux 1*

***Président***

***Rapporteur***

***Examineurs***

Je tiens à remercier la société TOYAL EUROPE qui, avec le soutien de l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, a financé ces travaux de thèse. Mes remerciements vont plus particulièrement à Hervé LELIEVRE, Président Directeur Général de TOYAL EUROPE, pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de ces trois années de thèse et qu'il a continué à me porter en me confiant des responsabilités au sein de sa société. Qu'il soit également remercié pour sa participation à mon jury de thèse.

Je remercie le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à Alain GUYOT, Directeur de Recherche au CNRS, et à François HENRY, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ces travaux et pour leur participation à mon jury de thèse.

Je remercie Josik PORTIER, Directeur de Recherche au CNRS, responsable du groupe Matériaux Hybrides, de m'avoir accueilli au sein de son groupe et d'avoir participé à mon jury de thèse.

Je remercie Etienne DUGUET, Maître de Conférences, pour la confiance qu'il m'a portée et pour l'autonomie qu'il m'a laissée dans le cadre de ces travaux dont il a assuré la direction. Quatre années de collaboration m'ont permis d'apprécier son ouverture d'esprit, caractérisée par des sujets de recherche situés à l'interface de divers domaines scientifiques ; son goût pour la recherche appliquée, dont ces travaux sont un exemple concret ; et sa rigueur rédactionnelle dont j'ai essayé de m'inspirer lors de la rédaction de ce manuscrit. Je le remercie aussi pour m'avoir incité à nouer des collaborations avec d'autres équipes scientifiques sans qui ces travaux n'auraient pu être menés à bien.

Ainsi mes remerciements vont à Eric PAPON, Maître de Conférences, et au Professeur Jean-Jacques VILLENAVE, avec qui j'ai eu la chance de collaborer dans le cadre de l'explicitation des effets pelliculants. Je tiens également à remercier Bernard DESBAT, Directeur de Recherche, pour son implication dans ce sujet et ses apports en spectroscopie infrarouge.

Anne Marie DORTHE, Maître de Conférences, m'a apporté une aide précieuse pour la mise en place de plans d'expérience et l'exploitation de leurs résultats. Elle m'a ainsi permis de « défricher » et de mieux appréhender le système complexe que constituait l'encapsulation des pigments aluminium. Je tiens à lui exprimer ici mes remerciements.

Jean Luc BRUNEEL, Ingénieur du Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière, ainsi que Elisabeth SELLIER et Michel CHAMBON du CREMEM, m'ont aidé à caractériser, non sans difficulté, les pigments aluminium encapsulés dans une coque polymère. Je les remercie pour leur compétence et leur persévérance.

Je tiens à remercier l'ensemble des services communs de l'ICMCB sans qui ces travaux n'auraient pu être menés à bien. Je remercie tout particulièrement Stéphane TOULIN pour la bibliographie, Francois GUILLEN pour la spectroscopie infrarouge, Dominique DENUX et Joël VILLOT pour les mesures thermiques, Christine LABRUGERE pour la spectroscopie XPS, ainsi que Geneviève LEDUC pour les dosages d'aluminium.

Les membres du service R&D de la société TOYAL EUROPE m'ont été d'une grande aide de par leur connaissance des pigments aluminium, de leur élaboration, de leur mise en œuvre et de leurs caractérisations. Je tenais à les remercier sincèrement pour leur compétence et leur accueil. Je remercie tout particulièrement Didier CAMBOT pour l'aide et le support indéfectible qu'il m'a porté lors de l'initiation du projet de recherche sur les nouveaux pigments.

Enfin, une thèse est plus qu'un projet scientifique, c'est avant tout une aventure humaine. C'est pourquoi je tiens à remercier très chaleureusement toutes les personnes qui 'mont accompagné au cours de ces trois années. Scout, Mona, Ko, Toulu, Nico, Olive, Fabienne, Ninir, Fabien, Virginie, Graziella, Silvia, Javier, Jean-Eric, Olive, LeGass, LeGaga, LeDuche, LeRéré, LePing, LaBuse, Marion, Rozenn, Lucie et bien sûr Laurence, Mimoud et Eric, je vous remercie tous pour le soutien, les joies, les fous rires, les moments partagés, les soirées à la Lune et tout ce qui a rendu ces trois années encore plus enrichissantes.

A MES PARENTS

A MR ET MME JOUANNO

A LA MEMOIRE DE MON PERE

## Sommaire

INTRODUCTION	1
--------------	---

### CHAPITRE I - LES PIGMENTS ALUMINIUM : ETAT DE L'ART

<i>I. Historique</i>	5
<i>II. Procédé industriel</i>	6
<i>III. Caractéristiques et Propriétés</i>	8
<b>III.1. Morphologie</b>	8
<b>III.2. Comportement dans les films de peintures et propriétés optiques</b>	9
<b>III.3. Vers une sophistication des procédés d'élaboration pour suivre la nécessaire evolution des formulations de peintures</b>	13
III.3.a. Considérations écologiques	13
III.3.b. Vers l'utilisation des peintures en phase aqueuse	14
III.3.c. Les peintures en phase aqueuse	15
III.3.d. Les revêtements pour l'automobile	17
III.3.e. Limites de l'utilisation des pigments aluminium en phase aqueuse	20
<i>IV. Traitements de surface des pigments aluminium</i>	20
<b>IV.1. Traitements divers et marginaux</b>	21
<b>IV.2. Traitements à base de phosphates</b>	24
IV.2.a. Les composés organiques moléculaires	24
IV.2.b. Les composés organiques macromoléculaires	25
IV.2.c. Les composés inorganiques	26
<b>IV.3. Traitements à base de chromates</b>	27
<b>IV.4. Traitements à base de silice</b>	28
<b>IV.5. Traitements à base de polymères organiques</b>	29
IV.5.a. Utilisation de polymères préalablement synthétisés	30
IV.5.b. Synthèse de polymères en présence de pigments aluminium – milieu solvanté	33
IV.5.c. Synthèse de polymères en présence de pigments aluminium – milieu aqueux	35
<i>V. Conclusions</i>	36

### CHAPITRE II – VERS UNE MEILLEURE COMPREHENSION DU COMPORTEMENT DES PIGMENTS ALUMINIUM

<i>I. L'effet flop</i>	42
<b>I.1. Définition de l'effet flop</b>	42
<b>I.2. Discussion sur la quantification de l'effet flop</b>	42
I.2.a. Introduction	42
I.2.b. Mise en œuvre expérimentale	44

I.2.c. Résultats et discussion _____	46
<b>I.3. Influence de la taille des pigments sur l'effet flop _____</b>	<b>47</b>
<b>I.4. Influence de l'état de surface des pigments _____</b>	<b>49</b>
<b>I.5. Conclusions _____</b>	<b>50</b>
<b>II. L'effet pelliculant _____</b>	<b>52</b>
<b>II.1. Description de l'effet pelliculant ou non-pelliculant _____</b>	<b>52</b>
<b>II.2. Etude des énergies libres de surface _____</b>	<b>52</b>
II.2.a. Hypothèse _____	52
II.2.b. Considérations théoriques _____	53
II.2.c. Mise en œuvre expérimentale _____	55
II.2.d. Résultats et discussion _____	58
<b>II.3. Conclusions _____</b>	<b>60</b>

## CHAPITRE III – ENCAPSULATION DE PIGMENTS ALUMINIUM DANS UNE COQUE POLYMERE

<b>I. Introduction _____</b>	<b>64</b>
<b>II. Rappels bibliographiques _____</b>	<b>68</b>
<b>II.1. La polymérisation en émulsion et la synthèse de latex _____</b>	<b>68</b>
<b>II.2. Encapsulation par polymérisation en émulsion sans tensioactif _____</b>	<b>71</b>
<b>II.3. Encapsulation par polymérisation en émulsion avec tensioactif _____</b>	<b>72</b>
<b>III. Encapsulation de pigments aluminium par une coque de poly(méthacrylate de méthyle) - Encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion _____</b>	<b>74</b>
<b>III.1. Principe et description du système _____</b>	<b>74</b>
<b>III.2. Description des études menées _____</b>	<b>76</b>
<b>III.3. Première série d'encapsulations _____</b>	<b>77</b>
III.3.a. Modifications portant sur le monomère _____	77
III.3.b. Modifications portant sur la phase continue _____	77
III.3.c. Modifications portant sur le tensioactif _____	78
III.3.d. Modifications portant sur le protocole expérimental _____	79
<b>III.4. Deuxième série d'encapsulations _____</b>	<b>79</b>
III.4.a. Résultats et discussions _____	81
III.4.a.i. Masses molaires _____	81
III.4.a.ii. Influence de la quantité de tensioactif _____	82
III.4.a.iii. Influence de la vitesse d'addition du monomère _____	84
III.4.a.iv. Influence de la quantité d'amorceur _____	85
III.4.a.v. Influence de la quantité de monomère _____	85
III.4.b. Conclusions _____	86
<b>III.5. Troisième série d'encapsulations – Plan d'expériences _____</b>	<b>87</b>
III.5.a. Remarques sur le protocole opératoire _____	87
III.5.a.i. Mise au point d'un protocole d'encapsulation _____	87
III.5.a.ii. Remarques concernant les rendements d'encapsulation _____	88
III.5.a.iii. Remarques concernant les tests de gassing _____	89
III.5.b. Introduction aux plans d'expériences _____	90
III.5.c. Premier plan d'expériences _____	91

III.5.c.i. Considérations théoriques	91
III.5.c.ii. Mise en œuvre expérimentale	94
III.5.c.iii. Résultats et discussion	96
III.5.c.iv. Conclusion	99
III.5.d. Second plan d'expériences	100
III.5.d.i. Choix des facteurs	100
III.5.d.ii. Considérations théoriques	101
III.5.d.iii. Mise en œuvre expérimentale	101
III.5.d.iv. Résultats et discussion	103
III.5.d.v. Conclusion	106
<b>III.6. Résultats de gassing</b>	<b>106</b>
<b>IV. Caractérisation morphologique des pigments encapsulés</b>	<b>112</b>
IV.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage	112
IV.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	114
IV.3. Caractérisation par microspectrométrie Raman confocale	118
IV.4. Conclusions	121
<b>V. Rôle de l'amorceur</b>	<b>122</b>
V.1. Introduction	122
V.2. Mise en évidence du rôle de l'amorceur $K_2S_2O_8$ dans la protection temporaire des pigments aluminium	123
V.3. Mécanisme de protection	125
<b>VI. Conclusion et mécanisme proposé</b>	<b>128</b>

## CHAPITRE IV – MISE EN ŒUVRE DE NOUVEAUX REACTIFS DE BROYAGE POUR L'OBTENTION D'UN GRADE UNIVERSEL

<b>I. Les traitements de surface par les composés silaniques</b>	<b>136</b>
I.1. Traitements de surface en milieu organique	137
I.2. Inhibition de la corrosion par les composés silaniques	139
<b>II. Broyage en présence de composés silaniques</b>	<b>139</b>
II.1. Description des réactifs silaniques utilisés	139
II.2. Atouts et inconvénients liés à la mise en œuvre d'un traitement lors de l'étape de broyage	140
<b>III. Résultats et discussion</b>	<b>141</b>
III.1. Faisabilité du traitement de surface par l'octadécyl triméthoxysilane	141
III.2. Pertinence de la mise en œuvre lors du broyage	142
III.3. Vérification des conditions de sécurité	146
<b>III.4. Essais préalables</b>	<b>147</b>
III.4.a. Premières optimisations du procédé de broyage	149
III.4.b. Distribution granulométrique	149
III.4.c. Stabilité dans les peintures à l'eau	150
III.4.d. Remarques concernant le test de gassing	151



III.4.e. Propriétés esthétiques _____	152
<b>III.5. Mise au point d'un grade universel contretypant un grade commercial _____</b>	<b>153</b>
III.5.a. Résultats en phase solvantée et discussion _____	155
III.5.a.i. Propriétés esthétiques _____	155
III.5.a.ii. Tests de soaking et d'adhérence _____	156
III.5.b. Résultats en phase aqueuse et discussion _____	157
III.5.b.i. Propriétés esthétiques _____	157
III.5.b.ii. Stabilité dans les formulations aqueuses _____	157
<b>IV. Conclusions _____</b>	<b>158</b>

---

<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES _____</b>	<b>162</b>
--	------------

---

<b>ANNEXES _____</b>	<b>166</b>
----------------------	------------

## **Introduction**

La société TOYAL EUROPE, PME de 140 personnes environ et dont le chiffre d'affaires était de 150 MF (~21,3 M€) en 2000, est un producteur français de poudres et pigments aluminium basé dans la vallée d'Aspe (Accous – 64). Les moyens humains et techniques de TOYAL EUROPE ne lui permettaient pas jusqu'alors de mener une réelle politique d'innovation scientifique et technologique, aussi les actions de son laboratoire, dit de R&D, consistaient essentiellement à assister les clients (contretypage, formulations de peinture). La nécessité de mettre au point de nouveaux grades de pigments aluminium, pour répondre aux exigences des clients et conserver sa position sur un marché très concurrentiel, a incité TOYAL EUROPE à engager une véritable politique de recherche. C'est pourquoi elle a engagé une collaboration avec l'INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE DE BORDEAUX sous la forme d'une thèse (financement CIFRE).

Les objectifs de cette collaboration étaient à deux niveaux et portaient essentiellement sur les pigments aluminium, utilisés par l'industrie automobile pour l'élaboration de peintures métallisées, qui constituent une part très importante de la production de TOYAL EUROPE (87% du CA en 2000).

En réponse directe à des sollicitations des équipes R&D et Contrôle-Qualité de la société, il s'agissait d'aider à l'interprétation scientifique d'un certain nombre de phénomènes physiques et physico-chimiques liés aux propriétés des pigments aluminium (positionnement au sein du film de peinture, effets optiques...). Dans l'entreprise, ces phénomènes sont bien connus et contrôlés, mais de manière empirique. Notre démarche a consisté à en faire l'état de l'art, à mener des expériences dans les laboratoires de la société et mais aussi du CNRS (en s'appuyant sur des techniques de caractérisation lourdes, indisponibles dans l'entreprise) pour proposer des interprétations et engager une éventuelle rationalisation du savoir-faire empirique de l'entreprise.

Cependant, l'objectif principal de cette collaboration concernait la mise au point de grades de pigments aluminium utilisables dans les peintures à l'eau imposées par l'évolution récente de la législation environnementale. En effet, la prise de conscience au cours des années 1960 que la pollution atmosphérique pouvait avoir un impact régional, mais pouvait aussi endommager des lieux situés à des centaines de kilomètres du point d'émission des polluants, a conduit le législateur à statuer sur de nombreuses sources de pollution. L'entrée en vigueur en 1997 d'un protocole portant sur la réduction d'émission des composés organiques volatils

(COV) a particulièrement touché l'industrie des peintures. Celle-ci s'est adaptée en développant des peintures dont le liant est soluble dans l'eau, des dispersions aqueuses, des peintures à fort extrait sec (faible teneur en solvants), ainsi que des peintures en poudre. La mise en œuvre de ces produits s'est avérée particulièrement difficile dans le cadre de l'industrie automobile qui utilisait traditionnellement des peintures métallisées contenant de grandes quantités de solvants et des pigments métalliques instables dans les formulations aqueuses. Dans le cas des pigments aluminium, cette instabilité est caractérisée par une corrosion des pigments provoquant une dégradation de leurs propriétés optiques et par une production d'hydrogène, rendant leur stockage dangereux (possible réaction avec l'oxygène) et difficile (gonflement des fûts de stockage). Les producteurs de pigments aluminium ont mis au point divers traitements permettant de limiter fortement la dégradation des pigments dans les peintures à l'eau. Parmi les traitements les plus efficaces, on compte la mise en œuvre de composés phospho-organiques, qui diminuent néanmoins l'adhésion ultérieure entre les couches de peinture (base pigmentée/vernis), et l'utilisation de dérivés du chrome ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) qui sont reconnus pour être cancérigènes. La nécessité de mettre au point des traitements respectant l'environnement, viables d'un point de vue économique, et assurant l'obtention de pigments stables et possédant de bonnes propriétés optiques restait donc d'actualité.

Trois voies ont été parallèlement explorées dans cette étude :

- le développement d'un nouveau traitement de surface (post-broyage) permettant d'éviter les inconvénients des composés phospho-organiques et à base de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,
- le développement d'un nouveau grade de pigments aluminium stabilisé vis-à-vis de la corrosion dès l'étape de broyage,
- le développement de nouveaux pigments à effets, mais obtenus cette fois par métallisation ou dépôt d'oxyde à la surface de micro-plaquettes hexagonales d'alumine.

Pour des raisons de degrés divers d'avancement de ces différents projets et par souci d'homogénéité de ce document, seuls les deux premiers projets seront présentés ici.

Ainsi le premier chapitre fera l'état de l'art sur les pigments aluminium et plus particulièrement sur leur utilisation dans le cadre des peintures métallisées pour l'industrie automobile. Après un bref rappel historique portant sur la découverte, la production et l'utilisation des pigments métalliques, le procédé d'élaboration le plus répandu sera présenté. Les propriétés esthétiques développées par les pigments aluminium au sein des peintures seront décrites et associées à leur morphologie et à leur taille. Après un rappel du cadre

législatif incitant à la mise en œuvre des peintures en phase aqueuse, ce chapitre décrira les principaux systèmes aqueux utilisés à l'heure actuelle. Les problèmes de stabilité des pigments aluminium dans ce type de formulations seront décrits, et l'accent sera porté sur le grand nombre de traitements décrits dans la littérature traditionnelle et les brevets. Ils ont essentiellement été présentés par des industriels ; peu de laboratoires de recherche académique semblent s'être investis dans ce type d'étude.

Le deuxième chapitre portera sur la compréhension et la formulation scientifique de phénomènes décrits jusqu'alors empiriquement. L'interprétation du premier phénomène étudié, *i.e.* l'évolution de l'effet flop en fonction de la taille des pigments, sera recherchée dans la direction de l'influence des effets de bord dans la diffusion de la lumière. Une discussion portant sur la validité des calculs permettant de quantifier l'effet flop sera aussi abordée. Le second phénomène, le caractère pelliculant ou non-pelliculant des pigments aluminium en fonction de la nature de l'acide gras utilisé lors du broyage, sera traité en termes d'énergies libres de surface.

Le troisième chapitre portera sur la mise au point d'un traitement permettant de stabiliser les pigments aluminium dans les peintures en phase aqueuse par création d'une coque polymère dense sur leur surface. Après quelques rappels bibliographiques portant sur l'encapsulation de particules inorganiques par polymérisation en milieu dispersé (type suspension ou émulsion), un procédé d'encapsulation par polymérisation dans une bicouche mixte acide gras/tensioactif formée à la surface des pigments sera envisagé. Les diverses études ayant permis d'appréhender les paramètres critiques de ce procédé, autorisant ainsi la mise au point d'un protocole suffisamment reproductible pour mettre en œuvre une étude par les plans d'expériences, seront décrites. Ces plans d'expériences, bien que ne pouvant être réalisés dans les conditions optimales de reproductibilité, permettront de mettre en avant les facteurs les plus influents du procédé. Les difficultés rencontrées pour caractériser la qualité de l'encapsulation par les techniques traditionnelles d'imagerie (MET, MEB) et les solutions apportées (ultramicrotomie, microscopie Raman) seront décrites. Un mécanisme, permettant d'obtenir des pigments possédant une bonne stabilité dans des formulations aqueuses, sera proposé.

Le quatrième chapitre fera état de la mise au point d'un nouveau grade de pigments, à usage universel (formulations de peinture solvantée et aqueuse), par modification de la nature

des additifs de broyage. L'objectif sera de montrer que les acides gras peuvent être remplacés, sans préjudice pour la sécurité du procédé industriel, par des composés silaniques possédant des chaînes aliphatiques similaires. Les propriétés esthétiques de ce nouveau grade et sa résistance à la corrosion seront évaluées.

Le dernier chapitre de conclusion fera la synthèse des principaux résultats obtenus au cours de cette étude et proposera des axes de recherche permettant de compléter ces résultats.

## Chapitre I

### Les pigments aluminium : état de l'art.

Nous présenterons successivement un historique succinct des pigments aluminium, leur procédé d'élaboration actuel, leurs caractéristiques morphologiques et colorimétriques ainsi que les traitements de surface développés récemment pour adapter leur utilisation aux peintures aqueuses.

Ce chapitre traitera des pigments aluminium essentiellement dans le cadre d'une utilisation pour la pigmentation de peintures métallisées destinées à l'industrie automobile. L'utilisation de paillettes aluminium pour des applications non-pigmentaires<sup>1</sup> (conductivité thermique ou électrique, renforcement mécanique...) ou dans le cadre des encres d'imprimerie<sup>2</sup> ne sera pas traitée ici.

#### I. HISTORIQUE<sup>3-5</sup>

L'histoire des pigments aluminium est directement issue de l'histoire des pigments métalliques. Les civilisations anciennes, et plus particulièrement les Egyptiens, utilisaient le laminage, *i.e.* la déformation de métaux par passage entre deux cylindres d'axes parallèles et tournant en sens inverse, afin de transformer l'or massif en feuilles très minces qui servaient à recouvrir divers matériaux tels que le bois ou l'os. Cette méthode de laminage et de plaquage se répandit ensuite en Chine, en Inde, puis en Europe. Durant l'étape de laminage, les feuilles obtenues étaient si minces que leurs bords se cassaient. Il fut alors découvert que la dispersion des fines particules ainsi formées dans un liant approprié et leur application sur un matériau permettaient de créer des effets similaires à ceux obtenus par placage. Cette technique se généralisa et le broyage de fines feuilles d'or à travers des tamis très fins permit l'obtention de poudres d'or utilisées pour l'ornement artistique ou pour des encres d'imprimerie. Etant donné le prix élevé de l'or, des substituts tels que le bronze et le cuivre, puis, plus tard, l'argent et l'étain, furent mis en œuvre pour produire des pigments « bronze argent ».

Au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, la mise au point d'un nouveau procédé d'estampage mécanique par BESSEMER et le développement de nouveaux procédés de fusion conduisant à l'obtention de poudres d'aluminium permit l'utilisation de ce métal comme substitut de l'argent ou de l'étain. Ce procédé consiste à produire des paillettes par déformation de poudres entre un marteau et une enclume en acier. Afin de limiter les phénomènes de soudage

à froid du métal, des lubrifiants tels que des huiles ou des graisses peuvent être mis en œuvre. Ces lubrifiants hydrophobes jouent aussi un rôle protecteur qui permet de diminuer les phénomènes d'oxydation de la poudre métallique et par conséquent les risques d'explosion. Le procédé BESSEMER reste néanmoins un procédé dangereux qui fut remplacé à partir de 1930 par un broyage « humide » à l'aide de broyeurs à billes. Ce procédé, mis au point par HALL, met en jeu des lubrifiants comme son prédécesseur, mais assure une meilleure sécurité grâce à l'utilisation de solvants aliphatiques. Il s'avère donc être un procédé d'élaboration de très fines paillettes d'aluminium moins risqué tout en restant économique.

La première utilisation de pigments aluminium dans l'automobile coïncide avec l'avènement du procédé HALL : en 1934, la société CHRYSLER rompt ainsi avec la tradition des peintures unies. Aujourd'hui 62% et 87% des voitures produites, respectivement en Europe et en Amérique du Nord, bénéficient de ce type de peinture<sup>6</sup>. Cet engouement est dû tant à la diversité des effets esthétiques proposés qu'aux propriétés d'anticorrosion et de protection assurées par la présence des paillettes.

## II. PROCEDE INDUSTRIEL<sup>4;5</sup>

Le procédé HALL est aujourd'hui le procédé industriel le plus couramment répandu. Il n'a pas fondamentalement évolué depuis les premiers brevets<sup>7;8</sup>. Trois composants principaux sont introduits dans le broyeur à billes (*cf.* figure I-1) :

- l'aluminium sous forme de poudres de granulométrie contrôlée ou plus rarement sous forme de feuilles. Un aluminium de pureté « normale » de l'ordre de 99,7 % permet d'obtenir des grades dits « Non résistants aux acides », alors qu'un aluminium de « haute pureté » de l'ordre de 99,9 % permet d'obtenir des grades dits « Résistants aux acides ». Les poudres d'aluminium sont communément obtenues par atomisation, *i.e.* par refroidissement de gouttes de métal en fusion dans un flux d'air ou de gaz inerte. Elles sont généralement classifiées en fonction de leur granulométrie avant d'être broyées,

- un acide gras, tel que l'acide oléique ou l'acide stéarique, afin d'assurer un rôle de lubrifiant et ainsi éviter le soudage à froid des paillettes,

- un solvant ou un mélange de solvants aliphatiques, de type white spirit, assure « l'humidification » du milieu ainsi qu'une « protection » relative contre l'eau et l'air. Le solvant est généralement utilisé en quantités telles que le mélange formé soit épais et « humide ».

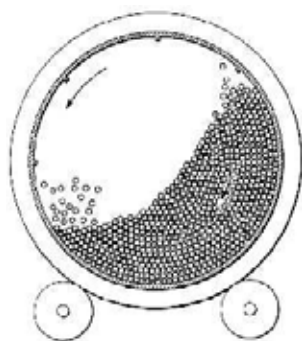


Figure I-1 : Représentation schématique d'un broyeur à billes<sup>8</sup>

Le grade des pigments élaborés (forme, épaisseur, largeur...) dépend en pratique de nombreux paramètres: le temps de broyage, la taille et la quantité des billes de broyage, la vitesse de rotation du broyeur, la granulométrie initiale de la poudre. Lors du broyage, la vitesse de rotation est telle que les billes, généralement en acier, tombent en cascade sur la poudre d'aluminium. Les particules sont alors aplaties et leur épaisseur devient de plus en plus faible. Les paillettes formées peuvent devenir si fines qu'elles se cassent pour former des paillettes de taille inférieure. Les paillettes sont alors séparées en fonction de leur taille par tamisage en milieu solvanté (cf. figure I-2). La coupe granulométrique retenue pour le grade désiré est dirigée vers un filtre-pressé dans lequel l'excès de solvant est éliminé. Une pâte très épaisse et quasiment sèche, appelée gâteau, est alors obtenue (taux de matière volatile de l'ordre de 20% massique). L'étape finale consiste à homogénéiser le gâteau par ajout de solvants et malaxage afin de ramener son taux de matières volatiles à la valeur spécifique de chaque grade, généralement comprise entre 26 et 38 % en masse. Cette étape est aussi utilisée pour procéder à des ajustements colorimétriques (*color matching*) par ajout de paillettes de morphologie différente, ou pour mettre en œuvre divers additifs (tensioactifs, composés anti-corrosion...). La pâte est alors conditionnée en fûts, puis stockée.



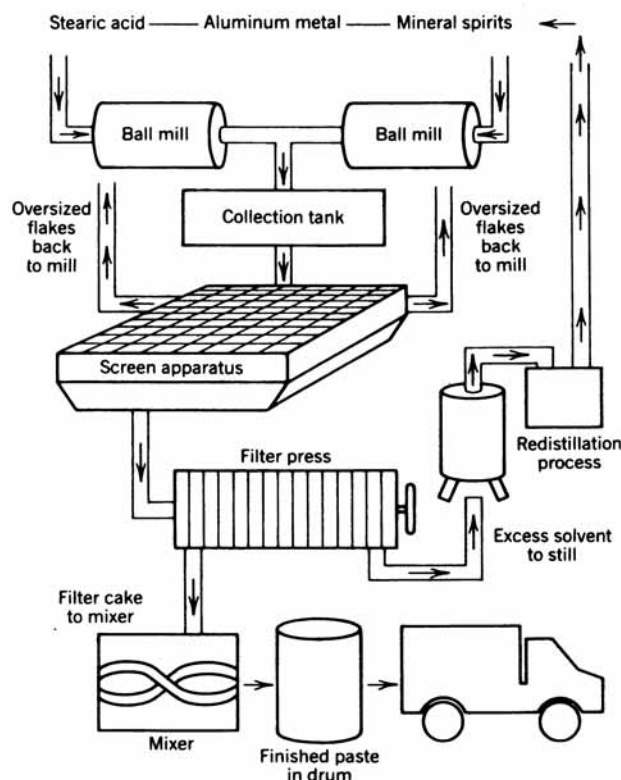


Figure I-2 : Diagramme des flux lors de la production de pigments aluminium<sup>5</sup>

### III. CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES

#### III.1. MORPHOLOGIE

Contrairement à la grande majorité des pigments dont la morphologie est généralement sphérique ou aciculaire, les pigments aluminium obtenus par broyage se présentent sous la forme de paillettes (*lamellar pigments* ou *flakes*). Ainsi le rapport de l'épaisseur sur le diamètre moyen, aussi appelé facteur de forme, est compris entre 1/10 et 1/200. Les premiers pigments élaborés par le procédé HALL présentaient une périphérie irrégulière et déchiquetée leur conférant un aspect proche de celui de « corn flakes ». L'amélioration des procédés de broyage a permis d'obtenir des pigments de seconde génération dont l'épaisseur est plus importante et les contours plus réguliers (pigments lenticulaires ou de type « *silver dollar* »).

Des grades de morphologie très différente sont aujourd'hui proposés et ils répondent à des utilisations diverses et variées. Le diamètre des pigments est généralement compris entre 0,5 et 200  $\mu\text{m}$ , exceptionnellement jusqu'à 600  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur oscillant entre 0,1 et 2  $\mu\text{m}$ . La taille des pigments est déterminée par des mesures de granulométrie. La surface développée par les paillettes, généralement reliée à leur pouvoir couvrant dans les films de peinture, est appréhendée à l'aide de mesures du pouvoir couvrant sur l'eau. Les paillettes sont déposées à la surface d'une cuve remplie d'eau. Leur caractère hydrophobe, dû à la

présence de molécules d'acide gras adsorbées en surface, leur permet de flotter à la surface de l'eau. Le film ainsi formé est ensuite comprimé jusqu'à obtenir une surface homogène. La surface couverte par une masse donnée de paillettes est alors mesurée et exprimée en  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ . Les valeurs obtenues s'inscrivent généralement dans une fourchette comprise entre 1000 et  $35000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ . L'expérience montre que les paillettes de plus faible diamètre présentent des taux de couverture plus importants.

### III.2. COMPORTEMENT DANS LES FILMS DE PEINTURES ET PROPRIETES OPTIQUES

Dans les films de peinture, la morphologie des pigments aluminium impose une orientation parallèle à la surface du substrat. Néanmoins, leur placement dans l'épaisseur du film permet de discerner deux catégories :

- les pigments de type pelliculant (*leafing*) se positionnent essentiellement à l'interface peinture/air et présentent de nombreux recouvrements (cf. figure I-3 (a)). C'est pourquoi ils permettent d'obtenir des finitions de surface très claires et hautement réfléchissantes, sur lesquelles il est cependant aisé de laisser des empreintes ou des marques. Ces pigments sont généralement obtenus par broyage en présence d'acide gras saturés, et plus particulièrement en présence d'acide stéarique ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ). Pour révéler cet effet pelliculant, il faut néanmoins que leur mise en œuvre respecte un certain nombre de conditions en terme de viscosité de la formulation, d'acidité du liant, de conditions de séchage... Si le phénomène est bien connu et fait l'objet d'une norme (ASTM 480 et D962), aucune interprétation physico-chimique argumentée n'a pu être trouvée dans la littérature,

- les pigments de type non-pelliculant (*non-leafing*) se répartissent dans toute l'épaisseur du film de peinture (cf. figure I-3 (b)). Ils sont généralement obtenus par broyage en présence d'acides gras insaturés, et plus particulièrement en présence d'acide oléique ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ). Cette répartition spécifique permet de créer des effets esthétiques propres à ce type de pigments, tel que l'obtention de revêtements présentant à la fois un aspect métallique et coloré.



Figure I-3 : Représentation schématique de la section d'un film de peinture contenant un pigment de type pelliculant (a) et non-pelliculant (b)

Les pigments aluminium possèdent, de par leur caractère métallique, des propriétés de réflexion de la lumière, aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet ou l'infrarouge. Les films de peinture contenant des pigments aluminium présentent ainsi une couleur argentée, plus ou moins claire selon la taille des paillettes, et un aspect réfléchissant dû à la présence des paillettes dont la surface agit comme autant de petits miroirs.

▪ *L'effet flop ou effet « deux tons »*, caractéristique de la présence de pigments non-pelliculants, se caractérise par une brillance du revêtement lorsque celui-ci est observé dans une direction proche de la direction spéculaire et par un assombrissement de la teinte lorsque l'angle d'observation s'éloigne de celle-ci. La figure I-4 représente la distribution angulaire de l'intensité lumineuse pour des pigments « classiques » qui donnent lieu, dans le cas idéal, à un phénomène de réflexion diffuse. L'intensité lumineuse est quasi identique aux angles d'observation  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Dans le cas de pigments aluminium, la réflexion diffuse est négligeable par rapport aux phénomènes de réflexion spéculaire, aussi la quasi totalité du faisceau incident est réfléchi selon la direction spéculaire. L'intensité lumineuse observée loin de la direction spéculaire,  $\alpha_1$ , est très inférieure à celle mesurée proche de la direction spéculaire,  $\alpha_2$ . Cet effet est particulièrement recherché pour les peintures automobiles, car il permet d'arrondir et d'adoucir les lignes des voitures. Il est fortement dépendant du placement des pigments dans le film de peinture et peut donc être modulé en fonction des liants et des additifs utilisés, des conditions et des techniques d'application, ainsi qu'en fonction des grades de pigments mis en jeu. De manière générale, les pigments de plus grande taille permettent d'obtenir l'effet flop le plus marqué.

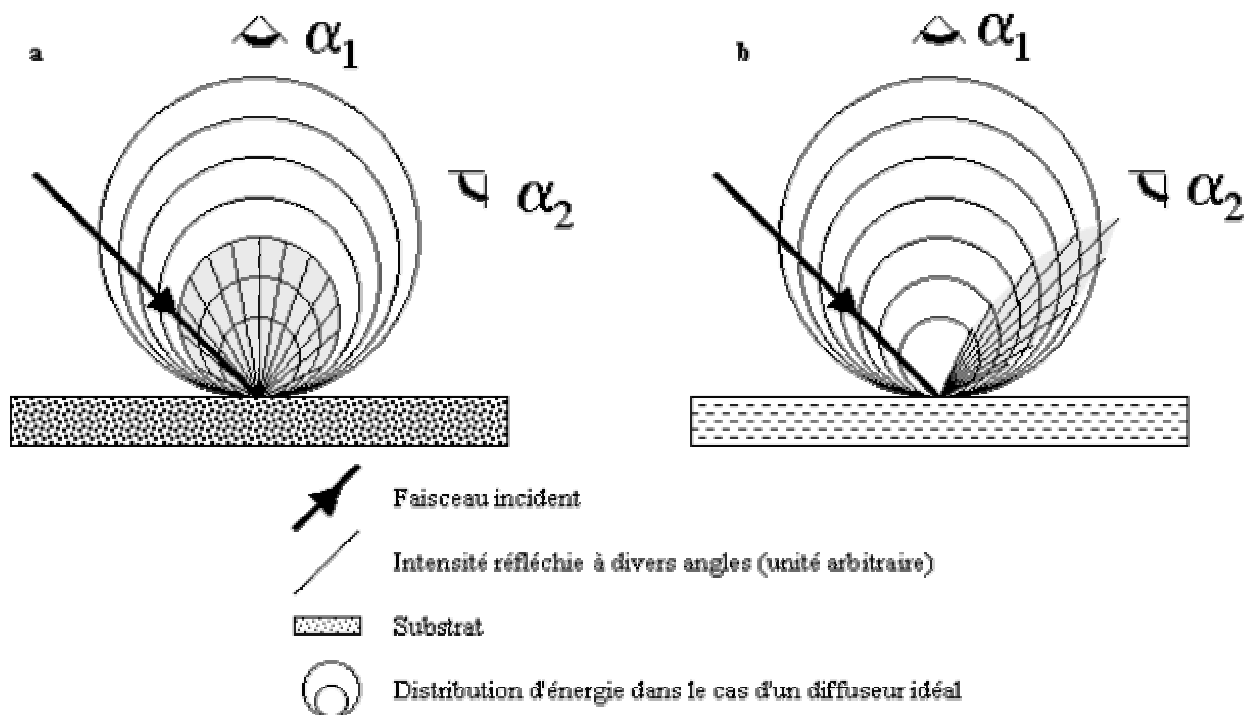


Figure I-4 : Distribution angulaire de l'énergie lumineuse dans le cas de pigments présentant un phénomène de réflexion diffuse (a) et de pigments réfléchissants présentant un phénomène de réflexion spéculaire (b)

L'effet flop peut être quantifié à l'aide d'un photogoniomètre et selon diverses formules, telles que celle proposée par la société ECKART :

$$EM = \frac{\text{Intensité du faisceau réfléchi à } -38,0^\circ (\alpha_2)}{\text{Intensité du faisceau réfléchi à } 0^\circ (\alpha_1)} \times 100$$

pour un angle d'incidence de  $45^\circ$  par rapport à la normale.

- La « netteté de l'image » (*Distinctiveness Of Image ou gloss*) caractérise la capacité d'un revêtement à réfléchir une image avec netteté. Cette caractéristique, qui dépend de la distribution granulométrique des pigments aluminium, de la qualité de leur empilement et de leur orientation à l'intérieur du film de peinture, est quantifiée à l'aide d'un appareillage projetant une image sur le revêtement dont la qualité est jugée par un opérateur. Cette mesure relativement subjective tend à être remplacée par des dispositifs permettant un traitement d'images automatique (Dorigon ou Digital Surf VisioPaint).

- La couleur de films de peinture ne contenant que des pigments aluminium, *i.e.* à l'exclusion de tout autre colorant ou pigment, est généralement décrite en terme de blanc/clair ou à l'opposé de gris/foncé. La distribution granulométrique influence grandement la couleur :

les particules les plus fines conférant un aspect plus foncé aux revêtements. Les mesures colorimétriques sont réalisées à l'aide de dispositifs travaillant en réflexion.

- *La force teintante*, ou *pouvoir couvrant*, décrit la capacité des pigments à couvrir le substrat ou à colorer le revêtement. Cette caractéristique est fortement liée au pouvoir couvrant sur l'eau décrit précédemment. Elle peut être évaluée par observation d'un film de peinture sur un substrat transparent ou par observation de l'atténuation de la couleur subie par un film de peinture contenant des pigments colorés et des pigments aluminium.

- *La patine* est un terme décrivant la texture du revêtement. Des pigments de grande taille et de morphologie irrégulière vont favoriser la distinction visuelle de chaque paillette et donc conférer une mauvaise patine au revêtement. A l'opposé, des pigments réguliers et de taille réduite vont être difficiles à discerner et vont favoriser un aspect lisse et velouté du film de peinture. La disposition des pigments au sein du revêtement influence largement cette caractéristique, aussi la technique d'application du revêtement reste primordiale.

L'influence de la taille des paillettes sur les principales caractéristiques décrites ci-dessus est résumée sur la figure I-5 :

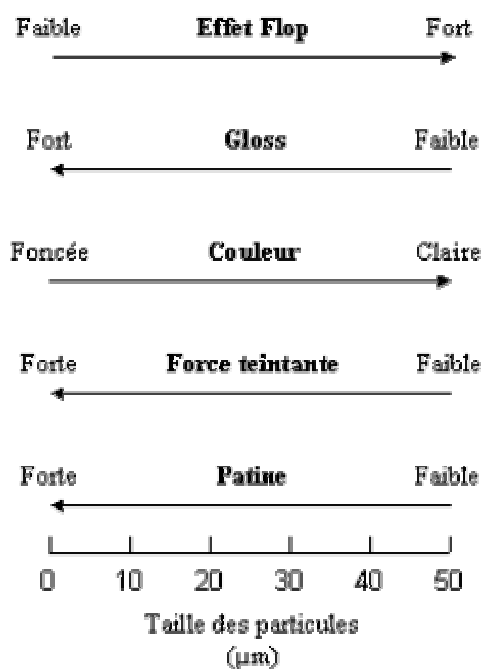


Figure I-5 : Variation des principales caractéristiques optiques des pigments aluminium en fonction de leur granulométrie

Il faut noter que, de manière générale, les fabricants de peintures décrivent leurs besoins auprès des producteurs de pigments en termes de caractéristiques optiques attendues (valeur de flop, pouvoir couvrant...). Ces derniers disposent en général d'une très large gamme de produits, dont la diversité résulte des différents protocoles de production (temps de broyage,

granulométrie de la poudre initiale, utilisation d'additifs, traitements de surface...). Les principaux producteurs de pigments aluminium ainsi que les grades qu'ils proposent sont décrits dans le tableau suivant :

Société	Siège Social	Principaux Produits
Aarbor International	Etats-Unis	Silverking
Carl Schlenk	Allemagne	Alubrite, Alucar, Alumet, Alushine, Aquamet, Polycar
Comalco Aluminium Powder	Australie	Silveral
Eckart	Allemagne	Aloxal, Hydrolac, Hydrolan, Hydrolux, Hydromer, Hydroxal, Mobilux
Edgemont Metallic Pigments	Etats-Unis	HCI, LDT, SDT, Siledg, Silmet, Sterling, Superfine
Shamrock Aluminium	Irlande	Aquafoil, Fireflake
Silberline	Etats-Unis	SilBerCote, SilBerTone Sparkle Silver, Tufflake
Toyo Aluminium	Japon	Agrias, Alpâte, Crystalstar, Metasheen, Metashine, PCF
Wolstenholme	Angleterre	Metasheen, Micromet, Superoto

Tableau I-1 : Principaux producteurs de pigments aluminium et grades généralement proposés pour l'automobile

### III.3. VERS UNE SOPHISTICATION DES PROCÉDES D'ÉLABORATION POUR SUIVRE LA NECESSAIRE ÉVOLUTION DES FORMULATIONS DE PEINTURES

#### III.3.a. Considérations écologiques<sup>9;10</sup>

Au cours des années 1960, le fondement d'une convention portant sur la pollution atmosphérique régionale a été établi au moment où des scientifiques ont constaté une relation de cause à effet entre les émissions de soufre en Europe continentale et l'acidification des lacs en Scandinavie. Les années suivantes, le nombre croissant de preuves d'après lesquelles les polluants atmosphériques pouvaient endommager des lieux situés à des centaines de kilomètres de leur point d'émission a conduit à la signature en 1979, de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance (CPATLD) sous les auspices de la commission économique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-ONU). La Convention a été la première entente internationale à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux et de santé causés par le mouvement transfrontalier des polluants atmosphériques et le besoin pressant de solutions régionales. Signée à l'origine par 33 pays et la Communauté

Européenne, la Convention compte maintenant 43 souscripteurs parmi les 55 états membres de la CEE-ONU. La Convention établit un vaste cadre d'actions coopératives ayant trait à la pollution atmosphérique, ainsi qu'un processus de négociation de mesures de réduction de certains polluants dans le cadre de protocoles ayant force exécutoire. Au début, les activités menées en vertu de la Convention insistaient surtout sur la réduction des effets des pluies acides grâce à la lutte contre les émissions de soufre ; plus tard, leur portée a été élargie afin de tenir compte de la formation d'ozone troposphérique (*smog*) et, plus récemment, des polluants organiques persistants et des métaux lourds.

En 1991, un protocole relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils (COV) était établi en vertu de la Convention. Les COV jouent un rôle important dans la formation de *smog*, particulièrement ressenti au cours des mois d'été. Les principales sources de COV comprennent la combustion incomplète des carburants par les véhicules et l'utilisation industrielle de peintures, colles et encres principalement pour le revêtement des métaux, l'impression et le nettoyage des surfaces. Le protocole, entré en vigueur en septembre 1997, exige que les signataires réduisent les émissions de COV d'au moins 30% d'ici 1999 en utilisant comme année de référence, soit l'année 1988, soit une autre année située entre 1984 et 1990.

### **III.3.b. Vers l'utilisation des peintures en phase aqueuse<sup>11</sup>**

Cette convention a touché tout particulièrement les producteurs et les utilisateurs de peinture qui sont responsables d'un quart des émissions totales de COV, juste après le trafic routier. Les substances organiques libérées dans l'atmosphère sont principalement les vapeurs des solvants utilisés lors de l'élaboration, et surtout, lors de l'application des peintures.

Du point de vue pathologique, il est indispensable de noter que les quantités de solvants mises en jeu dans les peintures sont telles que ces substances sont nocives pour l'organisme humain. D'une part, leur effet dégraissant agit sur la couche protectrice de la peau qui se trouve alors exposée aux impuretés atmosphériques, aux substances chimiques nocives, aux bactéries, aux champignons, ce qui provoque des irritations, des rougeurs, voire des inflammations. D'autre part, les effets nocifs sur des organes cibles tels que les reins, le foie, les systèmes sanguin, nerveux ou de reproduction sont avérés (*cf.* les récentes restrictions concernant les éthers de glycol largement utilisés dans les peintures).

D'un point de vue purement économique, les solvants ont un coût. Ils représentent une charge pour l'entreprise tant au niveau de leur prix d'achat qui, étant lié au prix des produits pétroliers, peut fluctuer dans une large gamme, qu'au niveau de leur destruction. En effet les résidus et les déchets produits lors de la fabrication et de l'application des peintures

constituent des déchets spéciaux qui ne peuvent être stockés qu'à l'état solide dans des décharges particulières, ou qui doivent être incinérés dans des conditions spécifiques imposées par la législation. Ces opérations de stockage ou d'incinération s'avèrent particulièrement onéreuses.

Ces diverses considérations ont fait évoluer les mentalités des producteurs de peintures, de leurs fournisseurs de matières premières, ainsi que de leurs clients, et il semble désormais évident que des alternatives aux revêtements à base de solvants sont nécessaires. Dès les années 1960, des laques industrielles pouvant être diluées à l'eau ou des peintures pour bâtiment à base de dispersion en phase aqueuse ont été développées. Elles répondaient cependant plus à des motifs d'ordre technique qu'à des impératifs d'hygiène de travail ou de protection de l'environnement. Ce n'est que depuis quelques années que de véritables efforts ont été réalisés afin de mettre au point des produits de substitution. On trouve désormais des peintures dont le liant est soluble dans l'eau, des dispersions aqueuses, des peintures à fort extrait sec (faible teneur en solvants), des peintures en poudre (peintures sans solvant, constituées de particules de polymères qui, après dépôt à la surface d'un substrat, coalescent et forment un film homogène, généralement sous l'effet de la chaleur).

Seul le cas des peintures en phase aqueuse, qui intéressent directement notre étude, sera brièvement traité dans ce chapitre.

### **III.3.c. Les peintures en phase aqueuse**

Il est nécessaire avant d'aller plus loin dans ce chapitre de rappeler brièvement et schématiquement la composition d'une peinture ainsi que les phénomènes qui entrent en jeu lors de son application et de son séchage. « Une peinture est une substance plastique fluide qui, appliquée en couches minces sur différents matériaux dits « subjectiles », forme sur celui-ci un revêtement solide, adhérent et durable, assurant à ce matériau des qualités de présentation, de protection, d'hygiène, de luminosité, etc. »<sup>12</sup>. Le liant, composé en général d'un polymère synthétique dispersé ou dissous dans un solvant, a pour rôle, comme son nom l'indique, de lier les pigments à la surface du substrat traité. L'évaporation du solvant permet aux macromolécules de se rapprocher les unes des autres pour développer de nombreuses interactions et conduire à un matériau homogène, rigide et sec à la surface du substrat. Le film ainsi formé peut être re-solubilisé dans le solvant de départ, si le séchage a été réalisé sans réaction chimique. Cependant des processus de réticulation obtenus, soit par réaction entre divers composants de la peinture, soit par réaction avec des composés étrangers à la peinture (vapeur d'eau, oxygène atmosphérique, rayonnement UV...) sont généralement mis en œuvre afin d'obtenir des films insolubles<sup>13</sup>.



L'appellation « peinture en phase aqueuse » regroupe plusieurs systèmes :

- *Les systèmes à base de liants solubles dans l'eau*, généralement composés de polymères acides ou basiques de faibles masses molaires ( $< 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), de co-solvants permettant d'abaisser la forte viscosité du milieu, d'un agent de neutralisation (dont la nature chimique dépend de la nature du polymère) et d'eau. Les résines chargées sont les plus utilisées : les résines cationiques possèdent en général des groupements ammonium issus de la protonation de fonctions amino par des acides faibles ; les résines anioniques possèdent des groupements carboxyliques ( $> 40\text{ mg}\text{ éq. KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ) qui sont saponifiés par des amines ou de l'ammoniaque. Il s'agit de résines alkydes, de polyesters insaturés ou d'esters de résines époxydes, présentant néanmoins le désavantage de nécessiter des quantités relativement importantes de co-solvant (jusqu'à 25%). Ils bénéficient cependant d'une diversité au niveau des conditions d'application et des méthodes de séchage qui leur permet d'accéder à de larges domaines d'utilisation. Ces systèmes permettent d'assurer une bonne dispersion des pigments, ils produisent des revêtements très brillants offrant une bonne protection du substrat contre la corrosion ce qui leur confère des propriétés très proches de celles des laques à base de solvants.

- *Les systèmes colloïdaux* sont relativement proches des systèmes hydrosolubles. Les polymères qui les composent sont obtenus par polymérisation en masse, puis dispersés en phase aqueuse. Leur faible nombre de groupements acides ( $< 35\text{ mg}\text{ éq. KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ne leur permet pas d'être totalement solubilisés, aussi l'addition de groupements hydroxyle (par condensation d'unités glycoliques) leur confère des propriétés d'auto-émulsification. Ces systèmes constitués essentiellement par des résines alkydes ou des esters de résines époxydes sont formulés en présence de co-solvants et d'amines en quantités moindres que dans les systèmes hydrosolubles. Ils tendent à se développer au niveau industriel, car ils sèchent aisément et confèrent un bon brillant et une excellente protection du substrat contre la corrosion.

- *Les dispersions* sont directement élaborées par polymérisation en émulsion sous la forme de particules de polymère, dont la taille est supérieure à  $0,1\ \mu\text{m}$ , dispersées dans une phase aqueuse. Ainsi, la masse molaire des macromolécules n'influe pas sur la viscosité du milieu, ce qui permet de diminuer fortement la quantité de co-solvant mis en jeu. De plus, la composition (copolymères) et la structure des particules (cœur et écorce de nature différente) peuvent aussi être contrôlées. Les dispersions styrène-acryliques, styrène-butadiène ou acryliques pures sont les plus utilisées dans le domaine des peintures. Ces systèmes présentent des avantages certains tels que des taux élevés d'extraits secs, de faibles viscosités, de faibles

taux de solvants et un séchage rapide par évaporation d'eau. Les films obtenus sont cependant peu brillants et n'assurent pas une protection efficace du substrat contre la corrosion du fait de la présence de fortes quantités de tensioactifs nécessaires à la synthèse et à la stabilisation des particules.

### III.3.d. Les revêtements pour l'automobile<sup>14</sup>

Les revêtements destinés à l'industrie automobile doivent répondre à de nombreuses spécifications. Bien que l'aspect esthétique soit un critère primordial aux yeux du consommateur, la résistance à la corrosion ainsi qu'aux impacts divers (*stone chipping*) doit être garantie. Pour assurer ces diverses fonctions, les revêtements modernes sont constitués de plusieurs couches remplissant chacune une fonction spécifique (cf. figure I-6) :

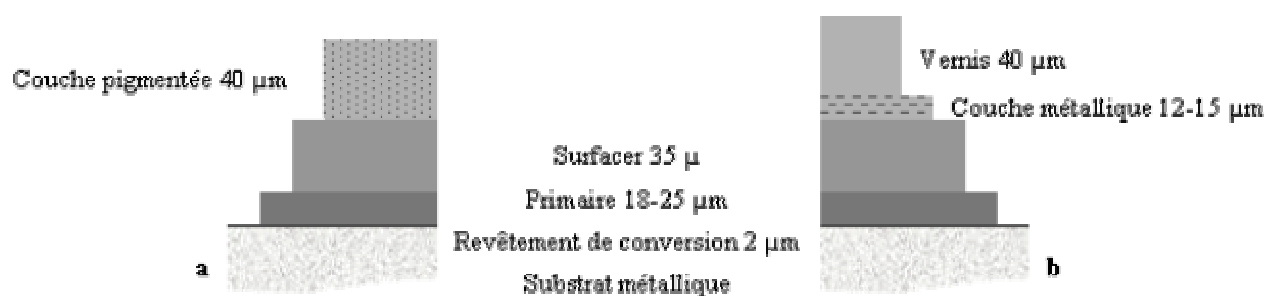


Figure I-6 : Structure d'une peinture unie (a) ou peinture métallisée (b) pour l'automobile

- le revêtement de conversion (pré-traitement inorganique par passage dans une solution acide de phosphate de zinc) sert de traitement anti-corrosion et favorise l'adhésion de la couche suivante,
- le primaire, première couche organique, assure une seconde protection contre la corrosion et permet de masquer les imperfections du substrat en comblant les défauts du métal,
- le *surfacier* rend la surface lisse et prévient les phénomènes de *stone chipping*,
- la couche supérieure, qui est généralement constituée d'une seule couche dans le cas des peintures unies ou d'un système à 2 couches (couche pigmentée et vernis transparent) dans le cas des peintures métallisées, détermine l'aspect esthétique du revêtement.

Concernant les peintures métallisées, les meilleurs effets esthétiques sont généralement obtenus à l'aide de formulations à base de solvants et présentant de faibles taux de solides. La mise en œuvre de formulations métalliques contenant jusqu'à 87% de solvants, associée à l'indispensable utilisation d'un vernis de finition, contribue à 50% des émissions totales de solvants d'une chaîne d'assemblage automobile (estimée à 12 L par voiture). Deux approches ont été envisagées pour réduire l'utilisation et l'émission de solvants. L'une, utilisée principalement aux Etats-Unis, consiste à développer des systèmes à taux de solides élevés.

Cette méthode donne des effets esthétiques inférieurs à ceux obtenus en Europe où les développements ont porté principalement sur la substitution des solvants organiques par de l'eau. Il est désormais possible d'employer des formulations aqueuses pour le dépôt du primaire et du *surfacier*, cependant l'utilisation de ce type de produits au niveau des formulations métalliques constitue le moyen le plus sûr d'obtenir des diminutions significatives des émissions de solvants par l'industrie automobile.

Les systèmes en phase aqueuse utilisés à l'heure actuelle sont à base de dispersions de polyuréthanes, de polyesters, de polyacryliques, de microgels de polyacryliques ou de mélanges de ces divers polymères combinés avec des résines mélamines adaptées. La majorité des résines employées possède des groupements acides qui doivent être neutralisés en présence d'amines afin d'assurer leur dissolution ou leur dispersion dans l'eau. Les systèmes ioniques ainsi stabilisés dans l'eau ont des valeurs de pH généralement comprises entre 7,5 et 8,0. 10 à 15 % de co-solvant (généralement du butylglycol) sont ajoutés à la formulation. Les problèmes relatifs aux vitesses de séchage du film, aux variations de la viscosité au cours du séchage, ainsi que leur influence sur le placement des pigments aluminium au sein du film de peinture ne seront pas traités dans ce chapitre. Une étude plus complète mettant en avant les similarités et les différences avec les systèmes à base de solvants est décrite dans la littérature<sup>14</sup>.

Les principaux types de résines utilisées pour l'élaboration des peintures à l'eau et plus particulièrement pour l'utilisation dans l'industrie automobile sont décrits dans le tableau I-2.

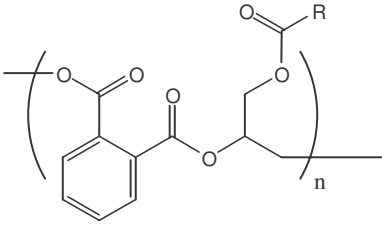
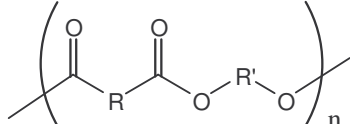
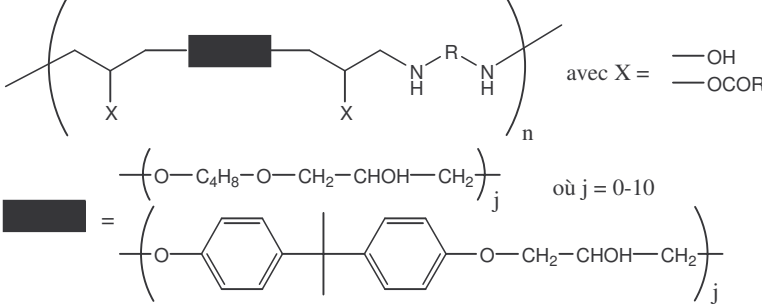
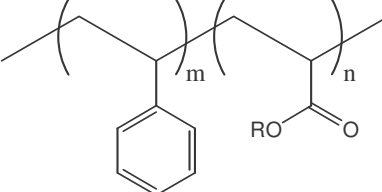
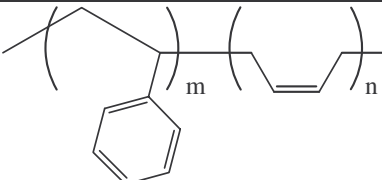

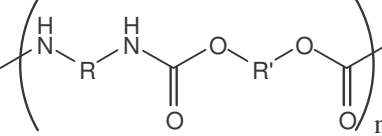
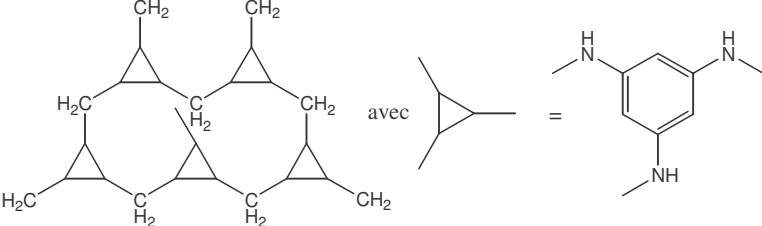
Liant	Structure ou formule chimique	Formulation
Résines alkydes		Liants hydrosolubles Systèmes colloïdaux
Polyesters insaturés ou non		Liants hydrosolubles Dispersions
Esters de résines époxydes		Liants hydrosolubles Systèmes colloïdaux
Styrène-acrylique		Dispersions
Styrène-butadiène		Dispersions
Acryliques		Dispersions
Polyuréthane		Dispersions
Résine mélamine		

Tableau I-2 : Grandes familles de liants utilisés pour l'élaboration des peintures aqueuses utilisées dans l'industrie automobile

### III.3.e. Limites de l'utilisation des pigments aluminium en phase aqueuse

L'industrie automobile utilise ainsi de plus en plus de formulations aqueuses pour l'application en première monte. Cependant l'utilisation des pigments métalliques en général, et des pigments aluminium en particulier, ne se fait pas sans poser quelques problèmes. La présence de molécules d'acides gras adsorbées en surface des paillettes nécessite l'utilisation de tensioactifs pour assurer la dispersion des pigments en phase aqueuse<sup>15</sup>. La faible stabilité de l'aluminium en milieu basique est incompatible avec l'utilisation de peintures aqueuses dont le pH est nécessairement compris entre 7,5 et 8,0 (présence d'amines servant à neutraliser les liants). Dans ces conditions, les pigments aluminium sont corrodés selon l'équation suivante :



Deux conséquences majeures sont issues de ces phénomènes de corrosion :

- la dégradation des propriétés colorimétriques, car l'hydroxyde d'aluminium formé est blanc et mat. Les revêtements mis en œuvre à partir de pigments ainsi corrodés présentent une brillance moindre et des couleurs plus ternes,
- l'instabilité de la formulation due au dégagement d'hydrogène gazeux (surpression et échauffement), d'autant plus importante que la surface développée par les paillettes est grande ( $\sim 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et que l'hydroxyde d'aluminium formé est relativement soluble en milieu basique, n'agissant donc pas comme barrière de passivation. Ce phénomène rend périlleux aussi bien le stockage que le transport en fûts des formulations.

Les premières solutions proposées furent la mise en œuvre de systèmes bi-composants qui permettaient l'addition des pigments aluminium à la formulation aqueuse au moment de l'application. Néanmoins ils nécessitent des étapes de mélanges supplémentaires et interdisent tout stockage momentané avant une réutilisation ultérieure.

## IV. TRAITEMENTS DE SURFACE DES PIGMENTS ALUMINIUM

Dans ce paragraphe, seuls les traitements de surface propres aux pigments aluminium seront décrits. En effet, certains traitements efficaces pour la passivation d'objets massifs en aluminium ou pour d'autres pigments métalliques ne permettent pas de respecter leur morphologie et/ou de conserver leurs propriétés optiques. Nous présenterons successivement les traitements marginaux, puis les grandes familles de traitements mettant en œuvre des chromates, des phosphates, de la silice ou des polymères organiques.

#### IV.1. TRAITEMENTS DIVERS ET MARGINAUX

L'équipe du professeur MÜLLER de l'Université d'Esslingen en Allemagne a travaillé sur un très grand nombre de composés pour la stabilisation de pigments métalliques divers (aluminium, zinc, cuivre...) en milieu aqueux. Parmi les divers traitements proposés, les composés pouvant former des chélates avec les atomes de la surface des pigments ont été largement étudiés. Cependant le rôle chélatant des espèces mises en jeu n'est pas le seul paramètre permettant d'expliquer les divers résultats. Aussi, MÜLLER utilise à de nombreuses reprises le principe de PEARSON sur la force des acides et des bases pour argumenter ses résultats : « les acides durs préfèrent se coordonner aux bases durs, et les acides mous aux bases molles ». La séparation des acides et des bases de Lewis selon leur dureté est essentiellement basée sur leur polarisabilité<sup>16</sup>. Les divers composés utilisés par MÜLLER sont décrits dans le tableau I-3.

Certains dérivés ortho-substitués du phénol, bases de Lewis fortes, forment des complexes stables avec l'alumine, qui est un acide de Lewis fort. Ils limitent ainsi la corrosion des pigments aluminium de manière plus efficace que leurs homologues aminés, les dérivés ortho-substitués de l'aniline, qui sont des acides de Lewis faibles<sup>17</sup>. En vertu du même principe, l'utilisation de ces composés sur des pigments zinc, dont la couche de passivation constituée d'oxyde de zinc est un acide de Lewis plus faible que l'alumine, ne permet pas d'obtenir une protection équivalente<sup>18</sup>. Les gallates, dérivés ortho- du phénol possédant des chaînes carbonées susceptibles de rendre hydrophobe la surface des pigments, ont été testés pour la protection de pigments zinc<sup>31</sup> et aluminium<sup>21;22</sup>. Leur action s'est avérée plus bénéfique dans le cas des pigments aluminium. A l'opposé, une série d'hétérocycles, bases de Lewis faibles, généralement utilisés pour la protection de zinc massif, a été utilisée avec succès sur des pigments zinc, mais n'a pas permis de protéger les pigments aluminium<sup>27</sup>. Les gallates sont décrits par MÜLLER comme étant des anti-oxydants, aussi ont-ils été comparés avec des composés tels que le glycolaldéhyde, le fructose ou l'acide ascorbique<sup>21</sup>. Encore une fois, le rôle chélateur des composés mis en jeu, dû à la présence de groupements hydroxycarboxyliques, vient expliquer leur effet protecteur<sup>23</sup>.

Composés	Structure ou formule chimique	Référence
Dérivés du phénol		17-20
Dérivés de l'aniline		17
Gallates		21;22
Polyols		21;23
Chélatants		24-26
Hétérocycles		27
Tensioactifs fluorés		28-30

Tableau I-3 : Inhibiteurs de corrosion marginaux utilisés par MÜLLER *et coll.*

La nature chimique des groupements chélateurs est un facteur déterminant du pouvoir stabilisant des espèces utilisées : la stabilisation des pigments assurée par des complexants (EDTA, NTA ...) est plus efficace lorsque les fonctions complexant les métaux sont des groupements phosphonate plutôt que des groupements carboxylate<sup>24;25</sup>. De même, une étude portant sur la capacité inhibitrice de tensioactifs fluorés a montré que seuls les tensioactifs dont la tête polaire est constituée d'un groupement phosphate ou phosphonate sont efficaces<sup>28-30</sup>.

Cependant, la nature chimique des inhibiteurs de corrosion n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Leur configuration est une donnée essentielle : les phénolates substitués en position para- n'ont pas la capacité à se chelater à la surface des pigments, aussi leur action est-elle nulle<sup>19;20</sup>.

La solubilité des complexes formés par chélation est un facteur capital. Ainsi, une étude portant sur divers composés complexants (EDTA, NTA, acide citrique, hydroxyquinoline ...) indique que l'action anti-corrosion est d'autant plus grande que la solubilité dans l'eau du complexe formé avec le métal à protéger est faible. Les complexes, formés à la surface des pigments, assurent la protection par formation d'une couche dont la stabilité augmente lorsque la solubilité du complexe diminue<sup>24;25</sup>. Ainsi la solubilité de complexes de citrate (citrate d'aluminium III, de zinc II ou de cérium III) agit sur la stabilisation de pigments zinc. Si l'acide citrique, seul, augmente les phénomènes de corrosion, le complexe de cérium III présente un important effet anti-corrosion<sup>26</sup>.

MÜLLER n'est pas le seul auteur à avoir étudié des candidats potentiels au remplacement des chromates et des phosphates. Ainsi, l'utilisation du cérium seul<sup>32</sup>, ou associé à des métaux de transition tels que le vanadium ou le niobium<sup>33</sup>, a été décrite par CARPENTER. En outre, HIGAKI *et coll.* décrivent l'utilisation d'un composé issu de la réaction d'un acide gras et de morpholine, un hétérocycle, afin d'obtenir des pigments aluminium par broyage en phase aqueuse<sup>34</sup>. Ce procédé, en apparence révolutionnaire, ne semble pas avoir trouvé d'écho auprès des industriels. Il en est de même pour les divers traitements proposés par MÜLLER qui ne semblent correspondre à aucun grade exploité commercialement : il est possible que les effets anti-corrosion soient avérés, mais que les propriétés esthétiques obtenues ne répondent pas aux exigences de l'industrie automobile. Certains traitements ont cependant trouvé une exploitation commerciale : les grades WJ et ES commercialisés par TOYAL mettent en jeu, respectivement, des composés à base de molybdène (acide molybdique ou molybdate d'ammonium)<sup>35</sup> ou d'acides dimères<sup>36</sup>.



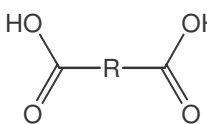
Composés	Structure ou formule chimique	Auteur <sup>Référence</sup>
Acides gras dimères	 R = longue chaîne (>C <sub>12</sub> ) mono-, di- ou tri-insaturée	Uchimura <sup>36</sup>
Métaux de transition et Terres rares	$\begin{matrix} \text{VO}_3\text{Na} & \text{NbO}_3\text{Li} \\ \text{MoO}_4\text{Na}_2 & \text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2 & \text{WO}_4\text{Na}_2 \\ & \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \end{matrix}$	Setoguchi <sup>35</sup> Carpenter <sup>32;33</sup>

Tableau I-4 : Inhibiteurs de corrosion marginaux utilisés par divers auteurs

#### IV.2. TRAITEMENTS A BASE DE PHOSPHATES

La mise en œuvre de traitements à base de phosphate est largement décrite dans la littérature. Trois grandes familles de composés à base de phosphate peuvent être détaillées.

##### IV.2.a. Les composés organiques moléculaires

De nombreux auteurs ont décrit la mise en œuvre de phosphates et de phosphites organiques, tels que ceux décrits dans le tableau I-5.

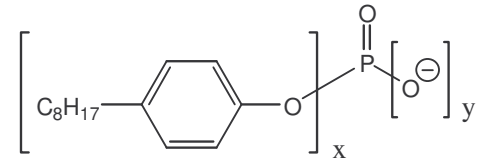
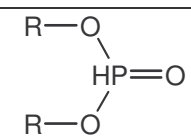
Composés	Structure ou formule chimique	Auteur <sup>Référence</sup>	Dénomination commerciale
Phosphates organiques	 $y \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^{\oplus}$ avec $x + y = 3$	Williams <sup>37</sup> Keemer <sup>38</sup>	Aquasil AN <sup>®</sup>
Phosphites organiques	 avec R = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ou C <sub>16</sub> H <sub>31</sub>	KONDIS <sup>39</sup> Keemer <sup>38</sup>	

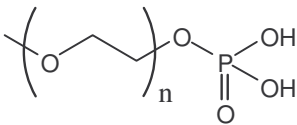
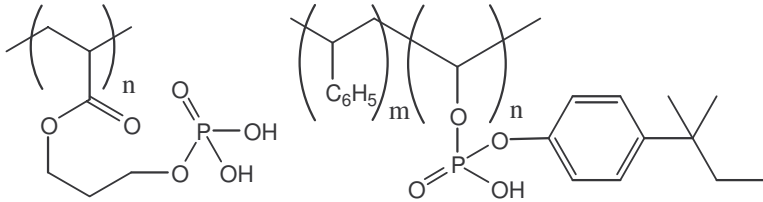
Tableau I-5 : Phosphates et phosphites organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium

Les deux principales sources de phosphates organiques utilisées par WILLIAMS *et al.*<sup>37</sup> et par KONDIS *et al.*<sup>39</sup> sont des produits commerciaux : les Virco-PET<sup>®</sup> et les Wayfos<sup>®</sup> commercialisés respectivement par MOBIL CHEMICAL et WAYLAND CHEMICAL. KONDIS décrit aussi l'utilisation de phosphites organiques<sup>39</sup>. L'addition de ces composés peut se faire lors de l'étape de broyage, qui peut être réalisée en phase aqueuse<sup>37</sup>, par mélange avec les pigments dispersés dans un solvant ou lors de l'étape de malaxage final. Les deux auteurs s'accordent sur le fait que le malaxage est l'étape la mieux adaptée pour l'ajout des réactifs, car elle permet d'employer uniquement les quantités nécessaires au traitement des pigments et ne

nécessite pas un traitement spécifique des solvants après la réaction comme cela pourrait être le cas pour une addition en solution ou pendant le broyage. Ils préconisent une étape de maturation qui, en assurant un bon mouillage des pigments par les réactifs, en permettant à la réaction d'atteindre de plus forts degrés d'avancement et en assurant une adsorption des réactifs à la surface des pigments selon une position optimale, améliore les propriétés inhibitrices du traitement. Les Virco-PET sont aussi employés par KEEMER *et al.*<sup>38</sup> qui les associent lors de l'étape de malaxage avec des solvants nitrés (nitrométhane, nitroéthane ou 1-nitropropane) et obtiennent ainsi des produits commercialisés par SILBERLINE (AQUASIL AN<sup>®</sup>).

#### IV.2.b. Les composés organiques macromoléculaires

Des composés phosphatés macromoléculaires ont aussi été utilisés. Les groupements phosphate peuvent se trouver en bout de chaîne ou être répartis le long des macromolécules (*cf.* tableau I-6) :

Composés	Structure ou formule chimique	Auteur <sup>Référence</sup>
Phosphates terminaux		Knox <sup>40</sup>
Copolymères phosphatés		Frangou <sup>41;42</sup> Suss <sup>43</sup>

**Tableau I-6 : Polymères phosphatés utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium**

La production de pigments aluminium par broyage en milieu aqueux a été décrite par KNOX. Parmi les nombreux inhibiteurs de corrosion utilisés, les meilleurs résultats sont obtenus avec des poly(oxyde d'éthylène)s terminés par des groupements phosphatés<sup>40</sup>. Les copolymères phosphatés utilisés par FRANGO<sup>41;42</sup> ou par SUSS<sup>43</sup> ne sont pas obtenus par polymérisation de comonomères phosphatés. Ils sont généralement obtenus par réaction de copolymères styrène-alcool allylique<sup>42</sup>, acryliques<sup>43</sup> ou de résines époxydes contenant des cycles aromatiques ou aliphatiques<sup>41</sup>, ayant réagi sur de l'acide phosphorique, de l'acide orthophosphorique ou du pentoxyde de phosphore. Ces polymères sont obtenus en milieu

solvanté (toluène), neutralisés par des amines, puis ajoutés aux peintures aqueuses contenant les pigments aluminium.

#### IV.2.c. Les composés inorganiques

Des composés phosphatés inorganiques ont été mis en œuvre seuls ou associés à d'autres espèces inorganiques et organiques (*cf.* tableau I-7) :

Composés	Structure ou formule chimique	Auteur <sup>Référence</sup>	Dénomination commerciale
Acides phosphoriques	$H_3PO_4$ $H_4P_2O_7$ $H_5P_3O_{10}$ $H_6P_4O_{13}$ $H_3PO_3$ avec amines grasses : R-NH <sub>2</sub> où R = C <sub>8</sub> – C <sub>40</sub>	Kawabe <sup>44</sup>	WXA
Phosphates et vanadates	$H_3PO_4$ $H_4P_2O_7$ $H_5P_3O_{10}$ $H_6P_4O_{13}$ $H_3PO_3$ $VO_3^-$ $VO_4^{3-}$ $V_2O_7^{4-}$ $V_{10}O_{28}^{6-}$	Okai <sup>45</sup> Keemer <sup>38</sup>	

**Tableau I-7 : Phosphates inorganiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium**

L'acide phosphorique et ses formes « polymères », ainsi que l'acide phosphoreux, ont été utilisés par KAWABE *et al.*<sup>44</sup>. Cette addition, réalisée lors du malaxage, se fait en présence d'amines grasses, permettant d'assurer la dispersion des pigments, et d'un agent de couplage permettant d'assurer l'homogénéité de la phase continue (eau et hydrocarbures non miscibles) de la pâte pigmentaire. OKAI *et al.* ont utilisé ces acides pour leur propriétés d'encapsulation et leur ont associé des vanadates pour leurs propriétés d'oxydation. Cette action combinée permet de mimer l'action des chromates sans danger pour l'environnement<sup>45</sup>. L'addition de pigments phosphosilicate de calcium strontium zinc, tel que les Halox<sup>®</sup> SZP391 (HALOX PIGMENTS OF HAMMOND), aux pigments aluminium dispersés dans des solvants nitrés, a été décrite par JENKINS *et al.*<sup>46</sup>. L'utilisation simultanée d'hétéropolyanions, préférentiellement d'acide phosphomolybdique<sup>47</sup>, permet d'obtenir des produits stables et présentant de bonnes propriétés optiques, commercialisés par SILBERLINE (AQUASIL BP<sup>®</sup>)<sup>15</sup>.

Les pigments aluminium stabilisés par des composés à base de phosphore ont permis de répondre aux besoins exprimés par les fabricants de peinture. Ils sont ainsi produits et commercialisés par de nombreux producteurs tels que SILBERLINE qui propose les grades AQUAPASTE<sup>®</sup> LQ, AQUASIL<sup>®</sup> BP et AQUASIL<sup>®</sup> AN<sup>3;15</sup>, ou ECKART qui présente les grades HYDROLAC<sup>®</sup> et HYDROXAL<sup>®</sup> dans sa gamme<sup>6</sup>. Ces produits, appliqués directement sur les pigments ou ajoutés dans les formulations de peinture, possèdent néanmoins une limitation au

regard de leurs effets néfastes sur l'adhésion entre couches de peinture. REISSER *et al.* décrivent des phénomènes de perte d'adhésion pour des peintures contenant des pigments traités par des phosphates, essentiellement après que les films de peinture aient été soumis à des tests en atmosphère humide<sup>48</sup>.

### IV.3. TRAITEMENTS A BASE DE CHROMATES

L'utilisation de pigments riches en chrome (pigments zinc-chrome) ou de solutions aqueuses de chromates émulsifiées dans des liants organiques pour assurer une protection contre la rouille<sup>49</sup> a inspiré de nombreux auteurs qui ont développé des traitements à base de chromates inorganiques et/ou organiques adaptés aux pigments aluminium (*cf.* tableau I-8) :

Composés	Structure ou formule chimique	Auteur <sup>Référence</sup>
Chromates inorganiques	$H_2CrO_4$ $Na_2CrO_4$ $Na_2Cr_2O_7$ $K_2CrO_4$ $K_2Cr_2O_7$ $ZnCrO_4$ $ZnCr_2O_7$ $BaCrO_4$ $BaCr_2O_7$ $CrO_3$	O'Loughlin <sup>49</sup> Hawkins <sup>50</sup> Kondis <sup>51</sup> Truitein <sup>52</sup>
Complexes chromiques d'acides carboxyliques		Batzar <sup>53</sup> Iler <sup>54-56</sup>

Tableau I-8 : Chromates inorganiques et organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium

O'LOUGHLIN, malgré les réactions violentes généralement causées par la mise en contact d'acide chromique et de solvants organiques, parvient à obtenir des solutions organiques de chromates solubles aussi bien en milieu hydrophile qu'hydrophobe : une solution aqueuse de chromates est additionnée à froid et par petites quantités à du 2-éthoxyéthanol, solvant hydrosoluble, l'eau étant finalement éliminée par évaporation du fait de sa plus basse température d'ébullition. Les solutions organiques de chromates sont additionnées à des résines hydrosolubles et forment des composés appelés aquachrome, qui permettent de formuler des peintures métallisées présentant des effets pelliculants améliorés, une plus grande brillance, mais aussi une plus grande stabilité du produit face à la corrosion<sup>49</sup>. TREUITEIN *et al.* utilisent le même type de solutions organiques de chromates, mais ajoutent des amines grasses, dont la quantité semble influencer sur la qualité de la passivation des pigments, et qui permettent d'améliorer les propriétés optiques des pigments<sup>52</sup>. KONDIS obtient le même type de produits selon une stratégie identique, cependant il a étendu le champ

de ses recherches aux solvants non miscibles à l'eau. Le transfert de matière de la solution aqueuse de chromates vers le solvant hydrophobe est alors assuré par des agents de couplage, solvants miscibles dans les deux phases. Il peut ainsi traiter les pigments en milieu solvanté, lors de l'étape de broyage par exemple, ce qui favorise un traitement homogène des pigments en diminuant les phénomènes d'agglomération rencontrés en phase aqueuse<sup>51</sup>. HAWKINS *et al.* réalisent des traitements par les chromates en phase aqueuse. Ils montrent que la nature hexavalente des chromates mis en œuvre est le paramètre le plus important, la nature des contre ions n'ayant une influence que sur la solubilité des chromates inorganiques<sup>50</sup>.

L'utilisation de complexes du chrome substitués par des ligands organiques de type méthacrylato-, le myrisato- ou le stéarato-, synthétisés par ILER<sup>54-56</sup> est décrite par BATZAR<sup>53</sup>. Ces complexes chromiques d'acides carboxyliques sont ajoutés aux pigments lors d'une encapsulation par de la silice, telle que celle décrite par Iler<sup>57</sup>. Ils permettent de diminuer la dégradation des pigments lors de l'étape d'encapsulation, réalisée en milieu aqueux, et assurent une protection contre la corrosion très supérieure à celle assurée par la silice seule, ce qui permet de diminuer les quantités de silice utilisées et d'améliorer les propriétés optiques des pigments.

Ce type de pigments, passivés par des composés à base de chrome, s'est avéré suffisamment stable et intéressant d'un point de vue esthétique pour être développé industriellement. Ainsi la compagnie ECKART commercialise ce type de pigments sous la dénomination STAPA<sup>®</sup> HYDROLUX. Cependant la majorité des traitements décrits dans la littérature fait appel à des composés hexavalents du chrome dont la toxicité ne fait aujourd'hui plus aucun doute. Ainsi en 1996, la classification pour un composé tel que le dichromate de sodium est passée de « Nocif » à « Très toxique », « Dangereux pour l'environnement » et « Oxydant »<sup>58</sup>. Les chromates sont donc des substances dont le traitement et l'élimination sont onéreux et ils ne peuvent donc pas constituer la meilleure alternative pour la passivation des pigments aluminium.

#### IV.4. TRAITEMENTS A BASE DE SILICE

Ce n'est que très récemment qu'un concurrent potentiel du traitement par les chromates a fait son apparition. Ce traitement, consistant à encapsuler les pigments dans une coque dense de silice, n'est pas réellement innovant. En effet ILER décrivait dès 1959 un procédé permettant d'élaborer une couche dense de silice amorphe hydratée autour d'un cœur constitué d'un autre matériau solide<sup>57</sup>. L'exemple n°14 de ce brevet explicite clairement un

procédé permettant de recouvrir la surface de pigments aluminium par une coque de silice. Ce revêtement est déposé en milieu aqueux par mise en contact de pigments aluminium avec de la « silice active » (solution de silicate de sodium –  $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ ). Les conditions expérimentales de pH (~9,3) et de température (95°C) peuvent expliquer l'obtention de pigments moins brillants que le produit original.

Le principe même d'encapsulation dans une coque d'oxyde métallique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avait déjà été décrit et exploité commercialement. Ces encapsulations n'avaient pas réellement pour but de protéger la surface des pigments des phénomènes de corrosion mais de créer des pigments à effets spéciaux<sup>59;60</sup>. La société ECKART a ainsi commercialisé des grades obtenus par oxydation ménagée de la surface des pigments (ALOXAL<sup>®</sup>) qui après addition de composés hydrophobes possédaient une bonne stabilité dans les peintures en phase aqueuse (ALOXAL<sup>®</sup> HYDRO PM)<sup>6</sup>.

Aujourd'hui, l'originalité du nouveau procédé d'encapsulation des pigments par la silice repose sur l'utilisation de conditions réactionnelles plus douces. En effet la coque homogène de silice recouvrant les pigments est déposée par polycondensation de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un solvant alcoolique en présence d'eau et d'un catalyseur basique. La couche formée, dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 30 nm, subit un traitement de surface final (greffage de macromolécules, d'alkoxysilanes ...) afin d'augmenter la compatibilité des nouveaux pigments avec les résines de base des peintures à l'eau. Les tests de stabilité, réalisés en présence d'oxyde de fer, pigment rouge provoquant généralement une dégradation accélérée des pigments aluminium, semblent indiquer une excellente protection conférée par la coque de silice. Les propriétés esthétiques (effet flop, DOI) sont similaires à celles obtenues avec des pigments « classiques » traités par des chromates<sup>61</sup>. Ces nouveaux pigments sont commercialisés par la société ECKART sous l'appellation commerciale HYDROLAN<sup>®6</sup>.

#### **IV.5. TRAITEMENTS A BASE DE POLYMERES ORGANIQUES**

Les polymères, grâce à la grande variété de leur structure chimique, leur compatibilité avec les liants constituant les peintures, ainsi que la diversité des méthodes permettant leur mise en contact avec les pigments, sont de bons candidats à l'utilisation comme inhibiteurs de corrosion. Les traitements à base de polymère peuvent être distingués en fonction de leur méthode de mise en contact avec les pigments aluminium.

#### IV.5.a. Utilisation de polymères préalablement synthétisés

L'utilisation de macromolécules préformées et additionnées aux pigments lors de leur production (broyage, malaxage) ou au moment de la formulation des peintures a été décrite (cf. tableau I-9).

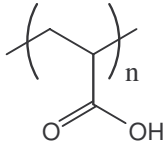
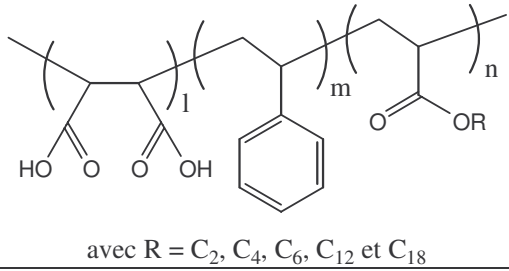
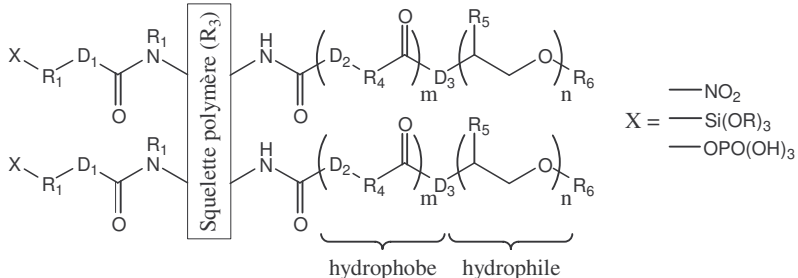
Polymères	Représentation schématique	Auteur <sup>Référence</sup>
Poly(acide acrylique)		Müller <sup>62-68</sup>
Copolymères acide maléique – styrène – acrylate d'alkyle	 avec R = C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>12</sub> et C <sub>18</sub>	Müller <sup>63;67-73</sup>
Copolymère à blocs		Carpenter <sup>74;75</sup>

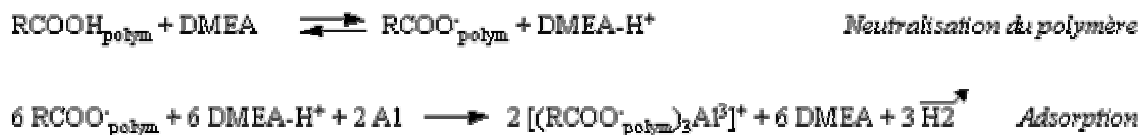
Tableau I-9 : Inhibiteurs de corrosion constitués de macromolécules préalablement synthétisés

MÜLLER a étudié trois grandes familles :

- les polymères utilisés comme liants pour les peintures à l'eau<sup>76-78</sup>. Cette étude exhaustive portant sur un très grand nombre de systèmes a montré que la grande majorité des résines utilisées assurait un effet inhibiteur de la corrosion des pigments aussi bien à pH 8 qu'à pH 10. Certaines résines alkydes, résines époxyesters réduites à l'eau<sup>79</sup> ou résines phénoliques thermoréticulables<sup>68;77;80</sup> étant même qualifiées d'excellents inhibiteurs de corrosion. En conclusion de ces études, MÜLLER annonce que le choix d'une résine et d'un pH appropriés devrait permettre d'utiliser des pigments non stabilisés dans des peintures en phase aqueuse. Le même type d'étude accompagnée d'une conclusion similaire a été appliquée aux pigments zinc<sup>81</sup>.

- les poly(acide acrylique)s, qui sont assimilés et comparés à des chélatants tels que l'acide citrique<sup>62;63</sup>, agissent différemment selon le pH du milieu. A pH 8, *i.e.* en dessous du point isoélectrique (pH~9) de l'alumine, la surface des pigments est chargée positivement, ce

qui favorise la formation de liaisons fortes avec les groupements carboxylate du poly(acide acrylique)<sup>64</sup>. L'adsorption de polymère est d'autant plus grande que sa masse molaire ainsi que son indice d'acide, exprimé en mg de KOH par gramme de résine, sont grands<sup>65</sup>. L'adsorption se fait selon la réaction suivante :



ce qui permet d'expliquer le fait que les polymères de faibles masses molaires (1000-75000 g.mol<sup>-1</sup>) provoquent un dégagement d'hydrogène moins important que les polymères de masses molaires supérieures (170000-250000 g.mol<sup>-1</sup>) et sont donc considérés comme de meilleurs inhibiteurs de corrosion<sup>66</sup>. D'autre part, l'influence de la solubilité des complexes polymère/Al<sup>III</sup> dans l'eau est identique à celle décrite pour les compléxants (cf. §IV.1) : les polymères favorisant la dissolution d'Al<sup>III</sup> dans le milieu, tels que les poly(acide acrylique)s de fortes masses molaires<sup>66</sup>, diminuent la protection contre la corrosion. En effet, les concentrations d'Al<sup>III</sup> dans la phase aqueuse, déterminées par spectroscopie de flamme, sont très inférieures à celles calculées à partir des volume d'hydrogène dégagés lors des tests de corrosion, ce qui semble indiquer que l'inhibition de la corrosion est assurée par la formation d'une couche d'hydroxyde d'aluminium à la surface des pigments<sup>63;67</sup>. Aussi les polymères favorisant la mise en solution de l'hydroxyde d'aluminium sous forme de complexes défavorisent la formation de cette couche protectrice et par suite l'inhibition de la corrosion. La formation d'hydroxyde d'aluminium à la surface des pigments n'est pas suffisante pour assurer leur passivation, en effet le rapport Al<sup>III</sup> dissous sur Al<sup>III</sup> calculé prend sa valeur la plus faible en absence de polymère protecteur, *i.e.* lorsque les pigments sont entièrement corrodés<sup>67</sup>. Aussi est-il possible d'envisager le fait que les complexes poly(acide acrylique)/Al<sup>III</sup> ancrés à la surface des pigments constituent l'espèce effectivement protectrice.

Lorsque le pH est supérieur au point isoélectrique de l'alumine, le polymère et la surface des pigments possèdent des charges de même signe, ce qui défavorise les phénomènes d'adsorption et améliore la caractère inhibiteur de corrosion. Comme à pH 8, on note que les polymères de plus fortes masses molaires assurent une moins bonne protection contre la corrosion, car ils favorisent la solubilisation des complexes polymère/Al<sup>III</sup> et s'adsorbent plus facilement à la surface des pigments<sup>64;65;68</sup>.

Les mêmes composés utilisés pour la stabilisation de pigments zinc<sup>80</sup> ont permis de conclure de façon identique : les poly(acide acrylique)s de faibles masses molaires (1000-75000 g.mol<sup>-1</sup>) permettent d'inhiber la corrosion de pigments métalliques (aluminium et zinc)



dans les peintures à l'eau. Au vu de ces résultats encourageants, il est étonnant que les poly(acide acrylique)s ne soient pas utilisés de façon plus systématique pour protéger les pigments métalliques de la corrosion.

▪ *les copolymères à base d'acide maléique, de styrène et d'acrylate d'alkyle* ont été utilisés pour inhiber la corrosion de pigments cuivre<sup>70;82</sup>, de pigments zinc<sup>83-85</sup> mais aussi de pigments aluminium.

Comme pour les poly(acide acrylique)s, les poly(acide maléique-*co*-styrène)s favorisant la solubilisation des complexes polymère/Al<sup>III</sup> défavorisent la passivation des pigments<sup>63;67;73</sup>. Deux paramètres guident le comportement inhibiteur de ces copolymères : l'indice d'acidité et la longueur des chaînes. L'étude simultanée de poly(acide maléique-*co*-styrène)s et de poly(acide acrylique)s de même indice d'acide et de même taille montre que les copolymères, globalement plus hydrophobes (grâce à la présence des unités styrène), assurent une meilleure protection<sup>67;72</sup>. Ces deux paramètres n'ont pas la même influence en fonction du pH : à pH 10, la longueur des chaînes a peu d'influence et le caractère inhibiteur diminue linéairement avec l'indice d'acidité<sup>67;68;73</sup>. A pH 8, des copolymères d'indice d'acidité équivalent, mais de longueur différente, vont agir différemment. Globalement, les copolymères de faible masse molaire (< 60000 g.mol<sup>-1</sup>) assurent une meilleure protection des pigments à pH 8, alors que les polymères de masse plus grande (> 100000 g.mol<sup>-1</sup>) sont mieux adaptés pour un usage à pH 10<sup>73</sup>.

Les terpolymères poly(acide maléique-*co*-styrène-*co*-acrylate d'alkyle)s ont montré d'excellents résultats à pH 8, où une inhibition totale de la corrosion des pigments aluminium a été démontrée, et des résultats « corrects » à pH 10. Cette amélioration du caractère inhibiteur est attribuée à la nature amphiphile du terpolymère. En effet, il a été remarqué que des molécules amphiphiles, dont la tête polaire est chélateur, sont de meilleurs inhibiteurs de corrosion que le même groupement chélateur seul. Considérant que les poly(acide maléique-*co*-styrène)s, assimilables à des poly(chélateur)s, avaient un bon potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion, ils ont augmenté leur caractère amphiphile par ajout d'unités plus ou moins hydrophobes (selon le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne aliphatique) d'acrylate d'alkyle. Cependant, les mêmes composés appliqués aux pigments zinc<sup>85</sup> ou cuivre<sup>70;82</sup> ont montré des effets opposés, à savoir qu'une augmentation du caractère amphiphile par incorporation d'unités monomères acrylate à chaîne plus longue amoindrit le rôle d'inhibiteur de corrosion.

CARPENTER *et al.* n'ont pas, contrairement à MÜLLER, ajouté les polymères préalablement synthétisés lors de la formulation des peintures en phase aqueuse, mais lors de la production des pigments durant les étapes de broyage ou de malaxage. Ils décrivent la synthèse, relativement complexe, et l'utilisation d'un copolymère branché :

- dont le squelette est constitué d'une chaîne poly(acrylique),
- de branches terminées par des fonctions silane<sup>75</sup>, phosphate<sup>75</sup> ou nitro-<sup>74</sup> permettant l'accroche du polymère à la surface des pigments
- et de branches constituées d'un bloc hydrophobe et d'un bloc terminal hydrophile permettant d'assurer une bonne dispersion des pigments en phase aqueuse.

La version « nitro » de ce polymère ne permet pas d'assurer une bonne protection contre la corrosion, alors que l'utilisation simultanée des « versions » silane et phosphate donnent d'excellents résultats, car les modes d'action de ces composés semblent complémentaires. Ces résultats, bien que très prometteurs, doivent néanmoins être nuancés à cause des conditions expérimentales d'évaluation utilisées (pH 7,7 et T = 40°C) qui sont différentes des conditions généralement mises en œuvre (pH 8-8,5 T ≈ 50°C).

#### **IV.5.b. Synthèse de polymères en présence de pigments aluminium – milieu solvanté**

La mise en contact de polymères et de pigments aluminium par polymérisation en milieu solvanté a été appliquée à diverses familles de polymères (*cf.* tableau I-10).

KATUYUKI *et al.* présentent une technique permettant d'assurer aux pigments une résistance à l'eau, aux produits chimiques, à la chaleur ainsi qu'une bonne tenue au stockage<sup>86</sup>. Pour ce faire, ils réalisent une polymérisation en milieu organique (hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, esters ou éthers) en deux étapes. Dans un premier temps, des monomères ayant une affinité pour la surface des pigments sont additionnés à la suspension pigmentaire : monomères acryliques et monomères phosphatés. La seconde étape consiste à ajouter un réticulant, assurant une forte rigidité au polymère, et à amorcer la polymérisation par ajout d'un amorceur radicalaire et chauffage. Si les deux étapes sont réalisées dans l'ordre indiqué, la polymérisation se fait essentiellement autour des pigments. Ces pigments ont été soumis à des tests de résistance à l'eau uniquement après avoir été appliqués dans des peintures. Le fait qu'ils présentent une bonne résistance aux acides et aux bases après application ne permet pas de préjuger de leur tenue à la corrosion dans les peintures en phase aqueuse

Polymères	Représentation schématique	Auteur <sup>Référence</sup>
Copolymères avec monomère phosphaté		Katuyuki <sup>86</sup>
Copolymères avec monomère à fonction époxyde		Bamba <sup>87;88</sup> Tulke* <sup>89</sup>
Copolymères avec monomère à fonction silane		Turner <sup>90</sup>

**Tableau I-10 : Polymères mis en contact avec les pigments aluminium lors de l'étape de polymérisation en milieu solvanté (\* ou en milieu aqueux)**

BAMBA *et al.* décrivent la production de pigments encapsulés par du polymère, ce qui les rend particulièrement adaptés pour les peintures appliquées électrostatiquement, pour les peintures pour plastiques et pour les peintures à l'eau<sup>87;88</sup>. Cette encapsulation met en jeu des monomères possédant une fonction époxyde associés à des comonomères styryliques, acryliques ou méth(acrylique)s. Les pigments ainsi encapsulés présentent d'excellents résultats lors de tests de corrosion, néanmoins ceux-ci ne sont pas réellement représentatifs du fait de la durée des tests (24 h) très inférieure à celle généralement décrite (2-3 semaines). Aussi, bien que ces résultats en corrosion semblent intéressants, ces produits ne sont pas réellement utilisés pour les peintures à l'eau et restent dédiés aux peintures déposées électrostatiquement pour lesquelles le revêtement polymère permet de diminuer les effets

d'arc électrique en rendant isolant les pigments métalliques. TURNER tente d'assurer une plus forte cohésion entre le polymère et les pigments en recouvrant les pigments d'une monocouche de composés silaniques polymérisables, puis en réalisant une copolymérisation en présence de comonomères possédant des fonctions pendantes de type alcool, amine ou époxyde<sup>90</sup>. Les pigments obtenus confèrent de bonnes propriétés esthétiques au revêtement lorsqu'ils sont utilisés dans des peintures en phase aqueuse, cependant le brevet ne mentionne pas leur stabilité dans ce type de peintures. REISSER reprend les travaux décrits par TURNER, mais améliore la résistance à la corrosion en optimisant la formation de la première couche de type siloxane<sup>91</sup>. Pour ce faire, il utilise des dérivés phosphoriques ou phosphoniques, dont l'action inhibitrice de la corrosion est connue (*cf.* §IV.2), et qui de plus agissent comme un catalyseur de l'hydrolyse et de la condensation des silanes à la surface des pigments. Dans un second temps, les pigments possédant une couche siloxane, dont les fonctions pendantes sont polymérisables, sont recouverts par polymérisation en présence de réticulant.

#### **IV.5.c. Synthèse de polymères en présence de pigments aluminium – milieu aqueux**

Il faut noter que l'ensemble des traitements mettant en jeu des polymères se fait par polymérisation en milieu solvanté ou par ajout de polymères synthétisés en solution dans des solvants organiques. C'est pourquoi l'encapsulation de pigments aluminium par polymérisation en milieu hétérogène présentée par TULKE et BATZILLA représente une véritable innovation<sup>89</sup>. Cette polymérisation se fait en présence d'un polymère protecteur qui est en fait un terpolymère poly(méthacrylate de méthyle-*co*-acrylate de butyle-*co*-méthacrylate de glycidyle) dont les fonctions époxydes permettent, par réaction avec de l'acide phosphorique, de greffer des fonctions phosphate pouvant réagir avec la surface des pigments aluminium. Les pigments sont introduits dans un milieu aqueux tamponné à pH 7, en présence du polymère protecteur et l'encapsulation se fait selon une technique dérivée de la polymérisation en émulsion. Après polymérisation à 58°C d'un mélange de monomères constitué d'acide méthacrylique, de méthacrylate de méthyle et de divinylbenzène, qui joue le rôle de réticulant, les pigments sont filtrés puis lavés à l'acétone. Les auteurs décrivent un processus d'encapsulation dans lequel le polymère ne se forme pas directement à la surface des pigments. La coque polymère se forme par coagulation à la surface de particules, dont le diamètre est proche de 10 nm, préformées dans le milieu réactionnel. Cette coque est maintenue à la surface des pigments grâce à la présence du réticulant. Ce processus de formation de la coque polymère permet d'expliquer sa structure en peau d'orange (*cf.* figure I-7). Le comportement en corrosion de ces pigments a été testé à température ambiante et à pH

10. La technique mise en œuvre, consistant à une évaluation visuelle de l'évolution d'hydrogène, indique une excellente stabilité pour certains échantillons encapsulés. Elle semble cependant peu fiable en regard des techniques généralement utilisées. L'influence de cette encapsulation sur les propriétés optiques n'a pas été évaluée. Bien que cette technique diminue de façon significative la quantité de solvants utilisés lors de l'encapsulation, elle nécessite néanmoins la mise en œuvre de solvants lors de la synthèse du polymère protecteur. De plus, cette synthèse en plusieurs étapes est relativement complexe, ce qui la rend moins attrayante du point de vue de son exploitation industrielle.

Bien que certains traitements de pigments aluminium par des polymères semblent donner des résultats intéressants du point de vue de leur stabilité dans les formulations aqueuses et que ces produits soient commercialisés, leur usage n'est pas universel<sup>6;48</sup>. Ainsi ECKART préconise l'utilisation de ses pigments encapsulés par des polymères acryliques, et commercialisés sous le nom HYDROMER<sup>®</sup>, pour des formulations dont le pH est inférieur à 8<sup>6</sup>.

## **V. CONCLUSIONS**

L'utilisation dans les peintures à l'eau de pigments métalliques en général et de pigments aluminium en particulier nécessite la mise en œuvre de traitements de surface permettant d'inhiber la corrosion de ces pigments. Si les traitements au chromate ont longtemps fait leur preuve, ils sont peu à peu abandonnés du fait de la toxicité des produits mis en jeu. Les traitements à base de phosphates constituent une alternative intéressante, ils posent cependant des problèmes d'adhésion entre couches de peintures qui peuvent s'avérer rédhibitoires. L'efficacité des traitements par encapsulation dans une coque de silice semble incontestable, cependant seuls le temps et l'expérience nous montreront si ces nouveaux traitements sont capables de s'imposer. Les traitements à base de polymères possèdent de nombreux avantages : ils permettent de recouvrir la surface des pigments d'une coque dense, imperméable aux espèces attaquant la surface et transparente. De plus les traitements proposés peuvent être spécialement adaptés à chaque type de liants grâce à la diversité des fonctions chimiques accessibles. Tant d'un point de vue financier qu'environnemental, la possibilité d'encapsuler des pigments aluminium dans une coque polymère sans utiliser de solvants, à savoir par des procédés dérivés de la polymérisation en émulsion, serait une véritable avancée.

## Bibliographie

1. I.R.Wheeler; *Polymers & Polymer Composites*; **7**(8); 555-63; (1999).
2. B.Seath; *Surface Coatings International*; (9); 448-50; (1999).
3. D.P.Chapman; *Paintindia*; **42**(10); 23-30; (1992).
4. I.R.Wheeler; *European Coatings Journal*; **6**; 382-9; (1994).
5. R.L.Ferguson, S.A.Humphrey, P.J.Laden, D.H.Ruddick et D.H.Antonsen; dans "Pigment Handbook"; (T.T.Lewis, Ed.); 2 éd.; **Vol. I**; pp 785-827; John Wiley & Sons : New York; (1988).
6. P.Wissling; *Surface Coatings International*; **82**; 335-9; (1999).
7. E.J.Hall; Brevet US 1569484; Metals Disintegrating Company Inc.; (1926).
8. E.J.Hall; Brevet US 2002891; Metals Disintegrating Company Inc.; (1935).
9. Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe ; "Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance de 1979, relatif à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils ou leurs flux transfrontaliers" ; (1991).
10. Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe ; "Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance" ; (1998).
11. X. Dören, X. Freitag et X. Stoye; *Peintures en phase aqueuse*; La Librairie de Traitements de Surface ; (1996).
12. J.Ugelstad, T.Ellingsen, A.Berge et O.Helgee; EP0106873; (1987).
13. J.Bentley et G.P.A.Turner; *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*; 4<sup>th</sup> éd.; Chapman & Hall: Londres ; (1998).
14. J.Niemann; *Progress in Organic Coatings*; **21**; 189-203; (1992).
15. D.P.Chapman; *Journal of Coatings Technology*; **68**(862); 19-24; (1996).
16. R.G.Pearson; *Inorganica Chimica Acta*; **240**; 93-8; (1995).
17. B.Müller; *British Corrosion Journal*; **31**(4); 315-7; (1996).
18. B.Müller, G.Kubitzki et G.Kinet; *Corrosion Science*; **40**(9); 1469-77; (1998).
19. B.Müller, M.Shahid et G.Kinet; *Corrosion Science*; **41**; 1323-31; (1999).
20. B.Müller; *Surface Coatings International*; (1); 33-5; (2000).
21. B.Müller, M.Müller et I.Löhrke; *Farbe und Lack*; **100**(7); 528-32; (1994).
22. B.Müller et G.Kubitzki; *Materials and Corrosion*; **48**; 755-8; (1997).
23. B.Müller et M.Kurfeß; *Werkstoffe und Korrosion*; **44**(9); 373-8; (1993).
24. B.Müller et A.Bälz; *Farbe und Lack*; **98**(10); 758-61; (1992).
25. B.Müller et K.Franze; *Werkstoffe und Korrosion*; **45**(8); 467-73; (1994).
26. B.Müller, W.Kläger et G.Kubitzki; *Corrosion Science*; **39**(8); 1481-5; (1997).

27. B.Müller et S.Kubitzki; *Pigment & Resin Technology*; **29**(5); 268-72; (2000).
28. B.Müller, M.Schubert et G.Kinet; *Pigment & Resin Technology*; **28**(5); 279-82; (1999).
29. B.Müller et M.Schubert; *Farbe und Lack*; **105**(12); 58-63; (1999).
30. B.Müller; *Tenside Surf.Det.*; **37**(4); 241-4; (2000).
31. B.Müller et W.Kläger; *Corrosion Science*; **38**(11); 1869-75; (1996).
32. J.S.Depue, C.W.Carpenter et L.G.Bemer; Brevet EP 599 579; BASF Corp.; (1994).
33. J.S.Depue, C.W.Carpenter et L.G.Bemer; Brevet US 5 322 560; BASF Corp.; (1994).
34. I.Higaki; Brevet US 3 565 655; Showa Aluminum Powder K.K.; (1971).
35. S.Setoguchi, H.Katoh et T.Matsufuji; Brevet EP 583 919 A1; Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha; (1993).
36. E.Uchimura et Y.Hashizume; Brevet US 4 484 951; Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha; (1984).
37. J.E.Williams et P.L.Claassen; Brevet US 4 565 716; Aluminum Company of America; (1986).
38. C.Keemer, W.G.Jenkins, H.T.Lamborn et J.B.Scheller; Brevet US 5 215 579; Silberline Manufacturing Co.Inc.; (1993).
39. T.Kondis et P.L.Claassen; Brevet US 4 808 231; Silberline Manufacturing Co.Inc.; (1989).
40. J.J.W.Knox; Brevet WO 98/17731; Silberline Ltd.; (1998).
41. A.J.Backhouse, A.Frangou et S.J.Thorne; Brevet US 4 621 112; Imperial Chemical Industries PLC; (1986).
42. A.Frangou; Brevet US 4 675 358; Imperial Chemical Industries PLC; (1987).
43. N.R.Suss, M.E.Hartman et B.A.Greigger; Brevet EP 0 319 971; PPG Industries Inc.; (1988).
44. T.Kawabe, T.Bamba, T.Matsufuji, H.Ueshimo, Y.Hashizume, E.Uchimura, M.Harasda, M.Aoki et T.Kimura; Brevet US 4 869 754; Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha; (1989).
45. T.Okai, Y.Okumura, M.Oda, T.Yamamoto et T.Kuwajima; Brevet US 4 885 032; Nippon Paint Co.Ltd.; (1989).
46. W.G.Jenkins, C.Keemer, H.T.Lamborn et M.Curcio; Brevet US 5 348 579; Silberline Manufacturing Co.Inc.; (1994).
47. W.G.Jenkins, C.Keemer, H.T.Lamborn et M.Curcio; Brevet US 5 637 143; Silberline Manufacturing Co.Inc.; (1997).
48. W.Reißer, A.Fetz et E.Roth; *Polymers Paint Colour Journal*; **185**; S10-S12; (1995).
49. J.J.O'Loughlin; Brevet US 2355889; Paint Engineers Inc.; (1944).
50. R.L.Hawkins, G.Miles et E.G.Bobalek; Brevet US 2 904 523; The Empire Varnish Company; (1959).
51. T.Kondis; Brevet US 4 693 754; (1987).
52. R.Treutlein, B.Müller et P.Mayenfelds; Brevet US 5028639; BASF Lacke & Farben AG; (1991).

53. K.Batzar; Brevet US 3 954 496; DuPont de Nemours & Co.; (1976).
54. R.K.Iler; Brevet US 2 273 040; DuPont de Nemours & Co.; (1942).
55. R.K.Iler; Brevet US 2 356 161; DuPont de Nemours & Co.; (1944).
56. R.K.Iler; Brevet US 2 524 803; DuPont de Nemours & Co.; (1950).
57. R.K.Iler; Brevet US 2 885 366; DuPont de Nemours & Co.; (1959).
58. T.Child et W.J.van Ooij; *Coatings World*; **4**(2); 42-53; (1999).
59. K.Greife et K.Franze; *Polymers Paint Colour Journal*; **187**(4392); S3-S7; (1997).
60. J.J.W.Knox; Brevet EU 806 457 A2; Silberline Ltd.; (1997).
61. A.Kiehl et K.Greife; *Progress in Organic Coatings*; **37**; 179-83; (1999).
62. B.Müller et M.Gampper; *Werkstoffe und Korrosion*; **45**(5); 272-7; (1994).
63. B.Müller, K.Franze et D.Mebarek; *Corrosion*; **51**(8); 625-30; (1995).
64. B.Müller et U.Dawidowski; *Werkstoffe und Korrosion*; **47**; 154-6; (1996).
65. B.Müller; *Materials and Corrosion*; **19**; 753-7; (1998).
66. B.Müller et T.Schmelich; *Werkstoffe und Korrosion*; **45**(637); 640; (1994).
67. B.Müller et T.Schmelich; *Corrosion Science*; **37**(6); 877-83; (1995).
68. B.Müller; *Reactive & Functional Polymers*; **39**; 165-77; (1999).
69. B.Müller, A.Paulus, B.Lettmann et al.; *Journal of Applied Polymer Science*; **69**; 2169-74; (1998).
70. B.Müller, M.Schubert et C.Oughourlian; *Materials and Corrosion*; **51**; 642-7; (2000).
71. M.Osterhold, G.Tönnissen, K.Wandelmaier et al.; *European Coatings Journal*; (7-8); 538-41; (1998).
72. B.Müller; *Journal of Coatings Technology*; **67**(846); 59-62; (1995).
73. B.Müller et A.Holland; *Materials and Corrosion*; **48**; 95-100; (1997).
74. C.W.Carpenter et J.M.De Haan; Brevet US 5 389 139; BASF Corp.; (1995).
75. C.W.Carpenter, L.G.Bemer et G.E.Martin; Brevet US 5 156 677; BASF Corp.; (1992).
76. B.Müller et A.Holland; *Surface Coatings International*; **80**(7); 321-3; (1997).
77. B.Müller, T.Schmelich et M.Gampper; *Farbe und Lack*; **101**(2); 101-4; (1995).
78. B.Müller; *European Coatings Journal*; (5); 81-3; (2001).
79. B.Müller et M.Schubert; *European Coatings Journal*; (11); 34-8; (1999).
80. B.Müller; *Farbe und Lack*; **103**(11); 111-6; (1997).
81. B.Müller; *Journal of Coatings Technology*; **68**(863); 51-3; (1996).
82. B.Müller et M.Schubert; *Progress in Organic Coatings*; **37**; 193-7; (1999).



83. B.Müller, I.Förster et W.Kläger; *Progress in Organic Coatings*; **31**; 229-33; (1997).
84. B.Müller et G.Imblo; *Journal of Applied Polymer Science*; **59**; 57-62; (1996).
85. B.Müller, C.Oughourlian et M.Schubert; *Corrosion Science*; **42**; 577-84; (2000).
86. K.Higashi, Y.Imasato et K.Iri; Brevet EP 280 749; Asahi Kasei Metals Ltd.; (1988).
87. T.Bamba; Brevet US 4 434 009; Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha; (1984).
88. T.Bamba; Brevet GB 2 111 522; Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha; (1983).
89. T.Batzilla et A.Tulke; *Journal of Coatings Technology*; **70**(881); 77-83; (1998).
90. R.L.Turner; Brevet US 4 213 886; DuPont de Nemours & Co.; (1980).
91. W.Reißer et G.Sommer; Brevet US 5 332 767; Eckart-Werke Standard Bronzepulver-werke; (1994).

## **Chapitre II**

### **Vers une meilleure compréhension du comportement des pigments aluminium**

L'utilisation des pigments aluminium dans les peintures et les matières plastiques est déjà ancienne, aussi l'expérience accumulée au cours des nombreuses années a permis aux fabricants de pigments et à leurs utilisateurs d'appréhender et de prévoir le comportement des paillettes aluminium en fonction de leur morphologie, de leur taille, de la nature des acides gras mis en jeu lors de leur élaboration, de la nature des résines... Cette connaissance empirique du comportement des pigments est suffisante dans la majorité des cas, car elle permet de répondre aux attentes des utilisateurs en termes de couleur, d'effet flop, d'effet pelliculant ou non, de pouvoir couvrant... Il est cependant difficile de prévoir le comportement de pigments présentant de nouvelles morphologies ou ayant subi de nouveaux traitements de surface. C'est pourquoi il peut être intéressant de dépasser le stade des observations empiriques et de tenter d'expliquer les phénomènes observés par une démarche plus scientifique. Cette meilleure compréhension des phénomènes devrait permettre d'anticiper le comportement de pigments et, éventuellement, de proposer la mise en œuvre de nouveaux additifs ou de nouvelles morphologies permettant d'obtenir de nouveaux effets, ou pouvant répondre à des besoins particuliers.

Parmi ces comportements empiriquement connus mais n'ayant pas été explicités d'un point de vue strictement scientifique, ont retenu notre attention :

- la variation de l'effet flop en fonction de la taille des pigments,
- le développement de l'effet pelliculant ou non-pelliculant en fonction de la nature de l'acide gras mis en œuvre lors de l'élaboration des pigments.

Dans une première partie, l'influence de la taille des pigments sur l'effet flop sera abordée. Après un rappel sur l'effet flop et une discussion portant sur la « validité » des mesures réalisées chez TOYAL EUROPE, les expériences permettant d'explicitier l'influence de la taille des pigments sont décrites et discutées. Dans une seconde partie, le caractère pelliculant des pigments sera abordé en terme d'énergie libre de surface. Après un rappel sur les effets pelliculant et non-pelliculant, les mesures de tensions de surface réalisées sur des pigments ainsi que sur des résines sont décrites et discutées.

## I. L'EFFET FLOP

### I.1. DEFINITION DE L'EFFET FLOP

Le flop est une caractéristique des revêtements recouverts d'une peinture contenant des pigments à effets spéciaux (pigments perlés) ou des pigments métalliques. Il consiste en une brillance maximale du revêtement quand celui-ci est observé dans une direction proche de la spéculaire et un assombrissement de la teinte lorsque l'angle d'observation s'en éloigne.

De façon schématique, on peut considérer qu'un miroir parfait représente un effet flop maximal : toute la lumière étant réfléchiée dans la direction de la spéculaire, l'intensité lumineuse est nulle dès que l'on s'en éloigne. A l'opposé, une surface diffusante parfaite possède un effet flop nul ou très proche de zéro : la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions de l'espace, l'intensité lumineuse est quasi-identique quel que soit l'angle d'observation. Un revêtement contenant des pigments métallisés favorise la réflexion de la lumière selon la direction spéculaire, cependant il existe des phénomènes de diffusion qui permettent à une partie de la lumière de repartir dans toutes les directions de l'espace (cf. figure II-1).

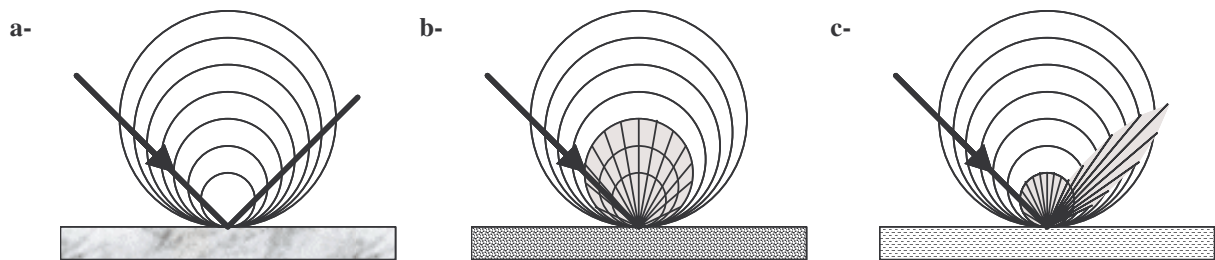


Figure II-7 : Distribution angulaire de l'énergie lumineuse dans le cas a- d'un miroir idéal, b- de pigments diffusants « idéaux » présentant un phénomène de réflexion diffuse et c- de pigments réfléchissants présentant un phénomène de réflexion spéculaire (cas des pigments aluminium)

### I.2. DISCUSSION SUR LA QUANTIFICATION DE L'EFFET FLOP

#### I.2.a. Introduction

Si la définition de l'effet flop est acceptée par l'ensemble des producteurs et des utilisateurs de pigments aluminium, il n'en est pas de même concernant la quantification de cet effet. Les indices flop, valeur caractérisant l'effet flop d'un revêtement, ont des expressions très différentes selon les sociétés. Ces variations sont dues soit à des interprétations différentes du phénomène physique soit, le plus souvent, à l'appareillage de mesure utilisé. Ainsi la société TOYAL EUROPE détermine les indices flop à l'aide d'un X-Rite MA68 selon la formule :

$$F_{T1} = \frac{2,69 \times (L_{15} - L_{10})^{1,11}}{L_{45}^{0,86}}$$

où  $L_{\alpha}$  représente l'intensité lumineuse mesurée à l'angle  $\alpha$ . La figure II-2 indique les angles de mesure de l'X rite :

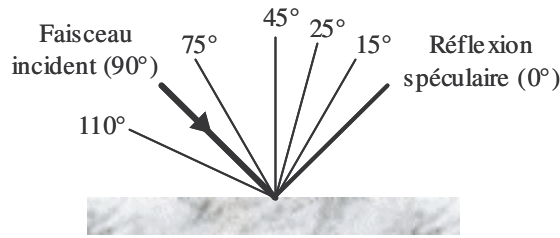


Figure II-8 : Représentation schématique des angles d'éclairage et de mesures mis en œuvre par l'X-Rite MA68

La société ECKART, autre producteur de pigments aluminium, utilise la formule :

$$F_E = \frac{L_{7^\circ}}{L_{45^\circ}} \times 100$$

pour des ouvertures du diaphragme de 0,25° à 7° et de 0,50° à 45°.

Ces deux formules définissent l'effet flop comme étant le rapport d'une intensité lumineuse mesurée pour un angle proche de l'angle spéculaire (15° pour la « formule TOYAL EUROPE », 7° pour la « formule ECKART ») sur l'intensité lumineuse mesurée selon la normale au support. La « formule TOYAL EUROPE » fait apparaître une différence entre les intensités mesurées à 15 et 110°, cependant l'intensité mesurée à 110° est extrêmement faible et peut donc être assimilée à une valeur nulle, augmentant encore la similarité entre les deux formules proposées. Les divers facteurs appliqués dans la « formule TOYAL EUROPE » tout comme les ouvertures de diaphragme variant d'un angle de mesure à l'autre dans la « formule ECKART » semblent a priori avoir été choisis de façon arbitraire.

Ces deux formules ne semblent pas être en mesure de caractériser correctement l'effet flop assuré par la mise en œuvre de pigments aluminium dans une peinture. En effet, si l'on considère que l'effet flop est d'autant plus fort que la diminution d'intensité lumineuse réfléchiée à la surface du substrat est rapide lorsque l'on s'éloigne de la spéculaire, alors il semble évident que l'effet flop doit être caractérisée par une valeur permettant d'appréhender cette « chute ». C'est pourquoi il semble nécessaire de quantifier l'effet flop non par une mesure unique (cf. « formule ECKART ») mais par une différence. Cependant cette différence, pour être significative doit être établie entre des points proches de la spéculaire, car une très grande partie de la lumière réfléchiée par le substrat l'est pour des angles proches de la spéculaire. Le système de mesure employée par la société ECKART n'étant pas connu, il n'est pas possible de faire de propositions de mesure et de quantification de l'effet flop. Dans le cas

de l'appareillage utilisé par la société TOYAL EUROPE, il semble intéressant de proposer une nouvelle formule de calcul permettant de mieux apprécier l'effet flop. Les angles de mesure étant imposés, la « meilleure » formule envisageable pour quantifier l'effet flop est la suivante :

$$F_{T2} = \frac{L_{15} - L_{25}}{L_{45}}$$

Cette formule met en jeu les deux angles les plus proches de la spéculaire, accessibles à l'aide de l'X-Rite, et permet d'évaluer la diminution d'intensité lumineuse perçue par un observateur s'éloignant de la spéculaire. Le rapport de cette différence par l'intensité lumineuse mesurée à 45° permet de « normaliser » la valeur de flop en limitant l'influence de l'intensité lumineuse diffusée dans toutes les directions de l'espace.

### **I.2.b. Mise en œuvre expérimentale**

Une étude a été menée afin de déterminer laquelle des deux formules de flop pouvant être utilisées par la société TOYAL EUROPE était la plus représentative. Pour ce faire, un lot de pigments aluminium (Miraglow 600) a été tamisé afin de séparer deux fractions : les grosses, dont le diamètre est supérieur à l'écartement des mailles du tamis, et les fines constituées par les pigments passant à travers le tamis. L'intérêt de fractionner un même lot de production par tamisage est de s'assurer qu'excepté la taille, tous les autres paramètres liés à l'élaboration, à la maturation, sont égaux par ailleurs. La distribution granulométrique ainsi que le pouvoir couvrant des deux fractions a été déterminée afin de vérifier l'efficacité de la séparation par tamisage, et afin de formuler des peintures présentant des quantités de pigments telles que la surface réfléchissante soit identique. Après application à l'aide d'un robot de pulvérisation, les plaques peintes ainsi obtenues ont été caractérisées à l'aide de l'X-Rite de la société TOYAL EUROPE. Les valeurs de flop obtenues d'après les 2 formules ont été comparées entre elles afin de déterminer laquelle de ces formules était la plus significative.

#### ***Séparation***

*2 kg de pâte pigmentaire Miraglow 600 sont dispersés dans 5 L de white spirit. La suspension est ensuite tamisée sur un tamis de 25 µm d'ouverture (Chauvin – station d'essais). Le refus, fraction composée de « grosses », est récupéré. Le passant, fraction composée de « fines », est séparé du solvant par filtration sur verre fritté puis récupéré.*

#### ***Granulométrie***

*La détermination de la distribution en taille des pigments obtenus après broyage ou après classification par tamisage se fait à l'aide du granulomètre laser (Mastersizer 2000 - MALVERN INSTRUMENTS). Les poudres sèches (poudre aluminium ou pigments secs) peuvent être mesurées par voie sèche à l'aide du module Scirroco 2000 : l'échantillon, déposé sur un plateau vibrant, est aspiré vers la cellule de mesure.*

Les poudres dispersés en phase liquide et les pâtes pigmentaires, après dispersion préalable dans un liquide approprié (éther de pétrole), peuvent être mesurées en phase liquide à l'aide du module Hydro 2000. La suspension pigmentaire est versée dans la cuve du module Hydro 2000, remplie de liquide dispersant, jusqu'à ce que le taux d'obscurcissement soit suffisant. La suspension est en circulation perpétuelle entre la cuve et la cellule de mesure. Dans les deux méthodes, la diffraction d'un faisceau laser par les particules traversant la cellule de mesure permet de quantifier la taille de l'échantillon à l'aide de la loi de MYE.

#### **Détermination du pouvoir couvrant sur l'eau**

La cuve permettant d'effectuer la mesure ( $L = 640$  mm,  $l = 140$  mm,  $h = 15$  mm) est enduite de paraffine avant d'être remplie d'eau. L'eau est ajoutée jusqu'à ce qu'elle déborde, afin d'éliminer les impuretés encore présentes dans la cuve. La surface de l'eau est « balayée » à l'aide d'une raclette (verre,  $L = 160$  mm,  $l = 40$  mm,  $h = 15$  mm) afin d'éliminer les poussières présentes à la surface de l'eau et d'éviter la formation d'un ménisque. Deux raclettes sont placées de part et d'autre de la cuve, au contact de l'eau. La pâte pigmentaire à caractériser est lavée plusieurs fois à l'aide de white spirit, séchée sur verre fritté pendant ~30', puis séchée à l'ambiante pendant ~2 h. Environ 20 mg de cette pâte sont pesés avec précision et sont dispersés à l'aide de butan-2-ol. Cette dispersion est versée sur l'eau, entre les deux raclettes. Une fois le dépôt effectué le niveau d'eau est augmenté, par addition entre le bord et une des raclettes légèrement avancée, jusqu'à ce qu'il dépasse de façon appréciable les bords de la cuve. Les deux raclettes sont ensuite poussées l'une vers l'autre jusqu'à obtention d'un film homogène. Si des « rides » se forment à la surface du film, les baguettes sont légèrement ramenées en arrière. Connaissant la masse exacte de pigments utilisée pour la mesure, il est aisé de déterminer le pouvoir couvrant des pigments sur l'eau en mesurant la surface développée dans la cuve ( $S = L_{\text{cuve}} \times D_{\text{entre baguettes}}$ ).

#### **Détermination du taux de matières non volatiles**

Une quantité connue de pâte pigmentaire (~10 g) est dispersée dans ~25 mL de white spirit dans une coupelle en métal. La coupelle est posée sur un bain de sable porté à ~300°C afin d'évaporer le liquide. Lorsque la coupelle ne contient plus que du solide, la masse obtenue permet de déterminer le taux de matières non volatiles ( $T_{\text{MNV}} = \frac{M_{\text{Après Traitement Thermique}}}{M_{\text{Avant Traitement Thermique}}}$ ). Cette valeur permet de quantifier la quantité de métal réellement mise en œuvre lors des formulations de peintures.

#### **Pulvérisation**

La peinture est formulée selon les indications du fournisseur (PPG). Sa viscosité, déterminée à l'aide d'une coupe AFNOR n°4, est telle que le temps d'écoulement est de 24''. La peinture est introduite dans un pot puis mise sous pression (0,9 bar). Elle est appliquée sur les plaquettes à l'aide d'un pistolet pneumatique A25 (KREMLIN) équipé d'une tête N3 et d'une buse de 1,2 mm, situé à 20 cm des plaquettes. L'ouverture du pointeau, de référence 0,7-0,9-1,2, est de 2 crans et la pression d'air de pulvérisation est de 5 bars. Deux couches sont successivement déposées en respectant une pause de 30'' entre chaque couche. Après 5' de séchage à 20°C, le vernis est appliqué dans des conditions identiques, excepté pour l'ouverture du pointeau (3 crans) et pour le temps de pause entre l'application des deux couches, qui est nul. Après 10' de séchage à 20°C, un étuvage final de 30' à 80°C est réalisé. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de peinture est de 12-15 µm et celle de la couche de vernis est de 35-40 µm.

#### **Mesure**

Les mesures sont effectuées à l'aide de l'X-Rite MA68. 4 séries de 10 mesures sont effectuées à la surface des plaquettes. Chaque série correspond à une orientation de l'appareil de mesure (2 parallèlement et 2 perpendiculairement au sens d'application). Les valeurs trouvées pour chaque angle de mesure sont moyennées et les valeurs de flop sont calculées à partir des diverses formules proposées.

Les caractéristiques des pigments après séparation, leur taux de matière non volatiles ainsi que les quantités mises en œuvre pour que les formulations développent toutes la même surface réfléchissante sont décrits dans le tableau II-1.

Grade	Distribution granulométrique (µm)			Pouvoir couvrant sur l'eau (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taux de matière non volatile (%)	Quantité (g)
	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>			
<b>Miraglow 600</b>	14,3	26,0	44,9	8925	65,0	22,00
« Grosses »	17,5	30,3	51,3	7665	81,9	20,32
« Fines »	10,4	20,8	35,9	9905	74,3	17,34

**Tableau II-11 : Caractéristiques des pigments mis en œuvre lors de l'étude portant sur la mise au point d'une nouvelle formule de quantification de l'effet flop**

### I.2.c. Résultats et discussion

Les valeurs de flop calculées selon la formule F<sub>T1</sub> et la formule F<sub>T2</sub>, ainsi que pour des formules de type F<sub>T2</sub> pour lesquelles les angles n'étaient pas α<sub>1</sub> = 15° et α<sub>2</sub> = 25°, sont rassemblées dans le tableau II-2.

	F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub> α <sub>1</sub> = 15° α <sub>2</sub> = 25°	F <sub>T2a</sub> α <sub>1</sub> = 15° α <sub>2</sub> = 45°	F <sub>T2b</sub> α <sub>1</sub> = 15° α <sub>2</sub> = 75°	F <sub>T2c</sub> α <sub>1</sub> = 25° α <sub>2</sub> = 45°	F <sub>T2d</sub> α <sub>1</sub> = 25° α <sub>2</sub> = 75°
<b>Fines</b>	15,6968	0,5957	1,4485	1,8679	0,8528	1,2721
<b>Grosses</b>	17,3142	0,6706	1,5912	2,0007	0,9206	1,3301
<b>ΔF/F<sub>max</sub></b>	9,34.10 <sup>-2</sup>	11,2.10 <sup>-2</sup>	8,97.10 <sup>-2</sup>	6,64.10 <sup>-2</sup>	7,36.10 <sup>-2</sup>	4,36.10 <sup>-2</sup>

**Tableau II-12 : Valeurs de flop calculées selon diverses formules**

Les résultats présentés dans ce tableau indiquent clairement que les valeurs de flop obtenues par les différentes formules décrivent bien la réalité du phénomène étudié dans ce chapitre, à savoir que les pigments de plus grande taille présentent un effet flop plus marqué que les pigments de plus petite taille. Les diverses formules de calcul employées indiquent la même tendance, cependant il semble que la formule F<sub>T2</sub> proposée dans cette étude soit plus « discriminante » que la formule F<sub>T1</sub> utilisée par l'appareillage X-Rite. En effet, bien que les valeurs obtenues par la formule F<sub>T1</sub> soient plus grandes que celles obtenues par la formule F<sub>T2</sub>, les différences observées à l'aide de la formule F<sub>T2</sub> sont plus significatives que celles obtenues par la formule F<sub>T1</sub>. La formule F<sub>T2</sub> semble donc avoir un pouvoir discriminatoire plus grand que la formule F<sub>T1</sub>.

Il faut noter que l'utilisation des puissances au sein de la formule  $F_{T1}$  augmente de façon « artificielle » le pouvoir séparateur de cette formule. En effet, si l'on applique ces coefficients à la formule  $F_{T2}$ , la valeur  $\Delta F/F_{\max}$  vaut alors  $16,08 \cdot 10^{-2}$ . Ainsi, il semble que la formule  $F_{T2}$  soit plus discriminante que la formule  $F_{T1}$ . Cette meilleure capacité à décrire l'effet flop est due à une prise en compte plus judicieuse des considérations optiques. En effet, la mesure effectuée pour un angle de  $110^\circ$  dans le cadre de la formule  $F_{T1}$ , ne semble pas permettre la description correcte d'un phénomène se produisant essentiellement à proximité de l'angle spéculaire. Si la formule  $F_{T1}$  semble donner des résultats corrects pour discriminer des revêtements dont les valeurs de flop sont très différentes, son faible pouvoir séparateur devrait être insuffisant pour la différenciation de revêtements contenant des pigments de distribution granulométrique très proche et donc d'effet flop très proche.

Il pourrait être intéressant de proposer une méthode normalisée de mesure de l'effet flop qui mette en jeu un appareillage unique et une méthode de calcul commune à l'ensemble des producteurs et des utilisateurs. Dans cette optique, il semble que l'utilisation d'un appareillage tel que l'X-Rite ne constitue pas la meilleure alternative, en effet les angles de mesure imposés par cet appareil semblent trop éloignés de l'angle spéculaire pour apporter une réelle information sur l'effet flop. La possibilité de balayer tous les angles, y compris l'angle spéculaire, à l'aide d'une photogoniomètre semble plus intéressante. En effet, une courbe portant l'intensité lumineuse en fonction de l'angle d'observation pourrait ainsi être obtenue, permettant de déterminer la largeur à mi-hauteur du pic correspondant aux fortes intensités mesurées près de la spéculaire. Plus la largeur à mi-hauteur serait faible, plus l'effet flop serait important (cf. figure II-4).

### **I.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PIGMENTS SUR L'EFFET FLOP**

La diffusion de la lumière dans tous les directions de l'espace lorsque celle-ci rencontre la périphérie d'un pigment est l'hypothèse que nous avons retenue pour expliciter le phénomène d'augmentation de l'effet flop avec l'augmentation de la taille des pigments. A placement identique dans le film de peinture (non-pelliculant en l'occurrence) et à surface réfléchissante égale, il semble évident que des pigments de plus faible taille vont présenter plus d'arêtes au faisceau lumineux, qui va subir plus de diffusion dans des directions autres que la direction spéculaire. La diminution de l'intensité réfléchie pour des angles proches de la spéculaire ( $L_{15}$  ↘) associée à l'augmentation de l'intensité « réfléchie » pour des angles plus éloignés de la spéculaire ( $L_{25}$  et  $L_{45}$  ↗) provoque une diminution de l'effet flop (cf. figure II-3).



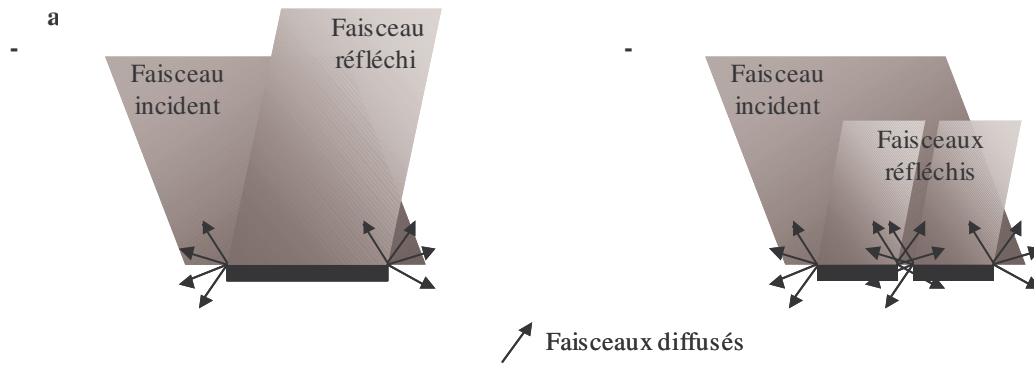


Figure II-9 : Représentation schématique du trajet optique d'un faisceau incident après réflexion sur a- un pigment de surface  $S$  et b- deux pigments de surface  $\frac{1}{2} S$

Les résultats obtenus sur un lot de pigments séparés par tamisage en une fraction de « fines » et une fraction de « grosses » ont clairement montré, que pour un état de surface équivalent (tous les pigments sont issus du même lot), les « grosses » présentaient plus d'effet flop que les « fines » (cf. § I.2.c). Cette expérience illustre clairement le phénomène connu empiriquement ( $F_{grosses} > F_{fines}$ ), cependant elle ne nous renseigne en aucun cas sur l'influence du périmètre, développé par les arêtes des pigments, sur l'effet flop.

La mise en évidence de l'influence du périmètre des pigments sur l'effet flop peut être réalisée en étudiant deux lots de pigments dont la distribution granulométrique est identique (diamètre moyen équivalent) mais dont la nature des bords est très différente (périmètre développé par les arêtes différent). Deux lots de pigments produits par la société TOYAL EUROPE ont été utilisés pour cette démonstration (cf. tableau II-3).

Ces expériences ont été réalisées au sein de la société TOYAL EUROPE avec l'aide de Thomas CATUHE (Stage de Maîtrise - Université de Pau et des Pays de l'Adour). Les formulations de peinture contenant les pigments à caractériser n'ont pas été appliquées sur des plaquettes métallique à l'aide d'un robot pulvérisateur, mais sur des films plastique (lèche).

#### *Applications sur film plastique*

*Une fois formulés, les pigments sont évalués en fonction de leurs propriétés esthétiques (blancheur, indice flop, pailletage, pouvoir couvrant...). Pour ce faire, une méthode d'application rapide et efficace consiste à appliquer la peinture en couche très fine à la surface d'un film plastique. Une faible quantité de peinture est déposée l'extrémité de la feuille plastique et le film de peinture est formé en étirant la peinture à l'aide d'un « sabot » de hauteur déterminée (Docteur blade).*

Grade	Forme	Surface	Distribution granulométrique (µm)			Flop (F <sub>T2</sub> )
			d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	
8160 NAR	Lamellaire	Non-polie	7	17	34	0,54
7670 MC	Lenticulaire	Non-polie	7,5	17	32	0,58
7670 NS	Lenticulaire	Polie	7,5	17	32	0,76

**Tableau II-13 : Récapitulatif des caractéristiques des pigments utilisés pour la mise en évidence de l'effet de bord sur le flop**

La distribution granulométrique des lots 8160 NAR et 7670 MC est très similaire, aussi il est vraisemblable que la différence d'effet flop (~7%) soit attribuable à la nature des bords. Les pigments 8160 NAR, pigments lamellaires obtenus par un broyage intensif (billes de diamètre élevé, vitesse de rotation importante), présentent des bords très « déchiquetés » leur conférant un périmètre supérieur à celui des pigments 7670 MC, pigment lenticulaires obtenus par un broyage « doux » (billes de faible diamètre, vitesse de rotation lente). Aussi pour une surface réfléchissante équivalente, la quantité de lumière diffusée par les arêtes des pigments 8160NAR est-elle supérieure à celle diffusée par les pigments 7670MC, ce qui diminue d'autant la quantité de lumière réfléchiée dans la direction spéculaire et contribue à la diminution de l'effet flop.

#### **I.4. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DES PIGMENTS**

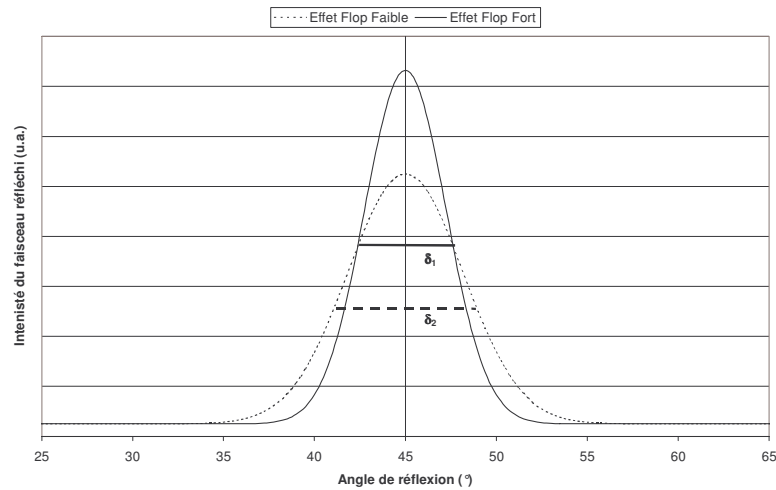
Les effets de bord ont une influence notable sur l'effet flop développé par des pigments métalliques. Cependant, ce paramètre n'est pas le seul responsable du comportement optique des pigments. En effet, il semble probable que tout facteur atténuant la capacité de diffusion des pigments soit favorable à l'augmentation de l'effet flop. Ainsi l'état de surface plus ou moins régulier des pigments va avoir une influence non nulle sur l'effet flop.

Comme précédemment, deux grades de distribution granulométrique très proche ont été étudiés. Le grade 7670 NS, obtenu par polissage des pigments de type 7670 MC, bénéficie d'un état de surface beaucoup plus régulier que celui des pigments de type 7670MC. L'influence de l'état de surface est considérable comme l'attestent les valeurs de flop décrites dans le tableau II-3. Cette différence (~24 %) est très supérieure à celle mise en évidence entre les grades 8160 NAR et 7670 MC présentant un état de surface similaire. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de lumière diffusée est beaucoup plus importante dans le cas où la totalité du pigment (surface + périphérie) permet la diffusion de la lumière que dans le cas où seule la périphérie du pigment assure cette diffusion.

## **I.5. CONCLUSIONS**

Cette étude a permis, après avoir remis en cause la validité de la formule utilisée par la société TOYAL EUROPE pour quantifier l'effet flop, de proposer une nouvelle formule tenant compte des paramètres optiques et permettant de discriminer de façon plus évidente des pigments possédant des effets flop proches. L'influence de la taille des pigments sur l'effet flop a été explicitée en terme d'effet de bord : à surface réfléchissante égale, des pigments de plus petite taille vont posséder un plus grand nombre d'arêtes diffusant la lumière dans toutes les directions de l'espace et diminuant ainsi l'effet flop. Cependant il a été démontré que tout paramètre favorisant la diffusion de la lumière par les pigments avait un effet néfaste sur l'effet flop, ainsi l'état de surface des pigments (rugosité plus ou moins prononcé) s'avère être un paramètre très influent.

Il serait intéressant de compléter cette étude en mettant au point une méthode de quantification de l'effet flop qui soit plus représentative que celles existantes. Les formules proposées par TOYAL EUROPE ( $F_{T1}$ ), ECKART ( $F_E$ ) ainsi que celle établie lors de cette étude ( $F_{T2}$ ) ne sont pas aptes à décrire l'effet flop d'un revêtement quasi-parfait. En effet, un tel revêtement réfléchirait la totalité du faisceau incident à l'intérieur d'un cône de très faible ouverture (quelques degrés), centré sur la spéculaire. Aussi les intensités mesurées pour un angle de  $15^\circ$  ( $F_{T1}$  et  $F_{T2}$ ) ou de  $7^\circ$  auraient-elles des valeurs très faibles ne permettant pas d'apprécier correctement la valeur du flop. La possibilité d'établir la courbe Intensité lumineuse =  $f(\text{angle})$  à l'aide d'un photogoniomètre et d'évaluer l'effet flop en mesurant la largeur à mi-hauteur  $\delta$  du pic obtenu pour des les angles proches de la spéculaire devrait être étudiée : un effet flop plus important implique une largeur à mi-hauteur plus faible et par suite une valeur de flop  $F = 1/\delta$  plus grande.



**Figure II-10 : Distribution de l'intensité lumineuse réfléchie près de la spéculaire (à vérifier expérimentalement) et largeur à mi-hauteur permettant d'envisager une détermination de l'effet flop par un rapport  $1/\delta$**

Il serait intéressant de construire un abaque de l'effet flop pour des mélanges de pigments de grades différents en fonction des proportions de chaque grade. Ce type d'étude pourrait permettre de prédire l'effet flop d'un grade en fonction de l'effet flop des grades de départ et des quantités utilisées. Cette capacité à prédire l'effet flop d'un grade en fonction de ses constituants de départ pourrait limiter les essais et le temps nécessaire pour l'ajustement des propriétés esthétiques d'un grade avec celles d'un standard ou d'un produit concurrent (contretypage). Des essais préliminaires ont été réalisés dans cette optique : les premiers résultats obtenus indiquent que le problème est complexe, car l'effet flop ne semble pas varier de façon linéaire en fonction de la composition du mélange. Ainsi le grade Miraglow 600, dont les populations « fines » ( $F = 0,5957$ ) et « grosses » ( $F = 0,6706$ ) ont été caractérisées lors de cette étude, possèdent un effet flop supérieur à celui de ses 2 constituants ( $F = 0,6786$ ). Cette valeur de flop supérieure à celle des constituants pris individuellement peut indiquer l'existence d'un effet coopératif entre les différentes populations, ou encore mettre en évidence l'influence de facteurs tels que l'élargissement ou le resserrement de la distribution granulométrique. Cette étude, nécessitant la mise en œuvre d'un grand nombre d'expériences afin d'évaluer l'influence de ces divers paramètres, n'a pu être engagée.

## **II. L'EFFET PELLICULANT**

### **II.1. DESCRIPTION DE L'EFFET PELLICULANT OU NON-PELLICULANT**

L'effet pelliculant, « leafing », ou non-pelliculant, « non-leafing », est une caractéristique des pigments aluminium formulés dans une peinture. Il consiste en un placement préférentiel des pigments à l'interface peinture/air dans le cas de grades pelliculants, et à leur répartition dans toute l'épaisseur du film de peinture dans le cas de grades non-pelliculants (*cf.* figure I-3). Il est connu de manière empirique que l'effet pelliculant ne peut être obtenu que si un certain nombre de conditions portant sur la nature de l'acide gras adsorbé à la surface des pigments lors de leur élaboration par broyage (acide stéarique), sur les caractéristiques de la peinture (tension de surface, caractère acide...), sur les conditions d'application (viscosité du milieu, vitesse d'évaporation du solvant...) sont remplies. Si cet ensemble de conditions n'est pas rempli, l'effet pelliculant ne se manifeste pas et les pigments présentent un caractère non-pelliculant.

L'objet de cette étude est de tenter d'explicitier ce phénomène de façon plus rationnelle, en s'appuyant sur des données numériques et sur des concepts scientifiquement établis. Ainsi, le comportement des pigments en fonction de leurs propriétés et de celles des résines pourrait être prévisible et la mise en œuvre de nouveaux traitements permettant de favoriser un effet vis-à-vis d'un autre pourrait être proposée.

### **II.2. ETUDE DES ENERGIES LIBRES DE SURFACE**

#### **II.2.a. Hypothèse**

Bien que de nombreux paramètres, portant sur la nature des pigments et de la peinture, contribuent à l'établissement ou non de l'effet pelliculant, il semble que les énergies libres de surface des constituants du système soient le paramètre le plus important. En effet, si on considère une résine susceptible de favoriser l'apparition d'un effet pelliculant à laquelle on additionne des pigments non-pelliculants, la peinture ainsi obtenue ne développera pas d'effet *leafing*. Cela semble indiquer que si les pigments ont une bonne affinité pour la résine, ils seront dispersés de façon homogène dans toute l'épaisseur du film de peinture et ce malgré la présence de phénomènes susceptibles de favoriser leur placement à la surface (mouvement de convection créés par l'évaporation du solvant). Dans des conditions identiques, des pigments ayant peu, ou pas, d'affinité pour la résine auront tendance à être ségrégués et viendront se placer à la surface du film de peinture, si leur densité apparente le leur permet.

Il semble donc que l'explicitation scientifique de l'effet pelliculant, ou non, en termes d'énergies de surface constitue une approche intéressante. C'est pourquoi cette étude a été menée en collaboration avec Eric PAPON et Jean-Jacques VILLENAVE, de l'ERT Chimie de l'Adhésion, qui utilisent très fréquemment les concepts d'énergie libre de surface, de travail d'adhésion et de cohésion et de coefficient d'étalement d'un liquide sur un solide dans le cadre de leur thématique de recherche.

### II.2.b. Considérations théoriques

Les considérations théoriques de base sur lesquelles repose cette étude ne seront pas développées dans leur intégralité car elles dépassent le cadre de cette étude\*. Il est cependant nécessaire de présenter un certain nombre de données théoriques.

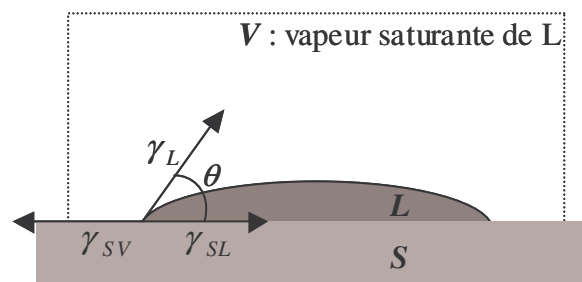


Figure II-11 : Représentation schématique de l'équilibre entre une goutte de liquide et une surface solide en présence de la vapeur saturante du liquide

A une température T, l'état d'équilibre d'une gouttelette d'un liquide L « mouillant » une aire unitaire sur la surface, horizontale, d'un solide S, en atmosphère de vapeur saturante V du liquide est décrit par la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{équation 1})$$

où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie d'interaction entre S et V ;  $\gamma_{SL}$  est l'énergie d'interaction entre S et L ;  $\gamma_L$  est la tension superficielle (mesurable) de L et  $\theta$  est l'angle de contact de L sur S.

Pour les matériaux considérés ici, la pression d'étalement  $\pi_e$ , qui correspond à l'adsorption de V par S est négligeable, aussi on a :

$$\gamma_S = \gamma_{SV} + \pi_e = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{équation 2})$$

Le travail thermodynamique d'adhésion (ou travail de mouillage)  $W_{L/S}$  a été défini par DUPRE comme étant le travail correspondant à l'association réversible d'une surface d'aire unitaire d'un liquide L et d'une surface d'aire unitaire d'un solide S. De même le travail thermodynamique de cohésion  $W_{L/L}$  correspond à l'association réversible de deux surfaces d'aire unitaire d'un liquide L. On a alors les expressions suivantes :

$$W_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \text{ (équation 3)}$$

$$W_{LL} = 2 \gamma_L \text{ (équation 3')}$$

La mise en commun des équations 2 et 3 permet de calculer le travail d'adhésion de  $L$  sur  $S$  à partir de deux paramètres mesurables : la tension superficielle de  $L$  et l'angle de contact de  $L$  sur  $S$  :

$$W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \text{ (équation 4)}$$

Le travail d'adhésion ou de cohésion est la somme de différentes composantes correspondant aux divers types d'interactions existant au sein des matériaux et à leurs interfaces :

- les interactions de LIFSHITZ-VAN DER WAALS, qui correspondent au travail  $W^{LW}$ , sont constituées des forces dipôles permanents/dipôles permanents (type KEESOM), dipôle permanents/ dipôles induits (type DEBYE) et dipôles induits/dipôles induits (type LONDON). En général dans la matière à l'état condensée, l'absence d'éléments induisant une anisotropie dans la distribution des charges, rend les interactions dipolaires (KEESOM et DEBYE) négligeables devant les interactions dispersives (LONDON).

- les interactions dites Acide-Base, qui correspondent au travail  $W^{AB}$ , sont constituées des interactions par recouvrement orbitalaire (liaisons hydrogène, interactions donneur-accepteur d'électron(s), etc...).

$$W_{LS} = W_{LS}^{LW} + W_{LS}^{AB} \text{ (équation 5)}$$

$$W_{LL} = W_{LL}^{LW} + W_{LL}^{AB} \text{ (équation 5')}$$

Une relation similaire régit la tension superficielle des liquides qui peut être séparée en deux constituants mesurables :

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + \gamma_L^{AB} \text{ (équation 6)}$$

Il est important de noter qu'il ne peut exister de relation analogue pour les solides. En effet, s'il est possible de définir une énergie libre de surface dispersive  $\gamma_S^{LW}$ , il est impossible de déterminer une composante de type Acide-Base car l'absence de degrés de liberté (translation, rotation) ne permet pas d'atteindre les géométries autorisant les recouvrements orbitaux adéquats.

L'équation générale du travail exprimant le travail d'adhésion de  $L$  sur  $S$  est :

$$W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{L/S}) = 2\sqrt{\gamma_L^{LW}} \sqrt{\gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+} \sqrt{\gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^-} \sqrt{\gamma_S^+} \text{ (équation 7)}$$

---

\* Le lecteur désireux de plus amples informations pourra se diriger vers les travaux de Pierre DALET<sup>1</sup>, réalisés au

où  $\sqrt{\gamma^-}$  traduit l'aptitude à donner des électrons (contribution basique) et  $\sqrt{\gamma^+}$  traduit l'aptitude à accepter des électrons (contribution acide) des molécules de liquides et des sites d'interactions des surfaces solides.

Connaissant le travail d'adhésion d'un liquide  $L$  sur un solide  $S$ , et connaissant l'énergie de cohésion du liquide  $L$ , il est alors possible de calculer le coefficient d'étalement  $\lambda_{L/S}$ , qui décrit l'aptitude d'un liquide à mouiller une surface solide, de manière à diminuer l'énergie libre du système.

$$\lambda_{L/S} = W_{LS} - W_{LL} \text{ (équation 8)}$$

### II.2.c. Mise en œuvre expérimentale

L'objectif de cette étude est d'établir l'énergie de cohésion de 4 échantillons de résines ainsi que le travail d'adhésion de ces résines sur 2 grades de pigments (pelliculant et non-pelliculant) afin de pouvoir calculer le coefficient d'étalement de chaque couple pigment/résine. Cette valeur devrait nous permettre d'envisager le comportement de chaque couple en terme de ségrégation des pigments et donc en terme d'obtention d'un effet *leafing* ou non.

L'établissement de l'énergie libre des 4 formulations de peinture utilisées sous leur forme liquide est possible, cependant ces formulations étant relativement visqueuses, et leur « composition » évoluant au cours du temps (évaporation du solvant, possible réticulation...), elles ont été caractérisées sous leur forme solide après application et séchage. En s'appuyant sur les résultats d'études analogues (comparaison des paramètres d'énergie libre de surface de matériaux organiques, mesurées sur le solide ou extrapolées, à dilution nulle, à partir de solutions de concentration variable), il est possible de faire l'hypothèse que l'énergie libre ne subit pas de variations suffisamment significatives, entre l'état liquide et l'état solide, pour fausser les résultats de cette étude\*. L'objectif est alors de déterminer les paramètres opératoires caractéristiques  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\sqrt{\gamma^+}$  et  $\sqrt{\gamma^-}$  permettant de décrire les résines et les pigments. Pour ce faire, on mesure les angles de contact avec  $S$  de trois liquides :

- l'un est obligatoirement l'eau (W) pour des raisons de précision,
- un autre, l'éthylène glycol (E) est souvent choisi, doit avoir un comportement  $LW$  et  $AB$ ,
- le dernier, généralement le phosphate de tricrésyle (T), doit avoir un comportement purement  $LW$ .

---

sein du groupe Chimie de l'Adhésion, qui a proposé un système donnant des résultats auto-cohérents.

\* Communication privée ave E. PAPON et J.J. VILLENAVE



Les tensions superficielles des liquides sélectionnés sont mesurées à l'aide de « balances » (type LECOMTE DE NOÛY ou WHILEHLMY). La composante  $LW$  de leur tension de surface a été établie par mesure de leur angle de contact avec des solides ne donnant que des interactions  $LW$  (polyéthylène, polytétrafluoroéthylène...), permettant de déduire par calcul la composante  $AB$ . Il est cependant nécessaire de différencier les composantes acide et basique de la composante  $AB$ . Pour ce faire, le système retenu admet *a priori* pour l'eau

$$\sqrt{\gamma_L^-} = \sqrt{\gamma_L^+} = 5,05 \text{ (mJ.m}^{-2}\text{)}^{1/2}$$

et permet de calculer de proche en proche les valeurs pour d'autres liquides de référence. On obtient donc un système de référence qui donne des résultats auto-cohérents pouvant être utilisés comme des valeurs absolues, à condition de ne pas changer de système. Les caractéristiques des liquides de référence utilisés dans ce système sont décrites dans le tableau II-4.

Liquide	Symbole	$\gamma^a$	$\gamma^{LW} \text{ }^a$	$\gamma^{AB} \text{ }^a$	$\sqrt{\gamma^+} \text{ }^b$	$\sqrt{\gamma^-} \text{ }^b$
Eau	W	72,8	21,8	51,0	5,05	5,05
Ethylène glycol	E	48,0	29,0	19,0	1,38	6,86
Phosphate de tricrésyle	T	40,9	40,9	0	0	0

<sup>a</sup> : exprimé en  $\text{mJ.m}^{-2}$

<sup>b</sup> : exprimé en  $(\text{mJ.m}^{-2})^{1/2}$

**Tableau II-14 : Paramètres d'énergie libre de surface des liquides de référence**

L'énergie libre des solides étudiés (résines après application et séchage, pigments après élimination de l'excès d'acide gras et de solvant par lavage puis compactage) a été déterminée par la méthode de la goutte sessile : il s'agit de mesurer l'angle de contact  $\theta$  entre les liquides de référence et la surface solide étudiée. Cette mesure se fait à l'aide d'un goniomètre, appareil de mesure optique, permettant de mesurer l'angle  $\theta$  par observation d'une goutte d'un liquide de référence déposée à la surface d'un des solides à caractériser. La qualité de la mesure dépend de nombreux paramètres, dont les plus importants sont :

- une surface solide « idéale », notamment la plus lisse et la plus rigide possible. Aussi, les échantillons de résine ont été séchés à température élevée ( $75^\circ\text{C}$ ) afin de parfaire le séchage et d'éviter l'obtention de surface souple dans lesquelles les gouttes pouvaient migrer. De même les pigments ont été comprimés sous la forme de pastilles rigides, homogènes et de porosité aussi réduite que possible.

- des liquides les plus purs possibles,
- un environnement (chambre de mesure, température...) le mieux contrôlé possible.

**Préparation des échantillons de résine**

*Les échantillons nécessitant une étape de formulation (Sikkens et PPG) sont préparés selon les recommandations et les protocoles utilisés par la société TOYAL EUROPE. Les autres résines (résines leafing et Nouvion – produits de contrôle utilisés en interne par la société TOYAL EUROPE) sont appliquées en l'état. Des plaques de verres (type lame pour microscopie optique) sont lavées à l'eau, rincées à l'éthanol puis séchées à l'acétone. Elles sont ensuite trempées dans un récipient contenant la résine à caractériser. Après une étape « d'égouttage » et de séchage (température ambiante, ~60'), les lames ainsi recouvertes sont, de nouveau, trempées dans la formulation à caractériser. Après une seconde étape d'égouttage et de séchage, les lames subissent un séchage en température (75°C, ~48 h) puis un séchage final sous vide (75°C, 20 mm de Hg, ~60').*

**Préparation des échantillons de pigments**

*Deux grades de pigments ont été étudiés : type 7670 NS (pigments non-pelliculants) et type 220 (pigments pelliculants). Les pigments sont préalablement lavés par dispersion de ~10 g de pâte pigmentaire dans 200 mL d'éther de pétrole. Après filtration, les pigments sont repris et lavés par 200 mL de 1-méthoxypropan-2-ol. Après filtration, un lavage final par 200 mL d'éther de pétrole est réalisé. Les pigments, ainsi débarrassés de l'excès d'acide gras, sont séchés sur verre fritté, puis à 45°C. La poudre sèche ainsi obtenue est introduite dans une cellule de compression (Specac), traditionnellement utilisée pour former des pastilles à base de KBR pour la spectroscopie infrarouge, et une pastille composée de pigments est formée par compression (7 tonnes, ~60'').*

**Mesure des angles de contact**

*L'échantillon à caractériser (lame de verre recouverte de résine ou pastille de pigments) est déposé sur le porte-échantillon du goniomètre (type KRUSS). L'alignement est réalisé de telle façon que la ligne de base coïncide avec la surface de l'échantillon. Une goutte d'un liquide de référence (qualité analytique ou eau distillée) est déposée à la surface de l'échantillon à l'aide d'une seringue. Après une mise au point du goniomètre, permettant d'obtenir une image nette de la goutte, et affinement de l'alignement, les angles  $\theta$  sont mesurés aux deux extrémités de la goutte.*

Connaissant ainsi les angles  $\theta_{W/S}$ ,  $\theta_{E/S}$  et  $\theta_{T/S}$  pour chaque solide, il est possible d'établir un système de trois équations linéaires à trois inconnues à partir de l'équation 7 :

$$\gamma_T (1 + \cos \theta_{T/S}) = 2\sqrt{\gamma_T^{LW}} \sqrt{\gamma_S^{LW}} \quad (\text{équation 9-a})$$

$$\gamma_W (1 + \cos \theta_{W/S}) = 2\sqrt{\gamma_W^{LW}} \sqrt{\gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_W^+} \sqrt{\gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_W^-} \sqrt{\gamma_S^+} \quad (\text{équation 9-b})$$

$$\gamma_E (1 + \cos \theta_{E/S}) = 2\sqrt{\gamma_E^{LW}} \sqrt{\gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_E^+} \sqrt{\gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_E^-} \sqrt{\gamma_S^+} \quad (\text{équation 9-c})$$

dont la résolution peut être effectuée en deux temps : calcul de  $\sqrt{\gamma_s^{LW}}$  puis de  $\gamma_s^{LW}$  dans un premier temps (équation 9-a) ; puis résolution du système de 2 équations à 2 inconnues donnant les valeurs  $\sqrt{\gamma_s^-}$  et  $\sqrt{\gamma_s^+}$  (équations 9-b et 9-c).

### II.2.d. Résultats et discussion

Les résultats des mesures effectuées sur les 6 échantillons, ainsi que les résultats issus de la résolution du système d'équations 9 sont rapportés dans le tableau II-5.

	Résine <i>leafing</i>	PPG	Sikkens	Nouvion	Pigments non-pelliculants	Pigments pelliculants
$\theta_{WS}$ (°)	82	75	78	71	75	109
$\theta_{ES}$ (°)	61	62	64	51	51	96
$\theta_{TS}$ (°)	20	39	41	18	24	58
$\sqrt{\gamma_s^{LW}}$	6,2	5,7	5,6	6,2	6,1	4,9
$\sqrt{\gamma_s^-}$	2,7	3,9	3,58	3,7	3,2	1,3
$\sqrt{\gamma_s^+}$	-0,25	-0,14	-0,08	0,06	0,25	-0,96

**Tableau II-15 : Angles de contact des liquides de référence à la surface de résines et de pigments (déterminés par la méthode de la goutte sessile) et valeurs des paramètres opératoires caractéristiques calculés à partir de ces angles**

Ces valeurs ont permis de calculer le travail d'adhésion de chaque liquide de référence à la surface de chaque substrat étudié (*cf.* tableau II-6).

	Résine <i>leafing</i>	PPG	Sikkens	Nouvion	Pigments non-pelliculants	Pigments pelliculants
$W_T^{LW}$	79,3	72,8	71,7	79,7	78,2	62,6
$W_W^{LW}$	58,0	53,2	52,4	58,3	57,2	45,8
$W_W^{AB}$	24,9	38,5	35,4	38,2	34,9	3,6
$W_E^{LW}$	66,9	61,4	60,4	67,2	65,9	52,8
$W_E^{AB}$	4,1	9,1	8,9	11,2	12,4	-9,5

**Tableau II-16 : Valeurs du travail d'adhésion des liquides de référence sur les résines et les pigments étudiés**

Ces données permettent tout d'abord de montrer que les résines PPG et Sikkens ont des propriétés très similaires, ce qui nous autorise à penser qu'elles ont des compositions

chimiques très proches. Les résines *leafing* et Nouvion ont des propriétés relativement proches, notamment au niveau de leur composante apolaire  $W^{LW}$ . Elles diffèrent cependant par leur composante polaire  $W^{AB}$ , qui est systématiquement supérieure pour la résine Nouvion, marquant ainsi une plus grande capacité à développer des interactions de type acide/base.

Concernant les pigments, les valeurs du travail d'adhésion de l'ensemble des liquides de référence sont supérieures dans le cas des pigments non-pelliculants, indiquant ainsi une plus grande affinité de l'ensemble des liquides testés pour ces pigments. La différence de comportement entre les deux grades de pigments est particulièrement marquée au niveau de la composante acide/base du travail d'adhésion  $W^{AB}$ . En effet, cette composante est particulièrement faible dans le cas des pigments pelliculants. Même si la valeur négative, calculée pour le travail d'adhésion de l'éthylène glycol à la surface des pigments pelliculants, n'a pas de réelle signification physique, elle indique très clairement une capacité très faible des pigments *leafing* à être mouillés par des composés développant des interactions acido-basiques.

On peut préciser aussi que les valeurs des paramètres donneur/accepteur  $\sqrt{\gamma_s^-}$  et  $\sqrt{\gamma_s^+}$  (cf. tableau II-5) pourraient paraître erronées, car certaines prennent une valeur négative. Il ne faut pas essayer de donner une signification physique à ces paramètres opératoires en tentant d'en déduire des pseudo-grandeurs physiques  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  qui seraient totalement dépourvues de sens. Mais, il est possible, en considérant la théorie des perturbations entre orbitales moléculaires frontières (interactions stabilisantes HOMO/LUMO\* et déstabilisantes HOMO/HOMO), d'établir des versions « corrigées » de l'équation opératoire, dont la résolution confirme la validité du modèle acide-base et explique l'obtention de valeurs négatives pour le paramètre acide<sup>1:2</sup>.

Les systèmes résine/pigments ne peuvent être caractérisés par ces seules valeurs. Il est important de calculer le coefficient d'étalement  $\lambda_{LS}$  de chaque couple afin de décrire la capacité d'une résine à mouiller les pigments (cf. tableau II-7). Ce coefficient, égal à la différence entre le travail d'adhésion et l'énergie de cohésion du liquide (cf. équation 8), ne peut, en théorie, qu'être négatif. En effet, le liquide ne peut pas avoir plus d'affinité pour le substrat que pour lui-même, aussi plus le coefficient d'étalement possède une valeur absolue

---

\* HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie)  
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire non-occupé de plus basse énergie)

faible, meilleure est le mouillage du solide par le liquide. Dans le cas extrême où le liquide a autant d'affinité pour le substrat que pour lui-même, nous avons  $\theta = 0^\circ$  et  $\lambda_{L/S}$  vaut 0.

		Résine leafing	PPG	Sikkens	Nouvion
	$W_{L/L}$	74,4	62,8	61,8	78,8
<b>Pigments non-pelliculants</b>	$W_{L/S}$	75,8	70,8	69,9	78,6
	$\lambda_{L/S}$	<b>1,4</b>	<b>8</b>	<b>8,1</b>	<b>-0,2</b>
<b>Pigments pelliculants</b>	$W_{L/S}$	55,0	47,9	47,9	54,2
	$\lambda_{L/S}$	<b>-19,4</b>	<b>-14,9</b>	<b>-13,9</b>	<b>-24,6</b>

**Tableau II-17 : Travail de cohésion des résines, travail d'adhésion et coefficient d'étalement des résines sur les pigments (exprimé en  $mJ.m^{-2}$ )**

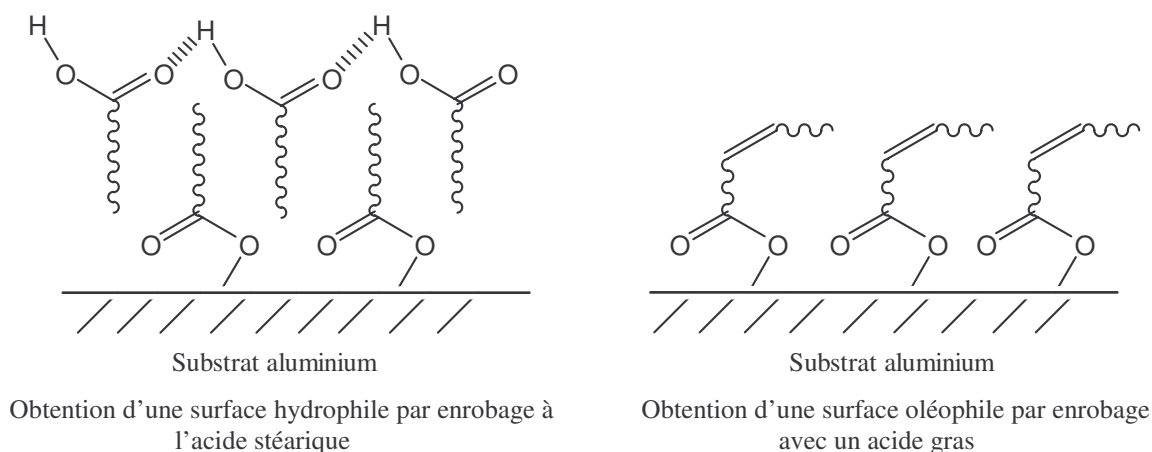
Concernant les pigments non-pelliculants, les coefficients d'étalement, supérieurs ou égaux à 0, indiquent que leur mouillage est très favorable par l'ensemble des résines. On peut noter que les deux résines utilisées par le laboratoire de Contrôle-Qualité de la société TOYAL EUROPE (résine *leafing* et Nouvion) montrent une moins bonne tendance au mouillage des pigments non-pelliculants que les peintures commerciales (PPG et Sikkens). Ces deux formulations complexes de peintures présentent un résultat ( $\lambda_{L/S}$  positif) qui est parfois rencontré dans le cas d'un mouillage « parfait », obtenu par des liquides complexes ou des formulations adhésives.

Le mouillage des pigments pelliculants est difficile, et ce quelles que soient les résines employées, comme l'attestent les valeurs largement négatives des coefficients d'étalement. Il semble donc que chaque formulation résine/pigments pelliculants soit susceptible de développer une part d'effet *leafing* par ségrégation des pigments. De façon étonnante, le mouillage n'est pas le plus mauvais dans le cas du couple résine *leafing*/pigments pelliculants, alors que cette combinaison est censée favoriser le développement de l'effet pelliculant. Il est donc probable que d'autres paramètres participent à l'expression du caractère pelliculant des pigments (mouvement de convection lors de l'évaporation du solvant, viscosité de la résine lors de l'application...).

### **II.3. CONCLUSIONS**

Cette étude a permis d'élucider l'obtention de l'effet pelliculant à partir de données expérimentales et chiffrées. Elle constitue donc une véritable avancée par rapport aux publications de la littérature technique qui n'ont qu'une approche empirique du phénomène.

La détermination et l'analyse des paramètres opératoires  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\sqrt{\gamma_s^-}$ ,  $\sqrt{\gamma_s^+}$ ,  $W_{LS}^{AB}$  et  $\lambda_{LS}$  a permis de montrer que les coefficients d'étalement des diverses résines à la surface des pigments pelliculants étaient très défavorables, expliquant ainsi les phénomènes de ségrégation des pigments vers l'interface peinture/air. Les très faibles valeurs du travail d'adhésion des liquides de référence présentant des interactions de type acide/base sur les pigments pelliculants ( $W_W^{AB} = 3,6 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $W_E^{AB} = -9,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) indiquent un fort caractère hydrophobe de ces pigments. Le principe d'obtention d'un effet *leafing* causé par la formation d'une bicouche d'acide stérique à la surface des pigments, leur conférant ainsi un caractère hydrophile (cf. figure II-6) les rendant incompatibles avec les résines<sup>3</sup>, paraît donc à ré-examiner.



**Figure II-12 : Représentation schématique de l'adsorption des acides stéarique et oléique autour des pigments aluminium permettant d'explicitier les effets pelliculants et non-pelliculants (figures et légendes telles que représentées dans la référence<sup>3</sup>)**

Il serait intéressant de compléter cette étude en établissant un lien entre les paramètres opératoires obtenus lors de cette étude et la conformation, ou la nature chimique, des acides gras à la surface des pigments aluminium. La présence de la double liaison dans les molécules d'acide oléique semble être la cause de la différence de comportement entre les deux grades de pigments, cependant son mode d'action (réactivité vis-à-vis d'espèces oxydantes favorisant la création de groupements polaires, possibilité de création de désordre à la surface des pigments par les molécules en conformation *trans*-...) n'a pas été élucidé. Des techniques telles que la Spectroscopie InfraRouge d'Adsorption-Réflexion (IRRAS) permettant d'accéder à la conformation des molécules à la surface d'un substrat métallique semblent particulièrement adaptées à l'étude de ce problème. Des essais préliminaires menés au Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière (Université BORDEAUX I) avec M. DESBAT se sont avérés prometteurs.

Bien que les résultats obtenus soient très significatifs, il serait intéressant de les compléter en caractérisant d'autres grades de pigments (dont le pouvoir *leafing*, calculé selon la norme ASTM 480 et D962, serait différent) et d'autres résines (l'obtention auprès des clients de la société TOYAL EUROPE de résines *leafing* s'étant avérée très difficile). Cette étude complémentaire devrait nous permettre d'acquérir une compréhension du phénomène plus exhaustive, permettant ainsi à cette technique d'être utilisée comme un outil prédictif. Connaissant les paramètres opératoires respectifs d'une résine et d'un grade pigmentaire, il serait alors possible de prévoir les effets développés. De plus, des traitements de surface à appliquer aux pigments, telle que la mise en œuvre de nouveaux composés de broyage, ou des modifications de certaines formulations de peintures, pourraient être proposés afin de favoriser l'effet pelliculant ou non.

## **Bibliographie**

1. P.Dalet; Thèse de l'Université Bordeaux I, (1999).
2. P.Dalet, E.Papon et J.J.Villenave; *J.Adhésion Sci.Technol.*; **13**(8); 857-70; (1999).
3. M.Groteklaes, T.Brock et P.Mischke; *Galvano Organo Traitement de Surface*; **Juin/juillet 2001**; 479-83; (2001).



## Chapitre III

### Encapsulation de pigments aluminium dans une coque polymère

#### I. INTRODUCTION

L'état de l'art, réalisé dans ce manuscrit, a permis de montrer que la stabilisation des pigments aluminium pour un usage dans les peintures à l'eau procédait généralement d'une encapsulation dans une coque protectrice (*cf.* Chapitre I). Ainsi, l'encapsulation dans une coque de silice, ou les traitements par des chromates, annihilent ou ralentissent fortement les phénomènes de corrosion. Dans cette étude, le même principe a été étendu aux matériaux polymères.

Il est possible d'imaginer le pigment « idéal » comme étant un objet de type « *core-shell* » dont la paillette aluminium constitue le cœur et dont la coque est formée par un polymère protecteur. Le cahier des charges régissant l'élaboration de ce pigment encapsulé est le suivant :

- le polymère doit être :
  - imperméable à l'eau, i.e. hydrophobe, dense et exempt de défauts (microporosité, macroporosité...),
  - transparent dans le domaine du visible afin de conserver les propriétés optiques des pigments,
  - rigide à la température ambiante et à la température de mise en œuvre pour éviter les phénomènes d'agglomération des paillettes par autohésion.
- le procédé d'encapsulation doit :
  - être facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle,
  - être peu onéreux et présenter un minimum de risques vis-à-vis des opérateurs et de l'environnement (*i.e.* sans solvant organique, à une température proche de l'ambiante...),
  - respecter l'anisotropie de forme des pigments et dans la mesure du possible le critère « UNE coque - UN pigment » pour favoriser leur placement ultérieur dans l'épaisseur du film de peinture (parallèlement à la surface du substrat) et rendre maximal le pouvoir couvrant.

C'est ainsi que *le poly(méthacrylate de méthyle)* (PMMA) a été retenu, car sa température de transition vitreuse est de  $T_g \approx 110-135^\circ\text{C}$ , sa transmission de la lumière dans le visible est de 92% et son taux de reprise en eau est limité à 0,3%<sup>1</sup>. Parmi les techniques d'encapsulation possibles, une réflexion et/ou des essais préalables ont permis de montrer que :

- l'adsorption de macromolécules nécessiterait l'utilisation de quantités importantes de solvant organique et conduirait à un film de quelques Angstroms d'épaisseur dont l'homogénéité et la stabilité ne pourraient être garantis,

- le greffage de macromolécules par le biais de liaisons covalentes rendrait certes le film plus adhésif mais obligerait à utiliser soit des macromolécules réactives (possédant des fonctions condensables à la surface de l'aluminium à leur(s) extrémité(s) ou le long de leur chaîne), soit à modifier préalablement la surface des pigments et à réaliser la synthèse des macromolécules à la surface,

- une technique dérivée de la polymérisation en suspension conduit à des objets mal définis englobant plusieurs paillettes et ne respectant pas leur anisotropie de forme (*cf.* figure III-2).

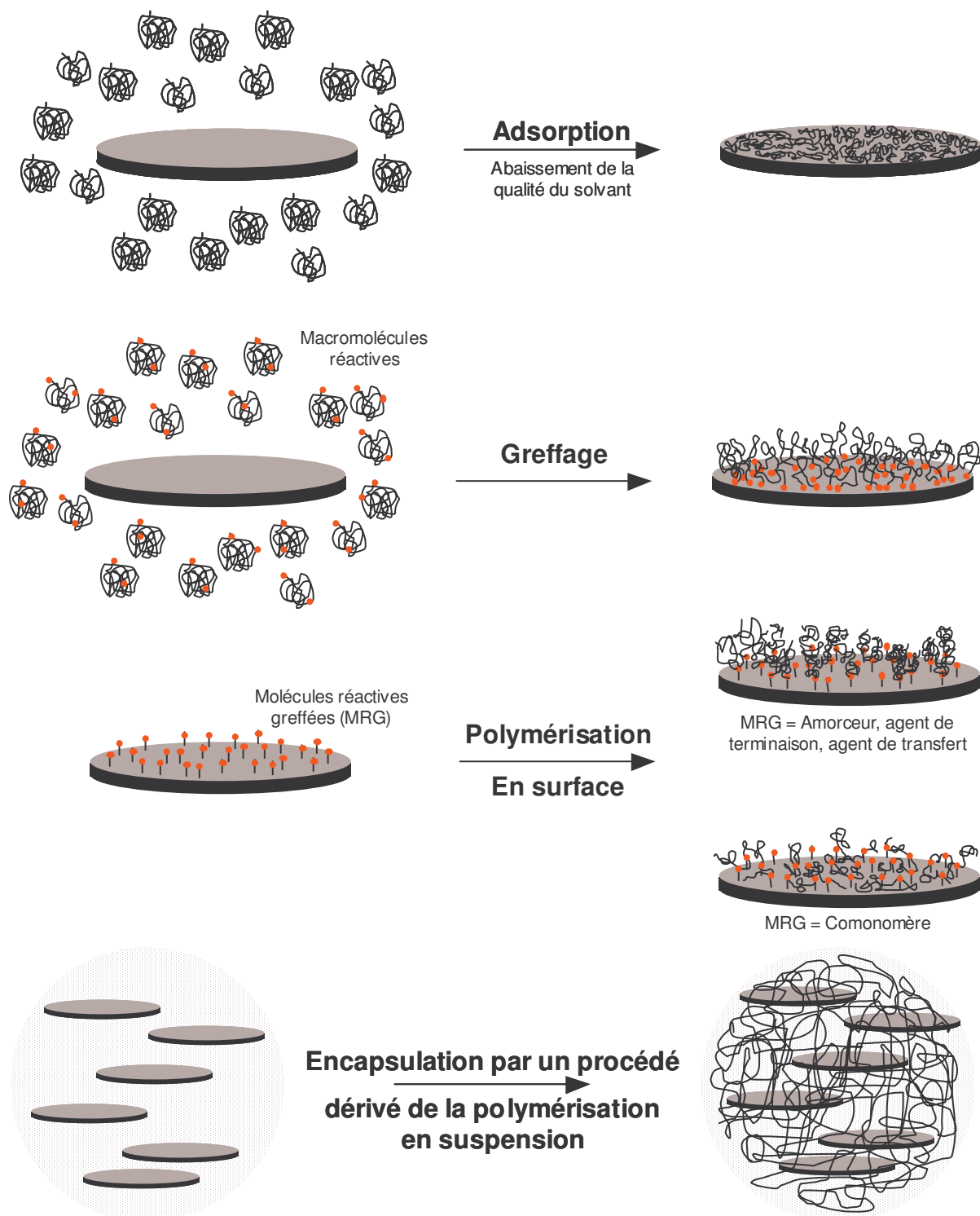


Figure III-13 : Représentation schématique des différentes voies envisageables pour l'encapsulation de pigments aluminium par des macromolécules

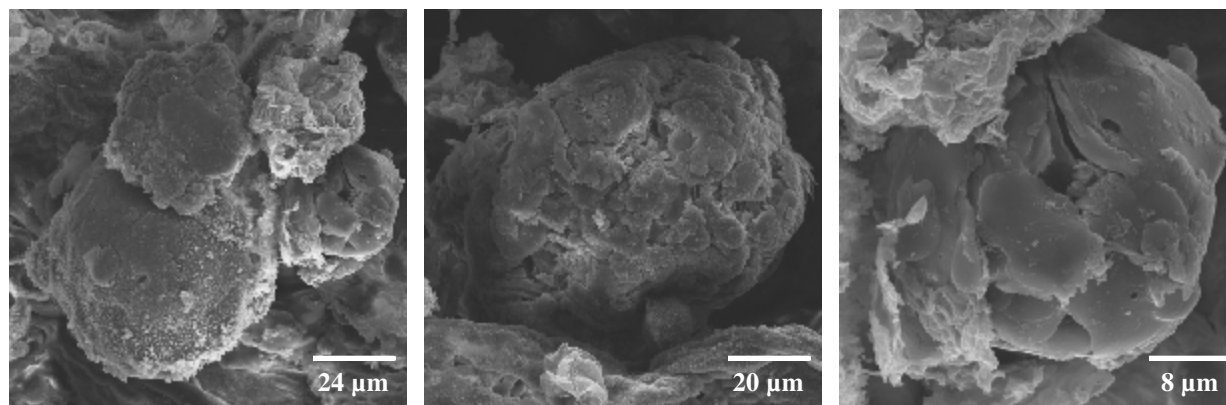


Figure III-14 : Clichés de MEB établis sur des pigments aluminium encapsulés dans une coque polymère (PMMA) par un procédé d'encapsulation dérivé de la polymérisation en suspension\*

\* : 5 g de pigments aluminium, préalablement débarrassés de l'excès d'acides gras par lavages (éther de pétrole/1-méthoxypropan-2-ol/éther de pétrole), sont dispersés dans une solution contenant 50 g de méthacrylate de méthyle et 500 mg de peroxyde de benzoyle. La phase dispersante, constituée de 500 mL d'une solution aqueuse de poly(alcool vinylique) à 3%, est introduite dans le réacteur de polymérisation (réacteur en verre à double enveloppe), où elle est débarrassée de toute trace d'oxygène (inhibiteur de polymérisation radicalaire) par balayage d'argon sous agitation ( $750 \text{ tr.min}^{-1}$ ). Environ 250 mL de cette solution sont additionnés à la dispersion monomère/amorceur/pigments. La suspension ainsi formée est homogénéisée à  $\sim 800 \text{ tr.min}^{-1}$  à l'aide d'un turbomélangeur équipé d'une hélice centriflocculeuse. Après homogénéisation, la suspension est additionnée à la phase dispersante toujours présente dans le réacteur. La réaction de polymérisation est menée à  $90^\circ\text{C}$ , à  $750 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 7 h. En fin de réaction, les perles obtenues sont lavées à l'eau pendant 24 h puis séchées à  $40^\circ\text{C}$ . Elles ont ensuite été caractérisées par MEB.

Ainsi, seule la voie dérivée de la polymérisation en émulsion, consistant en une polymérisation radicalaire dans une bicouche mixte acide gras/tensioactif à la surface des paillettes a semblé appropriée. La polymérisation en émulsion est largement utilisée dans l'industrie pour l'élaboration de latex. En outre elle nécessite exclusivement l'utilisation de monomère, de tensioactif, d'amorceur et d'eau comme milieu dispersant. Enfin son utilisation a déjà été validée pour l'encapsulation de particules minérales, certes de dimensions plus réduites et de morphologie plus simple.

L'état de l'art dans ce domaine sera développé dans une première partie, puis seront présentés :

- les expériences préliminaires ayant permis la mise au point d'un protocole fiable et reproductif,
- les plans d'expériences ayant permis de déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les rendements d'encapsulation et l'efficacité du traitement face aux tests de gassing,
- la caractérisation de la coque polymère par le biais de différentes techniques,

- le rôle primordial de l’amorceur dans la stabilisation ponctuelle des pigments lors de l’encapsulation.

## II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### II.1. LA POLYMERISATION EN EMULSION ET LA SYNTHÈSE DE LATEX<sup>2</sup>

Dans un système de polymérisation en émulsion, un tensioactif est dispersé dans l’eau (phase continue) à une concentration supérieure à sa *concentration micellaire critique* (CMC). Il forme donc des micelles, petits agrégats de molécules de tensioactif, capables d’absorber les molécules hydrophobes présentes dans le milieu réactionnel. Lors de l’ajout du monomère (phase discontinue), une grande partie de celui-ci se trouve sous la forme de gouttelettes stabilisées par les molécules de tensioactif, une fraction moins importante est stabilisée au sein des micelles et une très faible partie est en solution dans l’eau du fait de sa solubilité non nulle. Ce monomère en solution peut réagir avec les radicaux libres issus de la décomposition thermique d’un amorceur hydrosoluble pour former des espèces réactives (oligoradicaux) qui diffusent vers les micelles et provoquent la polymérisation du monomère qu’elle contiennent (*cf.* figure III-3).

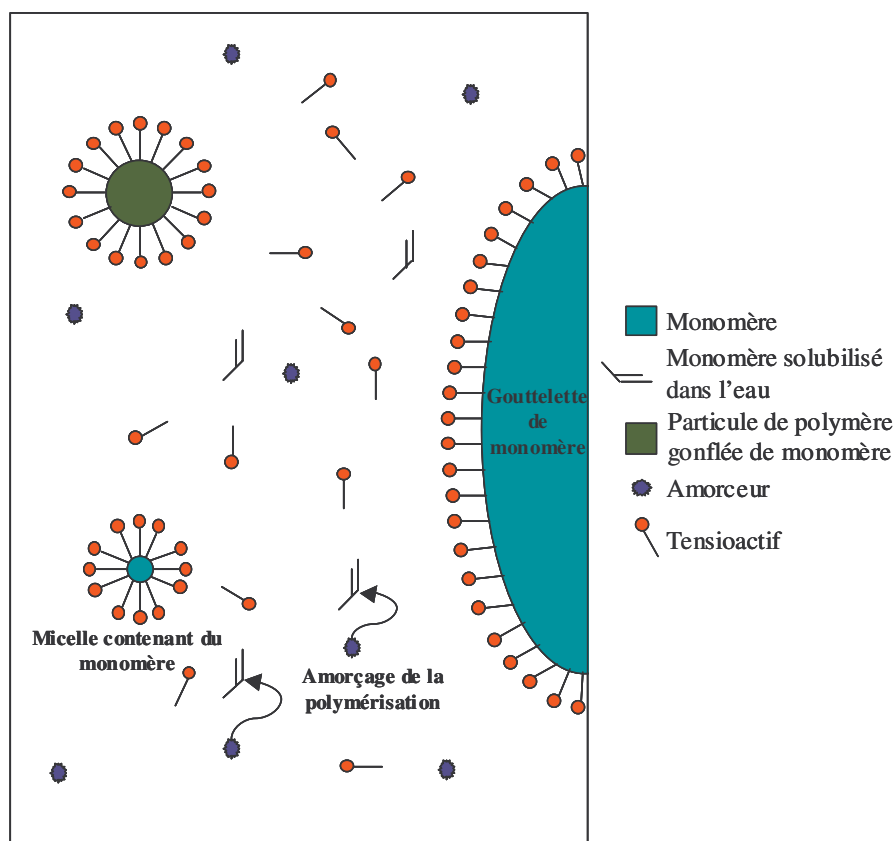
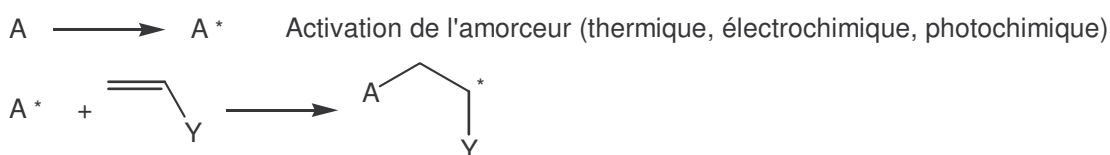


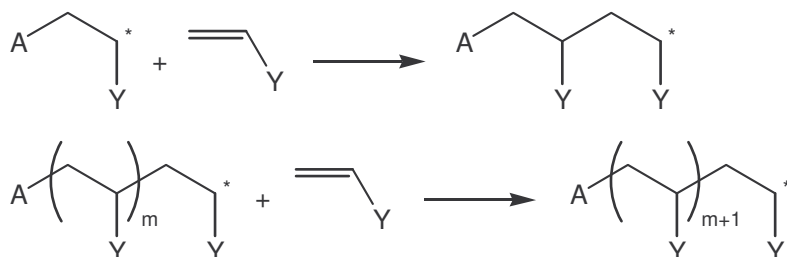
Figure III-15 : Représentation schématique d’un système de polymérisation en émulsion

Il faut noter que deux processus de nucléation des particules co-existent en général : le premier décrit la pénétration dans une micelle soit d'un radical formé en solution soit d'un oligoradical (nucléation micellaire) ; le second fait intervenir la séparation de phase d'un oligoradical qui précipite sur lui-même et se stabilise en adsorbant des molécules de tensioactifs (nucléation homogène)<sup>2</sup>. Une fois le radical entré au sein d'une micelle, la propagation et la terminaison sont généralement similaires à celles rencontrées lors d'une polymérisation radicalaire classique (cf. figure III-4).

### Amorçage



### Propagation



### Terminaison

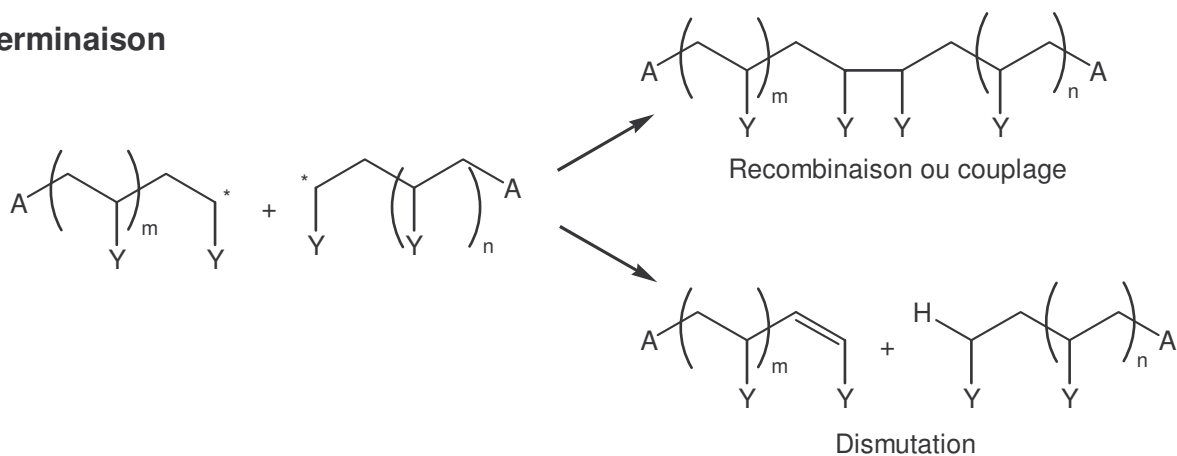


Figure III-16: Principales réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire

Le déroulement de la polymérisation en émulsion est généralement décrit comme procédant en 3 étapes :

- l'étape I, qui correspond à la phase de nucléation des particules par entrée des radicaux à l'intérieur des micelles et formation de polymère, est caractérisée par une vitesse de polymérisation croissante. La stabilisation des particules, dont la taille augmente au cours de la polymérisation, est assurée par une migration du tensioactif des micelles non actives vers les particules de polymère en croissance. L'étape I se termine lorsque la totalité du

tensioactif a été adsorbée à la surface des particules et que le nombre de particules reste constant (~0,1 % du nombre initial de micelles).

▪ lors de l'étape II, la vitesse de polymérisation reste constante car le nombre de particules ainsi que leur concentration en monomère restent constants grâce à la diffusion du monomère à partir des gouttelettes-réservoirs vers les particules de polymère. La taille des particules de polymère augmente pendant que la taille des gouttelettes-réservoirs diminue, libérant ainsi du tensioactif pouvant assurer la stabilité des particules en croissance. La disparition de la totalité des gouttelettes-réservoirs marque la fin de l'étape II.

▪ l'étape III est caractérisée par une diminution de la vitesse de polymérisation due à un appauvrissement en monomère des particules de polymère. La polymérisation consomme alors le monomère présent à l'intérieur des particules de polymère, ainsi que celui présent dans la phase aqueuse. La vitesse diminue donc moins rapidement dans le cas de monomères ayant une forte solubilité dans l'eau.

Lors des étapes II et III, la vitesse de polymérisation peut être décrite par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A}$$

dans laquelle N représente la concentration en particules à l'état stationnaire,  $\bar{n}$  le nombre moyen de radicaux dans les particules,  $k_p$  la constante de vitesse de propagation, [M] la concentration en monomère dans la particule et  $N_A$  le nombre d'Avogadro (le rapport  $10^3/N_A$  permettant d'exprimer la vitesse en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Bien que cette définition ne soit pas toujours vraie, la polymérisation en émulsion est souvent présentée comme ayant un nombre moyen de radicaux dans les particules  $\bar{n}$  égal à 0,5. Si l'on considère que la vitesse de désorption des radicaux (sortie des particules) est très inférieure à leur vitesse d'adsorption (entrée dans les particules), et que taille des particules est trop faible pour autoriser la co-existence de deux radicaux au sein de la même particule (constante élevée de la vitesse de terminaison bimoléculaire), alors tout radical pénétrant dans une particule polymère est piégé dans celle-ci et participe à la propagation jusqu'à l'arrivée d'un autre radical qui provoque sa terminaison quasi instantanément. C'est ce *principe du « feu vert – feu rouge »* qui implique que toute particule polymère est active pendant la moitié du temps et dormante l'autre moitié. La terminaison de la polymérisation au sein d'une particule se faisant par recombinaison bimoléculaire entre une chaîne en croissance de masse donnée et un radical de petite taille, dont la contribution à la masse finale est faible, le degré

de polymérisation et la longueur de chaîne cinétique sont donc synonymes. Concernant les indices de polymolécularité, leur valeur est généralement de 2.

Ce procédé de polymérisation, utilisé pour la première fois pour la fabrication de caoutchouc synthétique lors de la Seconde Guerre Mondiale, constitue aujourd'hui le procédé le plus employé pour les polymérisations industrielles de l'acétate de vinyle, du chloroprène, des méthacrylates, du chlorure de vinyle, de l'acrylamide, *etc.*. Les grands intérêts de cette technique sont :

- par rapport à la polymérisation en masse, de s'affranchir des problèmes liés à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel et à l'élimination de la chaleur dégagée par l'étape de propagation,
- par rapport à la polymérisation en solution, d'éviter l'utilisation de solvants organiques,
- par rapport à la polymérisation en suspension d'obtenir des particules beaucoup plus fines (50-200 nm) qui interdisent toute filtration ou lavage mais qui peuvent être utilisées telles quelles, sous le nom de latex, dans les peintures, les adhésifs... Des procédés dérivés de la polymérisation en émulsion peuvent être utilisés pour l'encapsulation de particules minérales colloïdales dans des coques polymères. Deux grandes familles de polymérisation en émulsion peuvent être distinguées selon l'utilisation ou non de tensioactif.

## **II.2. ENCAPSULATION PAR POLYMERISATION EN EMULSION SANS TENSIOACTIF**

Ce procédé d'encapsulation par polymérisation en émulsion sans tensioactif est relativement peu développé et n'a été étudié que par l'équipe de l'Université de TOHOKU au JAPON<sup>3-8</sup>. De nombreuses charges minérales de type oxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), métallique ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ), du graphite et des verres ont été encapsulés essentiellement par du poly(méthacrylate de méthyle) et du poly(styrène). La charge, dispersée dans la phase aqueuse sans tensioactif, oxyde l'amorceur  $\text{H}_2\text{SO}_3$  pour former des radicaux  $\text{HSO}_3^\bullet$  amorçant la polymérisation. La nature de la surface de la charge minérale (défauts cristallins, charge...) est importante quant à l'efficacité de l'encapsulation. Elle gouverne en effet l'étape de décomposition de l'amorceur, mais détermine aussi l'intensité des interactions électrostatiques entre la surface et le bout de chaîne chargé du polymère formé (extrémité  $\text{SO}_3^-$ ). Lorsque la charge portée par la surface des particules minérales est de signe opposé à celle des bouts de chaînes, les interactions électrostatiques sont plus grandes et les rendements d'encapsulation sont améliorés. De même



la création de « centres actifs » (défauts cristallin, arêtes) par broyage de la charge minérale améliore les interactions polymère/charge et rend la désorption du polymère plus difficile.

### II.3. ENCAPSULATION PAR POLYMERISATION EN EMULSION AVEC TENSIOACTIF

Depuis les premiers essais de WU *et al.* en 1980<sup>9</sup>, un grand nombre d'auteurs ont encapsulé diverses particules inorganiques (CuO, BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par des polymères de nature différente [poly(styrène), poly(méthacrylate de méthyle), poly(acétate de vinyle)...] selon ce procédé. Les différentes publications, reprises dans quelques revues et rapports bibliographiques<sup>10-13</sup>, ont permis de mettre en avant les tendances et les spécificités propres à cette technique d'encapsulation.

La dispersion des particules minérales au sein du milieu de polymérisation est assurée par la présence de molécules de tensioactif qui peuvent selon le cas (*cf.* figure III-5) :

- former une bicouche à la surface des particules minérales si celles-ci n'ont pas subi de traitement d'hydrophobisation préalable,
- ou former une monocouche à la surface de particules minérales si celles-ci ont été préalablement traitées par des composés les rendant hydrophobes tels que des organosilanes, des organotitanates ou des acides gras.



Figure III-17 : Représentation schématique d'une particule inorganique dispersée en phase aqueuse par formation (a-) d'une bicouche de tensioactif ou (b-) d'une bicouche mixte molécule hydrophobe/tensioactif

L'adsorption de divers types de tensioactifs (anioniques, cationiques ou non-ioniques) a été largement étudiée pour un grand nombre de composés<sup>11</sup>. La nature et la concentration du tensioactif influencent la stabilité de la dispersion (phénomène de précipitation lors de la formation d'une monocouche à la surface d'une suspension colloïdale stabilisée électrostatiquement, puis redispersion lorsque la quantité de tensioactif est suffisante pour assurer la formation d'une bicouche) ainsi que la morphologie de la bicouche formée à la surface des particules minérales. La bicouche de tensioactif formée à l'interface eau/solide permet la création d'une zone hydrophobe dans laquelle le monomère, présentant peu d'affinité pour la phase aqueuse, peut se solubiliser et polymériser, comme cela se produirait à l'intérieur de micelles lors d'une polymérisation en émulsion classique. Par analogie avec les micelles, cette bicouche de tensioactif adsorbée à la surface de la charge minérale est parfois

appelée *admicelle*. De même le phénomène d'adsorption et de solubilisation de monomère à l'intérieur de cette bicouche est appelé *adsolubilisation*<sup>14-16</sup>.

Il est important de noter que la concentration en tensioactif doit être suffisamment grande pour assurer la dispersion de l'ensemble des particules ainsi que la stabilité du système, par formation d'une bicouche autour de chaque particule minérale. Elle doit cependant rester suffisamment faible pour que la concentration en tensioactif libre, *i.e.* non adsorbé à la surface de la charge minérale, soit inférieure à la CMC du tensioactif afin d'éviter la formation de micelles dont la surface spécifique est beaucoup plus grande que celle développée par les *admicelles*. Ainsi la probabilité pour qu'un oligoradical entre dans une micelle serait plus importante que dans une *admicelle* et la formation de latex non-encapsulant serait favorisée au détriment du rendement d'encapsulation. Afin de limiter ce phénomène, les tensioactifs possédant une faible CMC et favorisant ainsi la formation de micelles dès les faibles concentrations, tels que les tensioactifs non-ioniques, sont généralement délaissés au profit de tensioactifs ioniques<sup>12</sup>. La quantité de tensioactif doit aussi être suffisante pour assurer la stabilisation du système en fin de réaction : une quantité de tensioactif doit généralement être ajoutée afin d'éviter les problèmes de coagulation<sup>11</sup>. Pour ce faire, le suivi en continu de la quantité de tensioactif libre, *i.e.* capable de stabiliser le système, par des mesures de conductivité permet de déterminer les besoins en tensioactif de l'encapsulation et de diminuer les phénomènes de coagulation<sup>12</sup>. ZIRKZEE indique que les tensioactifs présentant un fort taux d'échange entre leur forme micellaire et leur forme libre, tels que *le dodécylsulfate de sodium* (SDS), sont moins bien adaptés pour l'encapsulation que les tensioactifs permettant d'obtenir des systèmes plus statiques, tels que *le bromure de dioctadécyldiméthylammonium* (DODAB), qui possède deux queues hydrophobes à 18 atomes de carbone et s'échange donc moins rapidement<sup>17</sup> (*cf.* figure III-6).

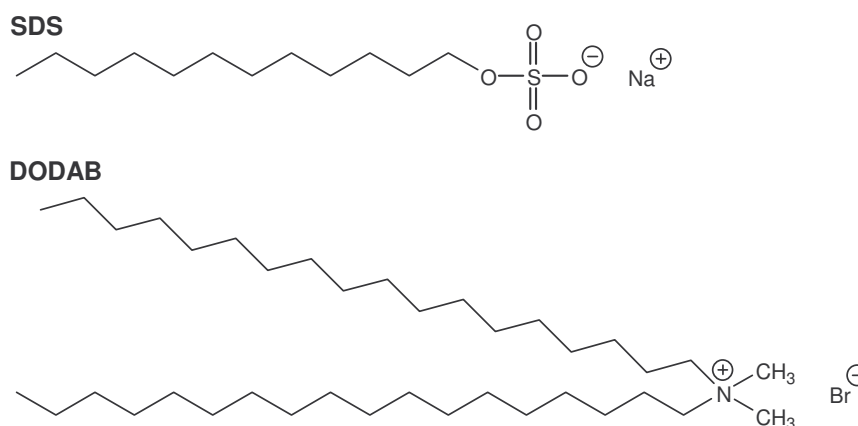


Figure III-18 : Formule chimique d'un tensioactif possédant une seule queue hydrophobe (SDS) et d'un tensioactif possédant deux queues hydrophobes (DODAB)

La mise en œuvre de quantités « juste » suffisantes de tensioactif ne permet pas d'éliminer totalement la formation de particules de latex non-encapsulant, en raison des phénomènes de nucléation homogène. Celle-ci étant favorisée par la mise en œuvre de monomères présentant une grande solubilité dans l'eau, l'encapsulation est favorisée par l'utilisation de monomères très hydrophobes. L'utilisation simultanée d'amorceur non-ionique (cumène hydroperoxyde/sulfate de fer II et un réducteur) minimise la formation d'oligomères chargés (plus stables dans l'eau) et permet d'augmenter les rendements d'encapsulation. Il faut cependant noter que des études, inspirées des polymérisations ensemencées, ont permis de montrer qu'au-delà d'une taille maximale (~100 nm pour des particules de TiO<sub>2</sub> à encapsuler par du poly(acétate de vinyle)), la surface développée par la charge minérale n'était pas suffisante pour pouvoir capter les oligomères formés par nucléation homogène. Bien que ce phénomène puisse être atténué par addition du monomère en régime affamé (la surface nécessaire pour limiter la nucléation homogène étant proportionnelle au taux de conversion du monomère), il semble que l'encapsulation de particules dont la taille est supérieure à 1 micron soit impossible par polymérisation dans la bicouche<sup>12</sup>.

En conclusion, il semble que l'encapsulation de particules minérales par polymérisation en émulsion soit favorisée par la mise en œuvre :

- de faibles quantités de tensioactifs, pouvant être augmentées au cours de la réaction en fonction de l'évolution du milieu en termes de nombre et de taille des objets à stabiliser,
- de tensioactifs présentant un faible taux d'échange forme libre/forme liée,
- de monomères très peu solubles dans l'eau additionnés en régime affamé,
- d'amorceurs non ioniques,
- de particules minérales à encapsuler de faibles tailles.

Bien que ces « recommandations » extraites de la littérature soient peu favorables à notre système pigments aluminium/PMMA, nous nous sommes engagés dans cette voie avec des essais préliminaires qui devaient nous permettre de mesurer nos chances de réussite et en cas de succès de déterminer grossièrement les conditions expérimentales adéquates.

### **III. ENCAPSULATION DE PIGMENTS ALUMINIUM PAR UNE COQUE DE POLY(METHACRYLATE DE METHYLE) - ENCAPSULATION PAR UN PROCEDE DERIVE DE LA POLYMERISATION EN EMULSION**

#### **III.1. PRINCIPE ET DESCRIPTION DU SYSTEME**

L'hydrophobie des pigments aluminium, liée aux molécules d'acide gras adsorbées en surface au cours de l'étape de broyage, interdit toute dispersion directe des pigments dans

l'eau. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des tensioactifs tels que le SDS afin d'assurer leur dispersion par formation d'une bicouche mixte acide gras/SDS à la surface des pigments. Les molécules de tensioactif mettent en commun leur queue hydrophobe avec la queue hydrophobe de l'acide gras et exposent vers le milieu extérieur leur tête hydrophile, assurant ainsi la dispersion des pigments dans l'eau. Si la concentration en SDS est suffisante pour recouvrir la surface développée par les pigments et que la concentration en SDS libre dans le milieu réactionnel est inférieure à la CMC, il y a alors dispersion de la totalité des pigments sans formation de micelles (cf. figure III-7).

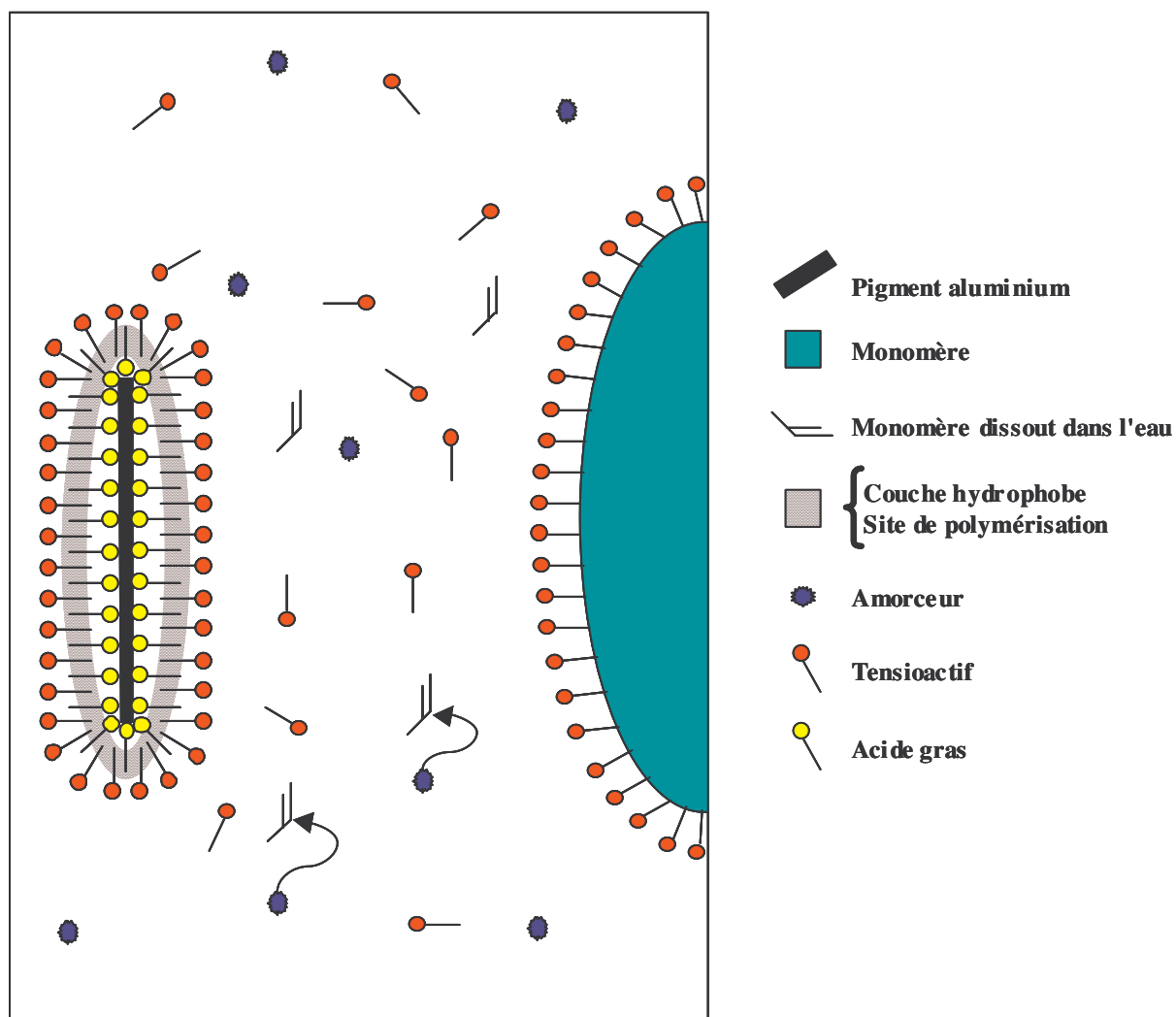


Figure III-19 : Représentation schématique d'un système « idéal » d'encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion

L'addition d'un monomère, insoluble ou très faiblement soluble dans l'eau, entraîne la formation de gouttelettes stabilisées par le tensioactif libre. Une partie du monomère peut entrer dans la couche hydrophobe, formée par la mise en commun des chaînes aliphatiques des molécules de SDS et d'acide gras, qui constitue ainsi un lieu privilégié de polymérisation. La polymérisation radicalaire est alors provoquée par addition puis décomposition thermique

d'un amorceur hydrosoluble tel que le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ). Une fois l'amorçage réalisé et après quelques étapes de propagation, il y a formation d'oligoradicaux qui sont déstabilisés en milieu aqueux et qui doivent donc entrer dans un milieu hydrophobe pour être stabilisés. La surface développée par l'ensemble des pigments étant relativement faible, il est possible qu'une partie des oligoradicaux formés entre à l'intérieur des gouttelettes de monomères et forme des particules de polymère non-encapsulant en fin de réaction. Lorsque la polymérisation se déroule à la surface des pigments, la consommation de monomère au sein de la bicouche crée un gradient de concentration qui favorise la diffusion du monomère des gouttelettes-réservoirs, vers le lieu de polymérisation en passant à travers la phase aqueuse. En fin de réaction, les gouttelettes-réservoirs sont théoriquement vidées et l'ensemble du monomère se retrouve sous la forme de polymère à la surface des pigments.

### **III.2. DESCRIPTION DES ETUDES MENEES**

Parmi le très grand nombre d'expériences réalisées, toutes n'ont pas pu être totalement caractérisées (rendement, observation en MEB...) et par conséquent exploitées, mais elles ont permis de proposer des modifications du protocole expérimental de départ. Les diverses modifications qui ont été retenues sont le fruit d'observations durant les essais d'encapsulation, de conseils reçus, d'informations tirées de la littérature, de facilité de mise en œuvre, *etc.*. Aussi, les diverses expériences d'encapsulation peuvent elles être regroupées en trois catégories :

- les premières expériences, qui sont des essais préliminaires pour lesquels un très grand nombre de paramètres ont été modifiés. Ces expériences ont permis de mettre au point un protocole expérimental satisfaisant,
- une seconde série d'expériences mettant en avant le rôle de divers paramètres tels que la quantité de tensioactifs, la vitesse d'addition du monomère... a été menée en collaboration et avec l'aide de Nicolas JAUSSAUD durant son stage de DEA Polymères. Les produits obtenus ont pu être caractérisés de façon plus complète et de premières conclusions ont pu être établies,
- la troisième série d'expériences a bénéficié de l'ensemble des résultats obtenus précédemment. Le protocole opératoire semblant être parfaitement maîtrisé, les paramètres susceptibles d'avoir le plus d'influence sur l'encapsulation ainsi que les résultats permettant d'en vérifier l'efficacité ont été retenus. Il a ainsi été possible de mettre en place un plan d'expériences, afin d'obtenir des informations sur l'influence de divers paramètres sur l'encapsulation et son efficacité.

### III.3. PREMIERE SERIE D'ENCAPSULATIONS

La description logique ou chronologique des expériences menées lors de cette première série d'encapsulation n'est pas facile à établir car un grand nombre de paramètres ont été modifiés dans un laps de temps très court et sur un petit nombre d'expériences. C'est pourquoi il est difficile de proposer un mode opératoire commun à l'ensemble de ces expériences. Aussi seuls les principaux résultats et changements mis en œuvre seront décrits dans ce paragraphe.

#### III.3.a. Modifications portant sur le monomère

L'addition dans le milieu réactionnel de la totalité du monomère, le *méthacrylate de méthyle* (MMA), avant le début de la réaction (*i.e.* avant l'ajout de l'amorceur), aurait pu permettre de favoriser le gonflement de la bicouche acide gras/tensioactif par le monomère selon le même principe que les micelles dans la polymérisation en émulsion classique. Cette addition préalable de la totalité du monomère n'est pas possible car elle provoque aussitôt la déstabilisation du système, par désorption des molécules de tensioactif présentes à la surface des pigments. Il est probable qu'elles stabilisent de façon préférentielle les gouttelettes de monomère plutôt que les pigments aluminium, qui retrouvent ainsi leur caractère hydrophobe et sont repoussés sur les parois du réacteur où ils s'agglomèrent. Il est donc nécessaire d'ajouter progressivement le monomère. Dans un premier temps, des ajouts de petites quantités de monomère ont été effectués à intervalles réguliers. Cependant, cette méthode n'est pas garante d'une bonne reproductibilité et ne permet pas d'avoir un système « continu ». En effet, la concentration en monomère dans le milieu varie de façon importante avant et après l'addition d'une fraction. Aussi, un pousse-seringue permettant de contrôler les débits et les quantités de monomère délivré a-t-il été utilisé par la suite.

#### III.3.b. Modifications portant sur la phase continue

Le traitement proposé ayant pour but de protéger les pigments contre la corrosion, il apparaissait important de limiter les phénomènes de corrosion lors des réactions d'encapsulation. Ainsi, la nature de la phase continue a été adaptée afin de limiter l'attaque des pigments par le milieu réactionnel. Pour ce faire, des tests de stabilité ont été menés sur des pigments aluminium dispersés dans un milieu de composition proche de celui utilisé lors des encapsulations. La mise en œuvre d'une solution tampon permet de fixer le pH du milieu entre pH 6 et 8, ce qui correspond à la zone de stabilité de l'alumine recouvrant les pigments aluminium, qui est amphotère et stable à pH 7.

300 mL de solution tampon sont obtenus en ajoutant une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium (MERCK >99%) 0,1 M à 125 mL d'une solution de soude 0,1 M (MERCK >99%), jusqu'à obtention du pH désiré (6, 7 ou 8). Le volume est amené à 300 mL par ajout d'eau déminéralisée. ~100 mg de pigments (RC 0100 TOYAL EUROPE) préalablement lavés, pesés précisément, sont introduits dans la cuve d'un système de gassing en présence de 250 mL de solution tampon, de 500 mg de SDS (ALDRICH 98%) et de 5 mL de 2-méthylpropan-1-ol (ALDRICH 99%). La tête du système de gassing est remplie par ~30 mL d'eau et fixé sur le corps du système. Le test est mené sous agitation continue (500 tr.min<sup>-1</sup>, barreau aimanté et agitateur magnétique) à 55°C. Les quantités d'hydrogène produit lors de la corrosion des pigments sont portées en fonction du temps. Le pH de l'eau déminéralisée utilisée est de ~5,6.

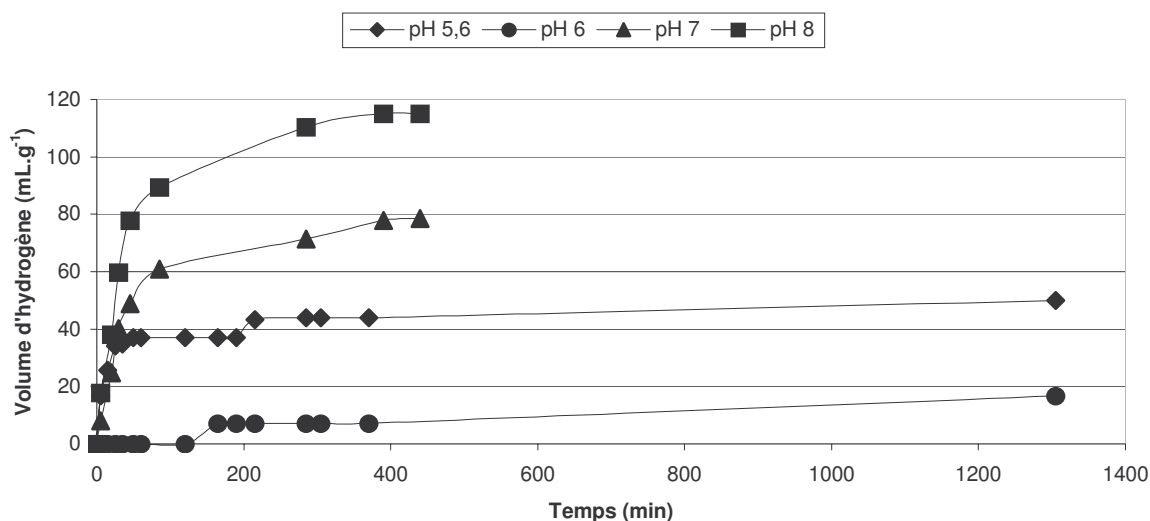


Figure III-20 : Courbes de gassing établies en fonction du pH pour des pigments aluminium dispersés dans un milieu reproduisant les conditions d'une encapsulation par un procédé dérivé de l'émulsion (55°C)

Si aux temps très courts (< 60'), le pH ne semble pas avoir d'influence importante sur la stabilité des pigments, il apparaît clairement que ce paramètre joue un rôle important aux temps plus longs. Le meilleur comportement semble alors être obtenu lorsque le pH est fixé à 6. Par la suite, ces encapsulations ont donc été réalisées dans un milieu réactionnel tamponné à pH 6.

### III.3.c. Modifications portant sur le tensioactif

Les premiers essais d'encapsulation ont été réalisés en dispersant les pigments au sein de la phase aqueuse à l'aide d'un tensioactif non-ionique : le Brij 30. Cependant, les observations tirées de la littérature indiquaient que l'utilisation de tensioactifs non-ioniques ne constituait pas le meilleur choix possible compte-tenu de leur faible CMC. En effet, la quantité de tensioactif nécessaire pour recouvrir entièrement la surface des pigments dispersés dans le milieu est supérieure à la CMC (cf. tableau III-1).

	<b>Brij 30</b>	<b>SDS</b>
Surface ( $\text{\AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ) <sup>18</sup>	25	40
Quantité pour recouvrir 10 g de pigments aluminium* (molécules) ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$15,2 \cdot 10^{19}$ 52,4	$9,45 \cdot 10^{19}$ 46,0
CMC ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	16	2300

\* La surface spécifique des pigments est de  $3,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le volume du milieu réactionnel est de 1 L.

**Tableau III-18 : Comparaison des quantités de tensioactif nécessaires à la dispersion de pigments aluminium et des CMC pour le Brij 30 et le SDS**

Un co-tensioactif est aussi introduit dans le milieu : le 2-méthylpropan-1-ol. Ce composé joue sur les propriétés de surface des gouttelettes de monomère stabilisées par le tensioactif en créant du désordre au sein de l'interface eau/tensioactif/monomère<sup>19</sup> et en limitant la diffusion du monomère vers l'extérieur des gouttelettes ce qui leur assure une plus grande stabilité<sup>20</sup>. Ce co-tensioactif permet aussi de jouer un rôle anti-mousse lors de l'encapsulation.

### III.3.d. Modifications portant sur le protocole expérimental

En fin de réaction, le réacteur est vidangé, puis rincé à l'eau déminéralisée. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et lavé sur verre fritté. Cette filtration peut s'avérer fastidieuse en raison de la présence de tensioactif. La déstabilisation du milieu réactionnel par l'éthanol facilite alors cette étape de filtration.

### III.4. DEUXIEME SERIE D'ENCAPSULATIONS

Les principaux paramètres qui ont été étudiés lors de la seconde série d'encapsulations sont la quantité de tensioactif (étude 1F), le débit de monomère (étude 2F), la quantité d'amorceur (étude 3F) et la quantité de monomère à rapport  $\frac{\text{monomère}}{\text{amorceur}}$  constant (étude 4F). Les encapsulations ont été menées selon le protocole suivant :

#### *Encapsulation*

*500 mL de solution tampon à pH 6 sont obtenus en ajoutant une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium 0,1 M à 250 mL d'une solution de soude 0,1 M, jusqu'à obtention du pH désiré. Le volume est amené à 500 mL par ajout d'eau déminéralisée. Le tampon est introduit dans le réacteur et dégazé pendant ~10' sous agitation et sous bullage d'argon. Les paillettes, le tensioactif (SDS), l'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol) et l'amorceur (persulfate de potassium) sont agités pendant ~15' dans le tampon pH 6 dégazé. Lorsque la température du réacteur a atteint la température de travail (55°C), le mélange est versé dans le réacteur sous agitation (350 tr.min<sup>-1</sup>). L'addition du monomère à l'aide du pousse-seringue marque le début de la réaction d'encapsulation. 10' après la fin de l'addition du monomère, la température du système est portée à 90°C pendant 1 h. Le réacteur est vidangé dans 1 L d'éthanol technique, et le mélange obtenu est agité pendant ~30'. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté, rincé par 500 mL d'éthanol technique, séché à l'ambiante sur fritté puis à l'étuve à ~40°C.*



Les valeurs prises par les différents paramètres au cours de cette série d'expériences sont données dans le tableau III-2 :

Expérience	Tensioactif (g)	Débit monomère (mL.h <sup>-1</sup> )	Amorceur (mg)	Monomère (mL)	Aluminium (g)	Solution tampon (mL)	Agent mouillant (g)	V <sub>agitation</sub> (tr.min <sup>-1</sup> )	
1F5	0,28	2	375	10	5	500	2	350	
1F4	0,6								
1F1	1,1								
1F2	2,3								
1F3	4,6								
2F4	1,1	0,5	98	2	5	500	2	350	
2F3		3							
2F2		5							
2F1		10							
3F1		2							255
3F2									752
3F4									1500
3F5									75
4F1									187,5
4F2		1125							30
4F3	1687,5	45							
4F4									

**Tableau III-19 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées durant l'étude des divers paramètres d'encapsulation**

Pour chaque expérience, la quantité de polymère encapsulant ainsi que sa masse molaire moyenne en nombre ont été déterminées. La masse de latex non encapsulant a aussi été déterminée ce qui a permis le calcul du rendement global de polymérisation R :

$$R = (M_{\text{polymère encapsulant}} + M_{\text{latex formé}}) / M_{\text{monomère introduit}}$$

***Détermination de la quantité de latex non encapsulant***

*De par leur faible taille, les particules de polymère non encapsulant passent à travers le verre fritté lors des étapes de lavage. En fin de lavage, une quantité connue de filtrat est séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif et la masse de polymère ainsi obtenue est mesurée. Cette masse, rapportée à la quantité initiale de filtrat, permet de calculer la quantité totale de latex non encapsulant. La quantité de tensioactif introduite en début de réaction est retranchée de cette valeur, car on considère que la majeure partie du tensioactif est éliminée dans le filtrat lors des lavages.*

***Détermination de la quantité de polymère encapsulant***

*Après lavage et séchage des pigments encapsulés, la masse de polymère encapsulant est déterminée par soustraction de la masse de paillettes aluminium initialement introduite à la masse finale de pigments encapsulés. On considère en effet que les pigments ne sont pas « perdus » lors des encapsulations, seule une partie du monomère, dont l'évaporation ne peut être négligée dans les conditions de température et d'étanchéité imparfaite du réacteur lors de l'expérience, peut être amenée à ne pas réagir.*

### Détermination de la masse molaire des macromolécules

Les pigments encapsulés sont agités en présence d'acétone au reflux pendant ~16 h afin de décrocher et de solubiliser le polymère encapsulant. Après précipitation dans un mauvais solvant (éthanol), le polymère ainsi purifié est dissous dans du THF (~1 mg.mL<sup>-1</sup>) puis les masses molaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (VARIAN, 3 colonnes TSK 3000-4000-5000 montées en série, solvant THF, double détection UV et réfraction). Concernant le latex, il est nécessaire d'effectuer de nombreux cycles de lavage (lavage à l'eau/centrifugation) afin d'éliminer le tensioactif dont la présence diminue la solubilité du latex dans le THF et fausse les mesures de masses molaires. Le latex ainsi lavé est dissous dans du THF puis étudié de la même façon que le polymère encapsulant.

### III.4.a. Résultats et discussions

#### III.4.a.i. Masses molaires

Les étapes de lavage pour obtenir des latex propres, *i.e.* sans tensioactif, ont été si fastidieuses que les mesures de masses molaires n'ont pu être réalisées sur l'ensemble des produits élaborés durant cette campagne d'expériences. Aussi, seuls les polymères encapsulant et non-encapsulant obtenus lors de la première étude (1F) ont-ils été caractérisés (*cf.* figure III-9).

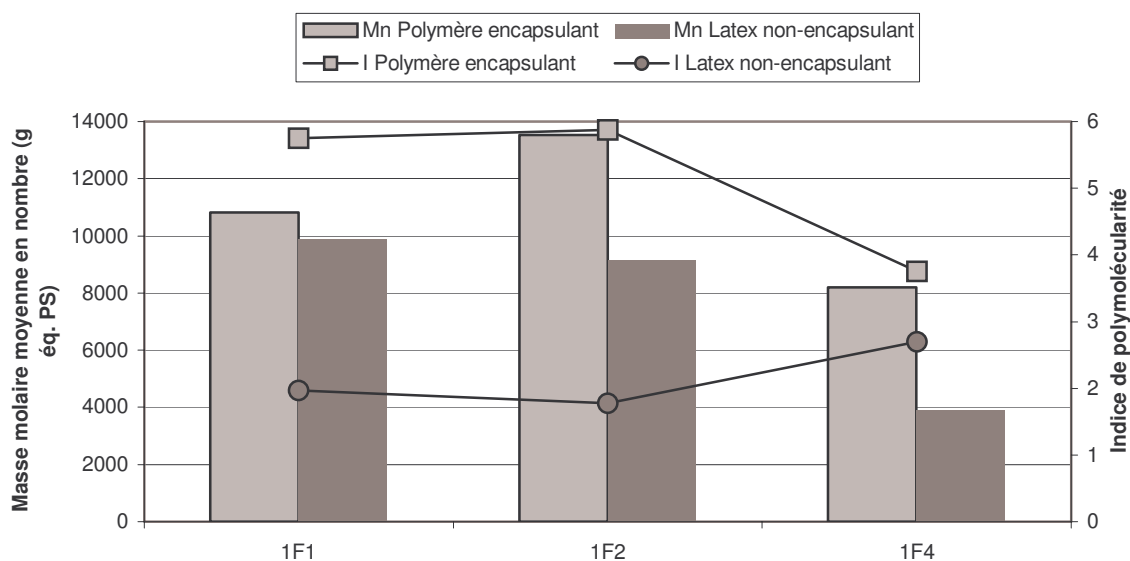


Figure III-21 : Masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité des macromolécules issues pour du polymère encapsulant et du latex non-encapsulant

Il apparaît néanmoins sur ces quelques expériences que les masses molaires obtenues pour le polymère encapsulant sont supérieures à celles du latex non-encapsulant. Ceci tend à confirmer le fait que l'encapsulation se produit par polymérisation à la surface des particules. En effet, comme l'indique CARIS<sup>21</sup>, le modèle théorique du feu vert-feu rouge de SMITH EWART ne s'applique plus lorsque la polymérisation se fait à proximité d'une surface minérale. En effet, le cœur minéral ne pouvant être « traversé » par les radicaux, il peut y avoir coexistence de plusieurs radicaux dans la bicouche ce qui leur assure une plus grande

durée de vie et par conséquent la possibilité d'ajouter un plus grand nombre d'unités monomères. Ainsi la probabilité de terminaison dans la bicouche est plus faible que dans les particules de polymère non-encapsulant et par conséquent les masses molaires plus élevées. Cette coexistence de plusieurs radicaux au sein d'une même particule est aussi décrite dans le cas de particules de polymère de taille importante<sup>2</sup>, pour lesquelles  $\bar{n}$  est alors supérieur à 0,5 (cf. § II.1).

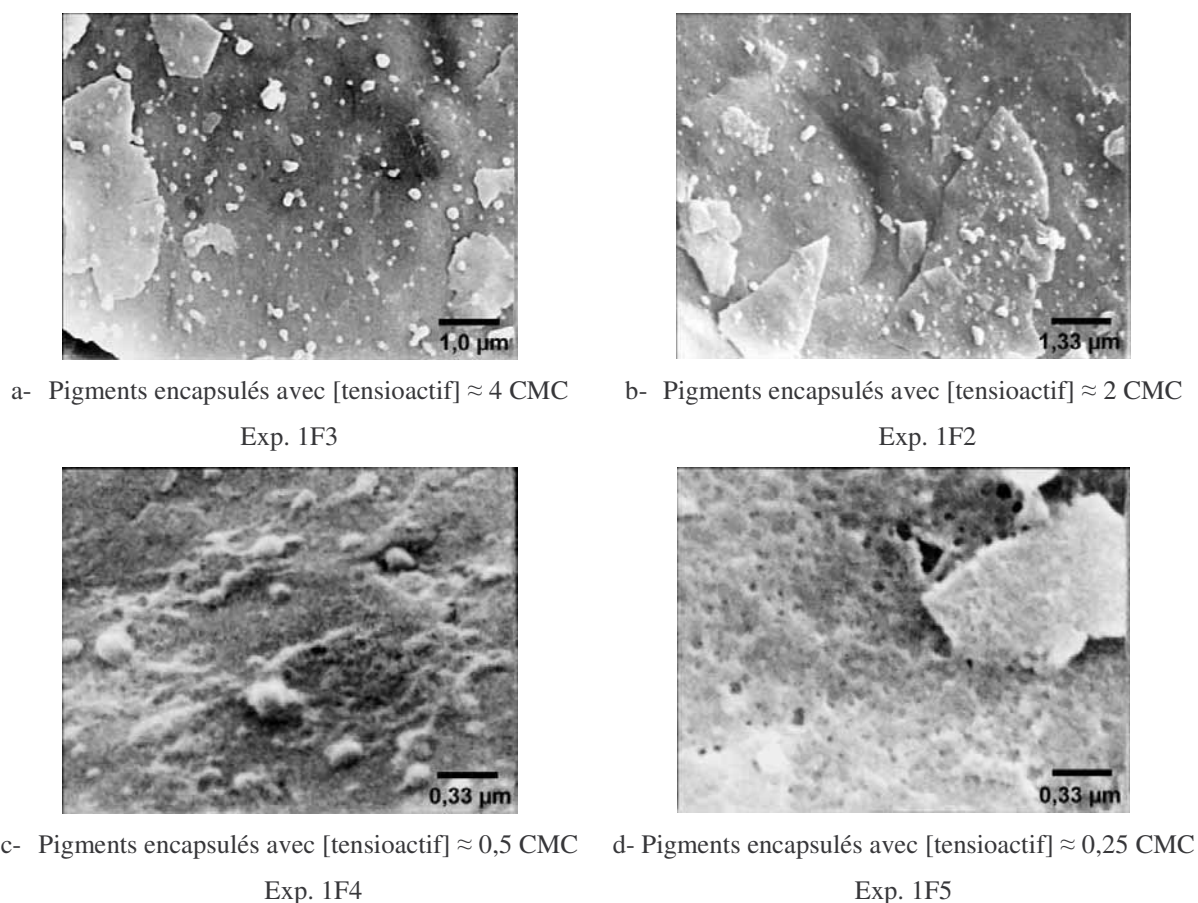
*III.4.a.ii. Influence de la quantité de tensioactif*

Les résultats des expériences de la série 1F sont répertoriés dans le tableau III-3 :

<b>Expérience</b>	<b>Tensioactif (g)</b>	<b>Latex non encapsulant (g)</b>	<b>Polymère encapsulant (g)</b>	<b>Rendement (%)</b>
1F5	0,28 (~1/4 CMC)	3,8	4,7	85
1F4	0,6 (~1/2 CMC)	3,8	2,6	64
1F1	1,1 (~CMC)	3,8	3,9	77
1F2	2,3 (~2 CMC)	3,9	4,8	87
1F3	4,6 (~4 CMC)	3,9	3,8	77

**Tableau III-20 : Résultats des expériences 1F visant à mettre en évidence l'influence de la quantité de tensioactif sur l'encapsulation**

La première tendance qui apparaît clairement au vu de ces résultats est que la quantité de polymère non-encapsulant est constante, quelle que soit la quantité de tensioactif utilisée. Ce phénomène semble d'autant plus étrange que pour les fortes quantités de tensioactif (1F2 et 1F3), la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, ce qui devrait augmenter de façon significative le nombre de particules de latex non-encapsulant. Il semblerait donc que la mise en œuvre de grandes quantités de tensioactif facilite l'encapsulation. Cette conclusion est en contradiction avec ce qui est couramment décrit dans la littérature. En effet, il est admis que pour des concentrations en tensioactif supérieures à la CMC, la formation de micelles défavorise l'entrée des radicaux au sein des bicouches formées à la surface des charges inorganiques au profit de leur entrée au sein des micelles, celle-ci développant une surface plus importante. Cette « incohérence » au niveau de la quantité de polymère encapsulant est renforcée par les clichés MEB suivants :



**Figure III-22 : Clichés de MEB réalisés sur des échantillons élaborés lors de la série 1F permettant de mettre en évidence le rôle de la quantité de tensioactif sur la « qualité » de l'encapsulation**

Sur les clichés de MEB, il apparaît clairement que la surface des pigments encapsulés en présence de faibles quantités de tensioactif est recouverte de façon plus homogène par du polymère (*cf.* figure III-10). La surface des échantillons 1F4 et 1F5 semble recouverte par une coque relativement dense et homogène, alors que les échantillons 1F2 et 1F3 indiquent la présence de particules polymères de type latex adsorbées ou greffées à la surface. Cependant, il apparaît sur certains clichés de MEB que des paillettes d'aluminium sont parfois emprisonnées dans un agrégat de particules de latex non-encapsulant (*cf.* figure III-11). Celles-ci n'ont pas été éliminées lors du lavage sur verre fritté et elles faussent très vraisemblablement les proportions de latex non-encapsulant et de polymère encapsulant mentionnées au tableau III-3.

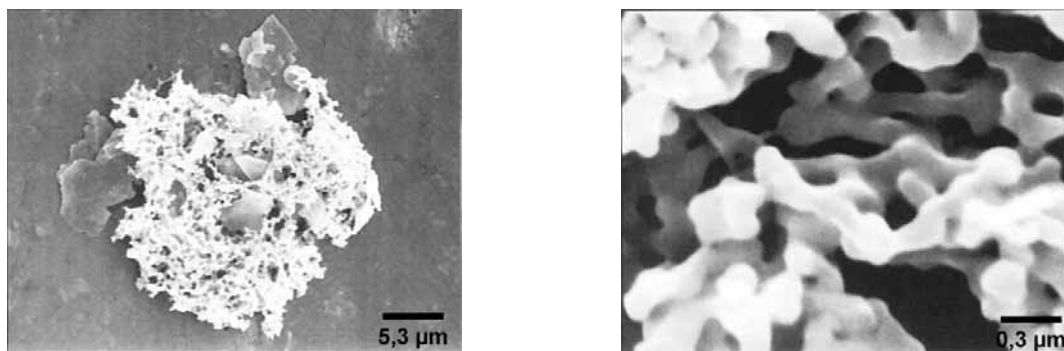


Figure III-23 : Clichés de MEB présentant des agrégats de particules de polymère non-encapsulant piégeant des paillettes d'aluminium (Exp. 1F3)

#### III.4.a.iii. Influence de la vitesse d'addition du monomère

Les résultats des expériences de la série 2F sont répertoriés dans le tableau III-4.

Expérience	Débit monomère (mL.h <sup>-1</sup> )	Latex non encapsulant (g)	Polymère encapsulant (g)	Rendement (%)
2F4	0,5	2	2,7	47
1F1	2	3,8	3,9	77
2F3	3	3,9	5,6	95
2F2	5	4	3,5	75
2F1	10	4	3,3	73

Tableau III-21 : Résultats des expériences 2F visant à mettre en évidence l'influence de la vitesse d'addition du monomère sur l'encapsulation

La première remarque concerne le très faible rendement de polymérisation obtenu pour la vitesse d'addition du monomère la plus faible. Il est probable qu'au bout des 20 heures que dure l'addition du monomère, la concentration en centres actifs soit devenue trop faible. Le monomère se retrouve donc en excès et en fin de polymérisation, il est éliminé avant d'avoir réagi, lors des étapes de lavage. Pour de plus forts débits en monomère, il semble que les temps de réaction soient suffisamment courts pour obtenir des rendements de polymérisation corrects. Le fait de ne pas atteindre une conversion totale est souvent imputable dans ce type de polymérisation à l'étanchéité imparfaite du réacteur et à la tension de vapeur du monomère, élevée à la température de polymérisation.

Concernant la quantité de latex non-encapsulant, les valeurs trouvées (sous réserve de la pertinence de la méthode de détermination, cf. § III.4.a.ii) sont équivalentes à celles de la première série et ce quelle que soit la vitesse d'addition du monomère (excepté l'expérience 2F4). Ceci semble indiquer que la vitesse d'addition aurait peu d'influence sur ce paramètre, et que la formation de latex non-encapsulant serait un phénomène très rapide devant

l'encapsulation. Ainsi l'adsorption de monomère à l'intérieur de la bicouche serait un phénomène beaucoup plus lent que la nucléation homogène. De plus, il faut noter que le monomère est mis en contact avec les pigments alors que la décomposition de l'amorceur est déjà entamée (après ~15' d'agitation du milieu réactionnel à 55°C), ce qui peut favoriser l'amorçage de la polymérisation eu sein de la phase aqueuse et défavoriser la migration du monomère vers la bicouche.

*III.4.a.iv. Influence de la quantité d'amorceur*

Les résultats des expériences de la série 3F sont répertoriés dans le tableau III-5.

<b>Expérience</b>	<b>Amorceur (mg)</b>	<b>Latex non encapsulant (g)</b>	<b>Polymère encapsulant (g)</b>	<b>Rendement (%)</b>
3F1	98	2,2	2,7	49
3F2	255	3,7	5,1	88
1F1	375	3,8	3,9	77
3F4	752	4,5	4,9	87
3F5	1550	6,1	4,1	88

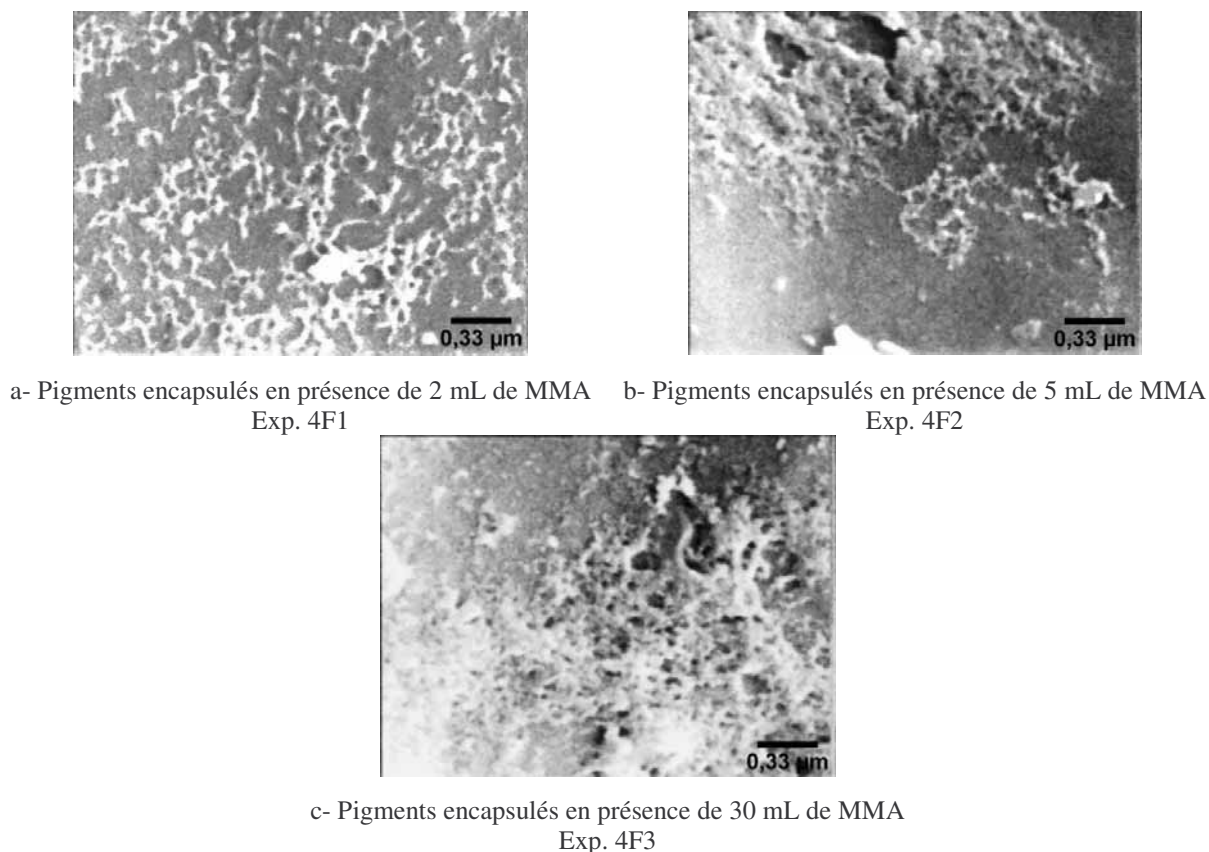
**Tableau III-22 : Résultats des expériences 3F visant à mettre en évidence l'influence de la quantité d'amorceur sur l'encapsulation**

Les causes du faible rendement de polymérisation obtenu pour l'expérience 3F1 (pour laquelle la concentration en amorceur est minimale) sont vraisemblablement les mêmes que celles avancées pour les faibles vitesses d'addition du monomère (*cf.* § III.4.a.iii).

Il semble que la masse de latex non-encapsulant augmente avec la quantité d'amorceur mise en œuvre. Si l'on considère que la formation de latex non-encapsulant est un phénomène dû à la nucléation homogène d'oligoradicaux formés par réaction d'un amorceur sur des unités monomères, alors il est normal que l'introduction d'une plus grande quantité d'amorceur entraîne la formation d'un plus grand nombre d'espèces actives donnant naissance à un plus grand nombre de particules de latex non-encapsulant.

*III.4.a.v. Influence de la quantité de monomère*

Les résultats des expériences de la série 4F n'ont été caractérisés que d'un point de vue qualitatif à partir de clichés de MEB. Ceux-ci mettent en évidence une couverture des pigments aluminium plus dense et plus importante lorsque la quantité de monomère mise en jeu augmente. Il semble donc que la quantité de monomère joue un rôle sur la qualité de la couverture des pigments ; il reste cependant à démontrer que cette couverture *a priori* plus homogène permet une meilleure protection des pigments aluminium contre la corrosion.



**Figure III-24 : Clichés de MEB réalisés sur des échantillons élaborés lors de la série 4F permettant de mettre en évidence le rôle de la quantité de monomère sur la « qualité » de l'encapsulation**

Il faut noter que l'encapsulation 4F4 n'a pu être menée à son terme car après un certain temps de réaction, la quantité de monomère et de latex dans le milieu était si grande, que les molécules de tensioactif se sont désorbées des pigments aluminium pour stabiliser les gouttelettes de monomères et les particules de latex. Les pigments aluminium ainsi déstabilisés ont été « éjectés » du milieu réactionnel et sont venus se coller contre les parois du réacteur. Il est probable que malgré la forte quantité d'amorceur introduite lors de cette encapsulation (1687,5 mg), le temps nécessaire à l'écoulement des 45 mL de monomère (22h30') soit trop long pour permettre d'assurer la présence d'amorceur non dissocié en fin de réaction. Ce phénomène peut être assimilé à celui de l'expérience 2F4 pour laquelle le débit de monomère était très faible.

#### **III.4.b. Conclusions**

Cette campagne d'expériences a permis de mettre en avant quelques tendances concernant l'encapsulation de pigments aluminium dans une coque de PMMA. Il semble que l'encapsulation soit d'autant plus efficace que les quantités de tensioactif utilisées sont faibles. De même, l'utilisation de grandes quantités de monomère semble pouvoir favoriser l'encapsulation, il est néanmoins nécessaire d'adapter les débits d'addition du monomère afin de diminuer les temps de polymérisation. Les mesures de masses molaires semblent indiquer

que deux populations de polymère coexistent. L'une, fournissant de fortes masses molaires, serait caractéristique de la polymérisation à la surface des pigments, alors que l'autre, fournissant des masses molaires plus faibles et des indices de polymolécularité proches de 2, correspondrait aux valeurs typiquement observées à la fin d'une polymérisation en émulsion classique.

Avant de poursuivre les expériences, il nous a semblé opportun de mieux comprendre pourquoi une certaine quantité de latex se retrouvait sous une forme agrégée au contact des pigments aluminium faussant ainsi les proportions de latex non-encapsulant et de polymère encapsulant. La raison est apparue comme étant directement liée au protocole expérimental : après ajout du monomère, la température du milieu réactionnel est systématiquement portée à 90°C afin de tendre vers une conversion totale. Cette température est proche de la température de transition vitreuse du PMMA ( $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ ) qui, à plus forte raison doit être inférieure à cette valeur dans les particules de latex partiellement chargées en monomère (phénomène de plastification) et dont les macromolécules sont de faibles masses. Ainsi, il est probable que les particules de latex soient collantes et peu rigides à ce stade de l'encapsulation. En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est vidangé dans de l'éthanol froid qui déstabilise l'émulsion, provoquant ainsi l'agrégation des particules de polymère qui collapent de manière irréversible.

Cette hypothèse a pu être vérifiée en ne vidangeant le milieu réactionnel dans de l'éthanol qu'après refroidissement du milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante. L'observation en MEB des pigments encapsulés ne laisse alors apparaître qu'une très faible quantité de latex non-encapsulant. Il faut aussi noter que les pigments montrent alors une moins bonne couverture par le polymère, ce qui pourrait indiquer que l'hétérocoagulation de particules collantes de latex à la surface des pigments aluminium participe à l'encapsulation. Ces problèmes d'homocoagulation ont été atténués, par vidange du milieu réactionnel dans de l'eau (déstabilisation moins importante qu'avec l'éthanol), lors de la série d'expériences réalisée selon le plan d'expériences, afin d'obtenir des résultats aussi fiables que possible.

### **III.5. TROISIEME SERIE D'ENCAPSULATIONS – PLAN D'EXPERIENCES**

#### **III.5.a. Remarques sur le protocole opératoire**

##### *III.5.a.i. Mise au point d'un protocole d'encapsulation*

Les résultats obtenus au cours des deux précédentes séries d'encapsulations ont permis de mettre au point un protocole expérimental relativement fiable. Ce protocole doit favoriser



l'obtention de résultats significatifs et reproductibles, surtout au niveau des rendements d'encapsulation :

#### ***Encapsulation***

*700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (525 tr.min<sup>-1</sup>) et sous bullage d'argon. 500 mL exactement (fiOLE jaugée) sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour l'encapsulation. Les paillettes, le tensioactif (SDS), l'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol) et la moitié de l'amorceur (persulfate de potassium) sont agités pendant ~10' dans ~100 mL d'eau désaérée. Lorsque la température du réacteur a atteint la température de travail, le mélange est versé dans le réacteur sous agitation à la vitesse d'agitation de travail. Le bécher contenant le mélange est rincé par ~200 mL d'eau préalablement dégazée. Pendant la stabilisation du système (~10'), la seconde moitié de l'amorceur est dissoute dans ~100 mL d'eau préalablement dégazée. L'ajout de l'amorceur (rincage du bécher par les derniers ~100 mL d'eau dégazée) et l'addition du monomère à l'aide du pousse-seringue marquent le début de la réaction d'encapsulation. 10' après la fin de l'addition du monomère, la température du système est portée à 90°C pendant 1 h. Le réacteur est vidangé dans 1 L d'eau déminéralisée. Après refroidissement, le milieu réactionnel est lavé sur verre fritté par 500 mL d'eau déminéralisée, séché à l'ambiante sur fritté puis à l'étuve à ~40°C.*

Il est important de noter que l'amorceur de polymérisation n'est pas introduit en une seule fois lors de ces encapsulations. En effet, comme cela est décrit plus loin dans ce manuscrit, l'amorceur semble avoir un effet non négligeable sur la stabilité des pigments au cours de la polymérisation (*cf.* § VI). Aussi, a t'il été décidé d'ajouter une partie de l'amorceur lors de l'introduction des pigments dans le milieu réactionnel, la seconde moitié n'étant ajoutée qu'une fois le système stabilisé afin de réellement commencer la polymérisation. On peut considérer de façon schématique que le premier ajout permet de favoriser la protection des pigments, alors que le second a un rôle effectif d'amorçage. Il est cependant impossible de dissocier les deux actions ni de dire dans quelle mesure une quantité donnée d'amorceur joue un rôle d'amorçage ou de protection.

Il faut aussi noter que la mise en œuvre d'un milieu réactionnel tamponné à pH 6 a été abandonnée. En effet, la possibilité de réaliser les encapsulations dans de l'eau déminéralisée (pH ~5,6), sans dégradation notable des propriétés esthétiques des pigments, permet d'éviter l'utilisation d'une solution tamponnée. Il est probable que l'introduction d'espèces ioniques, permettant d'assurer la fonction de tampon, ait une influence non négligeable sur les paramètres d'encapsulation. En s'affranchissant de la mise en œuvre de ces espèces, le système d'encapsulation, qui est relativement complexe du fait du grand nombre de paramètres susceptibles d'influencer les expériences, s'en trouve simplifié.

#### *III.5.a.ii. Remarques concernant les rendements d'encapsulation*

Les rendements d'encapsulation ont été calculés comme indiqué précédemment (*cf.* § III.4). L'approximation selon laquelle la quantité de poudre obtenue après séchage est constituée du polymère encapsulant, de l'amorceur et de la totalité des pigments aluminium a

pu être confirmée par un dosage chimique de l'aluminium sur certains pigments encapsulés. Ce dosage se fait par évaluation de la quantité d'ions zinc à ajouter à une solution d'ions aluminium complexés par un excès d'EDTA.

#### *Titration de l'aluminium*

~350 mg de pigments encapsulés à titrer sont dissous à chaud dans ~20 mL d'acide chlorhydrique (CARLO ERBA 37%). Après évaporation complète de l'acide, le solide obtenu est repris à l'eau déminéralisée (~30 mL) et à l'acide chlorhydrique (~10 mL). Après chauffage, il y a normalement dissolution complète de l'aluminium. Le polymère, insoluble, doit être éliminé par filtration de la solution à titrer. Le volume de la solution est ramené à 100 mL précisément par ajout d'eau déminéralisée. 10 mL exactement de la solution d'aluminium sont introduits dans un bécher et 20 mL exactement d'une solution d'EDTA (ALDRICH 0,097 M) de titre connu sont additionnés à la solution. Après acidification du milieu par addition de 1 mL d'une solution de HCl 2N, la solution est portée à ébullition, puis maintenue au bain-marie pendant 10'. Le pH de la solution est alors ramené à une valeur comprise entre 5 et 6 par ajout d'acétate de sodium. Après l'ajout de l'indicateur coloré (trituration d'orangé de xylénol), le titrage est effectué par addition d'une solution de sulfate de zinc de titre connu. Le virage est marqué par un virage net de la solution, du jaune (indicateur coloré complexé par l'EDTA en excès) au rose (indicateur coloré libre). A l'équivalence on a  $[Al^{3+}] = \frac{V_{EDTA} \times [EDTA] - V_{\text{équivalence}} \times [Zn^{2+}]}{V_{\text{solution}}}$ . La masse d'aluminium contenue dans l'échantillon vaut donc  $m_{\text{aluminium}} = [Al^{3+}] \times 100 \times M_{\text{aluminium}}$  (en mg).

Ainsi un échantillon constitué par 7,975 g de poudre (aluminium ~5 g, amorceur ~0,375 g et polymère ~2,6 g) est constitué à 62,7 % d'aluminium. Ce même échantillon caractérisé par dosage à l'EDTA donne les valeurs suivantes :

Prise d'essai : 254,7 mg ;  $V_{\text{équivalence}}$  : 11,85 et 11,5 mL ;  $[Zn^{2+}]$  : 0,09852 M ;  $m_{\text{aluminium}}$  : 213,08 mg soit 60,1 %.

Ce résultat tend à prouver que la masse de polymère encapsulant peut être obtenue par différence de la masse totale des pigments moins la masse d'aluminium et d'amorceur introduits en début de réaction.

#### *III.5.a.iii. Remarques concernant les tests de gassing*

La configuration du système de *gassing* (6 échantillons par série de mesures) ne permet pas de caractériser en une seule fois l'ensemble des pigments (13 lots) produits lors des expériences constituant le plan d'expériences. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre une référence interne, dont le comportement théoriquement identique d'une série à l'autre, devrait permettre de valider l'ensemble des tests. Les 6 échantillons caractérisés lors d'un test de *gassing* sont donc :

- un « blanc », ne contenant que le milieu de corrosion (pas de pigments), dont le volume d'eau déplacée ne résulte pas du dégagement d'hydrogène produit lors de la corrosion, mais plutôt de facteurs extérieurs (pression atmosphérique, température...),
- une référence interne, constituée de pigments stabilisés pour les formulations aqueuses issus d'un lot unique (WXA, grade produit par TOYAL EUROPE, issus d'un

traitement par phosphatation), dont le comportement d'une série de *gassing* à l'autre devrait permettre de vérifier la reproductibilité des conditions expérimentales de *gassing*,

- quatre échantillons à caractériser, correspondant à 4 expériences d'encapsulation distinctes.

De plus, afin que les résultats obtenus lors des tests de *gassing* soient cohérents entre eux, les courbes n'ont pas été établies à partir des quantités de poudre introduite, mais à partir de la masse d'aluminium réellement mise en jeu (*cf.* § III.5.a.ii pour la détermination de cette masse). Il faut donc corriger les masses utilisées par le rendement d'encapsulation, car seul l'aluminium est susceptible de se corroder.

La réponse obtenue au cours des tests de *gassing* est généralement exprimée en mL d'hydrogène produit, il s'agit en fait de la quantité d'eau déplacée lors du test, au bout d'un temps donné (1 semaine). Cependant, des pigments dont la stabilité est faible vont produire de très grandes quantités d'hydrogène en un laps de temps très court, (24-48 h) provoquant une fin prématurée du test, la quantité d'eau présente dans la tête de dégazage étant limitée (30-35 mL). Cette réponse est suffisante dans le cadre d'une caractérisation qualitative d'un traitement, car elle permet de valider l'inefficacité du traitement mis en œuvre. Cependant elle ne permet pas d'indiquer une réponse quantitative (numérique), qui puisse être utilisée comme réponse dans le cadre d'un plan d'expériences. Aussi a-t-il été nécessaire de mettre en place un système de notation arbitraire permettant d'attribuer une note à chaque courbe de *gassing*, traduisant le comportement en corrosion des pigments testés et pouvant être traitée numériquement lors des calculs menés sur les plans d'expériences (*cf.* § III.6).

### **III.5.b. Introduction aux plans d'expériences<sup>22</sup>**

La méthodologie des plans d'expériences concerne la mise au point de procédés, l'optimisation de productions ou la recherche d'une meilleure compréhension des phénomènes et elle s'applique aussi à l'amélioration de la qualité. C'est pourquoi elle connaît à l'heure actuelle un développement important et est mise en œuvre au sein des grandes entreprises dans des domaines divers (mécanique, électronique, agroalimentaire, agronomie, chimie, pharmacie ...).

L'analyse de l'expression « plan d'expériences » permet d'en définir le principe. Le terme « expérience » décrit une action volontaire appliquée à un objet en vue d'étudier sa réponse aux sollicitations. Le terme « plan », qui décrit l'attitude naturelle consistant à organiser de manière intuitive les expériences réalisées durant une expérimentation, sous-entend la mise en œuvre du meilleur plan possible. En effet, la méthodologie des plans d'expériences s'appuie

sur des études statistiques et mathématiques permettant d'obtenir la meilleure précision sur les résultats tout en réalisant le moins d'expériences possibles, et ce afin de mieux maîtriser le phénomène étudié. La technique des plans d'expériences a été utilisée pour la première fois dans les années 1930, mais les études théoriques n'ont été développées que plus tard à partir de 1945. L'utilisation effective de ces plans n'a réellement débuté qu'à partir des années 1960, au Japon, avec les études de TAGUCHI. Elle s'est ensuite développée aux Etats-Unis à partir des années 1980, puis plus tard en Europe.

Il n'est pas possible, dans ce manuscrit, d'entrer dans les détails mathématiques et statistiques permettant de démontrer la supériorité d'un plan d'expériences « réfléchi » sur un plan d'expériences « intuitif ». Cependant il faut noter qu'un « bon plan » utilise pleinement les possibilités expérimentales de l'appareillage et fait varier simultanément tous les facteurs concernés. Pour mener à bien un plan d'expériences, il est nécessaire dans un premier temps de choisir les réponses, *i.e.* les grandeurs dont l'évolution sera mesurée au cours de l'expérimentation. Le choix de ces réponses devra être pertinent par rapport au cas d'étude afin de répondre au mieux aux questions posées. Il faudra, de plus, s'assurer de la possibilité de mesurer ou d'évaluer ces réponses, et en estimer la précision. Une fois les réponses définies, les paramètres qui peuvent avoir une influence sur les réponses doivent être inventoriés. Le succès du plan d'expérience dépend de la qualité de cet inventaire ; aussi cette étape doit-elle être réalisée avec soin. Parmi ces paramètres, certains sont contrôlables et d'autres non pour des raisons techniques, économiques ou autres. Il s'agit ensuite de choisir un certain nombre de paramètres contrôlables, dont l'effet sera étudié sur la réponse. Le choix des limites de variation des paramètres permet de définir le domaine expérimental. Chaque paramètre doit pouvoir être décrit par deux niveaux  $-1$  et  $+1$ , dont la valeur dépend du paramètre étudié (un paramètre de température peut varier entre  $50^{\circ}\text{C}$  (niveau  $-1$ ) et  $90^{\circ}\text{C}$  (niveau  $+1$ )). Il est ensuite nécessaire de s'assurer de la faisabilité des expériences dans l'ensemble du domaine expérimental, pour ce faire quelques expériences préalables sont parfois nécessaires.

### **III.5.c. Premier plan d'expériences**

#### *III.5.c.i. Considérations théoriques*

Le premier plan d'expériences mis en œuvre avait pour but de déterminer quels étaient les paramètres ayant le plus d'influence sur l'encapsulation en terme de rendement d'encapsulation et de protection contre la corrosion. Le nombre de paramètres impliqués dans les réactions d'encapsulation étant très grand, seuls les paramètres susceptibles d'avoir une

réelle influence ont été retenus. Ainsi, 7 paramètres pertinents (facteurs) ont été retenus et leur influence (effet) a été étudiée à l'aide de 8 expériences. Si on fait l'hypothèse que les interactions entre facteurs sont nulles, alors 8 expériences suffisent à déterminer l'effet de 7 facteurs. Cependant, rien ne permet de dire que cette hypothèse soit vraie, aussi le faible nombre d'expériences ne permet pas de décrire sans ambiguïté l'effet de chaque facteur. C'est pourquoi les coefficients calculés pour chaque facteur tiendront compte des aliases, *i.e.* de la contribution des interactions confondues avec celui-ci. Un des intérêts majeurs des plans factoriels, utilisés dans le cadre des plans d'expériences, est qu'il est possible de prévoir les résultats qui seront perturbés par quelles interactions, comme le montre la matrice des effets (*cf.* tableau III-6).

N° Essai	I <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2	3	4 1.2 <sup>c</sup>	5 1.3	6 2.3	7 1.2.3
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

a : I permet de calculer la réponse moyenne du système

b : le chiffre indique le rang du facteur étudié

c : le chiffre en italique indique la nature de l'interaction

**Tableau III-23 : Matrice des effets du plan 2<sup>7-4</sup> mis en œuvre pour l'étude des effets de 7 facteurs par 8 expériences**

Les 7 facteurs étudiés à l'aide du plan d'expériences ainsi que leurs bornes d'étude sont décrits dans le tableau III-7.

Paramètre	Rang	Borne Inférieure	Borne Centrale	Borne Supérieure
Quantité de monomère (mL)	1	2,5	6,25	10
Quantité d'amorceur (mg)	2	375	937,5	1500
Quantité de tensioactif (mg)	3	250	625,5	1000
Quantité d'agent mouillant (g)	4	2	5	8
Vitesse d'addition du monomère (mL.h <sup>-1</sup> )	5	2,5	6,25	10
Température de réaction (°C)	6	50	65	80
Vitesse d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	7	350	525	700

**Tableau III-24 : Facteurs étudiés par le plan d'expériences 2<sup>7-4</sup> et les valeurs de leurs bornes en unités naturelles**

Le plan d'expériences mis en œuvre étant un plan 2<sup>7-4</sup>, le système possède donc 2<sup>4</sup>-1 = 15 générateurs d'alias dont 4 sont indépendants. Les identités de colonnes étant 4≡1.2, 5≡1.3, 6≡2.3 et 7≡1.2.3 on a les 4 générateurs indépendants suivants : 1.2.4, 1.3.5, 2.3.6 et 1.2.3.7 ; qui, par multiplication entre eux selon toutes les combinaisons possibles, donnent les 11 générateurs dépendants suivants : 2.3.4.5, 1.3.4.6, 3.4.7, 1.2.5.6, 2.5.7, 1.6.7, 4.5.6, 1.4.5.7, 2.4.6.7, 3.5.6.7 et 1.2.3.4.5.6.7. Ils sont utilisés pour définir les interactions confondues, *i.e.* aliasées, avec les effets principaux (*cf.* tableau III-8). Les générateurs à 4 termes (indiqués en italique) mettent en jeu des interactions d'ordre élevé qui sont en général négligées, car elles sont sans interprétation physique.

Effet principal		Effets d'interaction					
1	monomère	2*4	amorceur*alcool	3*5	tensioactif*débit	6*7	T°*agitation
2	amorceur	1*4	monomère*alcool	3*6	tensioactif*T°	5*7	débit*agitation
3	tensioactif	1*5	monomère*débit	2*6	amorceur*T°	4*7	alcool*agitation
4	alcool	1*2	monomère*amorceur	3*7	tensioactif*agitation	5*6	débit*T°
5	débit	1*3	monomère*tensioactif	2*7	amorceur*agitation	4*6	alcool*T°
6	T°	1*7	monomère*agitation	2*3	amorceur*tensioactif	4*5	alcool*débit
7	agitation	1*6	monomère*T°	2*5	amorceur*débit	3*4	tensioactif*alcool

**Tableau III-25 : Description des « confusions » entre les effets principaux et les effets d'interactions**

*III.5.c.ii. Mise en œuvre expérimentale*

Le plan d'expérimentation réellement mis en œuvre diffère légèrement du plan théorique décrit plus haut (précision sur les pesées, possibilité de réglage du pousse-seringue...), aussi les expériences effectivement réalisées ainsi que les réponses obtenues sont décrites dans le tableau III-9. Il faut noter que ce tableau présente, en plus des 8 expériences décrites dans la matrice des effets (*cf.* tableau III-6), 5 expériences situées au centre du domaine expérimental qui permettent de « tester » statistiquement le plan d'expériences en s'assurant de la reproductibilité des expériences, en vérifiant l'absence de dérive et en autorisant le calcul de la variance expérimentale qui est considérée comme étant identique dans tout le domaine expérimental. Ces expériences complémentaires (C) encadrent les expériences requises (E) pour le plan d'expériences (C-E-E-C-E-E-C...) afin de suivre une éventuelle dérive tout au long de la campagne d'expérimentation. De plus, l'ordre d'exécution des expériences requises (E) est tiré au hasard (randomisation) afin que les petites variations, dues à des facteurs non contrôlés qui modifient légèrement les réponses, n'introduisent pas des erreurs systématiques (biais).

Les coefficients permettant de quantifier l'effet de chaque facteur, consignés dans le tableau III-9, ont été calculés à l'aide du logiciel Modde (version 5.0 UMETRICS AB).

Nom	Ordre	Monomère (mL)	Amorceur (mg)	Tensioactif (mg)	Alcool (g)	Débit (ml.h <sup>-1</sup> )	T° (°C)	Agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Rendement (%)	Gassing
101	5	2,5	375,6	251,1	8,00	10	80	350	93,0	7
102	9	10	374,9	256,3	2,01	2,5	80	700	40,0	8
103	11	2,5	1500,2	254,1	2,00	10	50	700	84,5	5
104	8	10	1509,8	254,7	8,00	2,5	50	350	87,0	10
105	2	2,5	376,5	1003,5	8,38	2,5	50	700	77,8	0
106	12	10	376,0	999,9	2,01	10	50	350	43,4	0
107	6	2,5	1500,5	1000,4	2,00	2,5	80	350	96,1	6
108	3	10	1499,5	1001,3	8,00	10	80	700	89,2	10
109	1	6,25	935,3	626,7	5,00	6,2	65	525	70,0	7
110	4	6,25	936,5	627,1	5,00	6,2	65	525	79,9	8
111	7	6,25	938,1	628,5	5,01	6,3	65	525	70,8	5
112	10	6,25	936,6	628,0	5,00	6,2	65	525	68,7	5
113	13	6,25	937,1	626,0	5,01	6,3	65	525	78,1	5

Tableau III-26 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre lors du premier plan d'expériences et réponses obtenues

Rendement Coefficient		Gassing Coefficient	
Constante	75,14	Constante	5,84
Monomère	-11,34	Monomère	1,26
Amorceur	12,98	Amorceur	2,01
Tensioactif	0,11	Tensioactif	-1,77
Alcool	10,21	Alcool	0,98
Débit	1,35	Débit	-0,24
T°	3,40	T°	2,02
Agitation	-3,63	Agitation	-5,3.10 <sup>-3</sup>

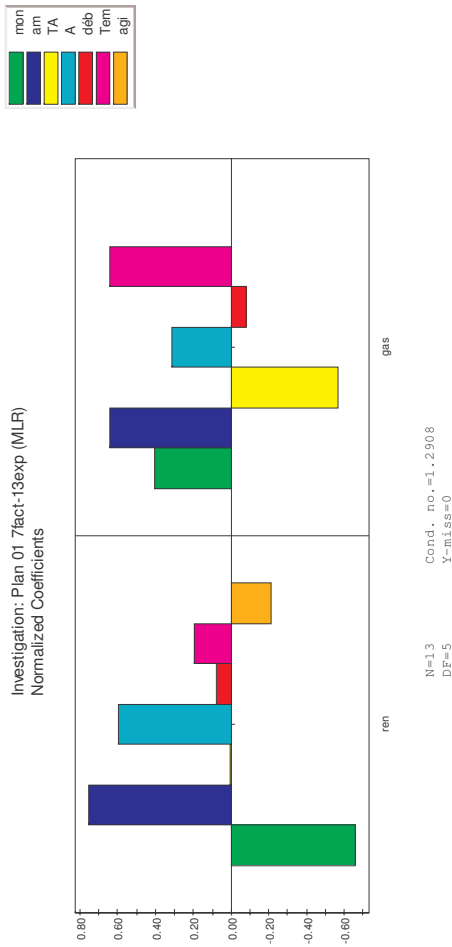


Tableau III-27 : Coefficients et leur représentation graphique, calculés à partir des résultats obtenus lors du premier plan d'expériences



### III.5.c.iii. Résultats et discussion

Les réponses obtenues pour les expériences complémentaires ont permis de montrer qu'il n'y avait pas de dérive systématique dans le temps. Il faut noter qu'en terme de *gassing* les réponses obtenues présentent une bonne reproductibilité. La variance expérimentale, ainsi que l'intervalle de confiance, ont pu être calculés pour le rendement et le *gassing* à partir des réponses obtenues pour ces 5 expériences complémentaires.

Pour le rendement, la variance expérimentale est estimée à 5,11 ce qui donne un intervalle de confiance de 5,03 pour une probabilité de 0,975. Aussi, seuls les facteurs quantité de monomère, quantité de tensioactif et quantité d'alcool sont significativement différents de 0 et semblent donc avoir un effet non-négligeable sur le rendement.

De même pour le *gassing*, la variance expérimentale est estimée à 1,32 ce qui donne un intervalle de confiance de 1,30 pour une probabilité de 0,975. D'un point de vue strictement statistique, seuls les facteurs *quantité d'amorceur*, *quantité de tensioactif* et *température* sont significatifs. On peut cependant considérer que l'intervalle de confiance est surestimé de par la méthode d'attribution des notes. Aussi a-t-il été légitime de considérer que le facteur quantité de monomère est lui aussi significatif.

La première conclusion que l'on peut tirer de ce premier plan d'expériences est la pertinence des facteurs choisis. En effet, les facteurs sélectionnés ont des effets de grande amplitude pouvant atteindre jusqu'à 17% de la constante dans le cas du rendement d'encapsulation (facteur quantité d'amorceur) et jusqu'à 35% de la constante dans le cas du *gassing* (facteur température). Comme précédemment, il est probable que le système d'attribution des notes de *gassing*, de façon arbitraire, entraîne une exagération « artificielle » des effets calculés. Il semble cependant difficile de s'affranchir de cette estimation arbitraire du comportement en *gassing*, étant donné l'hétérogénéité des résultats obtenus lors de cette caractérisation.

Le facteur *quantité d'amorceur* a un fort effet positif tant au niveau des rendements que des tests de *gassing*, ce qui signifie que l'augmentation de la quantité d'amorceur favorise l'obtention de pigments possédant un bon comportement en *gassing* et de forts rendements d'encapsulation. Les résultats obtenus lors de la seconde série d'encapsulations (cf. § III.4.a.iv, série 3F) avaient permis de mettre en avant le fait qu'une forte quantité d'amorceur était favorable à l'obtention de bons rendements de polymérisation, mais n'améliorait pas réellement les rendements d'encapsulation. L'important effet positif du facteur quantité

d'amorceur sur les rendements apparaît donc étonnant et peut signifier que les efforts visant à éviter l'hétérocoagulation des particules de latex à la surface des pigments n'ont pas été aussi efficaces que prévu. Cependant, les meilleurs rendements d'encapsulation peuvent aussi être expliqués par le fait que la quasi-totalité de l'amorceur introduit dans le milieu réactionnel est récupérée avec les pigments en fin de réaction (*cf.* § VI).

Il est donc probable que le fort effet positif du facteur *quantité d'amorceur* sur le rendement soit dû à la production d'une plus grande quantité de polymère encapsulant, mais aussi non-encapsulant qu'il est difficile de séparer et qui contribue au rendement d'encapsulation, associé au recouvrement de la quasi-totalité de l'amorceur introduit.

Concernant l'effet positif sur le comportement en *gassing*, il est possible que de bons rendements d'encapsulation favorisent une encapsulation homogène des pigments et donc une bonne protection contre la corrosion. Cependant, cette relation directe entre rendement et protection contre la corrosion n'est pas évidente, comme l'indiquent les résultats contradictoires concernant le facteur quantité de monomère. Bien que l'augmentation de la quantité de monomère défavorise l'obtention de forts rendements d'encapsulation, elle semble favoriser la protection des pigments contre la corrosion. Aussi faut-il chercher une autre cause à l'amélioration de la stabilité des pigments avec l'augmentation de la quantité d'amorceur. Il est probable que l'amorceur joue un rôle non-négligeable sur la stabilité des pigments en présence d'eau, comme cela est décrit plus en détails ultérieurement (*cf.* § VI).

Si le facteur *température* n'a pas d'effet significatif sur les rendements d'encapsulation, son effet est très marqué sur la tenue des pigments lors des tests de *gassing*. La stabilité au *gassing*, accrue par la mise en œuvre de températures d'encapsulation plus élevées, est donc probablement due à une action de la température sur les pigments, plus qu'à une réelle amélioration de l'encapsulation. Bien que le mécanisme de protection des pigments par l'amorceur ne soit pas parfaitement connu, il est probable que la meilleure stabilité, obtenue pour les pigments encapsulés à plus haute température, est due à une amélioration, par décomposition plus rapide de l'amorceur ou par activation des réactions amorceur/pigments, de la réaction entre l'amorceur et la surface des pigments.

Le facteur *quantité de monomère* semble avoir des effets contradictoires. En effet l'augmentation de la quantité de monomère introduit favorise la protection contre la corrosion tout en affaiblissant les rendements d'encapsulation. Les clichés MEB réalisés sur des pigments encapsulés en présence de quantités croissantes de monomère (*cf.* figure III-12) lors

de l'étude 4F indiquaient que la couverture des pigments augmentait avec la quantité de monomère, ce qui pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus lors des tests de *gassing*.

Concernant les plus faibles rendements d'encapsulation, il est probable que l'augmentation de la quantité de monomère, tout en favorisant l'encapsulation, favorise encore plus efficacement la production de polymère non-encapsulant. L'étude sur les masses molaires (*cf.* § III.4.a.i) indique qu'une partie de la polymérisation se déroule à la surface des pigments, d'où l'obtention de masses molaires supérieures à celles obtenues dans le cas du polymère non-encapsulant. Les plus faibles rendements, obtenus en présence d'une plus grande quantité de monomère, pourraient indiquer que cette polymérisation à la surface ne se fait que de façon limitée et ce quelle que soit la quantité de monomère mise en jeu. Le reste du monomère polymériserait alors sous la forme de particules de latex pouvant se déposer à la surface des pigments par hétérocoagulation, mais pouvant aussi être éliminées lors des lavages. Si l'on considère que la quantité de monomère polymérisant à la surface reste constante quelle que soit la quantité de monomère introduite, l'introduction de quantités croissantes de monomère favoriserait essentiellement la production de polymère non-encapsulant qui est éliminé lors du lavage, diminuant ainsi les rendements d'encapsulation. Il faut d'ailleurs noter que les clichés MEB semblent indiquer une couverture homogène dans le cas des faibles quantités de monomère (*cf.* figure III-12 (a-)), qui pourrait correspondre au polymère « réellement » encapsulant, alors que les clichés obtenus pour les pigments encapsulés en présence d'une forte quantité de monomère (*cf.* figure III-12 (c-)) montrent une encapsulation où l'hétérocoagulation semble être prédominante.

Le facteur *quantité de tensioactif* ne semble avoir aucune influence sur les rendements d'encapsulation. Ce résultat semble contredire celui établi lors de l'étude 1F (*cf.* § III.4.a.ii) qui indiquait que la mise en œuvre de faibles quantités d'amorceur semblaient favoriser l'encapsulation. Cependant ces études étaient entachées d'erreurs du fait de la mauvaise séparation entre polymère encapsulant et non-encapsulant. Il est tout de même étonnant de constater que ce facteur, qui dirige la présence de micelles, la stabilité du milieu *etc.* n'aie pas une influence plus marquée sur les rendements d'encapsulation.

Son effet très défavorable sur la tenue en corrosion des pigments pourrait s'expliquer par la qualité de l'encapsulation qui diminue lorsque la quantité de tensioactif augmente (*cf.* figure III-10). Ainsi, bien que les rendements ne s'en trouvent pas réellement affectés, il est possible que la mise en œuvre de plus faibles quantités de tensioactifs favorisent l'obtention d'une

couverture plus homogène des pigments et par conséquent une meilleure protection contre les agressions extérieures.

Le facteur *quantité d'alcool* semble avoir une influence avérée sur les rendements d'encapsulation : la mise en œuvre de plus grandes quantités d'alcool favorisent l'obtention de rendements plus importants. Les co-tensioactifs, tels que le 2-méthylpropan-1-ol, sont souvent employés dans les mini-émulsions afin de favoriser la polymérisation au sein des gouttelettes-réservoir en favorisant leur stabilisation. Il a cependant été montré que la présence de polymère au sein de certaines gouttelettes favorisait l'entrée des radicaux par déstabilisation de la « barrière » tensioactif/co-tensioactif<sup>20</sup>. Dans le système d'encapsulation mis en œuvre lors de cette étude, il est possible que les pigments aluminium, présents à l'intérieur des bicouches mixtes acide gras/tensioactif, jouent un rôle similaire à celui tenu par le polymère, et favorisent l'entrée des radicaux au sein de la bicouche. L'augmentation de la quantité d'alcool amplifierait alors ce phénomène, en améliorant la stabilisation des gouttelettes-réservoir, et en favorisant d'autant plus l'entrée des radicaux au sein de la bicouche « déstabilisée » par la présence des pigments aluminium.

Il est possible que l'interaction *quantité de monomère/quantité d'amorceur* (facteurs ayant l'influence la plus importante sur le rendement), qui est aliasée avec l'effet du facteur *quantité d'alcool*, soit non négligeable et « fausse » le résultat calculé pour ce facteur.

Les autres facteurs n'étant pas significatifs, il est difficile de se prononcer sur leurs effets respectifs.

#### III.5.c.iv. Conclusion

Les résultats obtenus lors de ce premier plan d'expériences sont intéressants, car ils apportent des éléments permettant de caractériser le système et de mieux l'appréhender. Cependant les intervalles de confiance ne sont pas suffisamment étroits pour que l'ensemble des effets calculés soient significatifs. Aussi n'est-il pas possible d'établir de modèle polynomial décrivant, mais surtout prévoyant, les réponses du système. Certains facteurs dont l'effet est très important peuvent être associés à des phénomènes physiques ou chimiques, mais il faut cependant rester prudent sur les interprétations de ces effets qui sont aliasés et qui tiennent donc compte d'interactions pouvant avoir une influence non négligeable. C'est pourquoi il est nécessaire d'explorer de façon plus complète ce plan d'expériences, afin de

s'affranchir des interactions et de mettre en avant les effets propres à chaque facteur. C'est pourquoi la mise en place d'un nouveau plan d'expériences, portant sur 4 facteurs et mettant en jeu 8 expériences (plan  $2^{4-1}$ ), devrait permettre de déterminer les effets des facteurs les plus influents.

### **III.5.d. Second plan d'expériences**

#### *III.5.d.i. Choix des facteurs*

Le premier plan d'expériences a permis de mettre en évidence l'effet significatif de 4 facteurs, or, faute de temps, il n'est pas possible d'étudier, à l'aide de ce nouveau plan, les effets désaliés de chacun des facteurs. Il serait en effet nécessaire de mettre en place un plan de type  $2^4$  impliquant la mise en œuvre de 16 expériences. C'est pourquoi un plan d'expériences de type  $2^{4-1}$  portant sur les facteurs quantité de monomère, quantité d'amorceur, quantité de tensioactif et quantité d'alcool a été mis en place.

Le débit de monomère, n'ayant pas d'effet significatif sur aucune des deux réponses, a été placé à sa borne haute afin de diminuer les temps de réaction. L'agitation, qui semble avoir un effet légèrement négatif sur les rendements (éventuellement en favorisant l'évaporation du monomère) a été portée à sa valeur basse, ce qui rend la mise en œuvre expérimentale plus aisée (réacteur plus stable). Une erreur, lors de l'attribution des notes de *gassing*, avait minimisé très fortement l'influence de la température sur la réponse de *gassing*, aussi le facteur température n'était-il pas apparu comme un paramètre important. C'est pourquoi il n'a pas été pris en compte lors du second plan d'expériences et a été fixé à sa valeur médiane. Les différentes valeurs prises par les facteurs sont décrites dans le tableau III-11.

<b>Paramètre</b>	<b>Rang</b>	<b>Borne Inférieure</b>	<b>Borne Centrale</b>	<b>Borne Supérieure</b>
Quantité de monomère (mL)	1	2,5	6,25	10
Quantité d'amorceur (mg)	2	375	937,5	1500
Quantité de tensioactif (mg)	3	250	625,5	1000
Quantité d'agent mouillant (g)	4	2	5	8
Vitesse d'addition du monomère (mL.h <sup>-1</sup> )	-		10	
Température de réaction (°C)	-		65	
Vitesse d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	-		350	

**Tableau III-28 : Facteurs étudiés par le plan d'expériences  $2^{4-1}$  et les valeurs de leurs bornes en unités naturelles**

*III.5.d.ii. Considérations théoriques*

Le plan d'expériences mis en œuvre étant un plan  $2^{4-1}$ , le système possède donc  $2^1 - 1 = 1$  générateur d'aliases. L'identité des colonnes étant  $4 \equiv 1.2.3$  (cf. tableau III-12), on a le générateur suivant : 1.2.3.4. Les interactions d'ordre élevé sont en général négligées, car elles sont sans interprétation physique, aussi les effets calculés à l'aide de ce nouveau plan tiennent-ils essentiellement compte de l'effet principal du facteur de rang n.

N° essai	I <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2	3	4 1.2.3 <sup>c</sup>
1	+	-	-	-	-
2	+	+	-	-	+
3	+	-	+	-	+
4	+	+	+	-	-
5	+	-	-	+	+
6	+	+	-	+	-
7	+	-	+	+	-
8	+	+	+	+	+

a : I permet de calculer la réponse moyenne du système

b : le chiffre indique le rang du facteur étudié

c : le chiffre en italique indique la nature de l'interaction

**Tableau III-29 : Matrice des effets du plan  $2^{4-1}$  mis en œuvre pour l'étude des effets de 4 facteurs par 8 expériences**

*III.5.d.iii. Mise en œuvre expérimentale*

Le plan d'expérimentation réellement mis en œuvre diffère légèrement du plan théorique décrit plus haut, aussi les expériences effectivement réalisées ainsi que les réponses obtenues sont décrites dans le tableau suivant.

Nom	Ordre	Monomère (mL)	Amorceur (mg)	Tensioactif (mg)	Alcool (g)	Débit (ml.h <sup>-1</sup> )	T° (°C)	Agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Rendement (%)	Gassing
201	3	2,5	375,1	250,8	2,00	10	65	350	81,4	2
202	1	10	375,1	253,6	8,00	10	65	350	68,5	1
203	5	2,5	1500,1	251,6	8,00	10	65	350	84,9	8
204	6	10	1500,0	252,9	2,00	10	65	350	77,3	6
205	2	2,5	375,1	1004,8	8,00	10	65	350	82,1	1
206	8	10	375,1	1003,2	2,01	10	65	350	33,2	3
207	7	2,5	1500,2	1002,7	2,00	10	65	350	84,0	5
208	4	10	1500,5	1001,9	8,00	10	65	350	94,7	10

Tableau III-30 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre lors du premier plan d'expériences et réponses obtenues

Rendement	Coefficient	Gassing	Coefficient
Constante	75,76	Constante	4,50
Monomère	-7,35	Monomère	0,50
Amorceur	9,45	Amorceur	2,75
Tensioactif	-2,27	Tensioactif	0,25
Alcool	6,80	Alcool	0,50
Débit	-	Débit	-
T°	-	T°	-
Agitation	-	Agitation	-

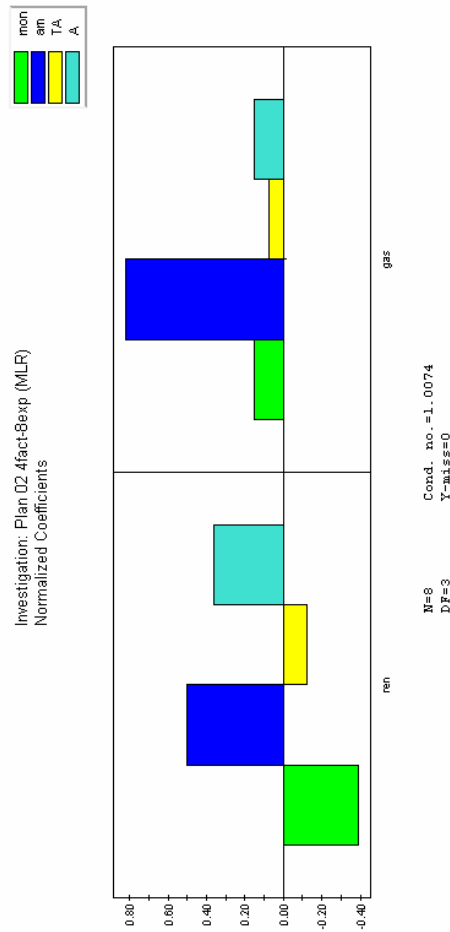


Tableau III-31 : Coefficients et leur représentation graphique, calculés à partir des résultats obtenus lors du second plan d'expériences

#### III.5.d.iv. Résultats et discussion

La variance expérimentale ainsi que l'intervalle de confiance n'ont pas été recalculés pour ce nouveau plan, en effet les conditions expérimentales n'ayant pas été modifiées, il est vraisemblable que le système ait conservé les mêmes caractéristiques.

Concernant les rendements d'encapsulation, les coefficients déterminés pour les quatre facteurs étudiés lors du second plan ne sont pas identiques à ceux déterminés lors du 1<sup>er</sup> plan, mais conservent le même ordre d'importance. Ceci indique que les interactions, décrites dans le tableau III-6, sont de faible intensité et que le rendement d'encapsulation est guidé principalement par les facteurs *quantité d'amorceur*, *quantité de monomère* et *quantité d'alcool*. Ainsi l'interaction *quantité d'amorceur/quantité de monomère*, aliasée avec le facteur *quantité d'alcool* lors du 1<sup>er</sup> plan, semble être de faible intensité.

Concernant le *gassing*, si les facteurs *quantité d'amorceur*, *quantité de monomère* et *quantité d'alcool* obtiennent des coefficients proches ou assimilables à ceux calculés lors du 1<sup>er</sup> plan, il est étonnant de constater que l'influence du facteur *quantité de tensioactif* est très inférieure à celle calculée lors du premier plan. En effet, ce facteur, qui était le 3<sup>ème</sup> en importance lors du 1<sup>er</sup> plan, a désormais une valeur très faible et n'est pas réellement significatif. Il est possible que le coefficient calculé lors du 1<sup>er</sup> plan soit fortement perturbé par les interactions qui lui sont associées. Le tableau III-6 indique que le facteur *quantité de tensioactif* est aliasé avec l'interaction *quantité d'amorceur/température*, qui met en jeu les deux facteurs les plus influents. Ainsi, la quantité de tensioactif n'aurait qu'une influence limitée sur le comportement en *gassing* des pigments obtenus par encapsulation, les paramètres les plus importants étant la quantité d'amorceur et la température d'encapsulation.

Le 2<sup>nd</sup> plan d'expérience ayant été réalisé à la même température (65°C), il est difficile de se prononcer sans équivoque sur l'influence de l'interaction *quantité d'amorceur/température* sur le *gassing*. Cependant, le phénomène étudié lors des deux plans est identique et les valeurs des constantes calculées entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>nd</sup> plan d'expériences sont relativement proches (75,1 et 75,8 pour le rendement, 5,8 et 4,5 pour le *gassing*) aussi peut-on considérer qu'il n'y a pas « d'effet de bloc » d'un plan à l'autre, *i.e.* qu'il n'existe pas de variation non-maîtrisée du rendement et du *gassing* entre les deux plans. C'est pourquoi, ces deux plans peuvent être fusionnés afin de donner une interprétation globale des phénomènes. De plus, le plus grand



nombre d'expériences traitées lors de ce nouveau plan d'expériences global permet d'estimer l'ordre de grandeur de certaines interactions, nous renseignant ainsi sur leur contribution vis-à-vis des facteurs avec lesquelles elles sont confondues. Les interactions retenues sont celles mettant en œuvre des facteurs possédant une influence avérée sur les phénomènes étudiés : *quantité de monomère/quantité d'amorceur*, *quantité de monomère/température* et *quantité d'amorceur/température*.

<b>Rendement</b>	<b>Coefficient</b>	<b>Gassing</b>	<b>Coefficient</b>
Constante	75,21	Constante	5,83
Monomère	-9,39	Monomère	0,87
Amorceur	11,17	Amorceur	2,37
Tensioactif	-2,27	Tensioactif	0,25
Alcool	5,25	Alcool	0,58
Débit	1,27	Débit	-0,24
T°	3,32	T°	2,02
Agitation	0,72	Agitation	1,10
Monomère/Amorceur	6,56	Monomère/Amorceur	0,33
Monomère/T°	-4,25	Monomère/T°	-1,10
Amorceur/T°	2,46	Amorceur/T°	-2,00

**Tableau III-32 : Coefficients et principales interactions calculés à partir de l'association des deux plans d'expériences**

Les représentations graphiques des coefficients calculés (cf. figure III-13) permettent de mettre en évidence les facteurs les plus influents.

Concernant le rendement, la forte influence des facteurs *quantité de monomère* et *quantité d'amorceur* est confirmée. L'influence du facteur *quantité d'alcool* est quant à elle minimisée au profit de l'influence de l'interaction *quantité de monomère/quantité d'amorceur* qui semble donc contribuer de façon significative au coefficient préalablement calculé (cf. tableau III-10).

Concernant le *gassing*, l'influence primordiale des facteurs *quantité d'amorceur* et *température* est confirmée. Le coefficient très largement négatif initialement attribué au facteur *quantité de tensioactif* (cf. tableau III-10) semble être imputable à l'interaction entre ces deux facteurs très influents. Il faut noter que cette interaction, bien qu'étant de signe négatif, ne signifie pas que la mise en œuvre simultanée de quantités importantes d'amorceur et de températures élevées ait un effet négatif sur le comportement en *gassing*. Elle indique seulement que l'effet de la mise en œuvre de fortes quantités d'amorceur se fera plus ressentir

pour de faibles températures, et que dans le même temps l'augmentation de la température aura un effet plus significatif lorsqu'elle sera associée à de faibles quantités d'amorceur.

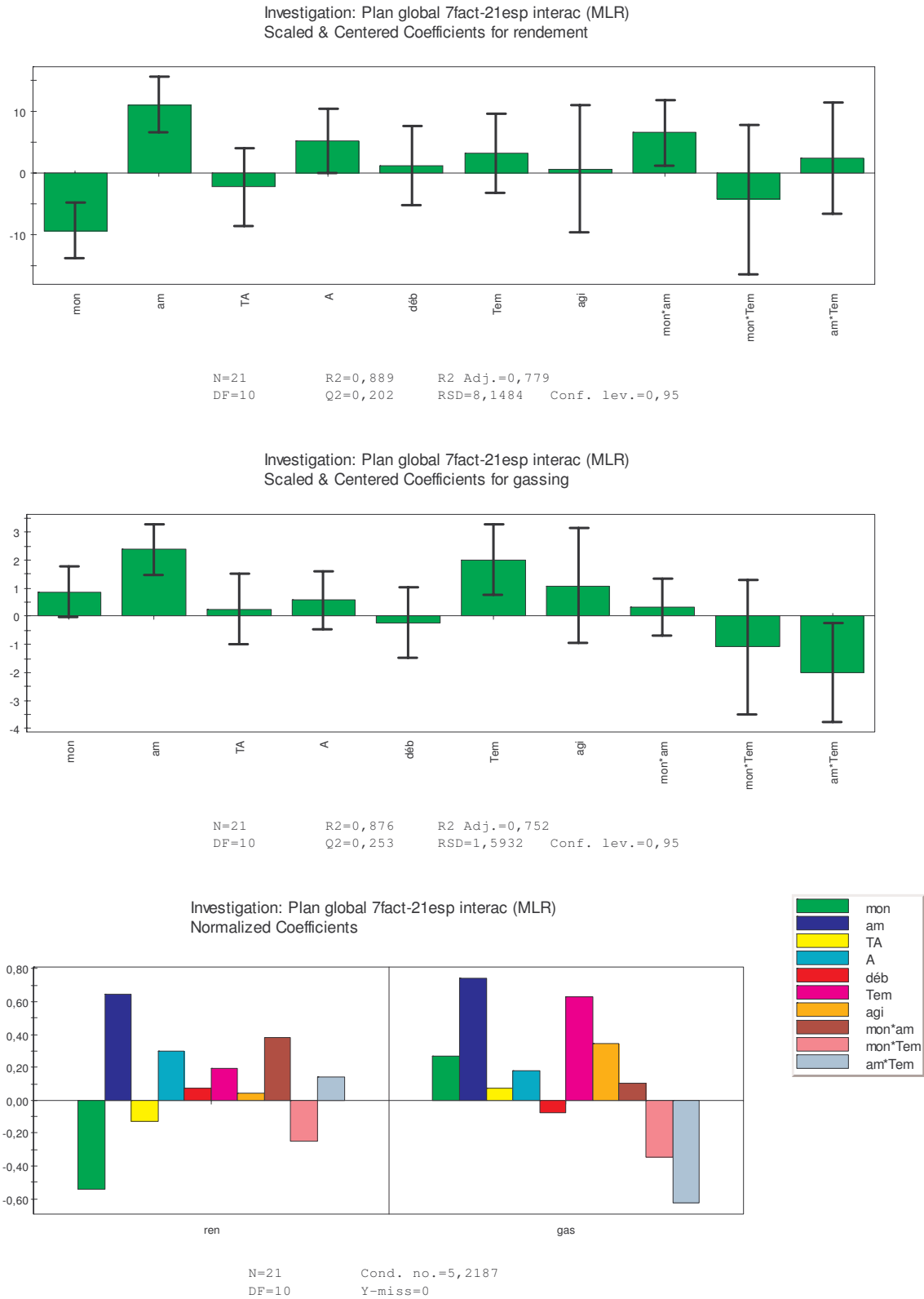


Figure III-25 : Représentations graphiques des coefficients et des interactions calculés à partir de la fusion des deux plans d'expériences

#### III.5.d.v. Conclusion

Le système étudié lors de cette étude, l'encapsulation de pigments aluminium dans une coque polymère par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion, est un système très complexe de par le grand nombre de paramètres qu'il met en jeu. C'est pourquoi, la mise en œuvre de plans d'expériences a été envisagée afin d'extraire les paramètres les plus influents sur le système. Cependant, des problèmes d'ordre expérimental (hétérocoagulation difficile à contrôler, système de notation arbitraire lors des tests de *gassing*, mais surtout le trop faible nombre d'expériences) ont altéré la fiabilité des réponses, ne permettant pas de tirer toutes les potentialités de cet outil puissant que sont les plans d'expériences. C'est pourquoi, bien que cette étude ait permis d'explorer le système et de faire ressortir les paramètres ayant une influence majeure, les résultats obtenus doivent être considérés avec précaution. De plus la capacité de prédiction des plans d'expériences se trouve limitée par le petit nombre d'expériences réalisées.

Les informations apportées par le plan d'expériences sont d'autant plus intéressantes qu'elles peuvent être comparées avec celles apportées lors des études précédentes. Ainsi l'effet des facteurs *quantité de monomère* et *quantité d'amorceur* sur le rendement est en accord avec les résultats obtenus lors des expériences précédentes. L'effet très marqué des facteurs *quantité d'amorceur* et *température* sur la stabilité des pigments ne semblait pas évident au premier abord et a été clairement mis en évidence par les plans d'expériences. La possibilité offerte par le 2<sup>nd</sup> plan de désaliaser certains facteurs a permis de mettre en avant une forte interaction *quantité d'amorceur/température*, et de suggérer l'existence d'un mécanisme de protection lié à l'utilisation de l'amorceur. Ce mécanisme, assurant une protection complémentaire de celle assurée par la présence de la coque polymère, est étudié plus longuement ultérieurement (*cf.* § VI), il ne permet pas cependant de démontrer la « réalité » de l'interaction négative.

#### III.6. RESULTATS DE GASSING

Les courbes de *gassing* ayant permis d'attribuer une note à chaque expérimentation réalisée dans le cadre des deux plans d'expériences sont présentées sur les quatre figures suivantes. Les notes attribuées pour chaque expérience ont été déterminées par comparaison des courbes entre elles, pour l'ensemble des plans d'expériences. Les courbes obtenues pour le second plan d'expériences ont été comparées avec celles obtenues lors du premier plan, bien que le comportement de la référence interne (WXA) n'était pas cohérent d'un plan à l'autre. En effet, on peut remarquer que les trois courbes obtenues pour l'échantillon de WXA

lors de la caractérisation de la première série d'expériences, sont très proches les une des autres, ce qui permet d'envisager une certaine reproductibilité du test de *gassing* et de comparer entre elles les courbes issues de différentes séries de *gassing*. Le même phénomène peut être noté pour les deux courbes établies lors de la caractérisation des produits obtenus lors de la seconde série d'encapsulation. Ces courbes sont cependant différentes de celles obtenues lors du premier plan : la dégradation des pigments WXA se fait pour des temps plus courts (~95 h au lieu de ~140 h) dans le cas du second plan d'expériences. Il est difficile d'expliquer les causes de cette différence : le traitement WXA pourrait ne pas assurer une protection constante et les échantillons deviendraient plus sensibles aux phénomènes de corrosion au cours du temps. Aussi, le décalage noté entre les courbes obtenues pour l'échantillon WXA lors de la caractérisation du 1<sup>er</sup> plan et celle du second, a-t'il été attribué à une évolution de l'échantillon WXA et n'a pas été pris en compte lors de la notation par comparaison des courbes de *gassing*.

Les deux échantillons présentant la protection la plus faible (105 et 106) ont reçu la note de 0 (temps de stabilité nuls). A l'opposé, trois échantillons présentant des courbes de *gassing*, dont l'ordonnée est toujours égale à 0 (104, 108 et 208), ont reçu la note maximale de 10. Les notes suivantes ont été attribuées en fonction de la position des courbes les unes par rapport aux autres.

Ces courbes de *gassing* montrent clairement qu'une grande partie des échantillons synthétisés lors des plans d'expériences possèdent une meilleure stabilité dans le milieu de corrosion modèle que les pigments WXA, qui ont subi un traitement de surface leur permettant d'être commercialisés pour une utilisation dans les peintures à l'eau. Il semble donc que les conditions d'encapsulation utilisées lors de cette étude permettent d'obtenir des pigments possédant une stabilité au moins équivalente à celle d'un grade commercial dont l'efficacité est avérée.

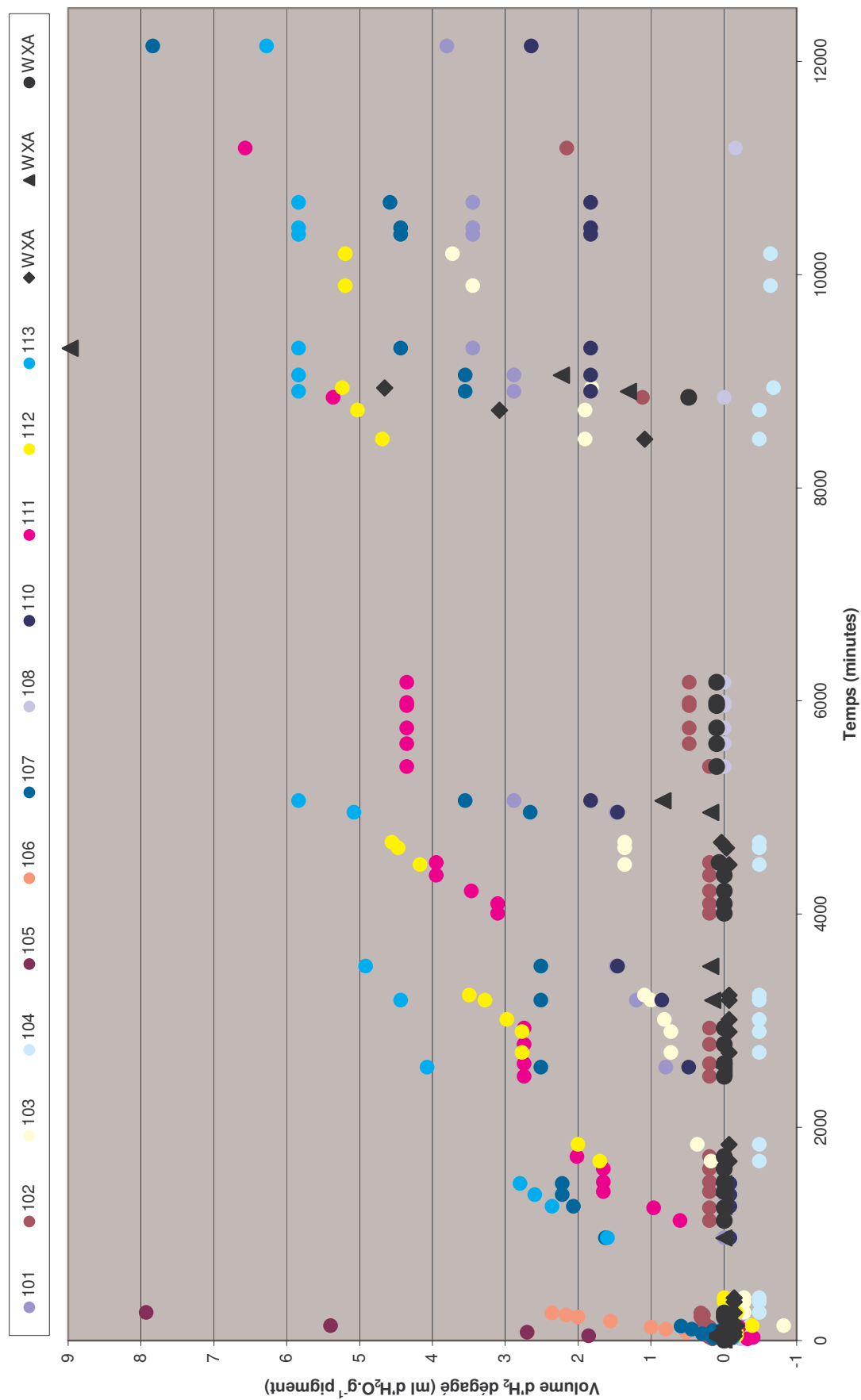


Figure III-26 : Points expérimentaux obtenus lors des tests de *gassing* caractérisant les expériences mises en oeuvre lors du premier plan

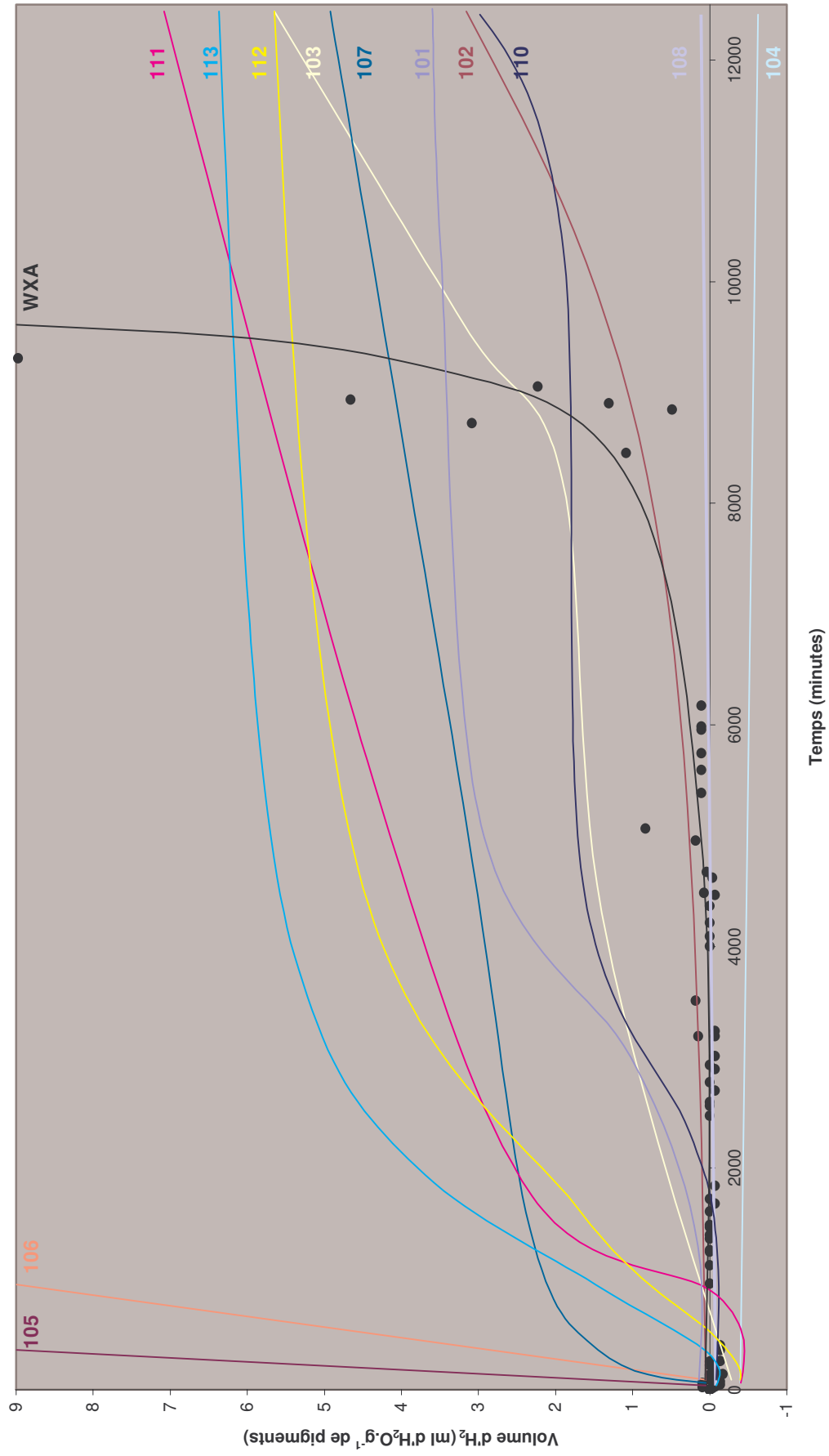


Figure III-27 : Courbes extrapolées à partir des points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en oeuvre lors du premier plan

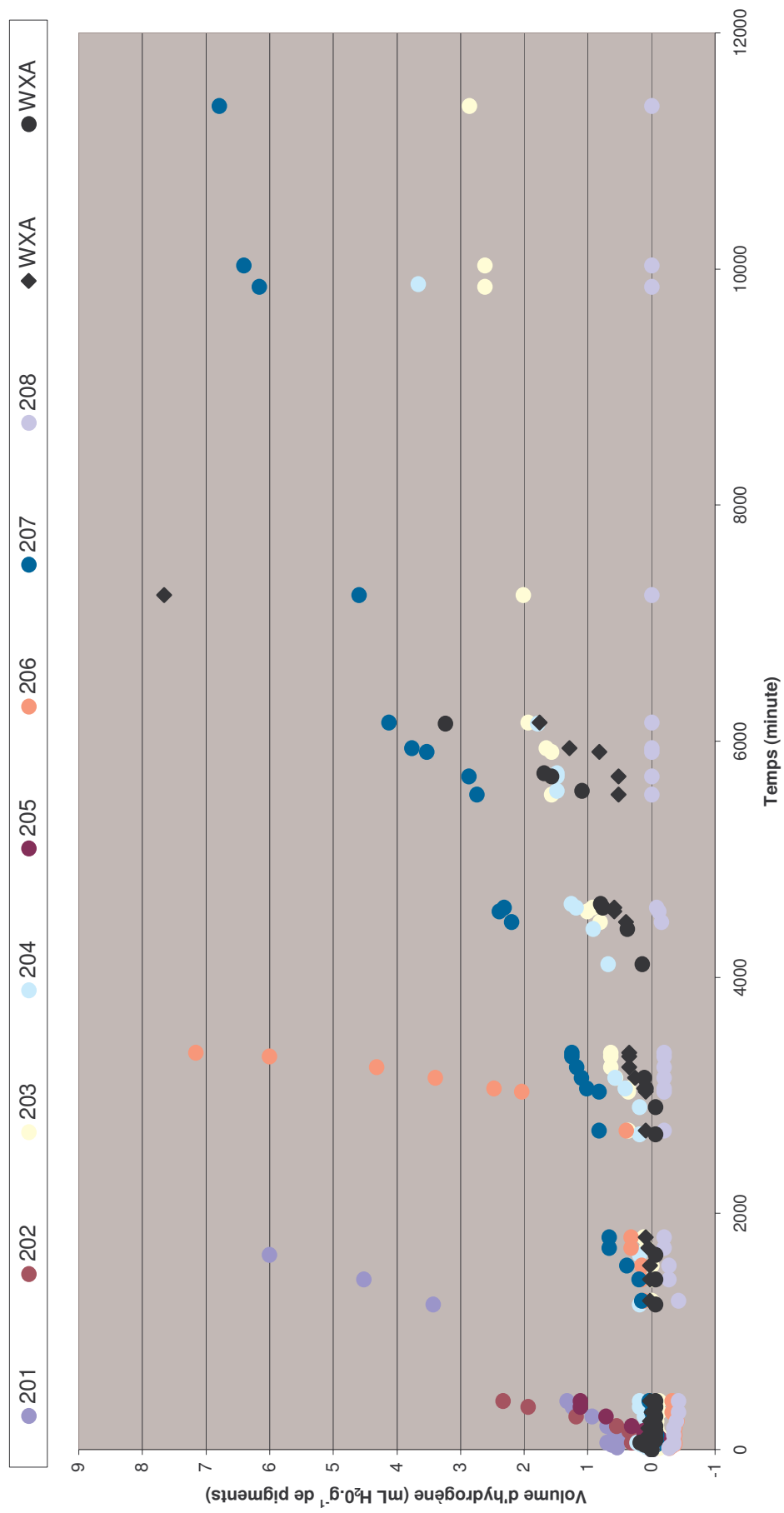


Figure III-28 : Points expérimentaux obtenus lors des tests de *gassing* caractérisant les expériences mises en œuvre lors du second plan

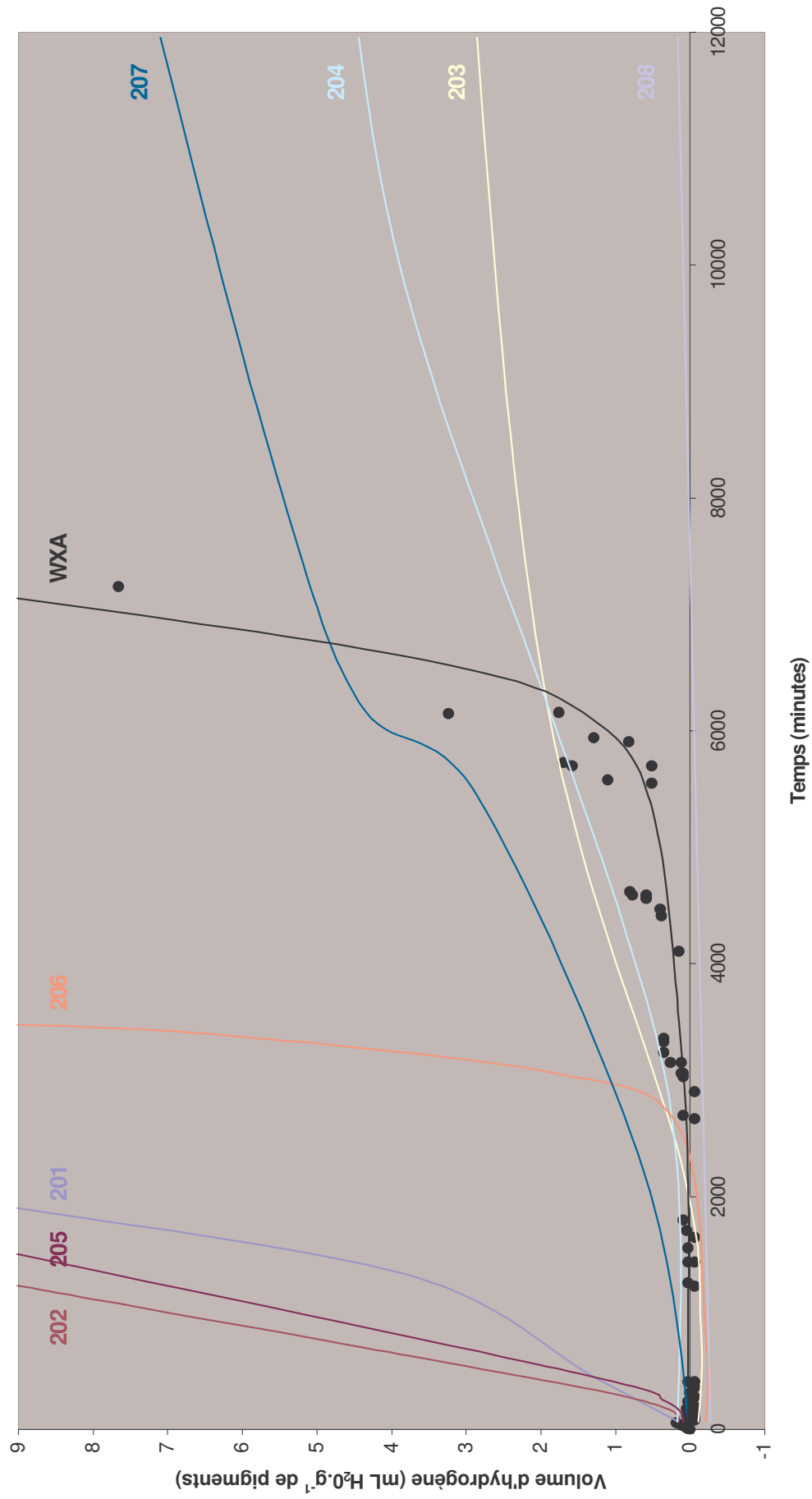


Figure III-29 : Courbes extrapolées à partir des points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en oeuvre lors du second plan



## IV. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES PIGMENTS ENCAPSULES

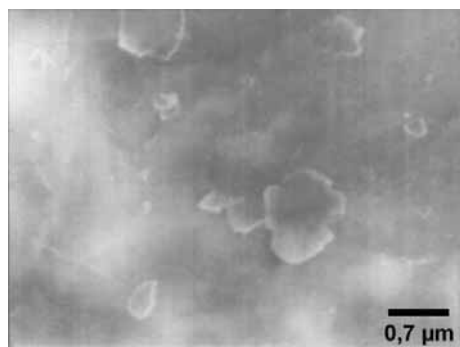
Les tests de gassing présentent l'avantage de simuler le comportement en corrosion des pigments en relation avec leur domaine d'application pressentie, mais ils ne constituent qu'un moyen indirect de caractérisation de l'encapsulation. C'est pourquoi l'utilisation de techniques de microscopie et de cartographie permettant de visualiser les pigments et la coque polymère a constitué une autre priorité de cette étude. Des techniques aussi diverses que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Microscopie Electronique en Transmission (MET) ou la microscopie Raman confocale ont été mises en œuvre. De même, diverses techniques de préparation des échantillons (enrobage dans une résine ou une matrice métallique, polissage, ultramicrotomie...) ont été utilisées. Ce paragraphe fait le point sur les résultats, et sur les avantages et les limites des techniques utilisées.

### IV.1. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

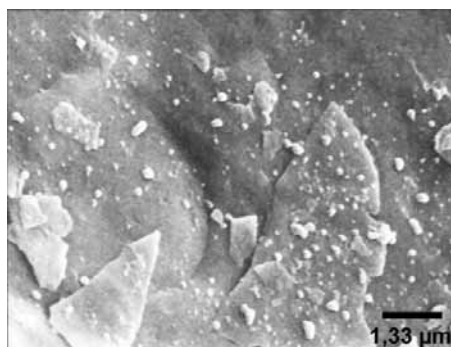
La MEB, a été largement utilisée car elle est facile d'accès et la préparation des échantillons est relativement aisée et ne requiert pas de technique spécifique, excepté l'étape bien maîtrisée de métallisation de l'échantillon par dépôt d'un mélange or/palladium par pulvérisation cathodique.

*Plusieurs techniques de dépôt des échantillons ont été mises en œuvre selon la nature ou les conditions d'obtention des échantillons (dispersion dans de l'éthanol – dépôt d'une goutte – évaporation, dépôt direct, observation directe de pigments dispersés dans une résine...). Une éventuelle métallisation des échantillons par dépôt d'un mélange or/palladium (~100 Å d'épaisseur) par pulvérisation cathodique pouvant être appliquée dans le cas d'échantillon peu conducteurs (pigments dispersés dans une résine). Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage JSM840A (JEOL), avec une tension d'accélération de l'ordre de 15 kV.*

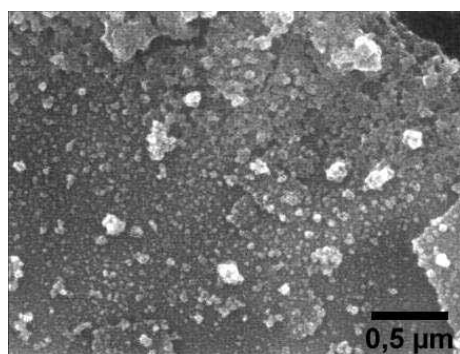
Cette technique permet de révéler la présence de polymère à la surface des pigments, comme l'attestent les clichés présentés dans ce chapitre. Elle est cependant limitée à une observation de la surface et ne donne pas d'indication sur le volume ou la profondeur de la couche observée. Les clichés obtenus pour des pigments encapsulés par des quantités croissantes de polymère montrent les limites de la MEB lorsque les états de surface sont relativement similaires (cf. figure III-18).



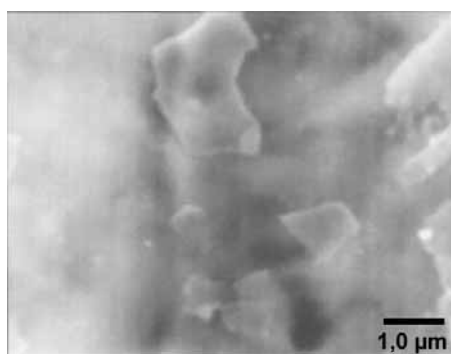
a- Cliché MEB de la surface d'une paillette vierge (R = 0)



b- Cliché MEB de la surface d'un pigment encapsulé (R = 2)



c- Cliché MEB de la surface d'un pigment encapsulé (R = 2,5)



d- Cliché MEB de la surface d'un pigment encapsulé (R = 5)

**Figure III-30 : Clichés MEB illustrant les difficultés à caractériser la « qualité » d'une encapsulation (homogénéité, épaisseur...) par observation directe de la surface de pigments encapsulés**

La comparaison des clichés (a-), (b-) et (c-) semblent indiquer que lorsque le rapport  $R = \frac{\text{monomère}}{\text{aluminium}}$  augmente, la couverture des pigments, qui n'est pas homogène car constituée de particules de polymère agrégées, se fait plus dense. Cette augmentation de la densité de couverture ne semble pas apparaître sur le cliché (d-) qui met pourtant en jeu des quantités supérieures de monomère. En effet, l'état de surface des pigments observés est très similaires à celui de pigments vierges (a-), aussi est-il très difficile de conclure quant à la réalité de l'encapsulation. La caractérisation chimique de la surface par EDX permet de mettre en évidence la présence d'aluminium, de carbone et d'oxygène qui pourrait démontrer l'existence d'une coque polymère. Cependant, ces pics caractéristiques sont aussi présents dans les spectres établis sur les pigments vierges (le carbone provenant alors des molécules d'acide gras adsorbées à la surface des pigments). Dans le cas présent, seule l'observation du phénomène d'accumulation des charges à la surface de l'échantillon, caractéristique de la présence d'une espèce isolante telle que le PMMA, nous a permis de conclure indirectement à la présence d'une coque d'encapsulation. En effet, les pigments aluminium sont de suffisamment bons conducteurs électriques pour que leur métallisation préalable s'avère inutile.

*Remarque : Il est probable que l'aspect uniforme du revêtement polymère soit dû à la présence d'un très grand nombre de particules polymères de petite taille formant une structure dense. En effet, la surface des pigments semblait présenter un effet « tôle ondulée », qui n'apparaît pas clairement sur le cliché (d-), mais qui pourrait étayer cette hypothèse.*

Cet exemple montre clairement les limites de la MEB, quant à la caractérisation des pigments aluminium encapsulés par un polymère. Elle reste appropriée pour une étude de la morphologie des pigments, pour mettre en évidence la présence de polymère non-encapsulant ou pour décrire l'homogénéité et la structure du polymère encapsulant, à la condition qu'il se distingue d'un point de vue topographique de la surface lisse et nette de la surface de pigments vierges.

#### **IV.2. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION**

Les pigments encapsulés ont aussi pu être observés par MET, et ce, grâce à leur épaisseur qui est suffisamment faible pour permettre au faisceau électronique de traverser l'échantillon. L'observation « directe » des pigments encapsulés par MET n'apporte pas beaucoup plus d'informations que l'observation par MEB. En effet, ces deux techniques n'autorisent qu'une observation de la surface des pigments et ne peuvent pas mettre en évidence la présence d'une couche fine et homogène à la surface des pigments. Le réel avantage apporté par la MET repose sur les domaines de tailles accessibles grâce à cette technique. Ainsi, les clichés représentés sur la figure III-19 mettent clairement en évidence une encapsulation assurée par l'agglomération de particules de latex dont le diamètre vaut approximativement ~20 nm, ainsi que la présence de particules de latex non-encapsulant.

*Les échantillons sont dispersés dans de l'éthanol et une goutte de la suspension est déposée à la surface d'une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe. Les grilles sont ensuite introduites à l'intérieur de la cavité du microscope maintenue sous vide. Les observations sont réalisées à l'aide d'une microscope électronique en transmission 2000FX (JEOL) sous une tension accélératrice de 200 kV.*

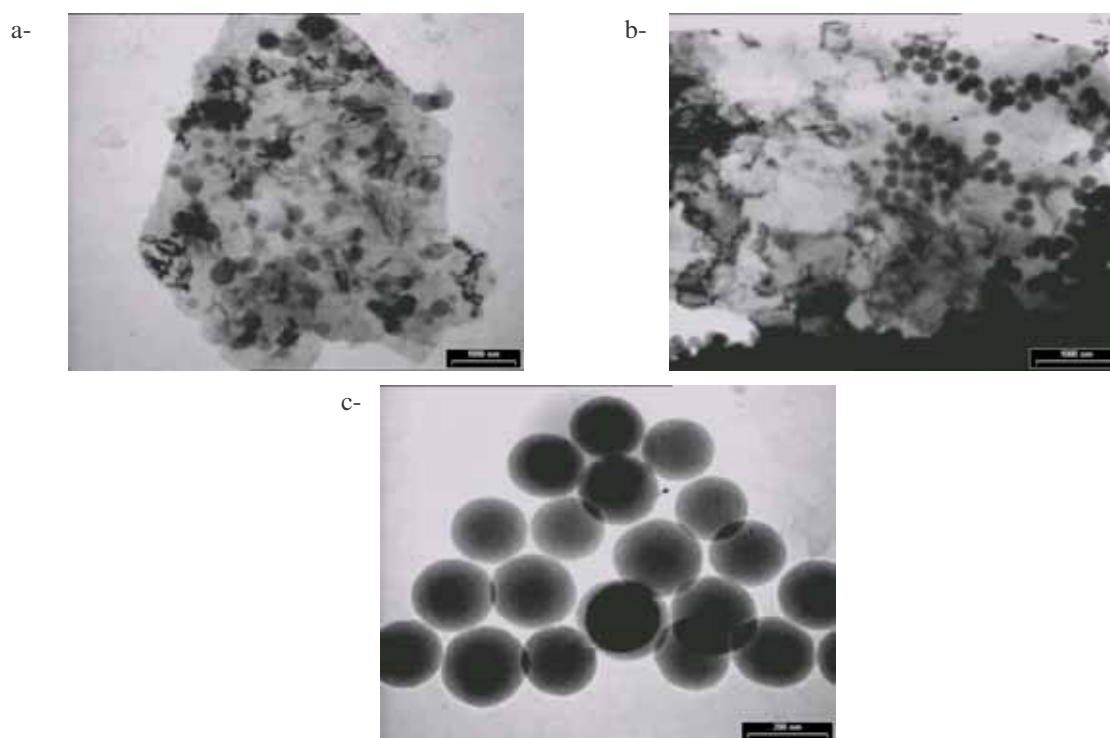
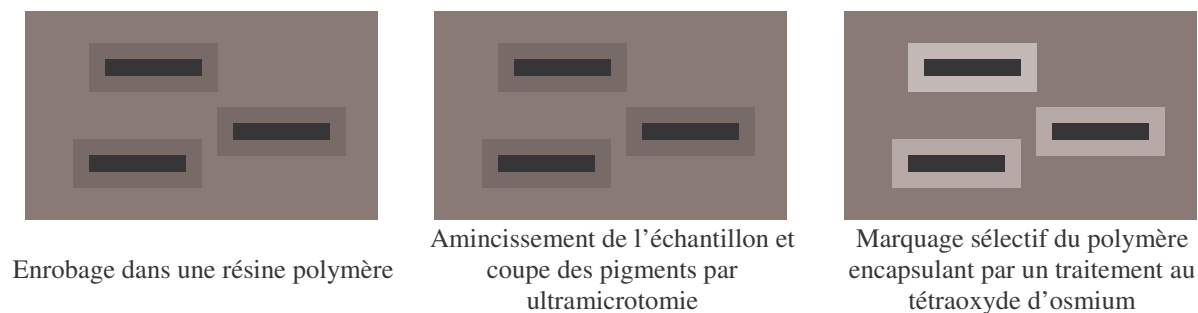


Figure III-31 : Clichés de MET présentant (a-) un pigment partiellement recouvert par des particules de PMMA, (b-) un pigment présentant une couverture très importante (zone sombre dans la partie supérieure) et (c-) la présence de particules de polymère non-encapsulant.

Si une coque de polymère de faible épaisseur est présente à la surface des pigments, une observation du profil ou selon une coupe longitudinale constituerait un meilleur moyen de caractérisation qu'une observation de face. Un procédé permettant de réaliser ce type d'observations a été mis en œuvre (cf. figure III-20) : il s'agit dans un premier temps d'enrober les pigments encapsulés dans une matrice polymère de nature chimique différente, puis de débiter ce matériau composite en « tranches » suffisamment fines (~70 nm) pour pouvoir être traversées par le faisceau électronique. Ce type de coupes a été réalisé à l'aide d'un ultramicrotome : couteau de diamant ou de verre, appliqué sur l'échantillon en rotation. Après marquage des doubles liaisons du polymère encapsulant au tétraoxyde d'osmium, les « tranches » peuvent être observées par MET, et la présence d'une éventuelle coque polymère homogène à la surface des pigments peut être mise en évidence. La résine d'enrobage étant exempte de double liaison, cette technique permet de discriminer les deux types de polymères par différence de contraste (l'osmium étant un élément riche en électrons, il apparaît plus foncé à l'image).



**Figure III-32 : Description schématique de la préparation des échantillons en vue de leur observation par MET**

Les clichés obtenus (*cf.* figure III-21) permettent de mettre en évidence qu'un même échantillon n'est pas encapsulé de façon homogène. Le cliché (a-) indique une encapsulation par une coque homogène relativement épaisse, alors que le cliché (b-) indique la présence d'une couche plus fine et que le cliché (c-) montre clairement une absence d'encapsulation. On remarque dans tous les cas la présence d'un grand nombre de particules de polymère non-encapsulant. Les spectres de spectroscopie d'énergie dispersive (EDX) montrent clairement que la coque présente à la surface des pigments est constituée de PMMA, car son taux d'osmium est très supérieur à celui détecté dans la résine d'enrobage. Cette coque, dont l'épaisseur est comprise entre 400 et 1000 nm, ne semble pas présenter de rugosités ou une surface de morphologie particulière, ce qui permet d'expliquer les difficultés rencontrées pour démontrer sa présence par une observation des pigments selon leur face. Il faut toutefois noter que cette observation est d'autant plus difficile que l'encapsulation n'est pas homogène et que certains pigments ne sont pas recouverts.

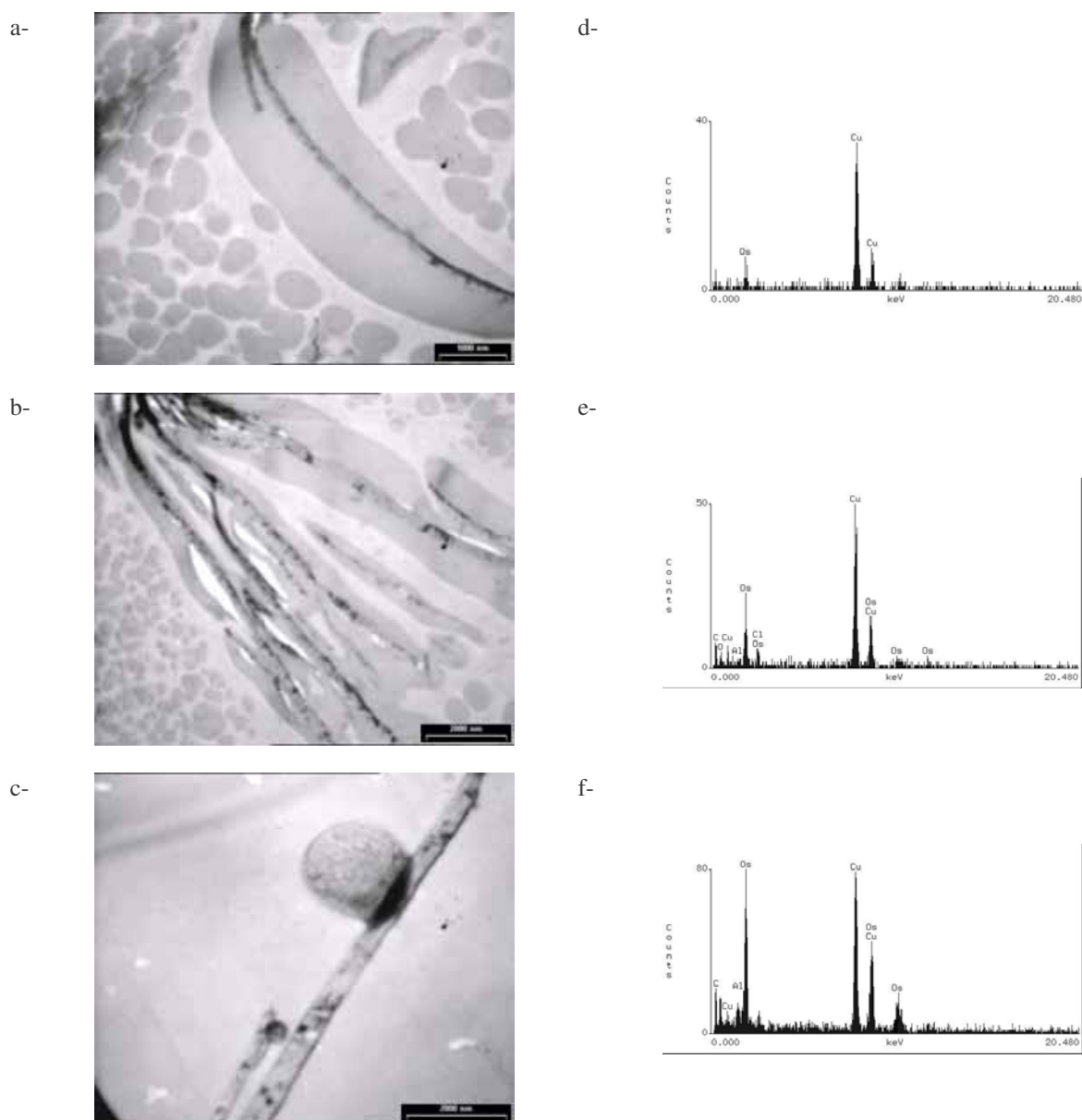


Figure III-33 : Clichés de MET présentant (a-) et (b-) des pigments aluminium encapsulés dans une coque homogène de PMMA en présence particules de polymère non-encapsulant, (c-) un pigment non encapsulé et les spectres d'EDS établis sur (d-) le support de MET, (e-) le polymère enrobant et (f-) le polymère encapsulant

Cette étude montre clairement le potentiel de la MET pour caractériser la présence de faible quantité de polymère à la surface de charge inorganique. Bien que l'étape de préparation des échantillons soit relativement lourde (enrobage, ultramicrotomie et marquage) cette technique permet d'accéder de façon très précise à des images « parlantes » de poudres inorganiques encapsulées par du polymère. Il est probable que cette technique, appliquée à la caractérisation d'encapsulations plus homogènes, donnerait des résultats encore plus éloquentes.

### IV.3. CARACTERISATION PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN CONFOCALE

Le couplage d'un microscope optique et d'un spectrographe RAMAN, réalisé pour la première fois en 1975, permet l'analyse de très faibles quantités de matière avec une très bonne résolution spatiale. Cette possibilité d'analyser un tout petit volume de matière associée aux formidables progrès technologiques réalisés au niveau des sources (lasers), des détecteurs et de l'optique des spectromètres ont ouvert la microscopie RAMAN à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que les matériaux composites, les interfaces, la géologie, les circuits intégrés, les fibres, les poussières industrielles...

En microspectrométrie RAMAN confocale, la possibilité de faire varier l'ouverture du diaphragme ajustable où se forme l'image B du point de focalisation A du laser (cf. figure III-22), permet de limiter la profondeur de champ de la diffusion Raman. Les résolutions radiale et axiale ainsi offertes constituent l'avantage majeur de la microspectrométrie RAMAN confocale et lui permettent d'obtenir de très bons résultats dans des domaines variés tels que les systèmes polymères multicouches, les matériaux composites et surtout les systèmes biologiques<sup>23</sup>.

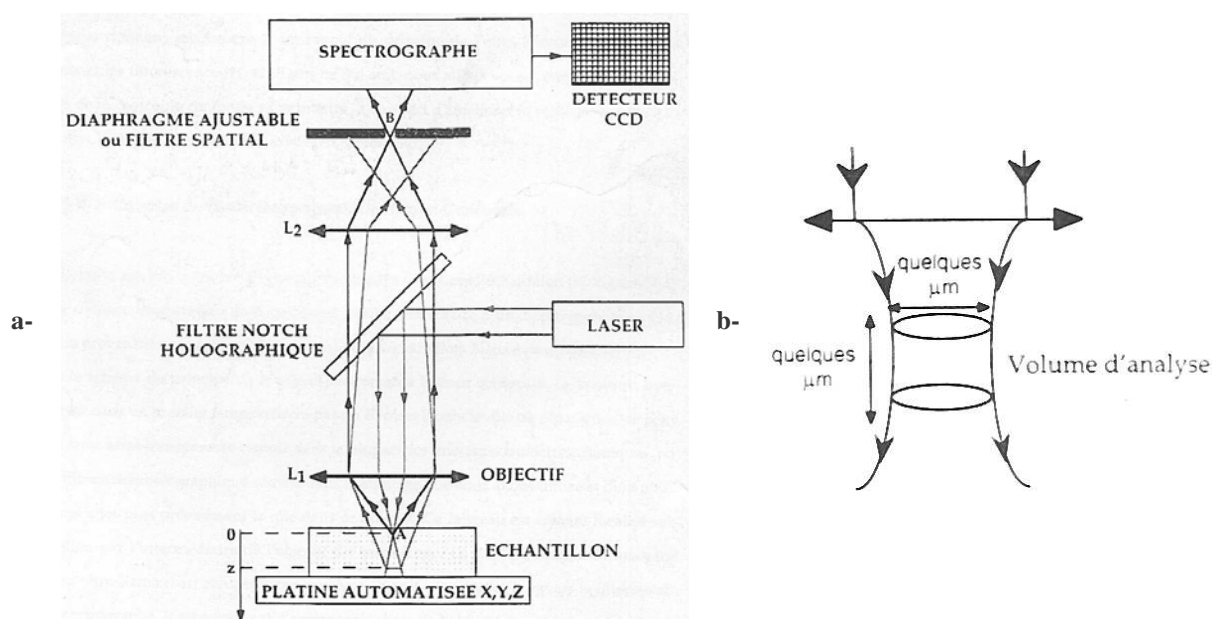
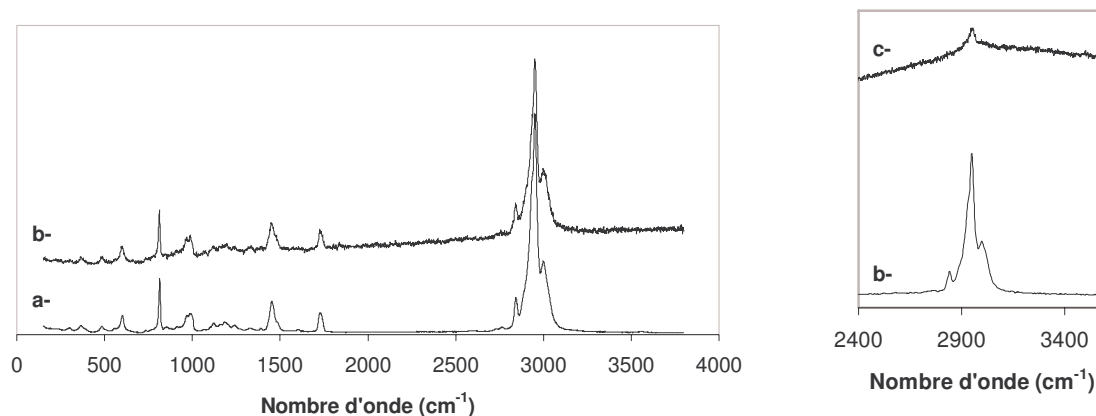


Figure III-34 : (a-) Schéma de principe du montage de microscopie RAMAN confocale et (b-) vue schématique de la distribution du faisceau laser près du point de focalisation (d'après la référence<sup>23</sup>)

Cette technique est particulièrement intéressante dans le cadre de cette étude, car elle permet de mettre en évidence sans ambiguïté la présence de polymère. En effet, chaque composé chimique possède un spectre RAMAN caractéristique qui constitue une sorte de carte d'identité. La comparaison du spectre RAMAN, établi à partir de perles de PMMA obtenues par polymérisation en suspension, et du spectre établi à la surface de pigments encapsulés, montre clairement la présence de polymère à la surface des pigments (cf. figure III-23).



**Figure III-35 : Spectres RAMAN établis à l'aide d'un microscope RAMAN confocal sur (a-) des particules de PMMA, (b-) des pigments encapsulés par du PMMA et (c-) des pigments encapsulés possédant une mauvaise protection contre la corrosion**

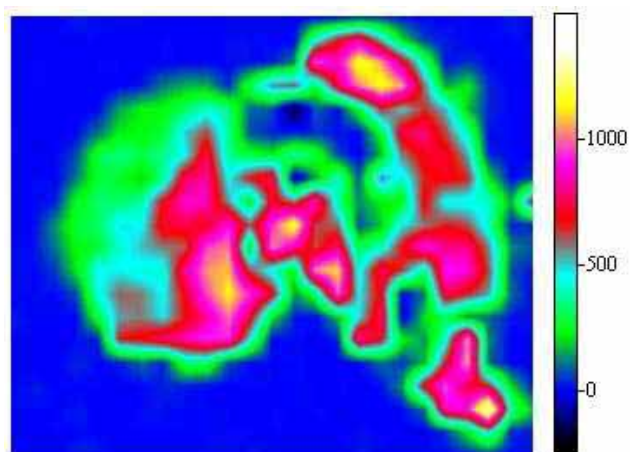
Dans un second temps, des spectres sont établis en différents points de l'échantillon, à l'aide d'une table motorisée permettant des mouvements très précis dans les trois directions de l'espace. Un pic caractéristique du composé à « doser » est intégré pour chaque spectre, permettant ainsi d'attribuer une valeur à chaque point analysé et par suite d'établir une cartographie indiquant les concentrations relatives du composé (cf. figure III-24).

*Les pigments sont déposés sur une lame de microscope en verre. Ils sont observés à l'aide d'un microscope optique LabRam IB (JOBIN-YVON-SPEX-DILOR) munis de divers objectifs. La configuration optique du microscope permet d'obtenir un faisceau dont le diamètre sur l'échantillon fait  $\sim 1 \mu\text{m}$ , et qui permet d'établir des cartographies avec une résolution de l'ordre de  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Les spectres RAMAN ont été établis à la surface des pigments à l'aide d'un laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon par l'objectif du microscope. La source utilisée est un laser argon SpectraPhysics 2018 (longueur d'onde sélectionnée : 514 nm (vert), puissance sur l'échantillon : 5 mW). Le signal RAMAN, récupéré à  $180^\circ\text{C}$ , est transmis sur un réseau holographique ( $600 \text{ traits.mm}^{-1}$ ) qui permet de disperser la lumière qui est envoyée vers le détecteur, constitué d'une matrice CCD refroidie à l'air. Dans ces conditions, la résolution spectrale du système est de  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres accumulés (temps d'accumulation variable selon la qualité du signal) sont traités par le logiciel d'acquisition et de traitement Labspec. Ce logiciel permet de piloter le porte-échantillon motorisé et d'établir les cartographies par intégration d'une zone donnée du spectre en chaque point de mesure.*





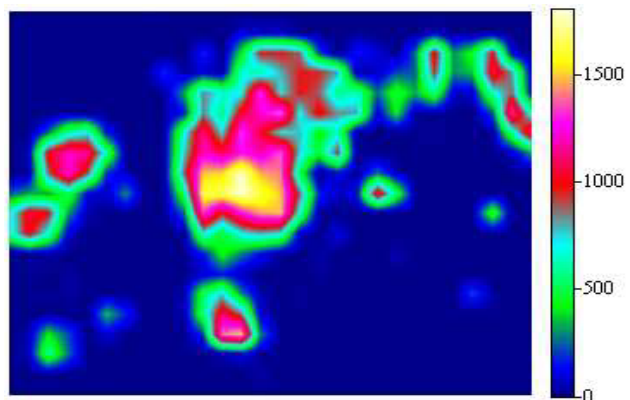
a- Cliché obtenu par microscopie optique de 2 pigments encapsulés



b- Cartographie du PMMA établie sur 2 pigments encapsulés



c- Cliché obtenu par microscopie optique d'un pigment encapsulé et de particules de polymère non-encapsulant



d- Cartographie du PMMA établie sur un pigment encapsulé et des particules de polymère non-encapsulant

**Figure III-36 : Clichés de microscopie optique et cartographies du PMMA correspondantes, établis sur des pigments présentant un bon comportement lors des tests de corrosion (1<sup>er</sup> plan d'expérience – 108)**

Les cartographies présentées ont été établies sur des pigments possédant une bonne stabilité lors des tests de *gassing*, aussi peut-on considérer que la couverture de leur surface par le polymère est relativement homogène. La plus faible intensité du signal du PMMA à la périphérie des pigments peut rendre compte d'une moins bonne encapsulation sur les bords, mais elle est plus probablement due à l'analyse d'un volume prenant en compte les pigments mais aussi le support (non recouvert de PMMA), dont l'intégrale du pic caractéristique sera plus faible. Certaines zones, pourtant situées au centre des pigments, semblent dépourvues de PMMA. L'observation des spectres établis en ces points fait généralement apparaître des bandes caractéristiques du « carbone » obtenu après décomposition thermique du polymère. Ces zones de faibles intensités ne semblent donc pas dues à une absence de polymère, mais plutôt à une destruction du polymère sous l'effet du faisceau laser. Des pigments encapsulés

présentant un mauvais comportement lors des tests de *gassing* ont été caractérisés de la même façon (1<sup>er</sup> plan d'expériences – 106). Les cartographies n'ont pu être établies car la quantité de polymère présent à la surface des pigments était si faible, voire inexistante, qu'il était nécessaire d'accumuler les spectres pendant un temps très long pour obtenir des résultats médiocres (*cf.* spectre (c-) figure III-24). Ces résultats étaient d'autant plus mauvais que le grand nombre d'accumulations, associé à la nécessité d'utiliser le laser à une plus forte puissance, favorisait la décomposition du PMMA et donc l'absence de spectre significatif.

Cette technique s'est avérée très intéressante pour la caractérisation des pigments encapsulés. Elle a en effet permis de mettre en évidence la présence d'une couverture relativement homogène de polymère à la surface des pigments bien protégés contre la corrosion, et l'absence de cette couverture dans le cas de pigments présentant un mauvais comportement. Elle a aussi permis de caractériser la nature chimique du polymère, ce qui dans notre cas ne constituait pas une réelle avancée, mais qui pourrait être un atout dans le cas de revêtements constitués de plusieurs couches de polymères de natures différentes.

Cette technique ne nous a cependant pas permis de mettre en évidence l'épaisseur de la coque polymère. En effet, même si la possibilité d'un enrobage suivi d'un polissage laissant apparaître la tranche des pigments encapsulés peut être envisagée, et, malgré le fait que les spectres Raman de la matrice et du polymère encapsulant sont de natures différentes et donc différenciables, la résolution spatiale n'est pas suffisamment fine pour pouvoir mettre en évidence la présence d'un film de quelques nanomètres d'épaisseur. Il faut aussi noter que les temps d'accumulation mis en œuvre pour l'obtention des cartographies présentées sont de l'ordre de 60-90'. C'est pourquoi cette technique ne peut pas être utilisée comme une analyse de routine permettant de vérifier l'encapsulation sur un très grand nombre de pigments constituant un même lot, mais doit être considérée comme un outil ponctuel permettant de décrire la morphologie d'un pigment encapsulé.

#### **IV.4. CONCLUSIONS**

Ce paragraphe a permis de souligner les difficultés rencontrées lors de la mise en évidence d'une coque polymère de très faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres) autour d'un pigment aluminium. Le polymère, de par sa nature organique, ne peut être aisément caractérisé par une technique telle que la spectroscopie AUGER (résultats non présentés) qui est plutôt réservée pour la caractérisation de surface de composés inorganiques. Si l'observation de la surface des pigments encapsulés par des techniques de microscopie

électronique à balayage ou en transmission permet de mettre en évidence la présence d'objets « disposés » à la surface, elle ne permet pas de caractériser clairement des pigments revêtus uniformément. Pour ce faire, la microscopie RAMAN confocale qui donne une « image » du polymère à partir des spectres établis sur toute la surface des pigments semble mieux adaptée. La technique la plus « parlante » semble être la MET sur des échantillons obtenus par enrobage, puis ultramicrotomie. En effet cette technique montre clairement la présence d'une coque polymère encapsulant les pigments lorsque celle-ci existe. Il est en effet difficile de mettre au point des méthodes de caractérisation sur des objets dont l'encapsulation n'est pas toujours avérée. C'est pourquoi l'ensemble des techniques, mises en œuvre lors de cette étude, pourrait de nouveau être testé sur des échantillons, dont la stabilité en phase aqueuse serait avérée ce qui indiquerait une forte probabilité d'encapsulation. Il pourrait être intéressant de lancer une étude globale des différentes techniques décrites dans ce manuscrit, sur des échantillons dont l'encapsulation serait parfaitement maîtrisée, afin de mettre au point des protocoles précis adaptés à chaque technique. Une fois les protocoles les mieux adaptés mis en place, il pourrait alors être intéressant de caractériser l'ensemble des lots produits lors d'une étude telle que celle décrite dans ce manuscrit afin de pouvoir mettre en évidence les liens éventuels entre les propriétés anti-corrosion et la morphologie des objets élaborés.

## **V. ROLE DE L'AMORCEUR**

### **V.1. INTRODUCTION**

Les modifications concernant le protocole d'introduction de l'amorceur lors de l'encapsulation des pigments aluminium, décrits dans le paragraphe IV.5.a.i, reposent sur une observation réalisée en cours d'expérimentation selon laquelle l'amorceur semblait assurer une protection des pigments contre la corrosion pendant les réactions d'encapsulation. Ce constat a été établi lors de la réalisation d'une expérience visant à déterminer quelle était la quantité maximale de monomère (MMA) que le système d'encapsulation pouvait accepter sans déstabilisation, *i.e.* sans désorption des molécules de tensioactif de la surface des pigments et donc sans exclusion des pigments du milieu réactionnel. Pour ce faire, une quantité de monomère a été ajoutée à des pigments dispersés en phase aqueuse dans des conditions similaires à celle de l'encapsulation (composition, température) à l'exception de l'amorceur qui était volontairement omis afin d'éviter les réactions de polymérisation.

*700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation et sous bullage d'argon. 500 mL exactement (fiole jaugée) sont prélevés après dégazage et sont ajoutés aux paillettes, au tensioactif (SDS) et à l'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol). Après homogénéisation, le mélange est porté à 55°C sous agitation, et le MMA est introduit dans le milieu réactionnel à l'aide d'une*

*burette graduée. La quantité de MMA nécessaire pour déstabiliser le milieu devrait indiquer la limite de stabilité du système d'encapsulation par polymérisation en émulsion.*

Lors de cette pseudo encapsulation, un fort dégazage d'hydrogène, perturbant fortement le milieu réactionnel et ne permettant de quantifier la quantité limite de monomère déstabilisant le milieu, a été mis en évidence. Ainsi l'amorceur semblait jouer un rôle-clef dans la protection des pigments vis-à-vis de la corrosion, tout au moins au cours des étapes d'encapsulation en phase aqueuse.

**V.2. MISE EN EVIDENCE DU ROLE DE L'AMORCEUR  $K_2S_2O_8$  DANS LA PROTECTION TEMPORAIRE DES PIGMENTS ALUMINIUM**

L'effet du persulfate de potassium sur la stabilité des pigments a été mis en évidence selon le protocole suivant en mettant en œuvre les quantités de réactif décrites dans le tableau III-16.

*500 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation et sous bullage d'argon. Les paillettes (5 g), le tensioactif (SDS), l'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol) et éventuellement l'amorceur (persulfate de potassium) sont agités pendant ~15' dans l'eau déminéralisée préalablement dégazée. Lorsque la température du réacteur a atteint la température de travail (55°C), le mélange est versé dans le réacteur sous agitation (350 tr.min<sup>-1</sup>). L'addition éventuelle du monomère à l'aide du pousse-seringue marque le début de la réaction d'encapsulation. 10' après la fin de l'addition du monomère ou après 5 h de réaction en absence de monomère, la température du système est portée à 90°C pendant 1 h. Le réacteur est vidangé dans 1 L d'éthanol technique, et le mélange obtenu est agité pendant ~30'. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté, lavé par 500 mL d'éthanol technique, séché à l'ambiante sur fritté puis à l'étuve à ~40°C.*

<b>Expérience</b>	<b>Amorceur (mg)</b>	<b>Monomère (mL)</b>	<b>Produit (g)</b>	<b>Aspect</b>	<b>Diffraction RX</b>
48	376,0	10	7	Gris/Métallique	Aluminium
54	377,6	0	5,35	Gris/Métallique	Aluminium
55	0	10	12,95	Blanc	Oxy/hydroxyde d'aluminium
56	0	0	12,74	Blanc	Oxy/hydroxyde d'aluminium
57	3752,7	0	8,75	Gris/Métallique	Aluminium
60	375,9*	0	12,80	Blanc	Oxy/hydroxyde d'aluminium

\* : l'amorceur utilisé n'est pas le  $K_2S_2O_8$  mais le dichlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide)

**Tableau III-33 : Récapitulatif des réactions mises en œuvre pour démontrer le rôle d'inhibiteur de corrosion joué par le persulfate de potassium lors des réactions d'encapsulation**

Les résultats obtenus lors des expériences 54 (sans monomère) et 55 (sans amorceur) indiquent clairement que la présence d'amorceur favorise la protection des pigments lors de la corrosion. En effet, les produits obtenus lors de l'expérience 54 sont similaires, tant du point de vue de l'aspect esthétique (gris et métallique) que du point de vue cristallographique

(diagramme de diffraction des rayons X), à des produits obtenus lors d'une encapsulation classique. Les produits obtenus lors de l'expérience 55 sont similaires à ceux élaborés lors de l'expérience 56 (sans amorceur ni monomère) qui a provoqué, comme on pouvait s'y attendre, une corrosion des pigments aluminium. Le diagramme de diffraction des rayons X de cette poudre blanche (cf. figure III-25) indique qu'il s'agit d'un mélange d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxy-hydroxydes d'aluminium (Bayerite, Boehmite, Doyleite et Gibbsite). L'expérience 60 indique que la nature de l'amorceur joue un rôle primordial sur le caractère inhibiteur de corrosion, en effet la mise en œuvre d'un autre amorceur radicalaire hydrosoluble, le dichlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide), ne permet pas d'assurer la protection des pigments lors des réactions d'encapsulation.

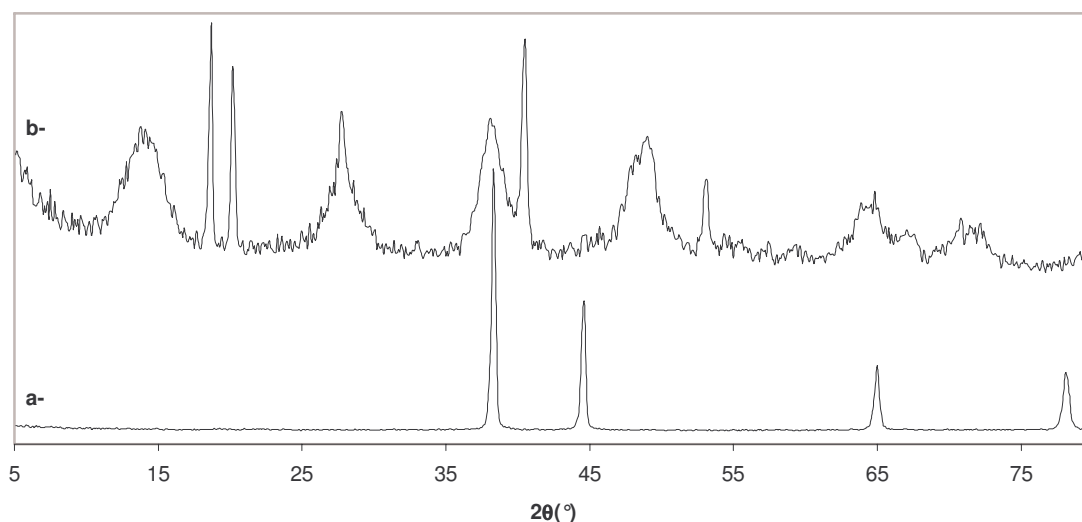


Figure III-37 : Diagramme de diffraction des rayons X de (a-) pigments aluminium non corrodés et (b-) corrodés dans les conditions de l'expérience 56

Les masses obtenues lors de ces expériences permettent d'émettre une hypothèse concernant le mécanisme de protection des pigments. En effet des pigments non protégés, sont entièrement corrodés et, si l'on considère que les 5 g d'aluminium ( $M = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sont totalement convertis en hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al(OH)}_3 - M = 75 \text{ g.mol}^{-1}$ ), ce qui semble être une approximation justifiée par l'absence de pics de l'aluminium métallique dans le diffractogramme (b-), alors la masse théorique attendue est de 13,8 g. Les masses effectivement obtenues sont de 12,8 g en moyenne ce qui confirme encore l'hypothèse d'une oxydation totale des pigments en absence de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Concernant les pigments protégés par la mise en œuvre de persulfate de potassium, les expériences 54 et 57 semblent indiquer que la quasi-totalité de l'amorceur introduit se retrouve dans le produit final. Aussi est-il possible que l'amorceur se décompose et vienne réagir à la surface pour former une couche de

passivation, assurant la protection des pigments lors de l'encapsulation. Il faut noter que cette stabilisation n'est pas suffisante pour assurer une protection des pigments leur permettant d'être utilisés dans des formulations aqueuses. En effet, les pigments ainsi obtenus ont été soumis à des tests de *gassing* (cf. figure III-26). Bien qu'ils soient impropres à une utilisation dans une formulation *waterborne*, ils sont néanmoins plus stables vis-à-vis de la corrosion que des pigments non-traités : il leur faut environ 3000' pour dégager 35 mL d'hydrogène contre 15 à 30 ' pour des pigments non-traités.

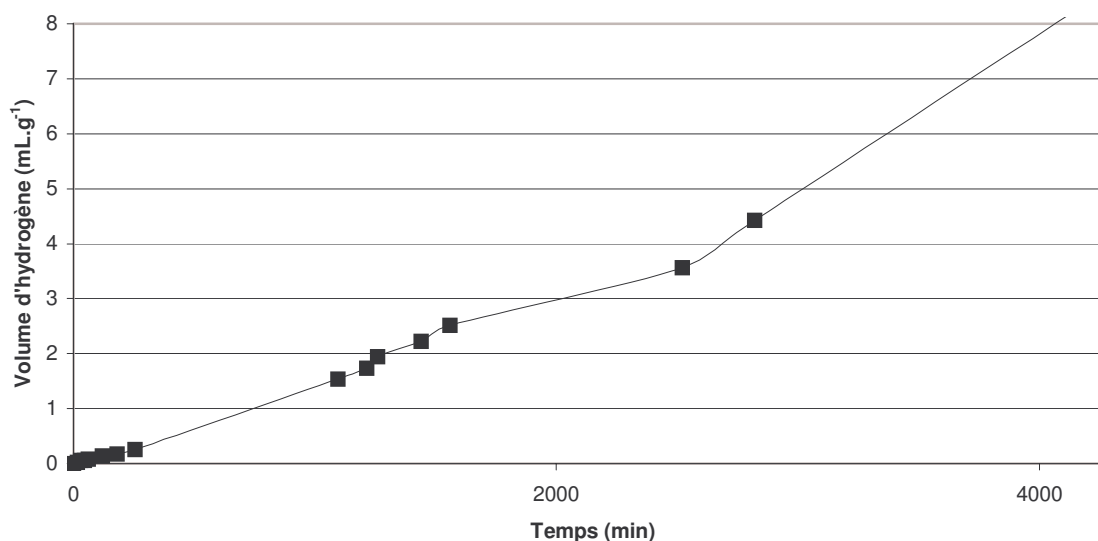


Figure III-38 : Courbe de *gassing* établie pour des pigments préalablement mis en contact avec du  $K_2S_2O_8$  (Température 50°C, pH 8)

### V.3. MECANISME DE PROTECTION

Bien que la protection assurée par la mise en œuvre de persulfate de potassium soit avérée, tant au niveau de la stabilité dans les conditions de l'encapsulation que dans les conditions de *gassing*, le mécanisme et les réactions mises en jeu lors de cette protection ne sont pas connus.

Les masses obtenues après un traitement par le  $K_2S_2O_8$  semblent indiquer que la totalité de l'amorceur s'est fixée sur les pigments aluminium (expériences 54 et 57). De plus les diagramme de diffraction des rayons X, réalisés sur des pigments ainsi traités, indiquent la présence d'aluminium métallique et d'une seconde phase, dont la nature chimique reste difficile à déterminer, mais qui pourrait être constituée de sulfate de potassium (cf. figure III-27).

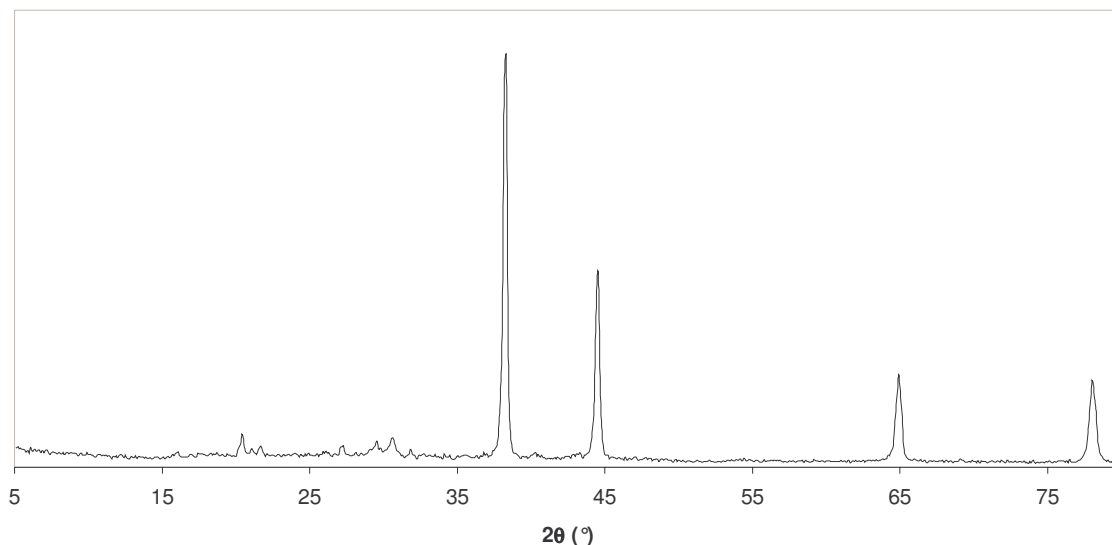


Figure III-39 : Diagramme de diffraction des rayons X de pigments aluminium traités par du  $K_2S_2O_8$  (expérience 57)

La présence de soufre, sous une forme chimique difficile à déterminer, est aussi démontrée par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X (XPS) (cf. figure III-28). Les profils en profondeur permettent d'estimer l'épaisseur de cette couche. Cette estimation est peu aisée du fait des faibles concentrations tant de soufre que de potassium. Les premières couches atomiques étudiées par XPS semblent être constituées de potassium et de soufre, dont la concentration diminue lorsque la couche d'oxyde est atteinte. L'épaisseur de la couche constituée de soufre et de potassium peut être estimée à ~25 nm. Il faut cependant rester prudent par rapport à cette estimation, car la qualité des données ne nous permet pas d'être parfaitement assuré de la réalité de ce résultat.

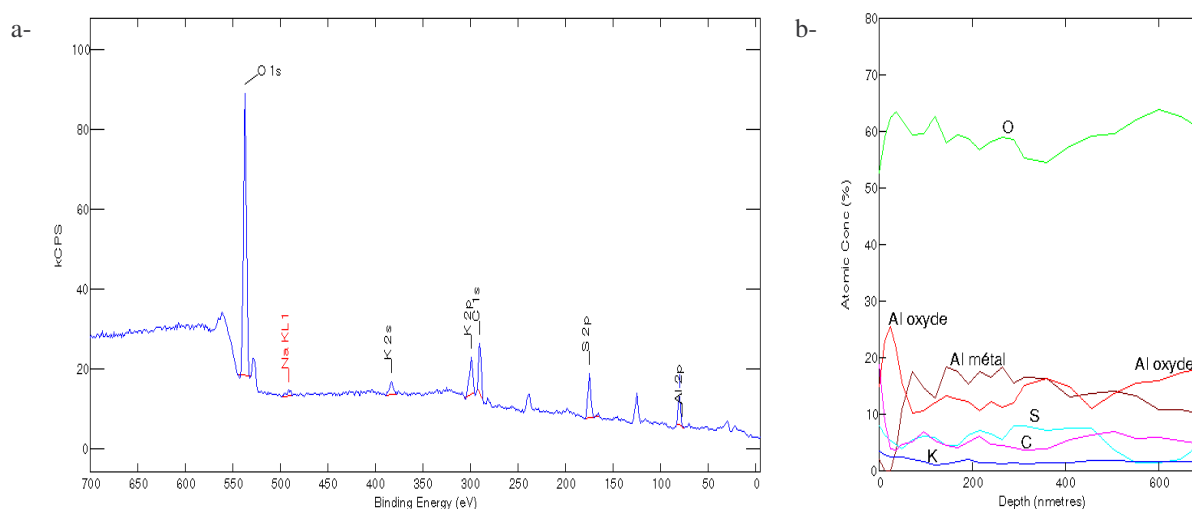


Figure III-40 : (a-) Spectre XPS établi sur des pigments "traités" par le  $K_2S_2O_8$  (Expérience 57) et (b-) profil en profondeur pour le carbone, l'oxygène, l'aluminium, le potassium et le soufre

Cependant, ces divers moyens de caractérisation ne permettent pas d'explicitier le mécanisme mis en jeu. Il est probable que les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , formés lors de la décomposition de l'amorceur, ou l'amorceur dissous en phase aqueuse avant sa décomposition ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) soient attirés par la surface des pigments. En effet, si l'on considère que la couche de passivation présente à la surface des pigments, est constituée d'alumine, alors les conditions de pH, pH inférieur au point isoélectrique de l'alumine (pH~9), favorisent l'obtention d'une surface chargée positivement. Les molécules d'acide gras sont d'ailleurs adsorbées à la surface des pigments par formation de liaisons ioniques de type  $-\text{COO}^-/\text{Al}^{3+}$ . Ainsi, la surface chargée positivement des pigments favorise l'approche des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ou des ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  qui vont pouvoir venir se fixer à la surface des pigments. Ce phénomène d'adsorption d'espèces chargées à la surface de particules inorganiques est d'ailleurs bien connu dans le cadre des encapsulations par polymérisation en émulsion. En effet des études ont montré que les rendements d'encapsulation étaient plus importants lorsque les bouts de chaînes des macromolécules formées étaient de charge opposée à la surface des particules inorganiques<sup>16</sup>. Il faut cependant noter que la présence de molécules de tensioactif à la surface des pigments n'est pas favorable à l'approcher des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . En effet le dodécylsulfate de sodium, tensioactif mis en œuvre lors de cette étude, possède une tête polaire chargée négativement qui devrait défavoriser l'entrée de ces radicaux anioniques. On peut se poser la question de savoir si « l'accrochage » d'espèces chargées à la surface des pigments ne se fait pas au détriment de l'adsorption des molécules d'acides gras : il est en effet possible, que l'arrivée de molécules chargées de petite taille ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), provoque la désorption des molécules d'acide gras adsorbées à la surface des pigments. La présence de ces espèces anioniques à la surface des pigments pourrait alors assurer une stabilisation des pigments dans la phase aqueuse et autoriserait l'amorçage à la surface des pigments.

En l'état actuel de nos recherches, il est difficile d'aller plus loin dans l'explicitation du mécanisme. Il est possible que les anions ainsi fixés à la surface des pigments défavorisent l'approche des ions  $\text{HO}^-$ , responsables de la corrosion des pigments dans les conditions utilisées, par répulsion électrostatique. Un phénomène de corrosion « aménagée » de la surface des pigments par apport d'oxygène sous la forme de radicaux chargés  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  pourrait aussi être à l'origine de la formation d'une couche d'oxyde protégeant la surface des pigments.

Il pourrait être intéressant d'étudier plus longuement ce phénomène de protection des pigments aluminium par la mise en œuvre de persulfate de potassium tant du point de vue des



applications potentielles d'un tel traitement que pour la compréhension des phénomènes mis en jeu. En particulier, il semble intéressant d'étudier le possible phénomène d'échange anionique acide gras/molécule d'amorceur qui serait susceptible de provoquer une polymérisation à la surface des pigments selon un mécanisme tout à fait différent de celui envisagé initialement (polymérisation au sein d'une bicouche mixte). Cependant, le temps alloué à cette étude n'était pas suffisant pour mener à bien ce projet.

## **VI. CONCLUSION ET MECANISME PROPOSE**

Cette étude a permis de montrer que l'encapsulation de pigments aluminium dans une coque polymère était possible. La mise en œuvre d'un procédé d'encapsulation dérivé de la polymérisation en suspension s'est avérée infructueuse et n'a pas permis d'obtenir des pigments répondant au cahier des charges initialement établi. Aussi, un procédé d'encapsulation dérivé de la polymérisation en émulsion a-t-il été développé. Ce procédé a permis d'obtenir des pigments, dont la stabilité dans les milieux de corrosion modèles utilisés lors de cette étude, s'est avérée, dans la majorité des cas, supérieure à celle obtenue pour des pigments commerciaux pour formulations aqueuses (grade WXA). La mise en œuvre d'un amorceur de polymérisation radicalaire ( $K_2S_2O_8$ ) a permis d'obtenir des pigments possédant une stabilité en phase aqueuse supérieure à celle obtenue pour des pigments non traités. Néanmoins, cette protection n'est pas aussi efficace que celle mesurée pour les pigments obtenus après encapsulation dans une coque de PMMA par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion. Ceci tend à prouver que les pigments protégés par encapsulation sont réellement recouverts d'une coque polymère protectrice, limitant l'approche d'espèces corrosives à la surface des pigments. Ceci est confirmé par les cartographies Raman, qui indiquent clairement que les pigments bien protégés sont parfaitement recouverts de polymère, alors que les échantillons de moindre stabilité ne semblent pas recouverts de polymère (*cf.* § IV.3).

Les différents moyens de caractérisation mis en œuvre lors de cette étude ont permis de proposer un mécanisme décrivant l'encapsulation des pigments aluminium dans une coque de PMMA par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion. Les clichés MEB et MET, établis sur des pigments encapsulés, indiquent clairement la présence de particules sphériques de polymère à la surface des pigments. Il semble donc que l'encapsulation soit du moins en partie issue de phénomènes d'hétérocoagulation. Cette hypothèse est confortée par les conclusions du rapport bibliographique (*cf.* § II), qui indiquent que les conditions utilisées lors de cette étude ne sont pas favorables à la polymérisation à la surface des pigments. En effet, le

tensioactif utilisé (SDS), la nature ionique de l'amorceur ( $K_2S_2O_8$ ), la taille des pigments à encapsuler ( $\gg 250$  nm), la forte solubilité du monomère dans l'eau (MMA) ne devraient pas favoriser une encapsulation par polymérisation dans la bicouche mixte acide gras/tensioactif formée à la surface des pigments<sup>12</sup>. Ainsi, l'encapsulation se ferait par précipitation sur la surface des pigments, de particules de polymère initialement non-encapsulant. Ces particules sont créées dans le milieu par des phénomènes de nucléation homogène (favorisés par le caractère hydrophile du monomère) comme l'indique le cliché MEB réalisé sur un échantillon prélevé dans les premiers instants d'une encapsulation typique (cf. figure III-29).

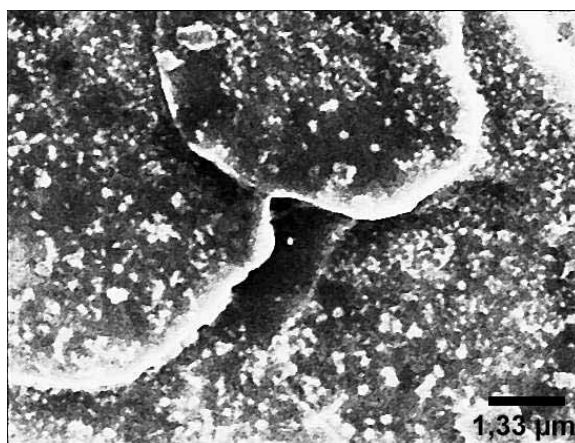


Figure III-41 : Cliché de MEB réalisé sur des pigments issus du milieu réactionnel en début d'encapsulation, et montrant la présence d'un très grand nombre de particules de polymère probablement obtenues par nucléation homogène

Au cours de l'addition du monomère, la taille des particules de polymère augmente et la quantité de tensioactif nécessaire pour stabiliser le système est de plus en plus importante. Lorsque la stabilité du système devient critique, les particules de polymères se stabilisent en formant des agglomérats (homocoagulation) mais aussi en entrant dans la bicouche, qui constitue une zone hydrophobe (hétérocoagulation). Il faut noter que la mise en œuvre de quantités de monomère très importantes, ou l'addition très rapide de monomère, augmente de façon très importante la surface développée par les espèces hydrophobes ce qui provoque une déstabilisation complète du système : le tensioactif permettant de stabiliser les pigments dans le milieu réactionnel, est alors désorbé des pigments vers les particules de polymère ou les gouttelettes de monomère, ce qui provoque la ségrégation des pigments. En fin de réaction, les conditions d'arrêt de l'encapsulation (phase dispersante, température ...) favorisent plus ou moins la déstabilisation du système et les phénomènes d'hétérocoagulation. L'encapsulation, bien que réalisée par polymérisation *in situ*, semble pouvoir être assimilée à une encapsulation par hétérocoagulation, qui pourrait être obtenue de façon similaire par déstabilisation d'un latex de PMMA en présence de pigments aluminium. Il est cependant

difficile d'assurer que la mise en œuvre d'un tel système permettrait d'obtenir des pigments individuellement revêtus de particules polymères et non pas d'agglomérats contenant un grand nombre de pigments. Il semble donc que l'encapsulation mettant en jeu une polymérisation *in situ* favorise, si les étapes finales sont bien maîtrisées, l'obtention de pigments individuellement recouverts de particules polymères. La montée en température en fin de réaction (90°C) favorise la cohésion de ces particules, entre elles et à la surface des pigments, car leur température de transition vitreuse est abaissée par la présence du monomère jouant le rôle de plastifiant, ce qui les rend collantes et favorise leur ancrage.

Il faut cependant noter que ce mécanisme d'encapsulation, par hétérocoagulation des particules de polymère à la surface des pigments, n'est pas le seul processus régissant l'encapsulation des pigments aluminium par le PMMA. En effet, bien que les paramètres mis en jeu ne favorisent pas une encapsulation dans la bicouche acide gras/tensioactif, les mesures de masses molaires effectuées sur les polymères encapsulant et non-encapsulant attestent de l'existence d'un autre mécanisme d'encapsulation (*cf.* § III.4.a.i). En effet, l'obtention de polymère encapsulant de masses molaires supérieures à celles du polymère non-encapsulant (*cf.* figure III-9) permet de mettre en évidence l'existence d'une polymérisation dans la bicouche formée à la surface des pigments. En effet, la présence du cœur inorganique augmente le temps de vie des radicaux présents dans la bicouche, permettant ainsi l'addition d'un plus grand nombre d'unités monomères, et donc l'obtention de chaînes macromoléculaires plus longues que celles créées dans les particules de latex non-encapsulant qui obéissent à la loi de SMITH EWART<sup>13,21</sup>. Cette polymérisation dans la bicouche permet donc la formation d'une coque polymère relativement homogène, dont la mise en évidence est difficile, mais qui a pu être caractérisée par des clichés de MET sur des échantillons enrobés et coupés à l'aide d'un ultramicrotome (*cf.* figure III-18).

Les pigments encapsulés obtenus présentent un comportement en *gassing* très intéressant, qui en fait des concurrents potentiels aux pigments obtenus par d'autres méthodes. Il est cependant nécessaire d'améliorer les conditions d'encapsulation afin, d'une part, d'obtenir une parfaite reproductibilité du procédé et, d'autre part, de mettre en œuvre des quantités minimales de polymère tout en conservant une protection suffisante. En effet, les pigments ayant donné les meilleurs résultats en terme de *gassing* (échantillons 108 et 208) se présentent souvent sous la forme d'agglomérats qu'il est difficile de disperser dans les peintures à l'eau ou dans le milieu de corrosion modèle. D'autres échantillons, se dispersant très bien dans la

phase aqueuse, ont donné des résultats convenables lors des tests de corrosion (supérieurs à ceux obtenus avec le grade WXA), ce qui semble indiquer la possibilité d'allier protection des pigments et effets esthétiques satisfaisants.

Cette étude a permis d'apporter des résultats intéressants démontrant la possibilité de protéger des pigments aluminium de la corrosion en phase aqueuse par encapsulation dans une coque de PMMA. L'amélioration du procédé d'encapsulation peut passer par l'optimisation du procédé développé au cours de cette étude, en faisant varier les paramètres les plus influents, indiqués par les résultats des plans d'expérience. Il est aussi possible de changer le procédé (nouveau monomère, nouveau tensioactif...), en l'accordant de façon plus rigoureuse avec les conclusions de l'étude bibliographique, afin de favoriser la polymérisation à la surface des pigments. La limitation de la production de latex non-encapsulant au profit de la formation d'une coque polymère homogène à la surface des pigments devrait permettre de conserver une bonne stabilité face à la corrosion tout en diminuant les quantités de polymère mis en jeu. Ainsi les propriétés optiques des pigments élaborés devraient être moins affectées par la présence du polymère. La production de ce type de pigments à l'échelle industrielle dépendant de l'acceptation par les clients des grades proposés, ses propriétés esthétiques devront être évaluées dans les différentes formulations de peintures à l'eau proposées par les clients de la société TOYAL EUROPE.

Enfin, la mise au point d'un nouveau traitement, appliqué lors de l'élaboration des pigments par broyage, a donné des résultats très prometteurs et a constitué le principal centre d'intérêt lors de la fin de cette étude (*cf.* Chapitre IV).

## Bibliographie

1. J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski et M.Piperaud; *Précis de Matières Plastiques, Structures-Propriétés, Mise en Oeuvre, Normalisation*; Editions Nathan: Paris, (1996).
2. G.Odian; *La Polymérisation, Principes et Applications*; 3<sup>ème</sup> éd.; Polytechnica: Paris, (1994).
3. K.Arai, M.Arai, S.Iwasaki *et al.*; *Journal of Polymer Science*; **19**; 1203-15; (1981).
4. M.Hasegawa, K.Arai et S.Saito; *Journal of Applied Polymer Science*; **33**; 411-8; (1987).
5. M.Konno, K.Shimizu, K.Arai *et al.*; *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*; **25**; 223-30; (1987).
6. M.Arai, K.Arai et S.Saito; *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*; **20**; 1021-9; (1982).
7. M.Hasegawa, K.Arai et S.Saito; *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*; **25**; 3117-25; (1987).
8. M.Hasegawa, K.Arai et S.Saito; *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*; **25**; 3231-9; (1987).
9. J.Wu, J.H.Harwell et E.A.O'Rear; *Langmuir*; **3**; 531-7; (1987).
10. M.Abboud; Thèse de l'Université Bordeaux I, (1998).
11. E.Bourgeat-Lami; *Colloid and Polymer Science*; (A paraître).
12. A.M.van Herk; dans "Polymeric Dispersions: Principles and Applications"; (J.M.Asua, Ed.); pp 435-450; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht; (1997).
13. C.H.M.Caris; Thèse de Eindhoven Technische Universiteit, (1990).
14. K.Meguro, T.Yabe, S.Ishioka *et al.*; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*; **59**; 3019-21; (1986).
15. B.Y.Zhu, X.Zhao et T.Gu; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*; **84**(11); 3951-60; (1988).
16. C.H.M.Hofman-Caris; *New Journal of Chemistry*; **18**(10); 1087-96; (1994).
17. H.F.Zirkzee; Thèse de Eindhoven Technische Universiteit, 1997.
18. I.Piirma; *Emulsion Polymerization*; Academic Press Inc.: New York, (1982).
19. P.Sherman; *Emulsion Science*; Academic Press: London, (1968).
20. P.A.Lovell et M.S.El-Aasser; *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons: Chichester, (1997).

21. C.H.M.Caris, R.P.M.Kuijpers, A.M.van Herk *et al.*; *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*; **35/36**; 535-48; (1990).
22. A.M.Dorthe et J.Dedier; dans « Les Plans d'Expériences », ENSCPB, (2000).
23. I.Rey; Thèse de l'Université Bordeaux I, (1997).

## Chapitre IV

### Mise en œuvre de nouveaux réactifs de broyage pour l'obtention d'un grade universel

L'utilisation de pigments aluminium non stabilisés dans les peintures en phase aqueuse pose des problèmes tant du point de vue du stockage de ces formulations (dégagement d'hydrogène) que de la conservation des propriétés esthétiques des pigments (ternissement dû à l'oxydation et à l'apparition d'hydroxyde d'aluminium) (cf. chapitre I). L'estimation de la quantité d'hydrogène dégagé par des pigments aluminium formulés dans une peinture à l'eau est une technique couramment utilisée par les fabricants de pigments et de peintures pour évaluer l'efficacité des divers traitements mis en œuvre. Ce test de stabilité est appelé test de gassing (*gassing test*).

#### Test de gassing

Une quantité connue de pigments est formulée dans une peinture à l'eau ou dans un milieu de corrosion modèle, dont la composition inspirée des travaux de Müller<sup>1</sup> est la suivante : 225 mL d'eau déminéralisée, 25 mL de butyl glycol (généralement utilisée comme co-solvant dans les peintures à l'eau) et 5 mL de Brij 30 (tensioactif permettant la dispersion des pigments). Le pH du milieu de corrosion est porté à 8, parfois à 10, par ajout d'une solution de diméthyléthanolamine (DMEA, amine généralement utilisée pour neutraliser les résines). Après dispersion des pigments dans le milieu de corrosion, la suspension est introduite dans le corps du montage de gassing. La tête est remplie d'eau, puis fixée sur le corps du système, qui est alors immergé dans un bain régulé thermiquement à 40 ou 50°C. Après une période de stabilisation du système, l'obturation de la tête du système à l'aide d'un bouchon à vis marque le début effectif du test de gassing. Le volume d'eau déplacée par la production d'hydrogène est porté en fonction du temps.

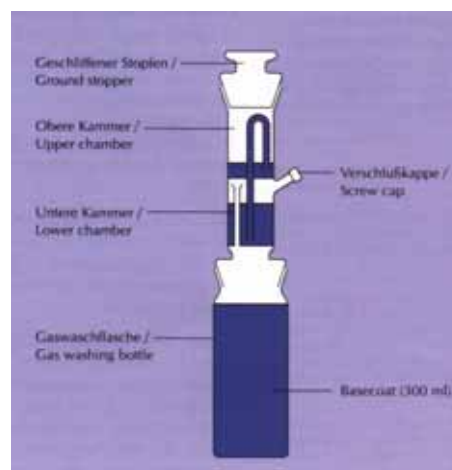


Figure IV-42 : Représentation schématique d'un système utilisé pour les tests de gassing

La présence d'acides gras à la surface des pigments (acide stéarique ou oléique) leur confère un caractère hydrophobe, se traduisant par leur placement préférentiel à la surface de l'eau (cf. figures IV-2-a et IV-2-b). La mise en œuvre de tensioactifs permet d'assurer la dispersion de ces pigments au sein de la phase aqueuse (cf. figure IV-2-c), très probablement par formation d'une double couche mixte acide gras/tensioactif à la surface des pigments (cf. figure IV-2-d).



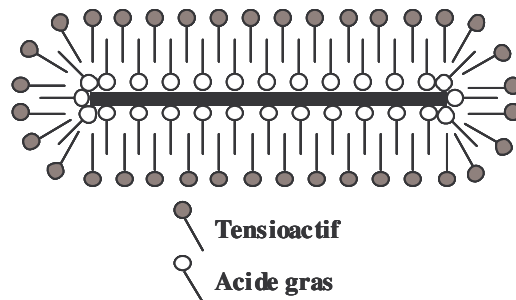
a- Tentative de dispersion en phase aqueuse de pigments recouverts d'acide stéarique (vue de dessus)



b- Tentative de dispersion en phase aqueuse de pigments recouverts d'acide stéarique (vue de profil)



c- Dispersion en phase aqueuse à l'aide de tensioactif de pigments recouverts d'acide stéarique (vue de profil)



d- Représentation schématique d'une double couche mixte acide gras/tensioactif permettant la dispersion des pigments en phase aqueuse

Figure IV-43 : Comportement en phase aqueuse de pigments aluminium recouverts d'acide stéarique en présence ou non de tensioactif

Cependant, ce caractère hydrophobe conféré par la présence d'acide gras à la surface des pigments n'est pas suffisant pour assurer la protection de ces derniers dans les peintures en phase aqueuse. Ils sont systématiquement dégradés lors des tests de gassing : après une période de latence de quelques minutes, de grands volumes d'hydrogène sont rapidement libérés. La période de latence est généralement attribuée au temps nécessaire pour dissoudre les couches d'oxyde présentes à la surface des pigments et qui leur confèrent une relative stabilité<sup>2</sup>.

La recherche d'un procédé de synthèse ou de passivation simple, *i.e.* dont le nombre d'étapes et de réactifs est limité, de pigments stables au sein de formulations aqueuses est une préoccupation d'actualité commune à l'ensemble des fabricants. Si le grade élaboré pouvait aussi être utilisé pour des peintures à base de solvants, le produit obtenu serait polyvalent (grade universel). Ainsi ces pigments devraient :

- pouvoir être dispersés en phase solvantée, *i.e.* posséder des groupements de surface leur conférant un caractère hydrophobe,
- pouvoir être dispersés en phase aqueuse grâce à l'utilisation de tensioactifs (technique efficace couramment utilisée dans l'industrie),



- être stables en phase aqueuse, *i.e.* avoir subi un traitement de surface leur permettant de ralentir fortement les phénomènes de corrosion.

L'utilisation de composés issus de la famille des silanes semble pouvoir répondre à ce cahier des charges. L'existence de silanes possédant des longues chaînes aliphatiques, voire même fluoro-carbonées, permet d'envisager la production de pigments hydrophobes. La capacité de ces composés à former des liaisons fortes (covalentes) avec la couche d'oxyde recouvrant la surface des pigments permet d'envisager un caractère inhibiteur de corrosion supérieur à celui assuré par les acides gras, dont la déplétion peut être provoquée par la présence d'un complexant plus efficace. De plus, l'utilisation de composés silaniques, en remplacement des chromates, a déjà été réalisée avec succès pour diminuer les phénomènes de corrosion d'objets métalliques massifs<sup>3</sup>.

Ce chapitre, après une brève introduction à la chimie des silanes, traitera du développement d'un grade universel par broyage en présence de composés silaniques. Les essais préliminaires visant à démontrer la faisabilité, ainsi qu'à vérifier la sécurité d'un tel procédé seront décrits. Après avoir discuté les avantages et les inconvénients de la mise en œuvre de ces composés lors du broyage, la production à l'échelle du pilote et la caractérisation (stabilité en phase aqueuse, aspects esthétiques en phases aqueuse et solvantée) d'un grade commercialisable seront décrites.

## **I. LES TRAITEMENTS DE SURFACE PAR LES COMPOSES SILANIQUES<sup>4</sup>**

Les composés silaniques mis en œuvre pour le traitement de surface des matériaux ont des rôles divers et variés (ajustement de l'énergie de surface, activité antimicrobienne...). Dans le secteur des matériaux composites ils sont généralement bifonctionnels (*cf.* figure IV-3) avec une extrémité silanique susceptible de se condenser à la surface d'un oxyde minéral et une fonction condensable ou copolymérisable pour se lier de manière covalente à la matrice polymère (rôle d'agent de couplage).

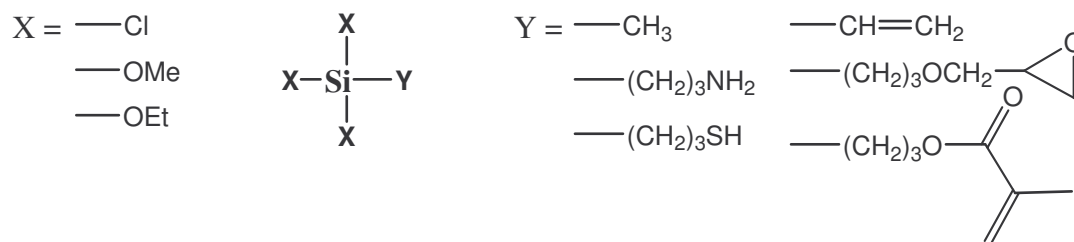


Figure IV-44 : Exemples de composés silaniques couramment mis en œuvre pour le traitement de surface des matériaux

### I.1. TRAITEMENTS DE SURFACE EN MILIEU ORGANIQUE

La diversité des charges minérales traitées par les silanes et des conditions expérimentales mises en jeu a permis d'appréhender les réactions chimiques et de caractériser la nature des liaisons chimiques liant les silanes aux substrats qu'ils recouvrent. Bien que les composés silaniques soient très souvent hydrolysés en milieu aqueux ou hydro-alcoolique avant application et que les problèmes de stabilité de ces solutions, dirigés par les étapes d'hydrolyse et de condensation, soient bien connus et largement décrits dans l'ouvrage de PLUEDDEMANN<sup>4</sup>, seuls les phénomènes afférents à la modification de surface d'oxydes métalliques en milieu organique seront traités dans ce paragraphe. En effet, c'est une technique dérivée de ce type de modification qui a été mise en œuvre lors de cette étude.

Les réactions chimiques (*cf.* figure IV-4) entrant en jeu lors du greffage de composés silaniques à la surface d'oxydes métalliques ne sont pas parfaitement connues et peuvent varier en fonction de la nature du groupement fonctionnel Y. Néanmoins, il est admis que la surface des oxydes métalliques est généralement recouverte d'une couche d'eau physi- ou chimisorbée. Ces molécules d'eau assurent l'hydrolyse des groupements alkoxyde en groupements silanol avec élimination d'une molécule d'alcool (*cf.* figure IV-4-a). Les fonctions polaires ainsi créées peuvent former des liaisons hydrogène avec la surface hydroxylée de l'oxyde ou former des liaisons covalentes de type oxane (Métal-O-Si) avec la surface minérale. La présence de plusieurs groupes hydrolysables autorise la formation de plusieurs fonctions silanol qui peuvent se condenser avec la surface minérale pour assurer un greffage bidendate. Le greffage tridendate est peu probable pour des raisons d'encombrement stérique (*cf.* figure IV-4-b). Elles peuvent aussi réagir entre elles pour former des liaisons Si-O-Si. La modification de surface se fait donc souvent sous la forme d'un greffage multicouche, *i.e.* par formation d'un film réticulé de type polysiloxane (*cf.* figure IV-4-c).

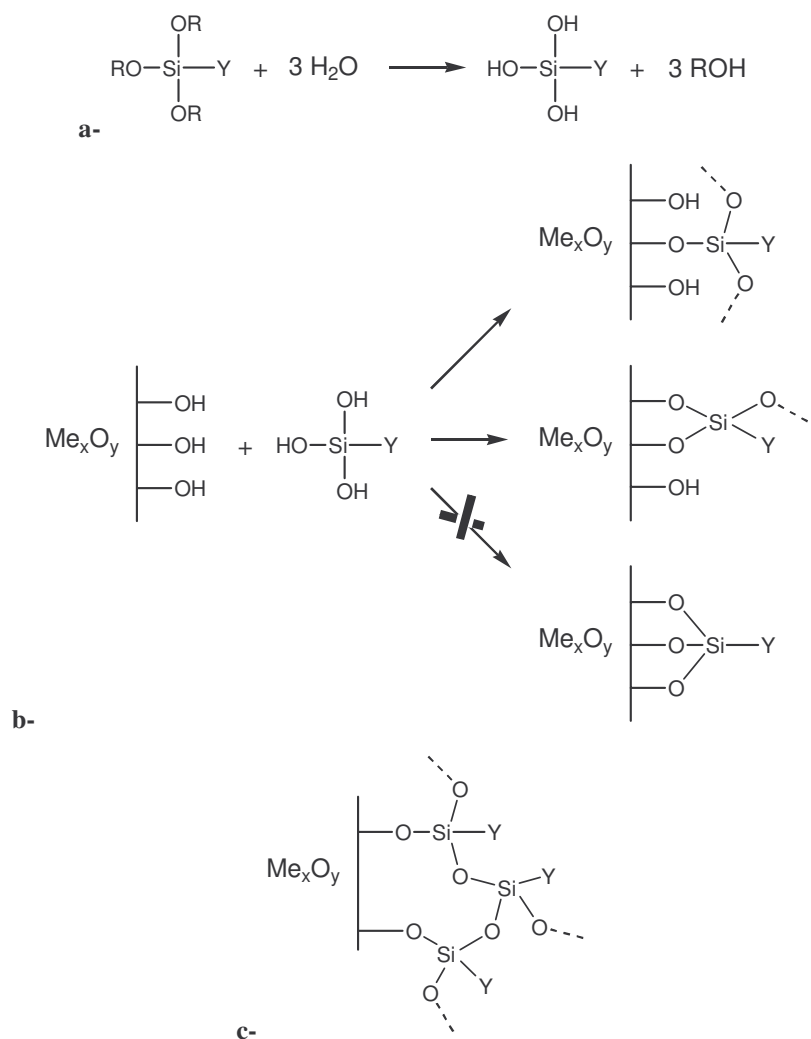


Figure IV-45 : Représentation schématique des étapes de la modification de surface d'un oxyde métallique par un composé silanique (a-) hydrolyse ; (b-) condensation et (c-) polycondensation sous la forme d'un film polysiloxane

PLUEDDEMANN rappelle que la nature de la liaison entre des composés silaniques et des surfaces minérales autres que la silice n'est pas toujours suffisamment bien caractérisée pour être réellement comprise. Ainsi, la modification de la surface de l'alumine par des composés silaniques tels que l'aminopropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -APS) semble indiquer la possibilité d'un greffage « à l'envers », la fonction amine étant au contact de la surface<sup>4</sup>. Cependant, ABBOUD a montré que pour des composés silaniques dont le groupement fonctionnel a une faible affinité pour le substrat, tel que le méthacryloxypropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -MPS), le greffage s'effectue par le biais de ponts Al-O-Si<sup>5;6</sup>. Il a décrit l'obtention d'un film multicouche stable de  $\gamma$ -MPS condensé à la surface de l'alumine : le greffage, principalement mono- et bidendate, et la présence de ponts siloxane ont été démontrés par RMN <sup>29</sup>Si et par DRIFT.

## **I.2. INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES COMPOSES SILANIQUES**

L'état de l'art a permis de mettre en évidence que les composés silaniques n'ont pas été utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion des pigments aluminium (*cf.* Chapitre I), bien que la possibilité de greffage de silanes soit établie.

Cependant, leur potentiel anti-corrosion a été démontré à la surface d'objets métalliques massifs. On peut citer, par exemple, les travaux de VAN OOIJ *et al.* sur des substrats divers et selon des techniques variées (solutions aqueuses ou polymérisation par plasma<sup>7</sup>). Dans le secteur de l'automobile, les tôles en acier sont généralement recouvertes d'un revêtement de conversion (zinc ou alliage à base de zinc) traité par des phosphates de zinc. Avant l'application du primaire, un rinçage du revêtement zinc par des chromates permet d'améliorer l'adhésion et les propriétés anti-corrosion de la peinture recouvrant la tôle. VAN OOIJ *et al.* ont remplacé avec succès ce traitement chromate par des traitements à base de composés silaniques, tels que le N-[2-(vinylbenzylamino)éthyl]-3-aminopropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -MPS, le glycidoxypropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -APS, l'uréidopropyltriméthoxysilane, le triméthylsilane, le bis-1,2-(triéthoxysilyl)éthane, le vinyltriéthoxysilane appliqués à partir de solutions aqueuses. Ces traitements sont également efficaces à la surface de l'aluminium, du zinc, du fer, de l'acier. Des analyses en spectroscopie d'impédance électrochimique, aussi bien que des tests de corrosion accélérés ou en extérieur, ont permis de confirmer ces résultats<sup>3:8:9</sup>.

## **II. BROYAGE EN PRESENCE DE COMPOSES SILANIQUES**

### **II.1. DESCRIPTION DES REACTIFS SILANIQUES UTILISES**

Homologue structural silanique de l'acide stéarique\*, l'octadécyltriméthoxysilane a été retenu en tant qu'additif de broyage (*cf.* figure IV-5). Il devrait jouer le même rôle d'« hydrophobisation » que l'acide stéarique tout en développant des liaisons covalentes Al-O-Si plus fortes. De plus, la formation d'un film polysiloxane à la surface des pigments par création de ponts siloxane devrait encore renforcer le caractère protecteur de ce traitement. Afin d'améliorer la formation de ce film polymère à la surface des pigments et de favoriser l'ancrage de l'octadécyltriméthoxysilane, un composé silanique possédant deux têtes silaniques a également été utilisé : le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane. En effet ce composé est un acide plus fort que les silanes organofonctionnels, aussi forme t'il très rapidement avec le substrat métallique des liaisons covalentes et résistantes à l'hydrolyse<sup>3</sup>. L'utilisation combinée

---

\* Dans ce manuscrit, par abus de langage, l'octadécyltriméthoxysilane est appelé silane « stéarique » par analogie avec l'acide stéarique, dont la chaîne aliphatique porte le même nombre d'atomes de carbone.

de ces deux réactifs doit permettre de couvrir de façon homogène la surface des pigments par une couche de polysiloxane, assimilable à une encapsulation par de la silice, et par une couche aliphatique stable conférant un caractère suffisamment hydrophobe et étanche pour interdire aux molécules d'eau l'accès à la surface des pigments.

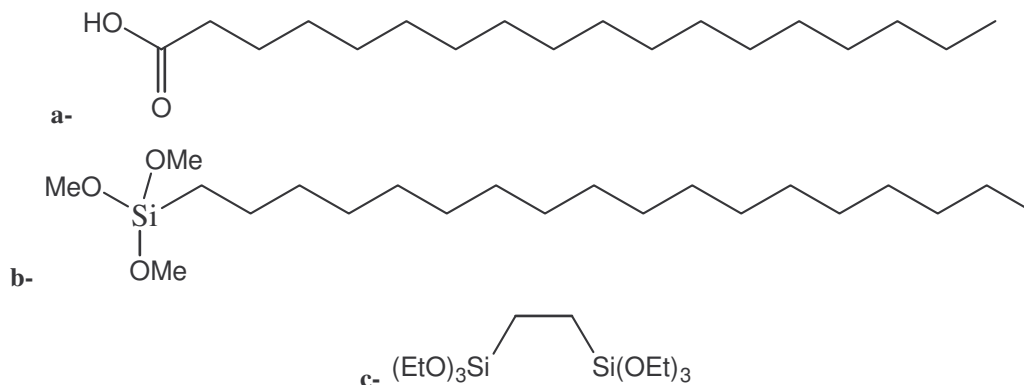


Figure IV-46 : Formules chimiques de (a-) l'acide stéarique, (b-) du silane « stéarique » et (c-) du 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, mis en jeu lors du nouveau procédé de broyage

Cette étude est d'autant plus innovante qu'elle propose ce type de traitement au cours de l'étape de broyage qui est l'étape la plus sensible du point de vue de la sécurité.

## II.2. ATOUTS ET INCONVENIENTS LIES A LA MISE EN ŒUVRE D'UN TRAITEMENT LORS DE L'ETAPE DE BROUAGE

De nombreux arguments sont favorables à la mise en œuvre de traitements inhibiteurs de la corrosion dès l'étape de broyage :

- ces inhibiteurs sont susceptibles de réagir dès la création d'une nouvelle surface,
- il n'est pas nécessaire de déplacer les molécules d'acide gras adsorbées, comme cela serait le cas lors d'un traitement postérieur au broyage tel que le malaxage,
- il n'est pas nécessaire d'appliquer le traitement après dispersion des pigments dans un solvant, afin de favoriser la diffusion des espèces réactives, ce qui rend le procédé plus écologique et moins onéreux,
- la limitation du nombre d'étapes d'élaboration (mise en solution, filtration, addition de réactifs, manutention...) rend ce procédé plus économique.

Cependant l'utilisation de composés silaniques lors de l'étape de broyage se fait à « produit perdu » ce qui peut représenter un surcoût par rapport à l'utilisation des acides gras. En effet, les réactifs, une fois introduits dans le broyeur, seront hydrolysés avant de se condenser soit à la surface des pigments, soit entre eux. En fin de réaction, ceux qui n'auront pas réagi à la surface des pigments ne pourront pas être recyclés contrairement aux acides gras. Le coût des composés silaniques étant supérieur à celui des acides gras, il sera nécessaire d'utiliser des

quantités moindres que celles des acides gras, qui sont généralement utilisés en large excès (200 à 300%).

### **III. RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **III.1. FAISABILITE DU TRAITEMENT DE SURFACE PAR L'OCTADECYL TRIMETHOXYSILANE**

Ces expériences préliminaires ont pour but de montrer que le greffage de l'octadécyltriméthoxysilane à la surface de pigments aluminium est possible. Pour ce faire, des poudres aluminium, généralement utilisées pour l'élaboration de pigments, sont traitées par le silane « stéarique » dans de l'éther de pétrole au reflux, puis à température ambiante afin de se rapprocher des conditions de broyage industriel.

*10 g de poudre aluminium (5661 FP) sont introduits dans 200 mL d'éther de pétrole. Après 15' d'agitation, 500 µL de silane « stéarique » sont ajoutés à la suspension. Le milieu est agité pendant ~14 h à température ambiante ou au reflux de l'éther de pétrole (~85°C). Après filtration sur verre fritté, la poudre est lavée par 2 x 100 mL d'éther de pétrole, puis séchée sous vide primaire à 100°C pendant 3 h.*

Le comportement des poudres, modifiées ou non, en présence d'éther de pétrole ou d'eau permet d'évaluer l'efficacité du greffage. Ainsi, il faut noter que l'introduction de poudre aluminium dans l'éther de pétrole forme une dispersion hétérogène qui s'homogénéise instantanément dès l'ajout de silane « stéarique », et ce quelle que soit la température expérimentale. Il est donc légitime de penser que la surface de la poudre aluminium, constituée d'alumine initialement hydrophile, subit très rapidement une modification par greffage de molécules de silane « stéarique » qui lui confèrent un caractère hydrophobe grâce à leur longue chaîne aliphatique. Après rinçage et séchage, les poudres modifiées sont introduites dans de l'éther de pétrole afin de vérifier leur caractère hydrophobe : elles forment des suspensions homogènes qui sédimentent rapidement du fait de la densité de l'aluminium très supérieure à celle de l'éther de pétrole. Ces mêmes poudres, introduites dans de l'eau, restent à la surface du liquide pour former un film, comme le font des pigments aluminium obtenus par broyage en présence d'acide gras (cf. figures IV-2-a et IV-2-b). Sachant qu'une poudre non modifiée se disperse aisément dans l'eau et forme une suspension homogène, le greffage semble clairement établi.

La possibilité de greffer du silane « stéarique » à la surface de poudre aluminium à température ambiante en présence d'éther de pétrole est démontrée. Aussi est-il possible d'envisager avec optimisme la possibilité de greffer ce même agent de couplage silanique dans les conditions du broyage.

### **III.2. PERTINENCE DE LA MISE EN ŒUVRE LORS DU BROYAGE**

Comme il l'a été décrit précédemment, le malaxage est en général l'étape la mieux adaptée pour mettre en œuvre des traitements de surface (cf. Chapitre I § IV.2.a). Cependant, il est important de montrer que la présence de molécules d'acides gras à la surface des pigments est en fait un facteur limitant l'efficacité d'un traitement par des composés silaniques. Ainsi des particules d'alumine CR15 ont été choisies comme substrat-modèle car leur nature chimique est proche de celle de la surface des pigments. De plus, leur surface spécifique supérieure à celle développée par les pigments et leur aspect non métallique sont compatibles avec la technique de spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT). Après un traitement de surface par l'acide oléique ou par le silane « stéarique », l'alumine a été caractérisée par DRIFT afin de mettre en évidence les bandes caractéristiques de chaque espèce après greffage (la présence de la double liaison C=C dans la molécule d'acide oléique constitue un « marqueur » favorisant sa différenciation du silane « stéarique »). Une poudre traitée par de l'acide oléique a ensuite été soumise à un traitement par du silane « stéarique », puis caractérisée par DRIFT, afin d'évaluer l'efficacité de ce greffage. La possibilité de déplacer l'acide gras par mise en contact de la poudre avec un excès d'acide carboxylique de faible masse molaire (acide acétique) avant un traitement éventuel par le silane « stéarique » a aussi été envisagée.

#### ***Greffage à la surface de l'alumine***

*1 g d'alumine CR15 (BAÏKOWSKI CHIMIE,  $\phi = 2,2 \mu\text{m}$ ,  $S_{\text{spéc}} = 14,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est introduit dans un ballon contenant 250 mL d'éther de pétrole. Après ~5' de dispersion, 2 g de silane « stéarique » ou d'acide oléique sont introduits dans le milieu réactionnel qui est porté au reflux pendant ~60'. La poudre modifiée est lavée sur fritté par 2 x 100 mL d'éther de pétrole. Elle est ensuite séchée à 70°C pendant ~12 h.*

*1 g de poudre modifiée par l'acide oléique est introduit dans 250 mL d'éther de pétrole. Après ~5' de dispersion, 2 g de silane « stéarique » sont introduits dans le milieu réactionnel qui est maintenu sous agitation, à l'ambiante, pendant ~60'. La poudre obtenue est lavée sur fritté par 2 x 100 mL d'éther de pétrole. Elle est ensuite séchée à 70°C pendant ~12 h.*

#### ***Désorption de l'acide gras***

*1 g d'alumine CR15 modifiée par l'acide oléique est introduit dans un bécher contenant 50 mL d'acide acétique glacial. Après ~60' d'agitation, le milieu réactionnel est lavé sur fritté par 2 x 100 mL d'eau déminéralisée, puis par 100 mL d'éther de pétrole.*

#### ***Enregistrement des spectres infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT)***

*La poudre à étudier (~15 mg) est dispersée dans KBr (~300 mg) par broyage dans un mortier en agathe. Elle est ensuite introduite dans le porte-échantillon sans être tassée. Le spectre est établi par*

accumulation des résultats de 30 balayages, le KBr seul ayant été pris comme référence. Le spectromètre utilisé est un IFS Equinox 55 FTIR (BRUKER) équipé d'une sphère de réflexion diffuse Selector (EUROLABO).

#### Mise en évidence qualitative du caractère hydrophobe/hydrophile d'une poudre

Il s'agit ici d'un test qualitatif visant à déterminer rapidement le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une poudre après traitement. On introduit de l'eau et un solvant non miscible (éther de pétrole) dans un tube à hémolyse. La poudre obtenue après traitement est introduite dans le tube et on observe dans quelle phase elle va se placer de façon préférentielle.

Les spectres infrarouge établis sur l'alumine CR15 seule (a-), modifiée par l'acide oléique (b-) ou par le silane « stéarique » (c-) permettent de mettre en évidence les bandes caractéristiques de chaque greffon (cf. figure IV-6).

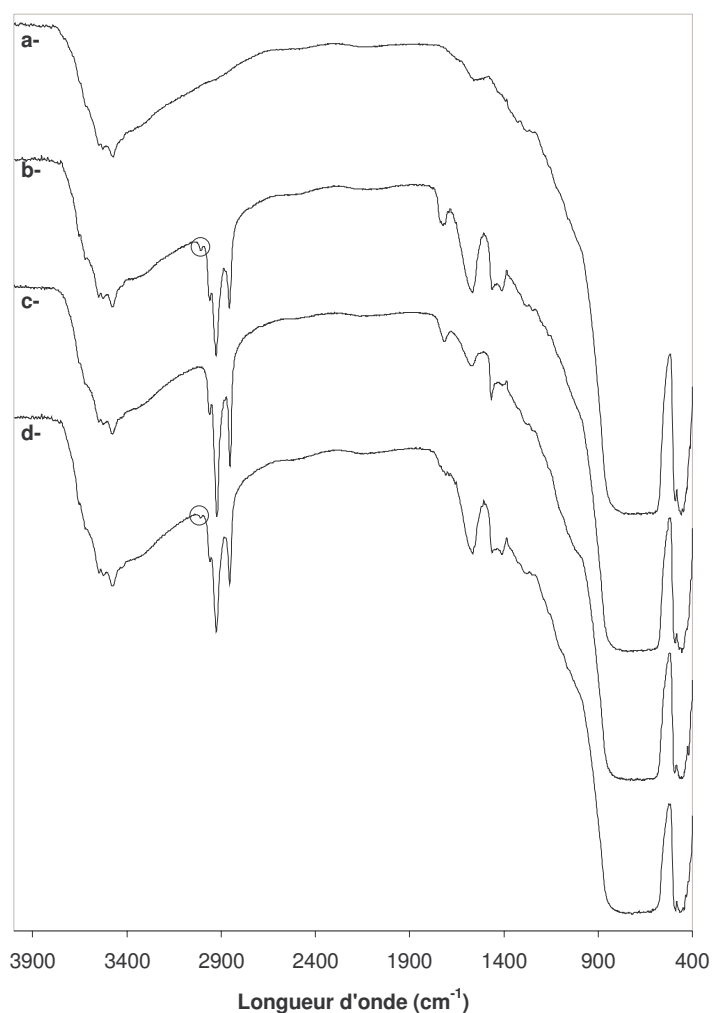


Figure IV-47 : Spectres DRIFT établis pour (a-) l'alumine CR15 vierge, (b-) modifiée par l'acide oléique, (c-) par le silane « stéarique » et (d-) par du silane « stéarique » après un traitement préalable par l'acide oléique



Dans le spectre **(b-)**, la bande de faible intensité à  $1412\text{ cm}^{-1}$  et la bande de forte intensité à  $1565\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la présence d'un groupe carboxylate. Ces bandes ne sont pas présentes dans le spectre **(c-)** (la bande présente à  $1569\text{ cm}^{-1}$  est de très faible intensité et il n'y a pas de bande à  $1412\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes présentes à  $2856$  ( $2852$ ),  $2926$  ( $2922$ ) et  $2960$  ( $2961$ )  $\text{cm}^{-1}$  respectivement dans les spectres **(b-)** et **(c-)** correspondent aux vibrations des groupements aliphatiques ( $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3$ ). La bande de faible intensité à  $3006\text{ cm}^{-1}$ , présente dans le spectre **(b-)**, est caractéristique de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . Cette bande, totalement absente du spectre **(c-)**, confirme le fait que la chaîne aliphatique du silane « stéarique » est saturée. En revanche le spectre **(c-)** fait apparaître un fort épaulement entre  $950$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la zone de vibrations des groupements méthoxysilane, éthoxysilane et silanol.

Le spectre **(d-)**, correspondant à l'alumine traitée par l'acide oléique, puis par le silane « stéarique », montre clairement la persistance du groupe carboxylate (bande de forte intensité à  $1566\text{ cm}^{-1}$  et seconde bande à  $1462\text{ cm}^{-1}$ ) et de la double liaison (bande de faible intensité à  $3010\text{ cm}^{-1}$ ). Le léger épaulement présent entre  $950$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer la possibilité du greffage de quelques molécules du dérivé silanique.

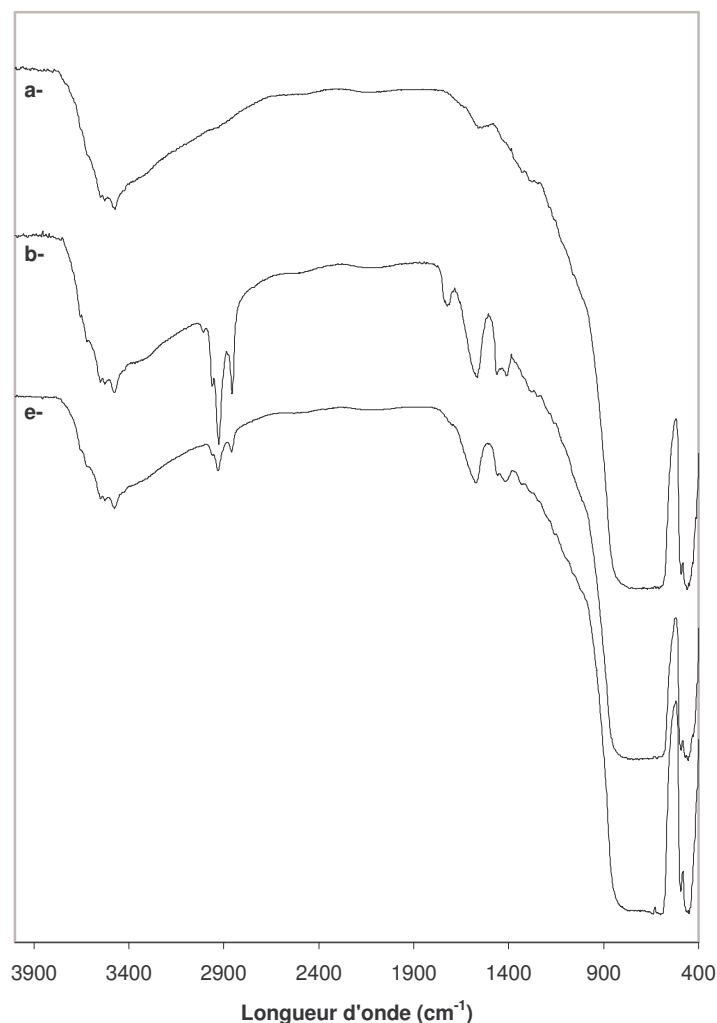


Figure IV-48 : Spectres DRIFT établis pour (a-) l'alumine CR15 vierge, (b-) modifiée par l'acide oléique et (e-) modifiée par l'acide oléique puis traitée par l'acide acétique

Le spectre (e-), correspondant à l'alumine traitée par l'acide oléique puis par l'acide acétique, indique la présence de groupements carboxylate à la surface des particules (bandes caractéristiques à 1419 et 1575  $\text{cm}^{-1}$ ). La présence de groupements aliphatiques ( $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ ) est confirmée par les bandes présentes à 2859, 2930 et 2962  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité est relativement faible en comparaison des bandes obtenues pour le spectre (b-). La bande caractéristique des doubles liaisons  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  apparaît donc avec une intensité d'autant plus faible. Cette faible intensité des bandes aliphatiques et allyliques pourrait indiquer qu'une désorption partielle des molécules d'acide oléique s'est produite au cours du traitement par l'acide acétique. Cependant le caractère hydrophobe des particules obtenues après traitement ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Il est d'autant plus difficile de conclure sur un possible décrochage de l'acide gras par un traitement à l'acide acétique, que de tels essais

réalisés sur des pigments aluminium avaient permis d'obtenir des pigments ayant une meilleure affinité pour l'eau que pour l'éther de pétrole.

Ces spectres permettent donc de montrer que le greffage du silane « stéarique » à la surface de pigments aluminium, dont la surface est déjà recouverte d'un acide gras tel que l'acide oléique, est difficile. Ils ne permettent pas de se prononcer sans ambiguïté sur la possibilité de décrocher les molécules d'acide gras par un traitement à l'acide acétique mais confirment le fait que le broyage est l'étape la mieux adaptée pour mettre le silane « stéarique » en contact avec les pigments aluminium

### III.3. VERIFICATION DES CONDITIONS DE SECURITE

La sécurité du broyage en présence de silane « stéarique » est un point critique qu'il est impératif de vérifier avant d'envisager la production à grande échelle. La toxicité et la stabilité du réactif (*cf.* Annexe) ne posant pas de problèmes majeurs, les problèmes de sécurité envisagés sont essentiellement liés à un éventuel échauffement du milieu réactionnel lors du broyage. En effet, l'oxydation des pigments est une réaction exothermique qui, si elle provoque une forte élévation de température à l'intérieur de l'enceinte fermée du réacteur contenant des solvants organiques volatils, peut s'avérer incontrôlable. Aussi le principal paramètre à vérifier pour s'assurer de la sécurité du broyage est la température du réacteur. L'évolution de la température au cours du broyage est suivie pour des broyages « classiques » en présence d'acide stéarique et pour des broyages « expérimentaux » en présence de quantités équivalentes de silane « stéarique ».

*Les broyages sont réalisés dans l'unité pilote du service R&D de la société TOYAL EUROPE avec l'assistance de Didier CAMBOT. Le broyeur pilote est un broyeur à billes mono-enveloppe. Les conditions de broyage utilisées pour ces essais sont adaptées de celles mises en œuvre sur une ligne de production industrielle (Type S). Seules les quantités de poudre aluminium (Z 1005) et d'acide ou de silane « stéarique » ont été modifiées :*

<i>Expérience</i>	<i>Durée</i>	<i>Vitesse de rotation</i>	<i>Masse de billes</i>	<i>Solvant</i>	<i>Masse aluminium</i>	<i>Additif</i>
<i>Broyage 01</i>					800 g	Acide stéarique 65 g
<i>Broyage 02</i>	6 h	26 rpm	32 kg	White spirit 4,8 L	1600 g	Acide stéarique 130 g
<i>Broyage 03</i>					800 g	Silane « stéarique » 65 g
<i>Broyage 04</i>					1600 g	Silane « stéarique » 130 g

**Tableau IV-34 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages visant à démontrer la sécurité du nouveau procédé**

Des relevés de température sont effectués à intervalles de temps réguliers sur la paroi du réacteur à l'aide d'un thermomètre infrarouge Minilaser (MINOLTA). Dans le cas des broyages 03 et 04, la température ambiante est estimée par mesure sur une structure métallique présente dans le local de l'unité pilote. A la fin du broyage, le réacteur est vidangé puis rincé par ~5 L de white spirit. La suspension pigmentaire obtenue est filtrée sur fritté n°4 sans tamisage préalable. Les pâtes pigmentaires obtenues lors des broyages 03 et 04 sont séparées en différents lots qui sont conservés à l'ambiante ou dans une étuve à 50°C pendant 18 h (broyages 03' et 04') ou 3 semaines (broyage 03'').

La figure IV-7 représente l'évolution de la température ambiante, de la température à la surface du réacteur ainsi que leur différence. L'augmentation de la température du réacteur est de 11,5°C pour le broyage n°3, mais elle représente une élévation effective de 5,5°C (déduction faite des variations de la température ambiante). Les conditions de sécurité semblent donc remplies, car l'élévation de la température reste très faible. De plus il faut tenir compte du fait que les broyages d'essai ont été réalisés sur un broyeur mono-enveloppe, alors que les broyeurs de production possèdent une double enveloppe dans laquelle il est possible de faire circuler un fluide caloporteur permettant de réguler la température.

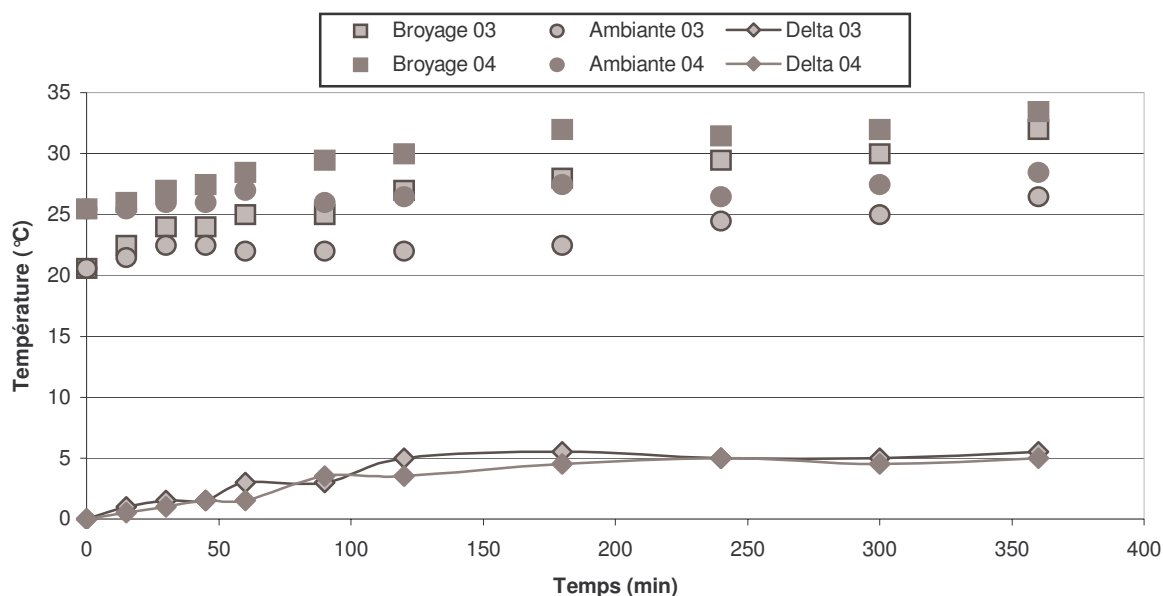


Figure IV-49 : Evolution de la température ambiante et du réacteur lors des broyages 03 et 04.

### III.4. ESSAIS PREALABLES

#### Description des broyages réalisés

Lors du broyage 05, la poudre aluminium (Z1005) est broyée en présence de 3000 g de white spirit pendant ~30' afin de permettre une élévation de température dans le réacteur et d'éviter que le silane « stéarique » ne se fige ( $T_f \sim 20^\circ\text{C}$ ). Celui-ci est solubilisé dans 1800 g de white spirit et introduit dans le broyeur après 30'. Le même protocole est mis en œuvre pour les broyages 06 et 07 qui sont réalisés en présence de 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane introduit dès le début du broyage. En fin de broyage, le réacteur est vidangé puis rincé par 15 L de white spirit. Le tamisage de la suspension pigmentaire obtenue au cours du broyage 05 sur un tamis d'ouverture 45  $\mu\text{m}$  s'avère être difficile du fait de la petite taille du

tamis (tamis laboratoire,  $\phi \sim 25$  cm), aussi les autres broyages sont classifiés sur un tamis d'ouverture 25  $\mu$ m de plus grande taille et parfaitement agité (tamis pilote,  $\phi \sim 75$  cm). Les suspensions sont concentrées sous forme de pâtes pigmentaires par filtration, puis conservées à 50°C pendant 15 jours.

<b>Expérience</b>	<b>Durée</b>	<b>Vitesse de rotation</b>	<b>Masse de billes</b>	<b>Solvant</b>	<b>Masse aluminium</b>	<b>Additif</b>
Broyage 05					800 g	Silane « stéarique » 65 g
Broyage 06	6 h	26 rpm	32 kg	White spirit 4,8 L	800 g	1,2-bis(triéthoxysily)éthane 3,5 g Silane « stéarique » 65 g
Broyage 07					800 g	1,2-bis(triéthoxysily)éthane 7,0 g Silane « stéarique » 65 g

**Tableau IV-35 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages préliminaires**

Les pigments élaborés lors des tests de sécurité, ainsi que d'autres grades, subissent divers tests et analyses : taux de matières non volatiles, quantification de l'effet pelliculant, granulométrie, formulation dans une peinture en phase aqueuse, application sur films plastique (lèche), test de gassing.

**Détermination du taux de matières non volatiles (cf. chapitre II)**

**Granulométrie (cf. chapitre II)**

**Applications sur film plastique (cf. Chapitre II)**

**Quantification de l'effet pelliculant**

L'effet pelliculant peut être révélé de manière qualitative par le test au xylène : 25 mL de xylène sont lentement additionnés sous agitation à ~3 g de pâte pigmentaire. Après 5' de repos, la présence ou l'absence de paillettes flottant à la surface du liquide permet d'apprécier le caractère pelliculant ou non des pigments testés.

La quantification de l'effet pelliculant est effectuée selon le test standardisé de la spatule (ASTM 480 et D 962). Les pigments, formulés dans une résine permettant de développer un effet pelliculant, sont déposés à la surface d'une spatule métallique, qui est introduite dans une enceinte fermée contenant de la résine (atmosphère constituée de la vapeur de la résine). La longueur de la spatule introduite dans la formulation résine/pigments est noté  $L_0$ , la longueur de la spatule recouverte par un film homogène de pigments est notée  $L_1$ . Le taux de d'effet pelliculant est donné par le rapport de  $L_1$  sur  $L_0$ .

**Formulation dans une peinture à l'eau**

L'évaluation des propriétés esthétiques des pigments et du caractère protecteur assuré par un traitement donné est réalisée après formulation des pigments dans une peinture en phase aqueuse. Plusieurs formulations fournies par les clients de la société TOYAL EUROPE peuvent être mises en œuvre. Les compositions de ces formulations n'étant pas indiquées par leur fabricant, il est peu intéressant de décrire ici le « fastidieux » protocole de formulation propre à chaque client, qui peut, pour une même peinture, varier en fonction du grade de pigments utilisé. On peut noter que les formulations suivantes ont été utilisées : DUPONT-HERBERTS phase aqueuse (Silver et Noir), BASF phase aqueuse (Silver et Rouge).

### **III.4.a. Premières optimisations du procédé de broyage**

Les expériences 2 et 4 ont conduit à un produit terne et gris, typique d'un broyage incomplet, laissant intacte une grande quantité de la poudre aluminium initiale. Ce phénomène, vérifié par granulométrie, étant dû à l'introduction d'une trop grande quantité de poudre dans le broyeur, les broyages suivants ont été réalisés sur une quantité deux fois plus faible de poudre aluminium.

Les tests de gassing réalisés sur le broyage 3 (formulation HERBERTS) immédiatement après son élaboration se sont montrés peu concluants, en effet une quantité d'hydrogène supérieure à 10 mL a été rapidement dégagée. Ces mêmes tests réalisés après 15 jours de maturation à l'ambiante (broyage 3') ou à 50°C (broyage 3'') ont montré une nette amélioration en gassing : après 10 jours de tests les quantités d'hydrogène dégagé étaient respectivement de 6 et 1 mL. Ces résultats mettent ainsi en évidence l'intérêt de cette étape de maturation. Le broyage en présence de silane « stéarique » se faisant à l'ambiante, il est probable que les vitesses des réactions d'hydrolyse et surtout de condensation soient relativement faibles. La maturation à 50°C permet d'augmenter la cinétique de polycondensation et de parfaire la formation du film polysiloxane, en favorisant la diffusion des réactifs jusqu'à la surface des pigments et en favorisant l'élimination de l'eau. Aussi par la suite, tous les broyages subiront cette étape de maturation (15 jours à 50°C) avant d'établir leur résistance à la corrosion. On peut noter qu'une telle maturation est préconisée dans le cadre de l'utilisation de composés phosphorés (*cf.* chapitre I § IV.2.a).

### **III.4.b. Distribution granulométrique**

Les broyages 5, 6 et 7 ont été réalisés afin, d'une part, « d'optimiser » les résultats obtenus lors des broyages 3 et 4 et, d'autre part, d'évaluer l'influence du 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane. Les suspensions pigmentaires obtenues en fin de broyage n'ont pas toutes été tamisées de la même façon, elles ont cependant des distributions granulométriques très proches (*cf.* tableau IV-3). Ceci semble indiquer que la granulométrie des pigments est guidée essentiellement par les conditions de broyage (vitesse, masse de billes, masse de poudre ...).

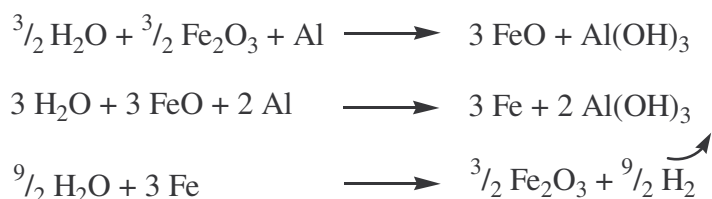
<i>Expérience</i>	<i>Tamisage</i>	<i>Taux de matière non volatile</i>	<i>Distribution granulométrique</i>		
			<i>d<sub>10</sub></i>	<i>d<sub>50</sub></i>	<i>d<sub>90</sub></i>
<i>Broyage 05</i>	<i>45 μm</i>	<i>84,7 %</i>	<i>13,0 μm</i>	<i>22,5 μm</i>	<i>37,5 μm</i>
<i>Broyage 06</i>	<i>25 μm</i>	<i>81,5 %</i>	<i>10,5 μm</i>	<i>20,0 μm</i>	<i>36,5 μm</i>
<i>Broyage 07</i>	<i>25 μm</i>	<i>76,3 %</i>	<i>11,5 μm</i>	<i>21,0 μm</i>	<i>36,5 μm</i>

**Tableau IV-36 : Caractéristiques granulométriques des pigments obtenus lors des broyages préalables réalisés en présence de silane « stéarique »**

### III.4.c. Stabilité dans les peintures à l'eau

Deux peintures à l'eau, fournies par des clients de la société TOYAL EUROPE, ont été utilisées pour évaluer l'efficacité du traitement par les silanes contre la corrosion des pigments.

Les pigments formulés dans le système BASF ont montré une faible stabilité, insuffisante pour envisager leur utilisation dans ce type de système (volume d'hydrogène supérieur à 10 mL en moins de 24h). Il faut noter que cette formulation comprend des pigments rouges, constitués d'oxyde de fer, qui favorisent la corrosion des pigments aluminium par « effet de pile » selon l'équation suivante :



Au contact de ces pigments finement divisés et parfaitement dispersés, les pigments aluminium, malgré le traitement de surface subi, sont corrodés. Il est probable que la couche protectrice, constituée de molécules de silane « stéarique », ne soit pas suffisamment épaisse et dense pour éviter ce phénomène de corrosion qui ne met pas en jeu des espèces moléculaires, mais des électrons. Un traitement préalable des pigments rouges par le silane « stéarique » pourrait peut-être permettre de limiter les contacts directs entre les particules d'oxyde de fer et les pigments aluminium, ce qui pourrait atténuer ces phénomènes de corrosion.

En revanche, ces pigments formulés dans le système HERBERTS ont montré une très bonne résistance aux tests de gassing (cf. figure IV-9) permettant d'envisager leur utilisation dans ce type de peintures.

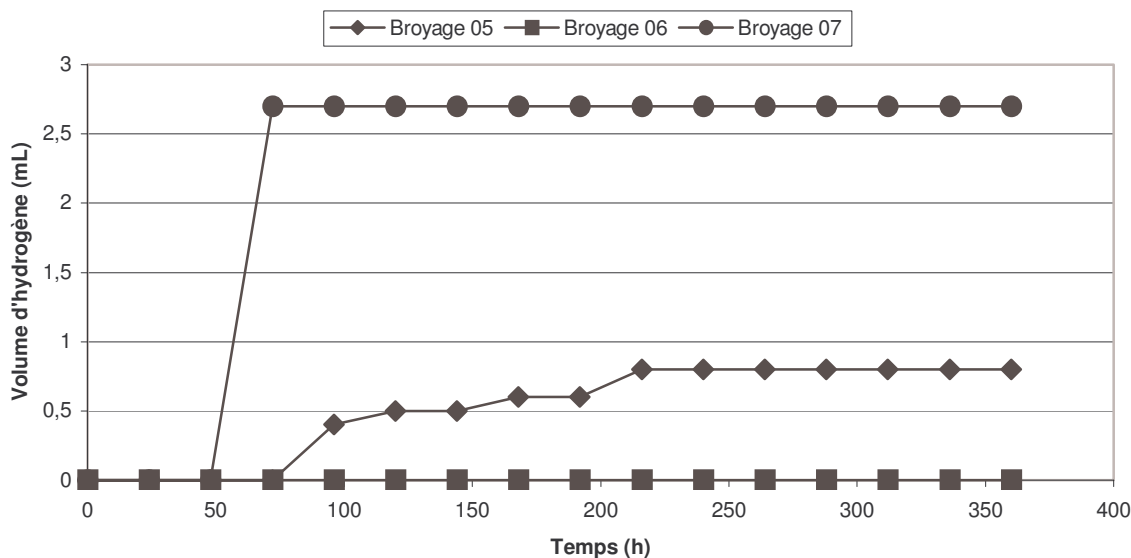


Figure IV-50 : Résultats des tests de gassing réalisés dans le milieu HERBERTS (40°C)

#### III.4.d. Remarques concernant le test de gassing

Les résultats des tests de gassing, bien que favorables au broyage en présence de silane « stéarique », sont cependant critiquables. En effet il est difficile d'expliquer pourquoi la présence d'une plus grande quantité de 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane peut avoir un effet négatif sur le stabilisation des pigments aluminium. En effet, la courbe associée au broyage 7 fait apparaître un saut après 3 jours de test puis un palier jusqu'à la fin du test, alors que celle du broyage 6 prend une valeur nulle durant toute la durée du test. Si l'on considère que les broyages 6 et 7 assurent une protection équivalente, alors le saut observé pour le broyage 7 reflète sans aucun doute un défaut de la méthode d'évaluation. Ce test est censé reproduire les conditions de stockage des peintures, c'est pourquoi les formulations ne sont pas agitées pendant la durée du test. Aussi est-il fréquent que des bulles d'hydrogène, formées lors de la corrosion des pigments, restent momentanément « emprisonnées » au sein de la formulation et ne sont libérées qu'au cours de chocs ou de vibrations liés à l'environnement du lieu d'expérience. Une courbe typique de gassing (cf. figure IV-10) peut être décomposée en fonction des différents moments de la journée voire de la semaine : l'activité humaine (manipulations, passages près de la paillasse, vibrations ...) peut être responsable de la mise en évidence d'une quantité d'hydrogène dégagée auparavant. Ceci tend à montrer que les résultats des tests de gassing, réalisés sans agitation continue de la formulation, sont dépendants de leur environnement et peuvent donc difficilement être comparés s'ils n'ont pas été réalisés dans les mêmes lieux.



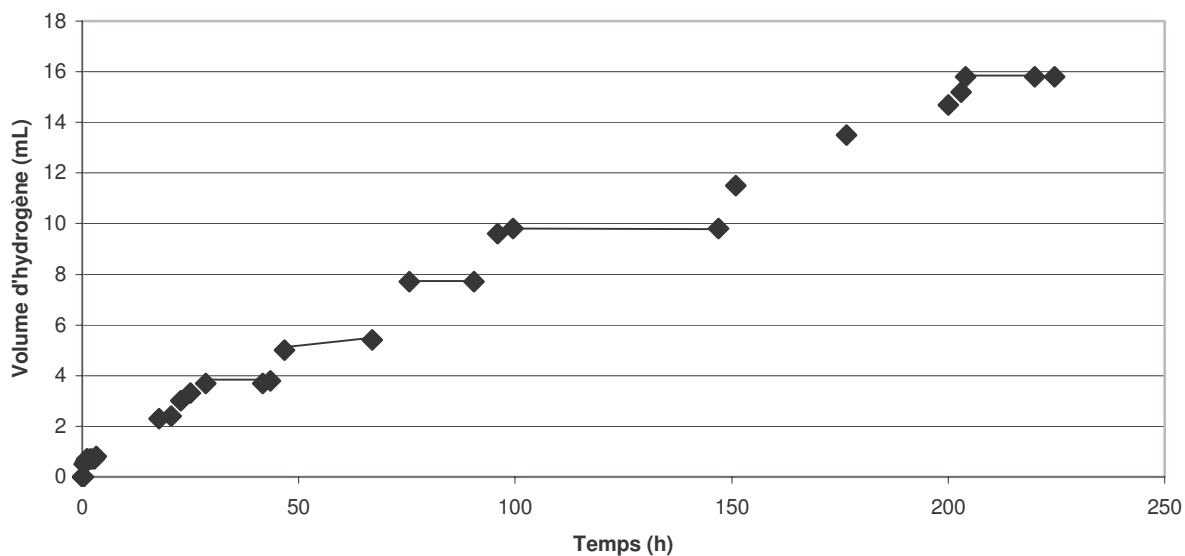


Figure IV-51 : Courbe typique de gassing (les segments indiquent les périodes de faible activité : nuits ou week-end, durant lesquelles le volume d'hydrogène a très peu évolué)

#### III.4.e. Propriétés esthétiques

D'un point de vue esthétique, les résultats obtenus lors des broyages 5, 6 et 7 sont très intéressants. Les pigments utilisés dans la formulation HERBERTS exhibent un effet métallique et un effet flop très satisfaisants lors de leur application sur film plastique. Ces bons effets esthétiques sont d'autant plus intéressants du point de vue de leur exploitation industrielle qu'ils sont obtenus sans ajout d'additifs (dispersant). Il faut toutefois noter que les essais réalisés sur les broyages 3 et 3'' ont clairement montré la nécessité d'un étuvage préalable de 15 jours à 50°C. En l'absence de maturation, les effets optiques obtenus sont corrects mais pas optimaux : les paillettes sont partiellement agrégées et leur placement au sein du film de peinture n'est donc pas optimal (affaiblissement du pouvoir couvrant). La cause de cette agrégation n'a pas été clairement établie, mais il est probable que les molécules de silane « stéarique » n'ayant pas totalement réagi à la surface des pigments, ou entre elles, puissent interagir avec certains composants de la formulation. En effet, lorsque les pigments issus du broyage 3 ont été formulés, une viscosité plus élevée que celle attendue a été notée, ce qui tend à prouver que le système a été déstabilisé ou du moins a vu ses propriétés rhéologiques affectées. L'étuvage, en favorisant l'avancement des réactions de condensation des composés silaniques, permet de « stabiliser » le système et de s'affranchir de ces problèmes.

Il faut noter que les pigments obtenus présentent un caractère *non-leafing* comme cela a pu être mis en évidence par le test au xylène. Compte-tenu de l'analogie de structure entre l'acide stéarique et son homologue silanique, l'obtention de pigments *leafing* aurait pu être

envisagée. Cette absence d'effet *leafing* n'est pas clairement explicitée, cependant si l'on considère que la compacité de la couche formée par les chaînes hydrophobes est la condition nécessaire, alors l'hypothèse suivante peut être émise. Les molécules de silane « stéarique » se greffent à la surface des pigments par formation de liaisons covalentes mono- ou bidentates. Aussi elles adoptent des conformations très diverses à la surface du substrat et ce, de façon permanente étant donnée la nature covalente des liaisons. Ainsi il est possible qu'elles forment une couche peu homogène à la surface des pigments, similaire à la couche désordonnée formée par les molécules « coudées » d'acide oléique, ce qui pourrait expliquer le caractère *non-leafing* des pigments obtenus.

### III.5. MISE AU POINT D'UN GRADE UNIVERSEL CONTRETYPANT UN GRADE COMMERCIAL

Les résultats des essais préalables permettent de déterminer les paramètres critiques de l'élaboration d'un grade adapté aux formulations aqueuses. Il est alors possible de proposer un protocole expérimental permettant d'obtenir un grade présentant une bonne tenue en gassing et de bonnes propriétés esthétiques. Pour ce faire, les broyages préliminaires les plus prometteurs sont repris en utilisant des paramètres de broyage ayant permis de contretyper sur le broyeur pilote un grade commercial (F798). Les produits obtenus sont caractérisés du point de vue de leur tenue en corrosion et leur aspect esthétique est comparé avec celui du grade contretypé.

<i>Expérience</i>	<i>Durée</i>	<i>Vitesse de rotation</i>	<i>Masse de billes</i>	<i>Solvant</i>	<i>Masse aluminium</i>	<i>Additif</i>
<i>Broyage 11</i>					803 g	<i>Silane « stéarique » 133,2 g</i>
<i>Broyage 12</i>	8 h	24 rpm	$\phi = 2\text{ mm}$ 32 kg	<i>White spirit</i> 5,5 kg	803 g	<i>1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane 4,0 g</i>
<i>Broyage 13</i>					803 g	<i>Silane « stéarique » 128,6 g</i>
<i>Broyage 14</i>					803 g	<i>1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane 4,0 g</i> <i>Silane « stéarique » 129,0 g</i>
					803 g	<i>Acide oléique 125 g</i>

**Tableau IV-37 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages contretypant la production du grade F798 sur le broyeur pilote**

*Lors du broyage 11, la poudre d'aluminium (BAI 10) est introduite dans le réacteur en présence de 2800 g de white spirit. Le silane « stéarique », dilué dans 2700 g de white spirit est ajouté après 30' de broyage. Lors du broyage 12, le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane est ajouté dès le début du broyage, les autres paramètres restant inchangés. Le broyage 13 met en jeu un ajout tardif des produits devant permettre de mieux recouvrir les pigments dont la morphologie évolue peu en fin de broyage. La poudre aluminium est broyée en présence de 5250 g de white spirit pendant 6h30'. Le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane dilué dans 250 g de white spirit est alors ajouté au milieu de broyage. Après 30'*

de broyage, le silane « stéarique » dilué dans 250 g de white spirit est ajouté au milieu de broyage. Le broyage est arrêté après 1 h, soit un temps total de broyage de 8 h. Le broyage 14, réalisé en présence d'acide oléique introduit dès le début du broyage, sert de référence.

En fin de broyage, le réacteur est vidangé par 15 L de white spirit. La suspension pigmentaire obtenue est classifiée sur des tamis (pilote) de 38 et 25  $\mu\text{m}$ . Après filtration, le taux de matière non volatile des pâtes pigmentaires obtenues est ramené à 65% par malaxage en présence de white spirit. Les pâtes sont ensuite stockées pendant 15 jours dans une étuve à 50°C. Une étude granulométrique, avant et après tamisage, a été réalisée sur l'ensemble des broyages.

Les quatre broyages ont été formulés dans un milieu solvanté (PPG) avant étuvage. Les peintures obtenues ont été appliquées sur des plaquettes métalliques à l'aide d'un robot de pulvérisation. Un étude colorimétrique réalisée à l'aide d'un X-rite, un test de « soaking » (résistance à l'humidité), ainsi qu'un test d'adhésion ont été menés sur les plaquettes.

### **Pulvérisation**

La peinture est formulée selon les indications du fournisseur (PPG). Sa viscosité, déterminée à l'aide d'une coupe AFNOR n°4, est telle que le temps d'écoulement est de 24''. La peinture est introduite dans un pot puis mise sous pression (0,9 bar). Elle est appliquée sur les plaquettes à l'aide d'un pistolet pneumatique A25 (KREMLIN) équipé d'une tête N3 et d'une buse de 1,2 mm, situé à 20 cm des plaquettes. L'ouverture du pointeau, de référence 0,7-0,9-1,2, est de 2 crans et la pression d'air de pulvérisation est de 5 bars. Deux couches sont successivement déposées en respectant une pause de 30'' entre chaque couche. Après 5' de séchage à 20°C, le vernis est appliqué dans des conditions identiques, excepté pour l'ouverture du pointeau (3 crans) et pour le temps de pause entre l'application des deux couches, qui est nul. Après 10' de séchage à 20°C, un étuvage final de 30' à 80°C est réalisé. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de peinture est de 12-15  $\mu\text{m}$  et celle de la couche de vernis est de 35-40  $\mu\text{m}$ .

### **Test de soaking**

Les plaques obtenues après pulvérisation sont immergées jusqu'à mi-hauteur dans de l'eau distillée, à 40 ou 60°C. Après 48 heures d'immersion, la variation de couleur entre les parties immergée et émergée est mesurée à l'aide de l'X Rite.

### **Test d'adhésion (Norme DIN 53151 – ISO 2409)**

Ce test, effectué sur des plaquettes obtenues après pulvérisation, est réalisé à l'aide d'un peigne de quadrillage qui est constitué de 6 lames de coupes dont l'écartement varie en fonction de l'épaisseur des films de peinture à caractériser : 1 mm pour des films dont l'épaisseur est inférieure à 60  $\mu\text{m}$ , 2 mm pour les films dont l'épaisseur est supérieure à 60  $\mu\text{m}$ . Un quadrillage, en carré ou en losange, est réalisé à la surface du film de peinture en tirant le peigne fermement maintenu contre la surface du film de peinture. Un ruban adhésif appliqué sur la zone ainsi quadrillée ou un brossage vigoureux permet, le cas échéant, de détacher les morceaux de faible adhérence. L'empreinte ainsi formée est ensuite définie en fonction d'une classification préalablement établie. Ces tests ont été réalisés sur les parties immergées et non immergées pendant le test de soaking.

Les broyages 11,12, et 13 ont été formulés après étuvage dans les milieux en phase aqueuse HERBERTS, BASF rouge (présence de particules d'oxyde de fer) et BASF silver (sans pigments rouges). Un test de gassing a été réalisé sur l'ensemble des formulations aqueuses.

### III.5.a. Résultats en phase solvantée et discussion

Le grade universel proposé doit pouvoir être utilisé aussi bien en phase aqueuse que solvantée. Cependant, pour être viable d'un point de vue économique, ce grade doit pouvoir être utilisé dans les peintures solvantées sans maturation préalable à l'étuve. En effet, à propriétés esthétiques équivalentes, un grade pour phase solvantée est beaucoup moins cher que son homologue pour phase aqueuse. Aussi il n'est pas envisageable de construire un grand nombre d'étuves afin de pouvoir assurer le stockage et la maturation de pigments pour phase solvantée, qui représentent actuellement les plus gros volumes de production de la société TOYAL EUROPE. Pour les pigments en phase aqueuse, la plus grande valeur ajoutée ainsi que les volumes de production plus faibles, sont compatibles avec la mise en œuvre d'une maturation de 15 jours. De plus, il a été montré que l'effet du silane « stéarique » était nul en l'absence de maturation.

Les pigments ont été formulés dans le milieu PPG qui est couramment employé par la société TOYAL EUROPE. Le broyage 14, effectué en présence d'acide oléique, a servi de référence pour l'ensemble des tests.

#### III.5.a.i. Propriétés esthétiques

Les mesures effectuées à l'aide de l'X-Rite font apparaître des indices flop relativement proches de ceux obtenus pour la référence (*cf.* tableau IV-5). Les valeurs de flop obtenues pour les divers broyages sont légèrement inférieures à la référence, mais elles restent néanmoins très satisfaisantes. Pour des pigments de distribution granulométrique équivalente, le traitement par le silane « stéarique » n'a pas d'influence majeure sur les propriétés esthétiques ce qui devrait permettre une adaptation aisée des procédés industriels existants.

Broyage	Indice Flop (X-Rite)	L <sub>15</sub>	L <sub>25</sub>	L <sub>45</sub>	L <sub>75</sub>	L <sub>110</sub>	Distribution granulométrique		
							d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
11	12	133,26	107,94	66,51	40,74	33,96	5,6	11,2	21,0
12	13	137,09	108,68	64,48	38,87	32,77	5,7	11,6	21,6
13	12,8	135,26	108,60	65,01	37,87	30,78	5,7	11,8	21,8
14	13,7	139,82	108,18	62,27	37,95	32,71	5,6	11,2	20,6

Tableau IV-38 : Distribution granulométrique et quantification des effets esthétiques (X-Rite) des broyages contretypant le grade F798

### III.5.a.ii. Tests de soaking et d'adhérence

Lors du test de soaking, les parties immergées ont tendance à jaunir. Cette variation de la couleur est mise en avant par les mesures effectuées à l'X-Rite (cf. figure IV-11). Les variations relevées sont toutes du même ordre de grandeur, aussi la nature du traitement ne semble pas être la cause de ce jaunissement, qui est sans doute imputable au liant lui-même.

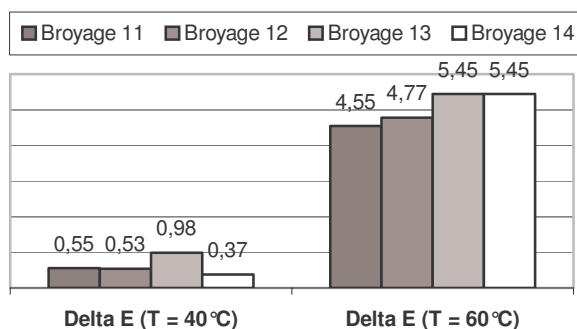


Figure IV-52 : Evolution de la coloration lors du test de soaking à 40 et 60°C

Les résultats des tests d'adhésion sont, quant à eux, peu convaincants. Pour les broyages réalisés en présence de silane « stéarique », les tests, effectués sur les parties immergées ou non lors du test de soaking, indiquent une mauvaise adhésion. Le décrochage se fait à l'interface de la couche pigmentée (*base-coat*) et du vernis de finition (*clear-coat*). La référence, quant à elle, possède des propriétés d'adhésion correctes avant ou après immersion.

Cette perte d'adhésion semble donc clairement imputable à la présence de silane « stéarique » dans la pâte pigmentaire utilisée pour formuler la peinture. Le mécanisme entraînant la perte d'adhésion n'est pas évident au premier abord. Il est probable que cette perte d'adhésion soit due à la présence de molécules libres de silane « stéarique », en effet les molécules greffées à la surface des pigments doivent avoir peu d'influence sur l'interface *base-coat/clear-coat*. La nature de la chaîne aliphatique du silane « stéarique », de par sa similarité avec celle de l'acide oléique de la référence, ne semble pas être en cause. Aussi est-il probable que la nature de la tête réactive, fonctions silanol d'une part ou carboxylate d'autre part, soit le paramètre influençant la perte d'adhésion. Afin de s'affranchir de l'influence des molécules de silane « stéarique » n'ayant pas réagi, il serait souhaitable d'utiliser des quantités « stœchiométriques » de silane « stéarique ». Pour ce faire, il est nécessaire d'établir la surface spécifique développée par l'ensemble des particules lors d'un broyage connu (mesures sur plusieurs broyages identiques et traitement statistique). La surface à couvrir étant connue, il s'agit d'utiliser une quantité de silane « stéarique »\* très légèrement supérieure à

\* Le taux de couverture du silane « stéarique » est de  $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (données indiquées par la société ALDRICH)

celle réellement nécessaire, afin de couvrir l'ensemble des pigments tout en tenant compte d'un rendement de greffage éventuellement inférieur à 100 %.

### **III.5.b. Résultats en phase aqueuse et discussion**

Les pigments élaborés en présence d'agents de couplage silaniques ont été formulés dans 3 types de milieux en phase aqueuse, plus ou moins agressifs, afin de déterminer leurs propriétés optiques mais surtout leur stabilité au gassing.

#### *III.5.b.i. Propriétés esthétiques*

Les propriétés esthétiques n'ont pu être établies par rapport à une référence, car il n'existe pas d'homologue du grade F798 adapté aux formulations aqueuses. Cependant les tests réalisés en phase solvantée indiquent clairement que le silane « stéarique » ne modifie pas les propriétés esthétiques des pigments (*cf.* § IV.5.a.i), aussi on peut s'attendre à des résultats identiques en phase aqueuse. Une estimation visuelle de la qualité des pigments formulés dans des systèmes en phase aqueuse a été réalisée par les techniciens du laboratoire de Contrôle-Qualité et de R&D de TOYAL EUROPE qui ont conclu à d'excellentes propriétés esthétiques.

#### *III.5.b.ii. Stabilité dans les formulations aqueuses*

Les pigments obtenus lors des broyages 11, 12 et 13 ont été testés dans la formulation BASF rouge qui est le milieu le plus agressif (pH~8,2 et particules d'oxyde de fer). Les mauvais résultats obtenus lors des essais préalables (*cf.* § III.4.c) sont confirmés. Le traitement des pigments par le silane « stéarique », avec ou sans traitement préalable par le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, n'est pas suffisant pour empêcher la corrosion des pigments aluminium.

Les tests réalisés dans le milieu BASF *silver* (pH~7,8 et absence de particules d'oxyde de fer) ont permis de démontrer l'influence néfaste des particules d'oxyde de fer sur la stabilité du système. En effet, les courbes de gassing (*cf.* figure IV-12) indiquent clairement que les broyages 11 et 13 possèdent une bonne stabilité. Le mauvais résultat obtenu pour le broyage 12 est difficile à expliquer compte tenu des réactifs et des conditions de broyage mises en œuvre. Concernant les tests réalisés dans le milieu BASF *silver*, il faut noter qu'un « gonflement » de la peinture a pu être observé lors des trois dégazages. Ce gonflement peut s'expliquer par la production de bulles d'hydrogène qui seraient retenues au sein de la peinture du fait de sa trop grande viscosité. Il est en effet fréquent que le système BASF pose des problèmes de viscosité, et ce quelle que soit la nature du traitement subi par les pigments utilisés. La composition de ce milieu nous étant inconnue, il est difficile de se prononcer sur la nature des réactions ou des interactions responsables de ces variations de viscosité.

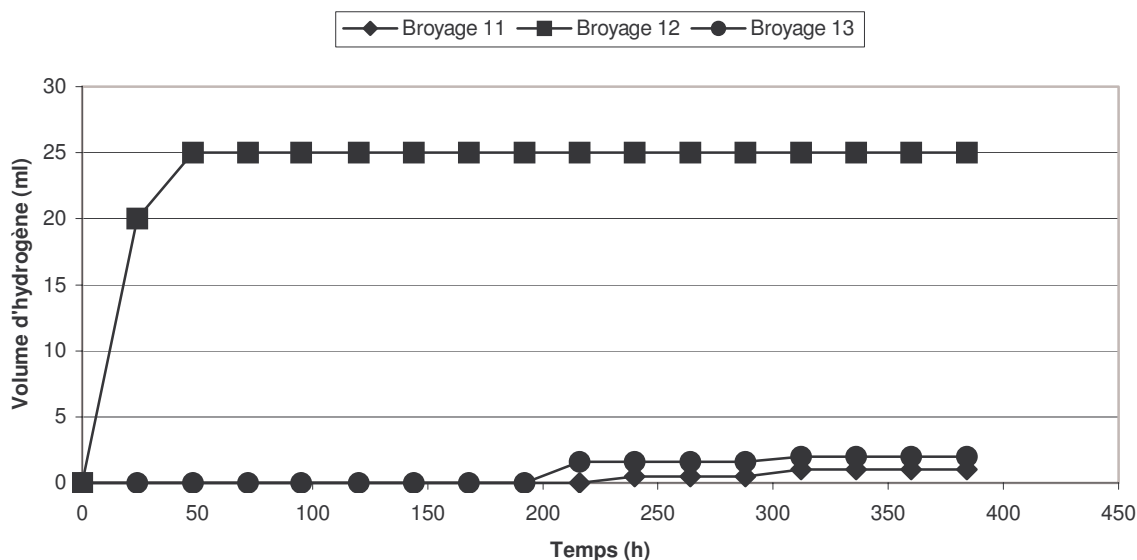


Figure IV-53 : Résultats obtenus lors des tests de gassing pour le contretype du grade F798 dans une formulation BASF Silver (40°C)

Les tests réalisés dans le milieu HERBERTS ont donné de bons résultats, qui n'égalent pas cependant ceux obtenus lors des essais (*cf.* figure IV-13). Ils sont néanmoins convaincants en regard de ceux obtenus pour le grade WXA 5680, qui est un grade pour formulation aqueuse commercialisé par TOYAL EUROPE et dont l'élaboration nécessite de nombreuses étapes.

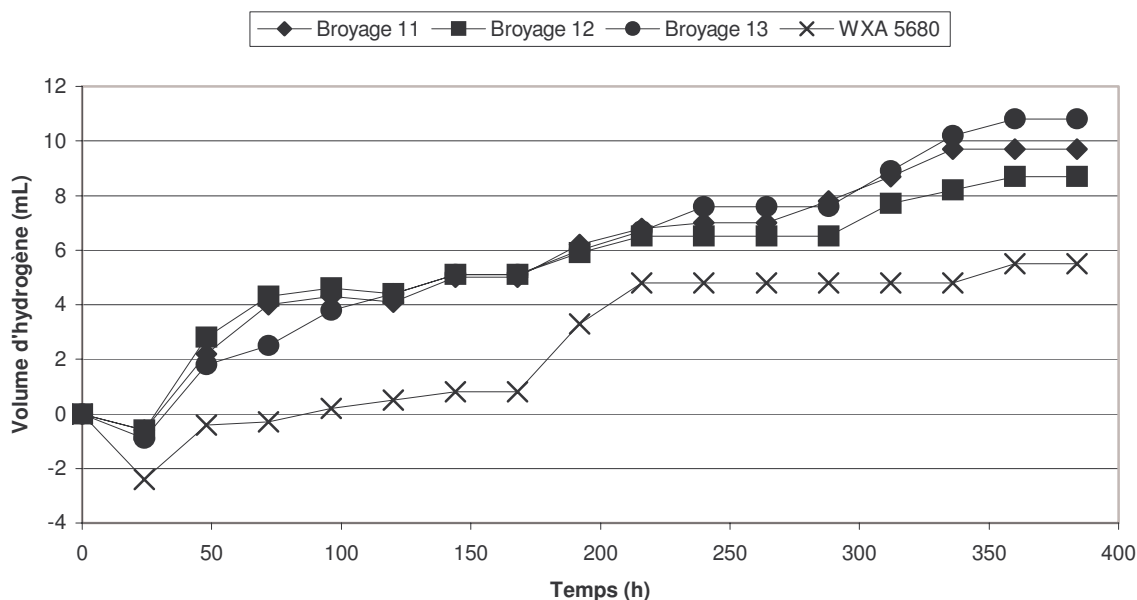


Figure IV-54 : Résultats obtenus lors des tests de gassing pour le contretype du grade F798 dans une formulation HERBERTS (40°C)

#### IV. CONCLUSIONS

Cette étude a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir un grade universel de pigments aluminium par broyage en présence de silane « stéarique ».

La mise en œuvre du traitement dès l'étape de broyage est un atout, car elle favorise l'efficacité du greffage (par rapport à un traitement appliqué par malaxage), permet de diminuer les coûts en diminuant les quantités de solvants mises en jeu (par rapport à un traitement appliqué par dispersion) et facilite le contretypage des grades déjà commercialisés, car le silane « stéarique » n'a pas d'influence sur le comportement des poudres aluminium lors du broyage.

Les pigments obtenus peuvent être utilisés de façon conventionnelle dans les formulations solvantées dans lesquelles ils confèrent des propriétés esthétiques équivalentes à celles des grades contretypés.

L'utilisation de ces pigments dans les peintures en phase aqueuse nécessite la mise en œuvre d'une étape de maturation à 50°C qui favorise l'accroche des molécules de silane « stéarique » à la surface des pigments. Les propriétés esthétiques obtenues sont convaincantes et la stabilité dans les formulations varie selon les milieux testés. Les tests de gassing dans la formulation HERBERTS sont convaincants et indiquent que des traitements lourds, tels que le traitement WXA, peuvent avantageusement être remplacés par le broyage en présence de silane « stéarique ». Les mauvais résultats dans la formulation BASF rouge mettent en avant les problèmes d'effet de pile, qui pourraient être atténués en diminuant les interactions entre pigments rouges et pigments aluminium. Pour ce faire un traitement des pigments rouges par le silane « stéarique » devrait être envisagé. Les premiers essais réalisés dans ce sens, avec un traitement préalable des particules d'oxyde de fer par du silane « stéarique » en milieu solvanté (éther de pétrole), semblaient indiquer une amélioration de la stabilité des systèmes pigments rouges/pigments aluminium.

Cette étude, bien qu'ayant apporté des résultats intéressants, doit encore être poursuivie. La mise en œuvre d'autres composés silaniques doit être envisagée. En effet le silane « stéarique » avait été sélectionné pour ses similitudes avec les acides gras traditionnellement utilisés lors du broyage, mais il ne représente peut-être pas le meilleur compromis prix/performance possible. D'autres réactifs silaniques, possédant des chaînes plus ou moins longues, un caractère plus ou moins hydrophobe, peuvent être mis en œuvre (alkoxysilanes possédant des chaînes aliphatiques ou fluorocarbonées de longueurs variables). Parmi les divers composés dont l'utilisation est envisagée, un silane « stéarique » monofonctionnel, le n-octadécyldiméthylméthoxysilane, pourrait être mis en œuvre afin d'améliorer le caractère *leafing* des pigments obtenus. En effet, un placement relativement proche de celui obtenu en



présence d'acide stéarique pourrait être obtenu avec ce composé ne pouvant se greffer à la surface des pigments que de façon monodendate.

La diminution de la quantité de composé silanique n'ayant pas réagi à la surface des pigments par la mise en œuvre de quantités optimisées de silane « stéarique » devrait permettre de restreindre les problèmes d'adhésion entre couches de peinture. Ainsi, connaissant la surface spécifique développée par les pigments à la fin d'un broyage, et connaissant la surface couverte par un composé silanique donné, il est aisé de calculer la quantité de silane à mettre en œuvre pour recouvrir l'ensemble des pigments. Un excès de l'ordre de 10 à 15 % pouvant être suffisant pour assurer la sécurité du broyage et l'efficacité du traitement.

Le greffage lors du broyage pourrait être amélioré par ajout d'une amine (n-propylamine) permettant de catalyser la condensation du silane à la surface des pigments<sup>10</sup>. Les temps de maturation devraient ainsi pouvoir être largement diminués ce qui rendrait le procédé plus intéressant du point de vue économique. Les silanes hydrophobes, tels que le silane « stéarique », s'hydrolysant plus lentement que les silanes plus hydrophiles<sup>3</sup>, la possibilité de pré-hydrolyser les agents de couplage silaniques avant leur introduction dans le réacteur de broyage peut aussi être envisagée.

Ces diverses études sont actuellement en cours de réalisation au sein de l'unité de Recherche et Développement de la société TOYAL EUROPE.

## **Bibliographie**

1. B.Müller; *Corrosion Science*; **43**; 1154-64; (2001).
2. B.Müller et M.Gampper; *Werkstoffe und Korrosion*; **45**(5); 272-7; (1994).
3. T.Child et W.J.van Ooij; *Coatings World*; **4**(2); 42-53; (1999).
4. E.P.Plueddmann; *Silane Coupling Agents : Second Edition*; Plenum Press: New York, (1991).
5. M.Abboud, M.R.Turner, E.Duguet *et al.*; *Journal of Materials Chemistry*; **7**(8); 1527-32; (1997).
6. M.Abboud; Thèse de l'Université Bordeaux I, (1998).
7. W.J.van Ooij, D.Surman et H.K.Yasuda; *Progress in Organic Coatings*; **25**; 319-37; (1995).
8. A.Sabata, W.J.van Ooij et R.J.Koch; *Journal of Adhesion Science and Technology*; **7**(11); 1153-70; (1993).
9. W.Yuan et W.J.van Ooij; *Journal of Colloid and Interface Science*; **185**; 197-209; (1997).
10. N.Lalèque, L.Giral, C.Montiginoul *et al.*; *Journal de Biomateriaux Dentaires*; **8**; 51-60; (1993).

## **Conclusion Générale et Perspectives**

La collaboration, amorcée dès juin 1998, entre la société TOYAL EUROPE et l'INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE DE BORDEAUX avait deux objectifs principaux :

- proposer une interprétation scientifique de certains savoir-faire empiriques de l'entreprise afin d'en obtenir une compréhension rationnelle, plus favorable à des développements innovants,
- mettre au point un grade de pigments aluminium adaptés à une utilisation dans les peintures aqueuses, afin de pouvoir accompagner l'évolution du marché des peintures qui tend, sous la pression du législateur, vers une mise en œuvre accrue de peintures plus respectueuses de l'environnement.

Parmi les connaissances empiriques que nous nous sommes proposés de rationaliser, l'influence de l'effet flop avec la taille des pigments a été étudiée. La considération des phénomènes optiques, susceptibles de se produire lors de la réflexion d'un faisceau lumineux à la surface d'un film de peinture métallisée, nous a permis de proposer une formule de calcul de l'effet flop ( $F_{T2}$ ) permettant de quantifier l'effet flop de façon plus fine que la formule généralement utilisée par la société TOYAL EUROPE ( $F_{T1}$ ). La mise en évidence de la diffusion de la lumière par effet de bord comme étant responsable de la diminution de l'effet flop avec la diminution de la taille des pigments a aussi été apportée. De façon plus générale, il a été montré que tout paramètre favorisant la diffusion de la lumière dans toutes les directions de l'espace au détriment d'une réflexion selon la spéculaire (effet de bord, état de surface...) contribuait à diminuer l'effet flop.

La description des pigments et des résines en termes d'énergies de surface, et plus particulièrement le calcul du travail d'adhésion  $W_{LS}$  et du coefficient d'étalement  $\lambda_{LS}$  pour des couples résine/pigments a permis de caractériser « l'incompatibilité » entre des pigments pelliculants et la majorité des résines, permettant d'expliquer le phénomène de ségrégation des pigments vers l'interface peinture/air. L'hydrophobie très marquée des pigments élaborés en présence d'acide stéarique semble être la cause principale de cette incompatibilité.

L'état de l'art (cf. chapitre I) réalisé sur les pigments aluminium et sur les traitements mis en œuvre pour permettre leur utilisation dans les peintures aqueuses, *i.e.* capables de leur

assurer une résistance temporaire à la corrosion dans un milieu aqueux à pH 7,5-8,5, a permis de proposer deux procédés originaux de stabilisation :

- Le premier consiste à encapsuler les pigments dans une coque polymère hydrophobe protégeant la surface des pigments contre l'attaque d'espèces corrosives. Des pigments possédant une bonne stabilité face à la corrosion (tests réalisés dans un milieu de corrosion modèle) ont ainsi pu être obtenus par encapsulation dans une coque de PMMA, réalisée selon un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion. Bien que les conditions favorables à une encapsulation par polymérisation à la surface des pigments (polymérisation au sein de la zone hydrophobe formée par la mise en commun des groupements aliphatiques des molécules d'acide gras et de tensioactif formant une bicouche à la surface des pigments) ne soient pas toutes réunies, les pigments ont été encapsulés par polymérisation dans la bicouche et par hétérocoagulation de particules de latex formées dans le milieu réactionnel. La nature chimique de l'amorceur a une influence primordiale sur la protection temporaire des pigments lors de l'étape d'encapsulation. De plus, l'utilisation des plans d'expériences a permis de montrer que la quantité d'amorceur et la température de réaction avaient un effet très marqué sur la tenue à la corrosion des pigments traités. Bien que la protection des pigments ait été démontrée, leurs propriétés optiques ne semblent pas particulièrement prometteuses, aussi un second procédé a-t-il été développé.

- La mise au point d'un procédé de broyage dans lequel les molécules d'acides gras, traditionnellement employées pour éviter le soudage à froid des particules, ont été remplacées par leurs homologues silaniques (organosilanes possédant de longue(s) chaînes aliphatiques) a permis d'obtenir des pigments à usage universel. En effet, ces pigments peuvent aussi bien être utilisés dans des peintures solvantées que dans des formulations aqueuses (sous réserve d'une période de maturation en température). Ce nouveau broyage, dont la sécurité a été vérifiée, permet d'obtenir des pigments présentant des propriétés esthétiques rigoureusement identiques à celles de pigments élaborés dans les mêmes conditions en présence d'acide gras, ce qui permet d'envisager un contre-typage rapide des qualités existantes.

La diversité des sujets et des thématiques abordés lors de cette étude ne nous ont pas permis de finaliser l'ensemble des travaux décrits dans cette Thèse. De plus, les études présentées ici sont le fruit d'une première collaboration entre la société TOYAL EUROPE et des laboratoires de recherche académique, c'est pourquoi cette Thèse doit être considérée comme un travail exploratoire dont les voies les plus prometteuses devront être confirmées et

approfondies. Nous proposons donc que ces études soient poursuivies dans les directions suivantes :

- Concernant l'effet flop, il serait intéressant de proposer une méthode de quantification qui soit plus en adéquation avec les phénomènes physiques. Ainsi, l'utilisation de photogoniomètre permettant d'établir la distribution énergétique d'un faisceau réfléchi à la surface d'une peinture métallisée en fonction de l'angle de réflexion devrait permettre d'obtenir des courbes centrées sur la spéculaire dont la largeur à mi-hauteur pourrait décrire l'effet flop (*cf.* figure II-4).

L'étude de l'évolution du flop en fonction de la distribution granulométrique (par reconstruction d'un lot à partir de ses fractions fines et grosses, ou par mélange de deux lots de qualité identique mais de granulométrie différente) devrait permettre de pouvoir construire des abaques diminuant le nombre d'essais et donc le temps nécessaire pour effectuer des opérations de contre-typage.

- Concernant l'obtention des effets pelliculants ou non, il serait intéressant de confirmer les résultats de l'étude déjà menée en caractérisant un plus grand nombre d'échantillons (pigments de pouvoirs pelliculants divers, résines de nature différente...). La possibilité de relier les résultats, obtenus pour le travail d'adhésion et le coefficient d'étalement de couples résines/pigments, avec la composition chimique des résines, la nature chimique et l'arrangement des acides gras adsorbés à la surface des pigments, devrait permettre d'avoir une compréhension globale du phénomène favorisant la prédiction du comportement d'autres couples.

- Le rôle de l'amorceur  $K_2S_2O_8$  dans la protection des pigments lors de leur encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion doit être clairement établi. En effet, il est possible que cet amorceur perturbe la bicouche présente à la surface des pigments, voire qu'il provoque la désorption de cette bicouche, auquel cas la représentation schématique de l'encapsulation par polymérisation au sein de la bicouche peut être totalement erronée. Les recommandations issues de la bibliographie nous indiquent que  $K_2S_2O_8$  n'est pas l'amorceur le plus favorable à une polymérisation au sein de la bicouche mixte acide gras/tensioactif. Il semble cependant le seul capable d'éviter la destruction des pigments lors de l'encapsulation, ce qui en fait un constituant obligatoire du système d'encapsulation. Ce système peut tout de même être modifié afin de tendre vers les conditions les plus favorables (monomère plus hydrophobe, tensioactif plus statique...), qui devraient permettre en

favorisant la polymérisation à la surface des pigments, d'obtenir une protection équivalente ou supérieure pour des quantités de polymère moindres et devraient ainsi favoriser l'obtention de meilleures propriétés optiques.

▪ Cependant les efforts à courts termes doivent être portés vers l'optimisation et l'industrialisation du broyage en présence de composés organosilaniques. En effet, le potentiel industriel de ce broyage est très important car il pourrait permettre à la société TOYAL EUROPE de produire l'ensemble de ses grades selon un procédé unique, limitant ainsi le nombre d'étapes et de traitements qu'elle utilise actuellement. Le premier point à optimiser concerne les quantités de silanes mises en œuvre qui doivent être ajustées aux surfaces développées par les pigments (limitation des coûts, diminution du nombre de molécules en excès qui sont probablement responsables des problèmes d'adhésion observés dans les peintures solvantées) tout en conservant des conditions de broyages sûres. L'optimisation du procédé passe aussi par une diminution, voire une élimination, de l'étape de maturation dont la durée peut être réduite si l'accroche des molécules de silanes est améliorée dès le broyage (pré-hydrolyse des molécules de silane par un traitement acide, mise en œuvre d'amine favorisant la condensation...). Enfin, les résultats de l'étude, portant sur les relations entre la nature chimique et l'arrangement des espèces présentes à la surface des pigments et leur caractère pelliculant ou non, devraient pouvoir indiquer des pistes permettant d'accéder à un grade de pigments stables dans les formulations aqueuses et pouvant développer un effet pelliculant.

## Annexe I

Les produits utilisés lors de l'élaboration de nouveaux grades de pigments aluminium, et lors de leur caractérisation, pouvant être utilisés à grande échelle, en cas d'industrialisation des procédés mis en œuvre lors de cette étude, il est important d'en connaître les principaux dangers (cf. tableau A-1).

Composé	Identification des dangers	Premiers secours
Pâtes aluminium	R10, R36/37/38	S26, S27, S28, S43, S45, S62
Acide stéarique	R36/37/38	S26, S28, S36, S45
Acide oléique	R36/37/38	S26, S28, S36, S45, S47
1-méthoxypropan-2-ol	R10, R36/37/38	S16, S26, S27, S36/37/39, S45
Butylglycol	R19, R24, R20/22, R41, R37/38, R62	S26, S27, S36/37/39, S45
2-méthylpropan-1-ol	R10, R37/38, R41	S7/9, S13, S26, S28, S37/39, S46
Méthacrylate de méthyle	R12, R34, R42/43	S7/9, S16, S26, S27, S28, S36/37/39, S46
Peroxyde de benzoyle	R8, R23, R36/37/38, R43	S16, S26, S27, S36, S46
Persulfate de potassium	R8, R22, R42/43	S26, S27, S28, S46
Brij 30	R36	S26, S28, S36
Dodécylsulfate de sodium	R20/22, R36/37/38, R41, R42	S22, S26, S28, S36
Octadécyltriméthoxysilane		S6, S7, S26, S28
1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane	R36/37/38, R41	S6, S7, S26, S28, S36

**Tableau A-39 : Identification des dangers et nature des premiers secours liés à l'utilisation des produits utilisés lors de cette étude (les codes correspondent aux phrases de risque et de sécurité selon les normes CE)**

## Annexe II

### Liste des figures

Figure I-1 : Représentation schématique d'un broyeur à billes <sup>8</sup>	7
Figure I-2 : Diagramme des flux lors de la production de pigments aluminium <sup>5</sup>	8
Figure I-3 : Représentation schématique de la section d'un film de peinture contenant un pigment de type pelliculant (a) et non-pelliculant (b)	9
Figure I-4 : Distribution angulaire de l'énergie lumineuse dans le cas de pigments présentant un phénomène de réflexion diffuse (a) et de pigments réfléchissants présentant un phénomène de réflexion spéculaire (b)	11
Figure I-5 : Variation des principales caractéristiques optiques des pigments aluminium en fonction de leur granulométrie	12
Figure I-6 : Structure d'une peinture unie (a) ou peinture métallisée (b) pour l'automobile	17
Figure II-1 : Distribution angulaire de l'énergie lumineuse dans le cas a- d'un miroir idéal, b- de pigments diffusants « idéaux » présentant un phénomène de réflexion diffuse et c- de pigments réfléchissants présentant un phénomène de réflexion spéculaire (cas des pigments aluminium)	42
Figure II-2 : Représentation schématique des angles d'éclairément et de mesures mis en œuvre par l'X-Rite MA68	43
Figure II-3 : Représentation schématique du trajet optique d'un faisceau incident après réflexion sur a- un pigment de surface S et b- deux pigments de surface $\frac{1}{2} S$	48
Figure II-4 : Distribution de l'intensité lumineuse réfléchie près de la spéculaire (à vérifier expérimentalement) et largeur à mi-hauteur permettant d'envisager une détermination de l'effet flop par un rapport $1/\delta$	51
Figure II-5 : Représentation schématique de l'équilibre entre une goutte de liquide et une surface solide en présence de la vapeur saturante du liquide	53
Figure II-6 : Représentation schématique de l'adsorption des acides stéarique et oléique autour des pigments aluminium permettant d'expliquer les effets pelliculants et non-pelliculants (figures et légendes telles que représentées dans la référence <sup>3</sup> )	61
Figure III-1 : Représentation schématique des différentes voies envisageables pour l'encapsulation de pigments aluminium par des macromolécules	66
Figure III-2 : Clichés de MEB établis sur des pigments aluminium encapsulés dans une coque polymère (PMMA) par un procédé d'encapsulation dérivé de la polymérisation en suspension*	67
Figure III-3 : Représentation schématique d'un système de polymérisation en émulsion	68
Figure III-4 : Principales réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire	69
Figure III-5 : Représentation schématique d'une particule inorganique dispersée en phase aqueuse par formation (a-) d'une bicouche de tensioactif ou (b-) d'une bicouche mixte molécule hydrophobe/tensioactif	72
Figure III-6 : Formule chimique d'un tensioactif possédant une seule queue hydrophobe (SDS) et d'un tensioactif possédant deux queues hydrophobes (DODAB)	73
Figure III-7 : Représentation schématique d'un système « idéal » d'encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion	75
Figure III-8 : Courbes de gassing établies en fonction du pH pour des pigments aluminium dispersés dans un milieu reproduisant les conditions d'une encapsulation par un procédé dérivé de l'émulsion (55°C)	78
Figure III-9 : Masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité des macromolécules issues pour du polymère encapsulant et du latex non-encapsulant	81
Figure III-10 : Clichés de MEB réalisés sur des échantillons élaborés lors de la série 1F permettant de mettre en évidence le rôle de la quantité de tensioactif sur la « qualité » de l'encapsulation	83
Figure III-11 : Clichés de MEB présentant des agrégats de particules de polymère non-encapsulant piégeant des paillettes d'aluminium (Exp. 1F3)	84
Figure III-12 : Clichés de MEB réalisés sur des échantillons élaborés lors de la série 4F permettant de mettre en évidence le rôle de la quantité de monomère sur la « qualité » de l'encapsulation	86
Figure III-13 : Représentations graphiques des coefficients et des interactions calculés à partir de la fusion des deux plans d'expériences	105
Figure III-14 : Points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en œuvre lors du premier plan	108
Figure III-15 : Courbes extrapolées à partir des points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en œuvre lors du premier plan	109
Figure III-16 : Points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en œuvre lors du second plan	110



Figure III-17 : Courbes extrapolées à partir des points expérimentaux obtenus lors des tests de gassing caractérisant les expériences mises en oeuvre lors du second plan _____	111
Figure III-18 : Clichés MEB illustrant les difficultés à caractériser la « qualité » d'une encapsulation (homogénéité, épaisseur...) par observation directe de la surface de pigments encapsulés _____	113
Figure III-19 : Clichés de MET présentant (a-) un pigment partiellement recouvert par des particules de PMMA, (b-) un pigment présentant une couverture très importante (zone sombre dans la partie supérieure) et (c-) la présence de particules de polymère non-encapsulant. _____	115
Figure III-20 : Description schématique de la préparation des échantillons en vue de leur observation par MET _____	116
Figure III-21 : Clichés de MET présentant (a-) et (b-) des pigments aluminium encapsulés dans une coque homogène de PMMA en présence particules de polymère non-encapsulant, (c-) un pigment non encapsulé et les spectres d'EDS établis sur (d-) le support de MET, (e-) le polymère enrobant et (f-) le polymère encapsulant _____	117
Figure III-22 : (a-) Schéma de principe du montage de microscopie RAMAN confocale et (b-) vue schématique de la distribution du faisceau laser près du point de focalisation (d'après la référence <sup>23</sup> ) _____	118
Figure III-23 : Spectres RAMAN établis à l'aide d'un microscope RAMAN confocal sur (a-) des particules de PMMA, (b-) des pigments encapsulés par du PMMA et (c-) des pigments encapsulés possédant une mauvaise protection contre la corrosion _____	119
Figure III-24 : Clichés de microscopie optique et cartographies du PMMA correspondantes, établis sur des pigments présentant un bon comportement lors des tests de corrosion (1 <sup>er</sup> plan d'expérience – 108) _____	120
Figure III-25 : Diagramme de diffraction des rayons X de (a-) pigments aluminium non corrodés et (b-) corrodés dans les conditions de l'expérience 56 _____	124
Figure III-26 : Courbe de gassing établie pour des pigments préalablement mis en contact avec du K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Température 50°C, pH 8) _____	125
Figure III-27 : Diagramme de diffraction des rayons X de pigments aluminium traités par du K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (expérience 57) _____	126
Figure III-28 : (a-) Spectre XPS établi sur des pigments "traités" par le K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Expérience 57) et (b-) profil en profondeur pour le carbone, l'oxygène, l'aluminium, le potassium et le soufre _____	126
Figure III-29 : Cliché de MEB réalisé sur des pigments issus du milieu réactionnel en début d'encapsulation, et montrant la présence d'un très grand nombre de particules de polymère probablement obtenues par nucléation homogène _____	129
Figure IV-1 : Représentation schématique d'un système utilisé pour les tests de gassing _____	134
Figure IV-2 : Comportement en phase aqueuse de pigments aluminium recouverts d'acide stéarique en présence ou non de tensioactif _____	135
Figure IV-3 : Exemples de composés silaniques couramment mis en œuvre pour le traitement de surface des matériaux _____	137
Figure IV-4 : Représentation schématique des étapes de la modification de surface d'un oxyde métallique par un composé silanique (a-) hydrolyse ; (b-) condensation et (c-) polycondensation sous la forme d'un film polysiloxane _____	138
Figure IV-5 : Formules chimiques de (a-) l'acide stéarique, (b-) du silane « stéarique » et (c-) du 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, mis en jeu lors du nouveau procédé de broyage _____	140
Figure IV-6 : Spectres DRIFT établis pour (a-) l'alumine CR15 vierge, (b-) modifiée par l'acide oléique, (c-) par le silane « stéarique » et (d-) par du silane « stéarique » après un traitement préalable par l'acide oléique _	143
Figure IV-7 : Spectres DRIFT établis pour (a-) l'alumine CR15 vierge, (b-) modifiée par l'acide oléique et (e-) modifiée par l'acide oléique puis traitée par l'acide acétique _____	145
Figure IV-8 : Evolution de la température ambiante et du réacteur lors des broyages 03 et 04. _____	147
Figure IV-9 : Résultats des tests de gassing réalisés dans le milieu HERBERTS (40°C) _____	151
Figure IV-10 : Courbe typique de gassing (les segments indiquent les périodes de faible activité : nuits ou week-end, durant lesquelles le volume d'hydrogène a très peu évolué) _____	152
Figure IV-11 : Evolution de la coloration lors du test de soaking à 40 et 60°C _____	156
Figure IV-12 : Résultats obtenus lors des tests de gassing pour le contretype du grade F798 dans une formulation BASF Silver (40°C) _____	158
Figure IV-13 : Résultats obtenus lors des tests de gassing pour le contretype du grade F798 dans une formulation HERBERTS (40°C) _____	158

## Annexe III Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux producteurs de pigments aluminium et grades généralement proposés pour l'automobile	13
Tableau I-2 : Grandes familles de liants utilisés pour l'élaboration des peintures aqueuses utilisées dans l'industrie automobile	19
Tableau I-3 : Inhibiteurs de corrosion marginaux utilisés par MÜLLER et coll.	22
Tableau I-4 : Inhibiteurs de corrosion marginaux utilisés par divers auteurs	24
Tableau I-5 : Phosphates et phosphites organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium	24
Tableau I-6 : Polymères phosphatés utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium	25
Tableau I-7 : Phosphates inorganiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium	26
Tableau I-8 : Chromates inorganiques et organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de pigments aluminium	27
Tableau I-9 : Inhibiteurs de corrosion constitués de macromolécules préalablement synthétisées	30
Tableau I-10 : Polymères mis en contact avec les pigments aluminium lors de l'étape de polymérisation en milieu solvanté (* ou en milieu aqueux)	34
Tableau II-1 : Caractéristiques des pigments mis en œuvre lors de l'étude portant sur la mise au point d'une nouvelle formule de quantification de l'effet flop	46
Tableau II-2 : Valeurs de flop calculées selon diverses formules	46
Tableau II-3 : Récapitulatif des caractéristiques des pigments utilisés pour la mise en évidence de l'effet de bord sur le flop	49
Tableau II-4 : Paramètres d'énergie de surface des liquides de référence	56
Tableau II-5 : Angles de contact des liquides de référence à la surface de résines et de pigments (déterminés par la méthode de la goutte sessile) et valeurs des paramètres opératoires caractéristiques calculés à partir de ces angles	58
Tableau II-6 : Valeurs du travail d'adhésion des liquides de référence sur les résines et les pigments étudiés	58
Tableau II-7 : Travail de cohésion des résines, travail d'adhésion et coefficient d'étalement des résines sur les pigments (exprimé en $\text{mJ.m}^{-2}$ )	60
Tableau III-1 : Comparaison des quantités de tensioactif nécessaires à la dispersion de pigments aluminium et des CMC pour le Brij 30 et le SDS	79
Tableau III-2 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées durant l'étude des divers paramètres d'encapsulation	80
Tableau III-3 : Résultats des expériences 1F visant à mettre en évidence l'influence de la quantité de tensioactif sur l'encapsulation	82
Tableau III-4 : Résultats des expériences 2F visant à mettre en évidence l'influence de la vitesse d'addition du monomère sur l'encapsulation	84
Tableau III-5 : Résultats des expériences 3F visant à mettre en évidence l'influence de la quantité d'amorceur sur l'encapsulation	85
Tableau III-6 : Matrice des effets du plan $2^{7-4}$ mis en œuvre pour l'étude des effets de 7 facteurs par 8 expériences	92
Tableau III-7 : Facteurs étudiés par la plan d'expériences $2^{7-4}$ et les valeurs de leurs bornes en unités naturelles	93
Tableau III-8 : Description des « confusions » entre les effets principaux et les effets d'interactions	93
Tableau III-9 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre lors du premier plan d'expériences et réponses obtenues	95
Tableau III-10 : Coefficients et leur représentation graphique, calculés à partir des résultats obtenus lors du premier plan d'expériences	95
Tableau III-11 : Facteurs étudiés par le plan d'expériences $2^{4-1}$ et les valeurs de leurs bornes en unités naturelles	100
Tableau III-12 : Matrice des effets du plan $2^{4-1}$ mis en œuvre pour l'étude des effets de 4 facteurs par 8 expériences	101
Tableau III-13 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre lors du premier plan d'expériences et réponses obtenues	102

<i>Tableau III-14 : Coefficients et leur représentation graphique, calculés à partir des résultats obtenus lors du second plan d'expériences</i>	102
<i>Tableau III-15 : Coefficients et principales interactions calculés à partir de l'association des deux plans d'expériences</i>	104
<i>Tableau III-16 : Récapitulatif des réactions mises en œuvre pour démontrer le rôle d'inhibiteur de corrosion joué par le persulfate de potassium lors des réactions d'encapsulation</i>	123
<i>Tableau IV-1 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages visant à démontrer la sécurité du nouveau procédé</i>	146
<i>Tableau IV-2 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages préliminaires</i>	148
<i>Tableau IV-3 : Caractéristiques granulométriques des pigments obtenus lors des broyages préalables réalisés en présence de silane « stéarique »</i>	149
<i>Tableau IV-4 : Conditions expérimentales utilisées pour les broyages contretypant la production du grade F798 sur le broyeur pilote</i>	153
<i>Tableau IV-5 : Distribution granulométrique et quantification des effets esthétiques (X-Rite) des broyages contretypant le grade F798</i>	155
<i>Tableau A-1 : Identification des dangers et nature des premiers secours liés à l'utilisation des produits utilisés lors de cette étude (les codes correspondent aux phrases de risque et de sécurité selon les normes CE)</i>	166

## Résumé

La prise de conscience des problèmes écologiques liés à l'émission de solvants dans l'atmosphère a provoqué la mise en place d'un cadre législatif auquel les fabricants de peintures ont dû s'adapter. L'évolution vers l'utilisation des peintures en phase aqueuse n'a pu être réalisée sans des aménagements tant au niveau des procédés que des produits. Ainsi, les pigments aluminium mis en œuvre dans les peintures métallisées, principalement destinées à l'industrie automobile, doivent subir des traitements préalables leur permettant d'éviter des phénomènes de corrosion préjudiciables tant du point de vue esthétique que de la sécurité (dégagement d'hydrogène). Les traitements proposés jusqu'ici (composés phospho-organiques, dérivés du chrome hexavalent) ne sont pas exempts de défauts (toxicité). Cette étude a permis de montrer que l'encapsulation des pigments aluminium dans une coque de PMMA par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion permet d'obtenir des pigments stables en phase aqueuse. De plus, la mise au point d'un nouveau procédé de production, mettant en œuvre des agents silaniques au cours de l'étape de broyage, permet désormais d'envisager l'élaboration d'un grade universel, *i.e.* adapté pour les peintures en phase aqueuse et solvant.

### Mots Clés

*Pigments aluminium*  
*Polymérisation*  
*PMMA*  
*Corrosion*  
*Plan d'expériences*

*Encapsulation*  
*Emulsion*  
*Stabilité*  
*Gassing*  
*Silane*

### Summary

Ecological issues related to solvents emission into the atmosphere led to the settings of new regulations. Paint manufacturers, amongst the main producers of Volatile Organic Compounds, had to adapt themselves: evolution towards the use of waterborne systems had to be carried out with adjustments of products and processes. For instance, aluminium pigments used for automotive metallised paints were treated prior to their use in order to avoid corrosion which is detrimental to aesthetic properties and also safety (hydrogen gaz production). The already existing treatments (phosphor-organic compounds or Cr<sup>VI</sup> compounds) are not perfectly suitable (toxicity problems). This study demonstrated that aluminium pigments stable in waterborne systems could be obtained through encapsulation into a PMMA shell by an emulsion-like polymerisation process. Moreover, a new production process, based on the use of silane agents, was set to obtain a universal grade, *i.e.* suitable for both waterborne and solventborne systems.

### Key words

*Aluminium pigments*  
*Polymerisation*  
*PMMA*  
*Corrosion*  
*Design of experiments*

*Encapsulation*  
*Emulsion*  
*Stability*  
*Gassing*  
*Silane*